

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

**COMBINAISON DES PROCÉDÉS DE BIOFILTRATION ET
D'ÉLECTROCOAGULATION POUR LE TRAITEMENT DES LIXIVIATS
DES SITES D'ENFOUISSEMENT SANITAIRES**

Par
Oumar Dia

Thèse présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.)
en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur externe	Paul Lessard Université Laval
Examinatrice externe	Céline Vaneeckhaute Université Laval
Examineur interne	Rajeshwar Dayal Tyagi INRS-ETE
Directeur de recherche	Patrick Drogui INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Gerardo Buelna CRIQ

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement le Pr. Patrick Drogui pour l'opportunité qu'il m'a offert de réaliser mon projet doctoral au sein de son équipe. Il a su m'encourager et m'apporter tout son soutien pour la réussite de ce projet. Je remercie également mon codirecteur de recherche, Dr. Gerardo Buelna ainsi que mon superviseur M. Rino Dubé pour leur implication et leur conseil durant les réunions de suivi des travaux de ma thèse. Mes remerciements aux membres du jury d'évaluation à savoir Pr. Paul Lessard (examineur externe), Pr. Céline Vaneeckhaute (examinatrice externe), Pr. Rajeshwar Dayal Tyagi (examineur interne) pour leur disponibilité et leurs commentaires et suggestions pour améliorer la qualité du présent manuscrit.

Je remercie également les organismes subventionnaires et partenaires industriels (CRIQ, CRIBIQ, E2METRIX, GESTERRA et MITACS) qui ont apporté un soutien financier, technique et logistique considérable pour la réussite de ce projet.

Je suis très reconnaissant envers toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide durant mes travaux de recherche. A cet effet, je remercie particulièrement M. Jean Nadeau, M. Marc Genest et M. Louis Harvey qui m'ont apporté un soutien logistique considérable lors de mes campagnes d'échantillonnage et pendant mes travaux au CRIQ. Par le biais de M. Stefane Prémont, je tiens à remercier l'ensemble du personnel des laboratoires de l'INRS-ETE pour leur aide et conseils qui m'ont été très utiles pour les analyses de mes échantillons. Merci également à M. Jean-Daniel Bourgault et le personnel de la bibliothèque INRS-ETE pour leur aide tout au long de ma thèse.

Mes remerciements vont à l'égard de M. Mohamed Laaroussi qui, travers la compagnie E2metrix, a apporté un soutien technique et financier considérable pour la réussite de ce projet.

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble de mes amis et particulièrement mes collègues de travail comme Mehdi Zolfaghari, Anne Carabin, Julien Mocellin, Yassine Ouarda, Ahmed Dirany, Nam Tran, Isbath Sanni, Aïda Dasilva, Karama Jardak, Nouha Klai... J'adresse une mention spéciale à Stephanie Joseph qui a travaillé avec moi sur ce projet dans le cadre de son stage de Master II.

Mes remerciements vont envers toute ma famille et particulièrement à ma mère Khadidiatou Ba et ma tante Dieynaba Ba qui m'ont apporté un soutien inestimable sur tous les plans.

Je dédie ce travail à la mémoire de ma grand-mère feu RACKY BA qui nous a quitté pendant ma période de thèse au Canada.

AVANT-PROPOS

Dans le but de préserver la qualité des plans d'eau avoisinants un site d'enfouissement, il est nécessaire de collecter et de traiter convenablement les lixiviats issus de la décharge. Cependant, vu la nature complexe de ces lixiviats et les normes strictes de rejets auxquelles ils sont assujettis, leur traitement constitue un défi majeur pour les exploitants des sites d'enfouissement. Fort de ce constat, nous proposons à travers cette présente étude de recherche une approche de combinaison technologique qui mettra en synergie les procédés de biofiltration et d'électrocoagulation pour un traitement efficace des lixiviats. Ce manuscrit est composé de six chapitres:

Le chapitre 1 fait l'objet de la synthèse globale des travaux réalisés. Il est constitué d'une brève revue de littérature sur les lixiviats et leurs méthodes de traitement. Une attention particulière est portée sur les procédés de biofiltration et d'électrocoagulation. Sont également exposés dans ce chapitre la problématique de l'étude, les hypothèses, les objectifs, la démarche expérimentale, le matériel et les méthodes analytiques ainsi le résumé des principaux résultats obtenus lors de cette étude.

Dans le chapitre 2, on y retrouve une revue de littérature élargie réalisée sur le traitement des lixiviats avec l'utilisation des procédés électrochimiques (électrocoagulation, électro-oxydation et électro-Fenton) et leurs combinaisons avec des procédés biologiques. Ces travaux ont été publiés sous forme d'article revue à la Revue des Sciences de l'Eau : **Oumar Dia, Patrick Drogui, Rino Dubé et Gerardo Buelna (2016). Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites**

d'enfouissement sanitaires - revue de littérature. *Revue des Sciences de l'eau*, 29, 63-89.

DOI : 10.7202/1035717ar

Le chapitre 3 traite le scénario 1 qui consistait à installer le procédé de biofiltration avant le procédé d'électrocoagulation. Ces travaux sont en lien avec les objectifs spécifiques #1, #2 et #3 de la thèse. Une électrode à base de magnésium a été utilisée lors des expériences d'électrocoagulation. Les performances des deux procédés ont été évaluées et discutées dans ce chapitre. Certaines observations faites avec l'utilisation de l'anode en magnésium (sensibilité à l'alcalinité et hausse du pH) ont également été étudiées afin d'y amener des éléments de réponse. Les résultats de ces travaux ont été publiés dans le journal of Environmental Management: **Oumar Dia, Patrick Drogui, Rino Dubé and Gerardo Buelna (2016). Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate. *Journal of Environmental Management*, 181, 477-483. DOI : 10.1016/j.jenvman.2016.06.067**

A la suite des problématiques rencontrées avec l'utilisation de l'anode à base de magnésium, des anodes plus conventionnelles telles que l'aluminium et le fer ont été expérimentées pour l'électrocoagulation du lixiviat bio-filtré. Lors de ces expériences, une attention particulière est portée sur l'élimination de la matière organique. De ce fait, la matière organique dissoute est fractionnée en 3 groupes (acides humiques, acides fulviques et composés hydrophiles) et les performances de l'électrocoagulation ont été évaluées à l'égard de chaque fraction organique. Ces travaux ont permis de répondre aux objectifs spécifiques #3 et #4. Ils ont également fait l'objet du chapitre 4 et ont été publiés dans le journal Chemosphere : **Oumar Dia, Patrick Drogui, Rino Dubé, Gerardo Buelna, Ben Salah Ihsen (2016). Electrocoagulation of bio-**

filtrated landfill leachate: fractionating of organic matter and influence of anode materials.

Chemosphere, 168, 1136-1141. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.092

Le chapitre 5 adresse la problématique de la réduction électrochimique des ions nitrates en ammonium. Ce phénomène a été constaté dans le cadre de l'étude du scénario 1 lors de l'électrocoagulation du lixiviat bio-filtré. Pour résoudre cette problématique, différentes cathodes ont été expérimentées afin d'identifier sur quelle(s) cathode(s) cette réaction indésirable peut être limitée. Les effets de la surface cathodique et de l'intensité appliquée ont été également investigués. Ces travaux répondent une partie de l'objectif spécifique #2 et ont fait l'objet d'un article soumis au Journal Separation and Purification technology : **Oumar Dia, Stephanie Joseph, Patrick Drogui, Gerardo Buelna and Rino Dubé (2017). Strategic approach to prevent ammonia formation during electrocoagulation of landfill leachate obtained from a biofiltration process. *Journal of Separation and Purification technology*.**

Enfin, le chapitre 6 s'intéresse à l'étude du scénario 2 qui consistait à installer le procédé d'électrocoagulation avant la biofiltration. Lors de cette étude, nous avons pu évaluer l'impact de l'EC sur le traitement biologique ainsi que les performances de chaque procédé en termes d'enlèvement de la matière organique dissoute et particulaire, de l'azote ammoniacal, du phosphore, des métaux etc. Ces travaux sont en lien avec les objectifs spécifiques #1, #2, #3 et #4. Ils ont également fait l'objet d'un article soumis au journal Waste Management : **Oumar Dia, Patrick Drogui, Rino Dubé and Gerardo Buelna (2017). Treatment of landfill leachate using a hybrid process combining electrocoagulation and biofiltration. *Waste Management*.**

RÉSUMÉ

Une forte croissance démographique et économique constatée ces dernières décennies à travers le monde a entraîné une production importante de différentes sortes de déchets. A l'heure actuelle, l'enfouissement est encore la méthode la plus utilisée pour la gestion des déchets ménagers. Un des inconvénients majeurs liés à l'enfouissement est la production de lixiviats chargés en contaminants organiques, inorganiques et microbiens susceptibles de polluer les eaux souterraines et les eaux de surface s'ils ne sont pas convenablement captés et traités. Vu la complexité de ces lixiviats et les normes environnementales de plus en plus exigeantes, il est difficile de les épurer en utilisant uniquement une seule technologie de traitement. Un couplage de différents procédés de traitement est souvent requis pour traiter de façon efficace les lixiviats et de manière à se conformer aux strictes normes de rejet auxquelles ils sont soumis.

Dans cette présente étude, les procédés de biofiltration (BF) et d'électrocoagulation (EC) sont mis en synergie pour un traitement efficace des lixiviats. Toutefois, la combinaison de ces deux procédés suscite de nombreuses incertitudes technologiques qui ne sont pas clairement adressées dans la littérature. L'objectif de cette étude sera alors d'évaluer les performances de chaque procédé et d'étudier son impact sur le procédé subséquent selon sa position dans la filière de traitement. Pour cela, deux scénarios ont été définis : le scénario 1 consiste à positionner la BF avant l'EC tandis que dans le scénario 2 l'EC est placée avant la BF.

Les résultats du scénario 1 ont montré que la BF est très efficace en termes d'abattement du NH_4 ($94\% \pm 9$), de la DBO_5 ($94\% \pm 8$), de la turbidité ($95\% \pm 11$) et du phosphore ($98\% \pm 16$) avec des concentrations initiales respectives de 342 ± 64 mg N/L, 70 ± 38 mg O_2 /L, 107 ± 65 NTU, $2,33 \pm 1,4$ mg P- PO_4 /L. Cependant, en raison d'une forte proportion de substances humiques

dans le lixiviat, un faible taux d'abattement de la DCO ($< 20\%$) a été enregistré ($DCO_o = 765 \pm 143 \text{ mg O}_2/\text{L}$). Des expériences de fractionnement de la matière organique dissoute (MOD) ont révélé qu'après BF, 53% des composés hydrophiles (Hyl) sont éliminés tandis que les taux d'abattement des acides fulviques (AF) et acides humiques (AH) étaient de 29% et 0% respectivement. Le traitement subséquent d'EC a permis d'enlever 53% de la DCO résiduelle en utilisant une anode en magnésium avec une densité de courant de 10 mA/cm^2 pendant 30 min. Cependant les performances de l'EC étaient négativement influencées par la présence d'alcalinité et l'utilisation du Mg entraînait une augmentation significative du pH après EC ($\text{pH} > 10$). Par la suite, des anodes plus conventionnelles (Al et Fe) ont été expérimentées. Ces dernières, moins sensibles à l'alcalinité et à la hausse du pH, ont permis d'éliminer 65 à 70% de la DCO réfractaire en imposant des densités de courant variant de 8 à 10 mA/cm^2 pendant 20 min. Le fractionnement de la MOD a révélé que les AH sont totalement éliminés après EC tandis que les AF et Hyl étaient partiellement éliminés avec des taux d'abattement du COT variant de 57 à 60% et 37 à 46% respectivement.

Une réduction électrochimique des nitrates en ammonium a été observée lors de l'EC du lixiviat bio-filtré. Dans l'optique de minimiser la réduction des nitrates en ammonium, différentes cathodes ont été étudiées (Al, Fe, Inox, Cu et Ti/Pt). Parmi elles, le titane platiné est la cathode qui produisait moins d'ammonium ($< 3 \text{ mg N/L}$) en raison de sa faible surtension d'hydrogène ($-0,95 \text{ V Vs Ag/Cl}$). La formation de NH_4 peut être aussi minimisée en réduisant la surface de la cathode et la densité de courant. Cependant, la diminution de la surface cathodique et de la densité de courant conduit à une diminution de l'abattement de la DCO.

Concernant le scénario 2, les conditions opératoires retenues pour l'EC du lixiviat brut avec une anode en Al sont : $i = 8 \text{ mA/cm}^2$ et $t = 20 \text{ min}$. Dans ces conditions opératoires, $37\% \pm 2$

d'abattement de la DCO a été enregistré avec une concentration initiale de 1522 mg O₂/L. Cette DCO est principalement composée de DCO particulaire et la fraction des AH. Pour les autres polluants, l'EC a permis d'atteindre des taux d'abattement satisfaisants notamment pour la turbidité (82% ± 9), la couleur vraie (60% ± 12), le zinc (95% ± 3) et le phosphore total (82% ± 5) avec des concentrations initiales respectives de 178 ± 54 NTU, 1620 ± 420 UCV, 1,46 ± 0,06 mg/L, 4,89 ± 0,36 mg P-PO₄/L. Concernant le traitement subséquent de BF, le processus de nitrification n'a pas été affecté par la faible teneur en phosphore (0,9 ± 0,27 mg P/L) et les concentrations résiduelles d'ions Al³⁺ (1,25 ± 0,76 mg/L) dans le lixiviat électro-coagulé. Une élimination quasi-totale (99%) de l'azote ammoniacal a été obtenue avec une concentration initiale moyenne de 595 ± 50 mg N/L. En revanche, 42% ± 7 d'abattement de la DCO résiduelle a été enregistré.

Une étude technico-économique sommaire a permis d'estimer les coûts d'exploitation à 1,84 et 1,58 \$CAD par m³ de lixiviat traité pour les scénarios 1 et 2 respectivement. Ces coûts, obtenus avec une utilisation d'anode en Al, prennent en compte l'aération du biofiltre, le renouvellement des anodes, la consommation énergétique, le remplacement du média filtrant et le traitement des résidus métalliques.

En dépit des incertitudes technologiques associées à ce couplage (réduction électrochimique des nitrates en ammonium, carence en phosphore, présence de métaux résiduels..), nous avons démontré à travers cette étude qu'il est techniquement possible et économiquement rentable de coupler les procédés de BF et d'EC afin de traiter efficacement les lixiviats et de rencontrer les normes strictes de rejet.

ABSTRACT

A fast economical and demographical growth of the last decades leads to a massive production of all kind of wastes across the globe. Currently, landfilling is still the most common method used to manage household wastes. One of the drawbacks linked to landfilling is the production of landfill leachates carrying several organic, inorganic and microbial pollutants which can contaminate the groundwater and surface water if they are not properly captured and treated. Given the complexity of these effluents and the strict discharge standards, it is very challenging to treat them by using a single treatment technology. A combination of different technologies is often required in order to treat efficiently the landfill leachates and to comply with the strict discharge standards to which they are subjected.

In this present study, biofiltration (BF) and electrocoagulation (EC) processes are put into synergy to treat efficiently the landfill leachates. However, this combination has several technological uncertainties which are not fully addressed in the literature. The main purpose of this study was then to evaluate the performance of each process and to study its impact on the other process depending on its position in the treatment line. To do so, two scenarios had been defined: scenario 1 consists to place the BF before EC while in the scenario 2 EC is positioned before the BF.

The results from the scenario 1 showed a very good efficiency of BF process for the removal of NH_4 ($94\% \pm 9$), BOD_5 ($94\% \pm 8$), turbidity ($95\% \pm 11$), and phosphorus ($98\% \pm 16$) with initial concentrations of 342 ± 64 mg N/L, 70 ± 38 mg O_2 /L, 107 ± 65 NTU, 2.33 ± 1.4 mg P- PO_4 /L respectively. However, due to the high proportion of humic substances in the landfill leachate, a low COD removal was recorded ($< 20\%$) ($\text{COD}_0 = 765 \pm 143$ mg O_2 /L). Experiments from the

fractionation of dissolved organic matter (DOM) had revealed that after BF, 53% of hydrophilic compounds (Hyl) was removed while the removal rate of fulvic acids (FA) and humic acids (HA) was 29% and 0% respectively. The subsequent EC treatment had allowed removing 53% of the residual COD by using a magnesium based-anode and applying a current density of 10 mA/cm² for 30 min. However, the efficiency of EC treatment was negatively impacted by the presence of alkalinity and the use of Mg caused a significant increase of the pH after EC (pH > 10). Later on, more convention anodes (Al and Fe) had been experimented. These anodes were less sensitive to the presence of alkalinity and induced less increase in pH. They allowed reducing the residual refractory COD by 65-70% by imposing a current densities ranging from 8 to 10 mA/cm². The fractionation of DOM showed a complete elimination of HA fraction after EC. Regarding to FA and Hyl fractions, their removal rate in terms of TOC were varying from 57% to 60% and 37% to 46% respectively.

A phenomenon of electrochemical reduction of nitrate into ammonia had been noticed during the EC of bio-filtrated landfill leachate. To tackle this issue, different cathodes materials had been experimented (Al, Fe, Stainless steel, Cu and Ti/Pt) in order to limit the ammonia formation. Among these cathodes, the platinized titanium produced less amount of ammonia (< 3 mg N/L) because of its low hydrogen overpotential (- 0.95 V Vs Ag/Cl). The NH₄ formation can also be minimized by reducing both the cathodic surface area and the cathodic current density but COD removal was negatively impacted.

Regarding the scenario 2, the chosen operating conditions for the EC of raw landfill leachate were: $i = 8 \text{ mA/cm}^2$ and $t = 20 \text{ min}$. Under these conditions, $37\% \pm 2$ removal of COD was recorded with an initial concentration of 1522 mg O₂/L. This removed COD was mainly attributed to the insoluble COD and the HA fraction. Concerning the other pollutants, the EC

process showed satisfactory results in terms of turbidity removal ($82\% \pm 9$), true color ($60\% \pm 12$), zinc ($95\% \pm 3$), and phosphorus ($82\% \pm 5$) with initial concentrations of 178 ± 54 NTU, 1620 ± 420 TCU, 1.46 ± 0.06 mg/L, $4,89 \pm 0.36$ mg P-PO₄/L respectively. Despite the low phosphorus concentration (0.9 ± 0.27 mg P/L) and the significant amount of residual Al³⁺ ($1.25 \pm 0,76$ mg/L) in the electro-coagulated landfill leachate, the subsequent BF treatment had allowed to remove over 99% of ammonia with an average initial concentration of 595 ± 50 mg N/L. However, $42\% \pm 7$ of COD removal was recorded after the BF treatment.

The operating costs of the process had been estimated after a summary economical study. By considering Al as sacrificial anode, the operating costs were evaluated at 1.84 and 1.58 \$CAD per m³ of treated landfill leachate for the scenarios 1 and 2 respectively. These costs take account the aeration of the biofilter, the renewal of the anode material and bio-filter media, the energy consumption and the EC sludge treatment.

Despite the technological uncertainties linked to this coupling, it had been shown through this study that it is technically feasible and economically viable to combine BF and EC processes in order to treat efficiently the landfill leachate and comply with the strict discharge standards.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1	1
1. SYNTHÈSE	3
1.1. INTRODUCTION	3
1.2. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1.2.1. <i>Caractéristiques des lixiviats</i>	5
1.2.2. <i>Les procédés de traitement des lixiviats</i>	11
1.2.3. <i>Le procédé de biofiltration</i>	14
1.2.4. <i>Le procédé d'électrocoagulation</i>	21
1.2.5. <i>Combinaison des procédés biologiques et d'électrocoagulation</i>	29
1.3. PROBLÉMATIQUE, HYPOTHÈSES, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ	33
1.3.1. <i>Contexte et Problématique</i>	33
1.3.2. <i>Hypothèses</i>	35
1.3.3. <i>Objectifs</i>	39
1.3.4. <i>Originalité</i>	41
1.4. DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE	43
1.4.1. <i>Caractérisation du lixiviat brut</i>	43
1.4.2. <i>Étude du scénario 1 : BF suivie d'EC</i>	43
1.4.3. <i>Étude du scénario 2 : EC suivie de la BF</i>	45
1.4.4. <i>Étude technico-économique</i>	47
1.5. MATÉRIEL ET MÉTHODES	49
1.5.1. <i>Dispositifs expérimentaux</i>	49
1.5.2. <i>Les sites d'enfouissements et les lixiviats bruts</i>	58
1.5.3. <i>Les méthodes analytiques</i>	59
1.5.4. <i>Calcul des coûts d'exploitation du procédé</i>	66

1.6.	PRINCIPAUX RÉSULTATS ET DISCUSSION	69
1.6.1.	<i>Combinaison des procédés de biofiltration et d'électrocoagulation utilisant une anode à base de magnésium pour le traitement des lixiviats des sites d'enfouissement (Chapitre 3)</i>	<i>69</i>
1.6.2.	<i>Électrocoagulation d'un lixiviat bio-filtré : Fractionnement de la matière organique et influence du type d'anode (Chapitre 4)</i>	<i>73</i>
1.6.3.	<i>Approche stratégique pour limiter la formation de l'azote ammoniacal pendant l'électrocoagulation d'un lixiviat obtenu après biofiltration (Chapitre 5).....</i>	<i>75</i>
1.6.4.	<i>Utilisation d'un procédé hybride combinant l'électrocoagulation et la biofiltration pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement (Chapitre 6)</i>	<i>79</i>
1.6.5.	<i>Étude technico économique du procédé.....</i>	<i>83</i>
1.7.	CONCLUSIONS GÉNÉRALES	89
1.7.1.	<i>Les limites de l'étude</i>	<i>92</i>
1.7.2.	<i>Recommandations pour les travaux futurs.....</i>	<i>94</i>
1.8.	RÉFÉRENCES	95
CHAPITRE 2		113
2.	UTILISATION DES PROCEDES ELECTROCHIMIQUES ET LEURS COMBINAISONS AVEC LES PROCEDES BIOLOGIQUES POUR LE TRAITEMENT DES LIXIVIATS DE SITES D'ENFOUISSEMENT SANITAIRES – REVUE DE LITTERATURE.....	115
2.1.	RÉSUMÉ.....	115
2.2.	MOTS CLES	116
2.3.	INTRODUCTION	117
2.4.	CARACTERISTIQUES DES LIXIVIATS DE SITES D'ENFOUISSEMENT.....	121
2.5.	PROCEDE D'ELECTRO-OXYDATION	127
2.6.	PROCEDE D'ELECTRO-FENTON	135
2.7.	PROCEDE D'ELECTROCOAGULATION.....	145
2.8.	AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES PROCEDES ELECTROCHIMIQUES	155

2.9.	COMBINAISON DES PROCÉDES ELECTROCHIMIQUES ET BIOLOGIQUES POUR LE TRAITEMENT DES LIXIVIATS DE SITES D'ENFOUISSEMENT	159
2.9.1.	<i>Couplage électro-oxydation et traitement biologique</i>	160
2.9.2.	<i>Combinaison électro-Fenton et traitement biologique</i>	164
2.9.3.	<i>Combinaison électrocoagulation et traitement biologique</i>	167
2.9.4.	<i>Couplage des autres procédés électrochimiques avec un traitement biologique</i>	168
2.9.5.	<i>Tendances futures et perspectives des procédés électrochimiques et leur couplage avec les procédés biologiques</i>	171
2.10.	CONCLUSION	177
2.11.	REMERCIEMENTS	178
2.12.	REFERENCES	179
CHAPITRE 3	199
3.	COUPLING BIOFILTRATION PROCESS AND ELECTROCOAGULATION USING MAGNESIUM-BASED ANODE FOR THE TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE	201
3.1.	ABSTRACT	201
3.2.	KEYWORDS.....	202
3.3.	INTRODUCTION	202
3.4.	MATERIALS AND METHODS.....	205
3.4.1.	<i>Landfill leachate</i>	205
3.4.2.	<i>Biofiltration experimental unit</i>	205
3.4.3.	<i>Electrochemical cell</i>	206
3.4.4.	<i>Analytical details</i>	207
3.5.	RESULTS AND DISCUSSION.....	209
3.5.1.	<i>Characteristics of raw landfill leachate</i>	209
3.5.2.	<i>Treatment of landfill leachate using biofiltration (BF) process</i>	210
3.5.3.	<i>Electrocoagulation (EC) of landfill leachate obtained from the biofiltration process</i>	220
3.6.	CONCLUSION	230

3.7.	AKNOWLEDGEMENTS	231
3.8.	RÉFÉRENCES	233
CHAPITRE 4		239
4.	ELECTROCOAGULATION OF BIOFILTRATED LANDFILL LEACHATE: INFLUENCE OF ANODE MATERIALS AND FRACTIONATION OF DISSOLVED ORGANIC MATTER.....	241
4.1.	ABSTRACT	241
4.2.	KEYWORDS.....	242
4.3.	INTRODUCTION	242
4.4.	MATERIALS AND METHODS.....	245
4.4.1.	<i>Characteristics of bio-filtrated landfill leachate.....</i>	<i>245</i>
4.4.2.	<i>Electrocoagulation reactor.....</i>	<i>245</i>
4.4.3.	<i>Characterization of organic matter</i>	<i>246</i>
4.4.4.	<i>Analytical methods.....</i>	<i>248</i>
4.5.	RESULTS AND DISCUSSION.....	249
4.5.1.	<i>Bio-filtrated landfill leachate characteristics</i>	<i>249</i>
4.5.2.	<i>EC of bio-filtrated landfill leachate</i>	<i>252</i>
4.5.3.	<i>Partition of organic compounds after electrocoagulation.....</i>	<i>254</i>
4.5.4.	<i>Specific absorbance at 254 nm</i>	<i>259</i>
4.6.	CONCLUSION	260
4.7.	ACKNOWLEDGEMENTS	261
4.8.	REFERENCES.....	263
CHAPITRE 5		269
5.	STRATEGICAL APPROACH TO PREVENT AMMONIA FORMATION DURING ELECTROCOAGULATION OF LANDFILL LEACHATE OBTAINED FROM A BIOFILTRATION PROCESS	271
5.1.	ABSTRACT	271

5.2.	KEYWORDS.....	271
5.3.	INTRODUCTION.....	272
5.4.	MATERIAL AND METHODS.....	274
5.4.1.	<i>Linear voltammetry.....</i>	274
5.4.2.	<i>Electrocoagulation experiments.....</i>	275
5.4.3.	<i>Analysis.....</i>	277
5.5.	RESULTS AND DISCUSSION.....	277
5.5.1.	<i>Electrochemical behavior of nitrate on different cathodes.....</i>	277
5.5.2.	<i>Electrocoagulation of the synthetic solution.....</i>	280
5.5.3.	<i>Electrocoagulation of the bio-filtrated landfill leachate.....</i>	283
5.5.4.	<i>Influence of cathodic area on ammonia formation.....</i>	286
5.6.	CONCLUSION.....	291
5.7.	ACKNOWLEDGEMENTS.....	291
5.8.	REFERENCES.....	293
CHAPITRE 6.....		301
6. TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE USING A HYBRID PROCESS COMBINING ELECTROCOAGULATION AND BIOFILTRATION.....		303
6.1.	ABSTRACT.....	303
6.2.	KEYWORDS.....	304
6.3.	INTRODUCTION.....	304
6.4.	MATERIAL AND METHODS.....	306
6.4.1.	<i>The raw landfill leachate.....</i>	306
6.4.2.	<i>EC setup.....</i>	307
6.4.3.	<i>Biofiltration unit.....</i>	309
6.4.4.	<i>Analytical methods.....</i>	309
6.5.	RESULTS AND DISCUSSION.....	311
6.5.1.	<i>Electrocoagulation of raw landfill leachate.....</i>	311

6.5.2.	<i>Biofiltration</i>	317
6.6.	CONCLUSION	324
6.7.	ACKNOWLEDGES	325
6.8.	REFERENCES	327
7.	ANNEXES	335

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1	Caractéristiques de différents lixiviats en fonction de l'âge de la décharge	7
Tableau 1-2	Concentrations des métaux lourds dans les lixiviats.....	9
Tableau 1-3	Les normes de rejet des lixiviats dans l'environnement.....	11
Tableau 1-4	Charges nominales hydrauliques et organiques du procédé BIOSOR.....	19
Tableau 1-5	Résultats de quelques études faites sur l'EC des lixiviats de site d'enfouissement.	25
Tableau 1-6	Coûts des métaux composant les différentes anodes utilisées	67
Tableau 1-7	Calcul des coûts d'exploitation pour les scénarios 1 et 2	85
Tableau 2-1	Caractéristiques de différents lixiviats en fonction de l'âge de la décharge	123
Tableau 2-2	Concentrations des métaux lourds dans les lixiviats (Kjeldsen et al., 2002)	126
Tableau 2-3	Résumé des résultats de quelques études sur l'électro-oxydation des lixiviats de site d'enfouissement	133
Tableau 2-4	Résumé des résultats de quelques études sur le traitement de lixiviats de site d'enfouissement par électro-Fenton.....	139
Tableau 2-5	Résultats de quelques études faites sur l'EC des lixiviats de site d'enfouissement	148
Tableau 2-6	Avantage et inconvénients des différents procédés électrochimiques	157
Tableau 2-7	Résultats obtenus après électro-oxydation et traitement biologique des lixiviats de site d'enfouissement.....	161
Tableau 2-8	Résultats obtenus sur le couplage des procédés électrochimiques et biologiques pour traiter les lixiviats.....	165
Tableau 3-1	Raw landfill leachate characteristics	210
Tableau 4-1	Bio-filtrated landfill leachate characteristics	249
Tableau 5-1	Bio-filtrated landfill leachate characteristics	276

Tableau 6-1 Raw landfill leachate characteristics and Québec province discharge standards ..	307
Tableau 6-2 Performances of EC for the treatment of raw landfill leachate. Conditions: Anode = Al, $j = 8 \text{ mA/cm}^2$ and $t = 20 \text{ min}$	317
Tableau 6-3 Performances of the biofiltration treatment: Ammonia load = 0.055 Kg of N- $\text{NH}_4/\text{m}^2/\text{d}$, Hydraulic load = $0.08 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$, temperature = 22°C , air flowrate = 5 L/min	324
Tableau 7-1 Comparaison des performances des scénarios 1 et 2	339

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1	Principe de fonctionnement du BIOSOR ^{MD}	18
Figure 1-2	Configurations monopolaire et bipolaire des électrodes	24
Figure 1-3	Démarche expérimentale des travaux du scénario 1	45
Figure 1-4	Composition du garnissage de la colonne de biofiltration	50
Figure 1-5	Structure schématique de l'installation de la colonne de biofiltration	51
Figure 1-6	Photographie du dispositif de biofiltration	52
Figure 1-7	Représentation schématique du réacteur d'électrocoagulation	54
Figure 1-8	Photographie du dispositif d'électrocoagulation	55
Figure 1-9	Réacteur d'électrocoagulation pour l'étude de la réduction électrochimique des nitrates	56
Figure 1-10	Dispositif expérimental pour les études voltampérométriques	58
Figure 1-11	Les étapes de fractionnement de la matière organique des lixiviats	65
Figure 1-12	Répartition des différents coûts d'exploitation pour le scénario 1	84
Figure 1-13	Répartition des différents coûts d'exploitation pour le scénario 2	86
Figure 2-1	Processus d'oxydation directe et indirecte	127
Figure 2-2	Configurations monopolaire et bipolaire des électrodes	150
Figure 3-1	Electrochemical cell	207
Figure 3-2	NH ₄ concentration changes in the biofilter system (hydraulic load = 0.17 m ³ /m ² /d, temperature = 22°C, air flowrate = 5 L/min)	213
Figure 3-3	COD changes in the biofilter (hydraulic load = 0.17 m ³ /m ² /d, temperature = 22°C, air flowrate = 5 L/min)	215

Figure 3-4	COD of the Outlet with different pH of the influent with a hydraulic load of 0.175 m ³ /m ² /d.....	216
Figure 3-5	Color of the outlet with different pH of the influent with a hydraulic load of 0.175 m ³ /m ² /d.....	217
Figure 3-6	pH changes in the biofilter system (hydraulic load = 0.17 m ³ /m ² /d, temperature = 22°C, air flowrate = 5 L/min)	219
Figure 3-7	Influence of current density and treatment time on COD removal (working volume = 1.5 L, initial pH = 8.4, conductivity = 5.72 mS/cm, cathode = stainless steel) ..	221
Figure 3-8	pH changes during EC process; (Current density = 10 mA/cm ² , working volume = 1.5 L, initial pH = 8.4, conductivity = 5.72 mS/cm, cathode = stainless steel)	223
Figure 3-9	Bicarbonate ions concentration (A) and carbonate ions concentration (B) during EC process: (Current density = 10 mA/cm ² , working volume = 1.5 L, cathode = stainless steel).....	227
Figure 3-10	pH changes during EC with different sodium bicarbonate concentrations: (Current density = 10 mA/cm ² , working volume = 1.5 L, cathode = stainless steel).....	228
Figure 3-11	Production magnesium hydroxides during EC process (0, 5, 10, 15, 20 and 30 minutes) for different NaHCO ₃ concentrations: a) = no added NaHCO ₃ , b) = 1 g/L, c) = 2 g/L and d) = 3 g/L of NaHCO ₃	229
Figure 3-12	DCO changes during electrochemical treatment when different initial bicarbonate concentrations (NaHCO ₃) were imposed: (Current density = 10 mA/cm ² , working volume = 1.5 L, cathode = stainless steel)	230
Figure 4-1	Electrocoagulation set-up.....	246
Figure 4-2	Different steps for the fractionation of organic matter in landfill leachate	248

Figure 4-3	Fractionation of the bio-filtrated landfill leachate: a) TOC and b) COD.....	251
Figure 4-4	Influence of current density and treatment time on COD removal (working volume = 1.5 L, initial pH = 8.66, anode = aluminum, cathode = stainless steel).....	253
Figure 4-5	Influence of current density and treatment time on COD removal (working volume = 1.5 L, initial pH = 8.94, anode = iron, cathode = stainless steel)	254
Figure 4-6	TOC of different organic matter fractions before and after EC treatment: a) Aluminum anode, b) Iron anode: Conditions: $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ for aluminum and 8 mA/cm^2 for iron, $t = 20 \text{ min}$, cathode = stainless steel	257
Figure 4-7	COD of different organic matter fractions before and after electrocoagulation treatment: a) Aluminum anode, b) Iron anode: Conditions: $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ for aluminum and 8 mA/cm^2 for iron, $t = 20 \text{ min}$, cathode = stainless steel	258
Figure 4-8	Absorbance at 254 nm of different organic fractions before and after EC treatment: Conditions $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, $t = 20 \text{ min}$ for aluminum and 8 mA/cm^2 for iron, $t = 20 \text{ min}$, cathode = stainless steel.....	260
Figure 5-1	Electrocoagulation set-up.....	276
Figure 5-2	Linear voltammograms of a) iron, b) aluminum, c) stainless steel, d) copper, and e) platinum in 0.5 M of NaClO_4 (dashed line) and 0.5 M of $\text{NaClO}_4 + 0.1 \text{ M}$ of NaNO_3 (full line). Room temperature and scan rate: 50 mV s^{-1}	279
Figure 5-3	Linear voltammograms of a) copper, b) iron in 0.5 M of NaClO_4 (dashed line) and 0.5 M of $\text{NaClO}_4 + 0.1 \text{ M}$ of NaNO_2 (full line). Room temperature and scan rate: 50 mV s^{-1}	280
Figure 5-4	Ammonia and nitrite production on different cathodes in synthetic solution of 300 $\text{mg N-NO}_3 \text{ L}^{-1}$. Conditions: intensity = 1 A and time = 30 min.....	282

Figure 5-5	Ammonia and nitrite production on different cathodes in synthetic solution of 300 mg N-NO ₃ L ⁻¹ . Conditions: intensity = 2 A and time = 30 min.....	283
Figure 5-6	Ammonia and nitrite formation on different cathodes with BFL of 300 mg N-NO ₃ L ⁻¹ . Conditions: intensity = 1 A and time = 30 min.	286
Figure 5-7	Ammonia production (A) and COD removal (B) during EC of BFL with different cathode surface values: Conditions: NO ₃ = 300 mg N L ⁻¹ , I = 1 A, time = 30 min, cathode = SS, anode = Al.....	289
Figure 5-8	Ammonia production (A) and COD removal (B) during EC of BFL with different cathode surface values: Conditions: NO ₃ = 300 mg N L ⁻¹ , cathodic current density = 9.1 mA cm ⁻² , time = 30 min, cathode = SS, anode = Al.	290
Figure 6-1	Electrocoagulation set-up.....	308
Figure 6-2	Different steps of organic matter fractionation	311
Figure 6-3	Influence of current densities and treatment time on COD removal	313
Figure 6-4	TOC of different organic fractions before and after EC: Conditions: Anode = Al, j = 8 mA/cm ² and t = 20 min.....	315
Figure 6-5	COD of different organic fractions before and after EC: Conditions: Anode = Al, j = 8 mA/cm ² and t = 20 min.....	316
Figure 6-6	COD concentrations before and after biofiltration of the electro-coagulated landfill leachate. Conditions: Hydraulic load = 0.08 m ³ /m ² /d, temperature = 22°C, air flowrate = 0.4 L/min	319
Figure 6-7	Fractionation of the dissolved organic matter before and after biofiltration of the electro-coagulated landfill leachate. Conditions: Hydraulic load = 0.08 m ³ /m ² /d, temperature = 22°C, air flowrate = 0.4 L/min	320

Figure 6-8	Nitrogen species concentrations before and after biofiltration of the electro-coagulated landfill leachate. Conditions: Ammonia load = 0.055 Kg of N-NH ₄ /m ² /d, temperature = 22°C, air flowrate = 0.4 L/min	322
Figure 7-1	Bilan partiel d'azote lors de l'étude du scénario 1	337
Figure 7-2	Composition élémentaire des cristaux formés à la surface du biofiltre	338
Figure 7-3	Bilan partiel d'azote avec les différentes cathodes utilisées.....	340

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1-1	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^{-}$	22
Équation 1-2	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e^{-}$	22
Équation 1-3	$Fe^{2+} + OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2$	22
Équation 1-4	$Al^{3+} + OH^{-} \rightarrow Al(OH)_3$	22
Équation 1-5	$2 H_2O + 2 e^{-} \rightarrow H_2 + 2 OH^{-}$	22
Équation 1-6	$2 Al(OH)_3 \rightarrow (OH)_2Al - O - Al(OH)_2 + H_2O$	22
Équation 1-7	$2 Fe(OH)_2 \rightarrow (OH)Fe - O - Fe(OH) + H_2O$	23
Équation 1-8	$NO_3^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightarrow NO_2^{-} + 2OH^{-}$	36
Équation 1-9	$NO_2^{-} + 5H_2O + 6e^{-} \rightarrow NH_3 + 7OH^{-}$	36
Équation 1-10	$HCO_3^{-} + OH^{-} \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$	37
Équation 1-11	Énergie consommée $\left(\frac{kW.h}{m^3}\right) = \frac{I \times U \times t}{V} \times 10^{-3}$	66
Équation 1-12	masse de métal dissoute $\left(\frac{kg}{m^3}\right) = \frac{M \times I \times t}{n \times F \times V} \times 10^{-3}$	67
Équation 2-1	$H_2O + M \rightarrow M(OH\cdot) + H^{+} + e^{-}$	128
Équation 2-2	$R + M(OH\cdot) \rightarrow M + RO + e^{-}$	128
Équation 2-3	$R + M(OH\cdot) \rightarrow M + m CO_2 + n H_2O + H^{+} + e^{-}$	128
Équation 2-4	$H_2O + M(OH\cdot) \rightarrow M + O_2 + 3H^{+} + 3e^{-}$	128
Équation 2-5	$2 SO_4^{2-} + 2 H^{+} \rightarrow H_2S_2O_8 + 2e^{-}$	128

Équation 2-6	$\text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$	128
Équation 2-7	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	129
Équation 2-8	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$ $k_8 = 70 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	135
Équation 2-9	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot_2 + \text{H}^+$ $k_9 = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	135
Équation 2-10	$\text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot_2 + \text{H}_2\text{O}$ $k_{10} = 3,3.10^7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	135
Équation 2-11	$\text{OH}\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$ $k_{11} = 3,2.10^8 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	135
Équation 2-12	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}\cdot_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2\text{H}^+$	135
Équation 2-13	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	135
Équation 2-14	$2 \text{HO}\cdot_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	135
Équation 2-15	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	136
Équation 2-16	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	145
Équation 2-17	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	145
Équation 2-18	$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$	145
Équation 2-19	$\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$	145
Équation 2-20	$2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	145
Équation 2-21	$2 \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow (\text{OH})_2\text{Al} - \text{O} - \text{Al}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	146
Équation 2-22	$2 \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{OH})\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$	146
Équation 2-23	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{OH}\cdot + 3 \text{O}_2$	169

Équation 3-1	$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O$	209
Équation 3-2	$Free\ N - NH_3\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{\text{total ammonia as N}\left(\frac{mg}{L}\right) \times 10^{pH}}{\frac{K_b}{K_w} + 10^{pH}}$	212
Équation 3-3	$\frac{K_b}{K_w} = e^{(6344 / (273 + T^{\circ}C))}$	212
Équation 3-4	$CO_2 + 2H_2O \rightarrow HCO_3^- + H_3O^+$	218
Équation 3-5	$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$	218
Équation 3-6	$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$	224
Équation 4-1	$M_{(s)} \rightarrow M_{(aq)}^{n+} + ne^-$	244
Équation 4-2	$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$	244
Équation 4-3	$M_{(aq)}^{n+} + nOH^- \rightarrow M(OH)_n_{(s)}$	244
Équation 5-1	$NO_3^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow NO_2^- + 2OH^-$	272
Équation 5-2	$NO_2^- + 5H_2O + 6e^- \leftrightarrow NH_3 + 7OH^-$	272

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AF	Acides Humiques
AH	Acides Fulviques
AGV	Acides Gras volatils
BF	Biofiltration
COD	Carbone Organique Dissous
COT	Carbone Organique Total
CRIQ	Centre de Recherche Industrielle du Québec
DBO₅	Demande Biologique en Oxygène (5 jours)
BRM	Bioréacteur à Membrane
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DCOt	Demande Chimique en Oxygène totale
EC	Électrocoagulation
EO	Électro-oxydation
EUM	Eaux Usées Municipales
F	Constante de Faraday
Hyl	Composés Hydrophiles
i	Densité de courant
I	Intensité électrique

INRS Institut National de la Recherche Scientifique

j Densité de courant

LES Lieu d'Enfouissement Sanitaire

MES Matières En Suspension

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MO Matière Organique

MOD Matière Organique dissoute

POA Procédé d'Oxydation Avancée

PSH : Potentiel de surtension d'hydrogène

\$CAD Dollar Canadien

SUVA Specific Ultraviolet Absorbance

TA Titre Alcalimétrique

TAC Titre Alcalimétrique Complet

Ti/Pt Titane platiné

U Tension électrique

UCV Unité de Couleur Vraie

US Ultrasons

V Volume

VL Voltampérométrie linéaire

Partie I

CHAPITRE 1

SYNTHESE

1. SYNTHÈSE

1.1. Introduction

La forte croissance économique et démographique à travers le monde s'est accompagnée d'une production massive de déchets de toutes sortes. A l'heure actuelle, l'enfouissement constitue le principal mode de gestion des déchets dans plusieurs pays du monde. Les déchets enfouis subissent divers processus de transformations chimiques et biologiques à l'intérieur de la décharge (Kjeldsen *et al.*, 2002). La percolation de l'eau de pluie à travers une décharge entraîne la production d'un effluent pollué en matières organiques et minérales appelé lixiviat (Lema *et al.*, 1988). Vu l'impact négatif que ces lixiviats peuvent présenter pour l'environnement, une attention particulière doit être portée sur ces derniers afin de préserver toute intrusion dans la nappe phréatique ou la pollution des milieux aquatiques avoisinants (Lema *et al.*, 1988). La composition physico-chimique des lixiviats varie d'une décharge à une autre. La teneur en polluants des lixiviats est fortement influencée par l'âge de la décharge (Kjeldsen *et al.*, 2002). Ainsi, les lixiviats issus des décharges « jeunes » sont caractérisés par une forte concentration en matières organiques principalement biodégradables (Harmsen, 1983). Avec le vieillissement de la décharge, on note une diminution des concentrations du lixiviat et la présence de divers composés organiques réfractaires (Ehrig, 1989). Les procédés biologiques sont traditionnellement utilisés pour le traitement des lixiviats. Ils présentent comme principal atout l'efficacité à traiter les polluants organiques biodégradables et certains polluants inorganiques avec un coût économique rentable (Kurniawan *et al.*, 2010). Cependant leur utilisation est limitée pour l'épuration des lixiviats ayant un pourcentage élevé de composés bio-réfractaires (Xiao *et al.*, 2013). Pour faire face à cette problématique, des procédés physico-chimiques sont souvent

couplés avec les procédés biologiques pour améliorer l'épuration des lixiviats. Parmi d'autres couplages, la combinaison du procédé d'électrocoagulation (EC) avec la biofiltration (BF) s'embles être une approche intéressante du fait de la complémentarité de ces deux procédés. Comparée à la coagulation chimique, l'EC présente de nombreux avantages tels que la génération électrochimique des coagulants, une emprise au sol faible, une automatisation facile, une faible production de boue, une faible augmentation de la salinité de l'eau etc. (Drogui *et al.*, 2007). Cependant le couplage de ces deux procédés présente des incertitudes technologiques (encrassement des électrodes, colmatage du média filtrant, carence en phosphore, présence des ions métaux résiduels, la transformation électrochimique des nitrates en ammonium lors de l'EC etc.) qui ne sont pas bien adressées dans la littérature actuelle.

A travers ce projet de recherche, nous essayerons de mesurer les performances d'un tel couplage et d'apporter des éléments de réponse sur les incertitudes technologiques qui planent sur ce système de traitement.

1.2. Synthèse bibliographique

1.2.1. Caractéristiques des lixiviats

Le débit et la composition des lixiviats sont influencés par différents paramètres tels que : la nature des déchets enfouis, l'âge de la décharge, le climat local (température, humidité, précipitation), le caractère géologique du site, la gestion opérationnelle du site (hauteur des déchets, degré de compacité etc.) (Vadillo *et al.*, 1998; Xie *et al.*, 2010a).

On distingue quatre étapes de décomposition des déchets dans la décharge au cours du temps : (1) la phase initiale aérobie, (2) la phase acidogène anaérobie, (3) la phase méthanogène initiale et (4) phase méthanogène stable (Christensen et Kjeldsen, 1995). Même après la phase de maturation stable d'une décharge, cette dernière continue à produire des lixiviats. Par exemple, aux Etats-Unis, les décharges sont sous surveillance jusqu'à 30 ans après leur fermeture. On estime qu'au-delà de cette période, la décharge est complètement stable et qu'une surveillance intensive n'est plus nécessaire (Kjeldsen *et al.*, 2002)

D'après Christensen *et al.* (1994), la composition des lixiviats peut être divisée en quatre groupes : la matière organique dissoute, les macro-composés inorganiques, les métaux lourds et les composés organiques xénobiotiques. Il est à noter que les concentrations de ces différents polluants peuvent varier fortement d'un site à un autre et même au sein d'une même décharge. De ce fait, il est difficile de définir une composition universelle typique de lixiviat et dans la littérature, les concentrations sont souvent données par intervalles de valeurs.

L'humidité joue un rôle important sur la vitesse de décomposition des déchets (Wreford *et al.*, 2000). Il s'avère que les déchets enfouis dans les régions arides se décomposent moins lentement

par rapport aux déchets présents dans un sol qui reçoit beaucoup de précipitation (Kjeldsen *et al.*, 2002).

1.2.1.1. Les différents types de lixiviats et les teneurs en matières organiques

De nombreuses études ont mis en évidence la diminution de la concentration des polluants organiques (DCO et DBO) avec l'augmentation de l'âge de la décharge (Tableau 1.1). Les lixiviats dits « jeunes » sont caractérisés par de fortes concentrations en polluants organiques avec un grand pourcentage de matières biodégradables composées essentiellement d'acides gras volatils (Harmsen, 1983). La teneur élevée en matières organiques est due à la fermentation anaérobie des composés organiques lors de la phase acidogène. Au cours des processus de fermentation et de méthanisation, une grande partie de la pollution organique est dégradée par voie biologique par la flore microbienne présente dans la décharge (Kjeldsen *et al.*, 2002). Avec le temps, la décharge se stabilise, produisant ainsi un lixiviat « mature » ou « stable » caractérisé par la présence d'une partie importante de composés réfractaires difficilement biodégradables (Ehrig, 1989). Le rapport de biodégradabilité (DBO/DCO) est généralement inférieur à 0,1 dans les lixiviats stables. Les substances humiques (acides humiques et fulviques) représentent la majeure partie de la pollution réfractaire des lixiviats (Barlaz et Ham, 1993). D'après une étude de Jette *et al.* (1998) réalisée sur un lixiviat en phase méthanogène, le carbone organique dissous COD est composé de 60% d'acide fulvique, 30% de composés hydrophiles et 10% d'acide humique. Entre les phases d'acidogénèse et de stabilisation, le lixiviat produit est dit « intermédiaire ». Il est caractérisé par un rapport de biodégradabilité compris entre 0,1 et 0,5 avec des concentrations en DCO généralement inférieures à 10 000 mg/L.

Tableau 1-1 Caractéristiques de différents lixiviats en fonction de l'âge de la décharge

Age de la décharge	Pays	pH	Conductivité (mS/cm)	DCO (mg/L)	DBO (mg/L)	DBO/DCO	N-NH ₄ (mg/L)	Références
Jeune	Canada	5,7 – 6,4	-	15000	13500	0,9	350	(Henry et Prasad, 2000)
Jeune	Turquie	7,95	-	22255	14900	0,67	2410	(Kabdaşli <i>et al.</i> , 2008)
Jeune	Corée du Sud	7,2 – 7,6	-	21300 - 26940	9250 - 11650	0,43	1635 - 1810	(Im <i>et al.</i> , 2001)
Jeune	Grèce	4,9 – 6,7	23 – 35,5	44000-115000	9500-80800	0,21 – 0,7	1400 - 10250	(Tatsi <i>et al.</i> , 2003)
Intermédiaire	Canada	7,7 – 7,9	-	1500	450	0,3	600	(Henry et Prasad, 2000)
Intermédiaire	Portugal	8,5	36,1	21700	6500	0,3	1200	(Fernandes <i>et al.</i> , 2014)
Intermédiaire	Chine	6,4 – 7,3		2566	960	0,37	386	(Li <i>et al.</i> , 2011)
Intermédiaire	Italie	8,38	20,5	5050	1270	0,25	1330	(Frasconi <i>et al.</i> , 2004)
Mature	France	8,2	-	4100	200	0,05	1040	(Amokrane <i>et al.</i> , 1997)
Mature	Japon	8,1	-	86 - 221	1- 26	0,01 – 0,12	104 - 332	(Imai <i>et al.</i> , 1995)
Mature	USA	7,71	13,14	2300	46	0,02	1060	(Singh <i>et al.</i> , 2012)
Mature	Finlande	-	3,07 – 7,08	270 - 1000	25 - 170	0,09 – 0,17	53 - 270	(Hoilijoki <i>et al.</i> , 2000)

1.2.1.2. La conductivité, le pH et l'azote ammoniacal

Les lixiviats présentent généralement une bonne conductivité électrique liée à une forte concentration des ions Cl^- et NH_4^+ (Vadillo *et al.*, 1998). La conductivité des lixiviats jeunes est plus élevée que celle des lixiviats matures. En effet, lors de la phase de transformation acidogène, les acides gras volatiles produits donnent un caractère agressif acide aux lixiviats. Ce qui implique une augmentation de la conductivité par dissolution acide des complexes ioniques dans le milieu. Ce même phénomène affecte également le pH des lixiviats. Le pH des lixiviats jeunes sera plus acide que celui des lixiviats matures ou intermédiaire (Kjeldsen *et al.*, 2002). Au cours du temps, les produits de fermentation (AGV) seront réduits et le pH évoluera vers la basicité.

Contrairement à la matière organique, la concentration de l'azote ammoniacal ne diminue pas au cours du temps (Burton et Watson-Craik, 1998). Même dans les lixiviats matures, on retrouve des concentrations élevées d'azote ammoniacal (Amokrane *et al.*, 1997; Singh *et al.*, 2012), dues en partie par l'ammonification de substances azotées comme les protéines et les acides aminés (Burton et Watson-Craik, 1998) et le milieu anaérobie de la décharge qui ne favorise pas les réactions de nitrification. De ce fait, la pollution azotée est considérée comme un polluant à long terme dans les décharges (Kjeldsen *et al.*, 2002).

1.2.1.3. Les métaux lourds

Concernant les métaux lourds, le tableau 1.2 (Kjeldsen *et al.*, 2002) présente les gammes de concentrations trouvées dans les lixiviats. Les valeurs relevées sont généralement faibles (Ehrig, 1983; Rule, 1979). Ces valeurs s'expliquent par le fait que les métaux sont généralement adsorbés à la surface des colloïdes, complexés et précipités par certains composés organiques et minéraux présents dans les lixiviats (Baun et Christensen, 2004 ; Calace *et al.*, 2001 ; Jensen *et*

al., 1999). D'après Kjeldsen *et al.* (2002), seulement 0,2% des métaux introduits dans une décharge finiront par se lixivier.

Tableau 1-2 Concentrations des métaux lourds dans les lixiviats

Métaux lourds	Gamme de concentration (mg/L)
Arsenic	10^{-2} - 1
Cadmium	10^{-4} - 0,4
Chrome	$2. 10^{-2}$ - 1,5
Cobalt	$5. 10^{-3}$ - 1,5
Cuivre	$5. 10^{-3}$ - 10
Plomb	10^{-3} - 5
Mercure	$1,5.10^{-5}$ - 0,16
Nickel	$1,5. 10^{-2}$ - 13
Zinc	3.10^{-2} - 10^3

1.2.1.4. La toxicité

De nombreuses études ont démontré la toxicité des lixiviats issus des sites d'enfouissement sanitaires (Cameron, 1980 ; Plotkin et Ram, 1984). Cheung *et al.* (1993) et Clément et Merlin (1995) ont rapporté que la concentration élevée de l'azote ammoniacal contribue de façon considérable à la toxicité des lixiviats. La présence des microorganismes pathogènes contribue aussi à la toxicité des lixiviats (Donnelly *et al.*, 1988; Oshode *et al.*, 2008). Lors d'une étude de la population bactérienne d'un lixiviat, Oshode *et al* (2008) ont recensé 112 espèces bactériennes appartenant à 17 genres différentes. Certains microorganismes pathogènes recensés (*bacillus cereus*, *E. Coli*, *staphylococcus aureus*, *clostridium sordelli* etc.) produisent des substances

toxiques dans le milieu. D'autres facteurs comme le pH, la conductivité et la présence de certains métaux lourds peuvent aussi contribuer à la toxicité des lixiviats (Kjeldsen *et al.*, 2002).

1.2.1.5. Les composés xénobiotiques

Les lixiviats renferment une large variété de composés xénobiotiques dont les plus fréquemment rencontrés sont les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes etc.) et les hydrocarbures halogénés comme le tétrachloroéthylène et le trichloréthylène (Kjeldsen *et al.*, 2002).

1.2.1.6. Les normes de rejet des lixiviats

Vu leur degré de pollution, le rejet des lixiviats est régulé par des normes strictes afin de minimiser l'impact de la contamination des milieux récepteurs. Dans la province de Québec par exemple, les normes de rejet des lixiviats sont aussi sévères que celles des eaux usées municipales (EUM), bien que les lixiviats peuvent être jusqu'à 20 fois plus pollués que les EUM. Au Québec, les normes de rejet des lixiviats sont régies par le règlement sur l'enfouissement et l'incinération de matières résiduelles de la loi sur la qualité de l'environnement (MDDELCC, 2009). Les normes de rejet en vigueur au Québec et en France (Renou *et al.*, 2008) sont présentées dans le tableau 1.3. Dans le cas du Québec, selon la sensibilité du milieu récepteur, d'autres polluants tels que la DCO ou le phosphore peuvent également être réglementés.

Tableau 1-3 Les normes de rejet des lixiviats dans l'environnement

Paramètres	Unités	Normes au Québec		Normes en France (selon la charge volumétrique)
		Valeurs limites	Moyenne mensuelle	
DBO ₅	mg/L	150	65	30 -100
DCO	mg/L	-	-	125 - 300
COT		-		70
pH	-	6 – 9,5		-
N-NH ₄	mg/L	25	10	-
Azote total	mg/L	-		30
MES	mg/L	90	35	35 -100
Zn	mg/L	0,17	0,07	-
Coliformes fécaux	UFC/100mL	-	1000	-
Composés phénoliques	mg/L	0,085	0,030	-

1.2.2. Les procédés de traitement des lixiviats

1.2.2.1. Les traitements biologiques

Les procédés biologiques sont largement utilisés pour le traitement des lixiviats. On rencontre dans la littérature, différentes technologies biologiques appliquées au traitement des lixiviats : lagunage (Robinson et Grantham, 1988), boue activée (Hosomi *et al.*, 1989), lit bactérien (Boucher *et al.*, 2010; Martienssen *et al.*, 1995), bio-disque (Henderson et Atwater, 1995), bioréacteur à membrane (BRM) (Bodzek *et al.*, 2006), réacteur biologique séquentiel (SBR) (Ying *et al.*, 1986) etc. Les procédés biologiques présentent comme principal atout l'efficacité à traiter les polluants organiques biodégradables avec un coût économique rentable. Ils sont aussi efficaces pour le traitement des lixiviats jeunes qui sont caractérisés par un rapport de biodégradabilité (DBO/DCO) élevé. Cependant leur utilisation est limitée pour l'épuration des

lixiviats matures qui présentent un grand pourcentage de composés bio-réfractaires (Xiao *et al.*, 2013).

1.2.2.2. Les traitements physico-chimiques

Les techniques de traitement physico-chimiques les plus couramment rencontrées pour le traitement des lixiviats sont la coagulation/floculation, la précipitation chimique et l'adsorption. Ces procédés constituent rarement, à eux seuls, une filière de traitement. Ils sont souvent utilisés comme système de prétraitement ou de traitement tertiaire associés à d'autres procédés comme les procédés biologiques. On retrouve l'intérêt de ces techniques quand il s'agit de traiter des lixiviats qui présentent une grande fraction de composés non-biodégradables (cas des lixiviats matures) mais aussi dans le cas où on vise à protéger un autre procédé, placé en aval, des préjudices que peuvent causer certains polluants tels que les métaux lourds et les matières en suspension. Ainsi, on retrouve souvent les procédés de coagulation/floculation et de précipitation chimique en amont des procédés biologiques et membranaires (Li *et al.*, 1999; Perez *et al.*, 2004; Singh *et al.*, 2012; Tatsi *et al.*, 2003; Wiszniowski *et al.*, 2006). Les techniques d'adsorption sont dominées par l'utilisation du charbon actif en grain ou en poudre. Cette technique est très efficace pour l'élimination des composés organiques réfractaires ainsi que la décoloration des lixiviats (Morawe *et al.*, 1995). Les lits de charbon actif biologique (CAB) mettent en synergie les effets de biodégradation et d'adsorption pour un meilleur traitement des lixiviats.

1.2.2.3. Les traitements électrochimiques

Bien que l'utilisation des procédés électrochimiques pour le traitement des lixiviats ne soit pas encore très répandue, on constate depuis quelques années de plus en plus d'études réalisées sur

ce sujet. Les trois procédés électrochimiques les plus couramment rencontrés pour le traitement des lixiviats sont : l'électrocoagulation, l'électro-oxydation et l'électro-Fenton. Ces procédés ont en commun l'avantage d'éliminer à la fois la pollution organique réfractaire et la couleur des lixiviats. Leur principe consiste à générer de façon électrochimique des agents réactifs capables d'éliminer efficacement les polluants. Les avantages de tels procédés résident dans leur aspect non polluant, leur facilité d'automatisation, des temps de traitement réduits et des besoins en réactifs faibles (Drogui *et al.*, 2007). Malgré les intérêts qu'ils présentent, le potentiel des technologies électrochimiques reste encore sous-exploité dans le domaine du traitement des lixiviats. Ceci est lié à certains inconvénients que présentent ces technologies. Les coûts énergétiques associés à l'exploitation des procédés électrochimiques constituent un des freins majeurs de leur expansion. Il existe également d'autres inconvénients spécifiques à chacune de ces techniques. Par exemple, l'électro-Fenton requiert une condition de traitement en milieu acide ($\text{pH} < 4$), l'électrocoagulation entraîne une production de résidus métalliques dont il faut disposer et l'électro-oxydation peut générer des sous-produits de réactions toxiques comme les composés organochlorés.

1.2.2.4. Les nouvelles techniques de traitement des lixiviats

Depuis quelques années, de nouvelles technologies innovantes ont été expérimentées pour le traitement des lixiviats. Ces technologies émergentes sont les procédés d'oxydation avancée (POAs) et la filtration membranaire. Elles sont généralement utilisées pour traiter les lixiviats matures qui renferment des composés réfractaires difficiles à traiter par les filières conventionnelles.

Le principe des POAs consiste à dégrader la matière organique de façon partielle ou totale en générant des espèces oxydantes réactives non sélectives. Parmi les oxydants générés, le radical

hydroxyle (OH^\bullet) se distingue avec un pouvoir oxydant élevé ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$). La plupart des POAs, exceptée l'ozonation, mettent en synergie différents composés avec ou sans irradiation ultraviolet pour générer des oxydants. Parmi ces combinaisons, on peut citer : O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Qureshi *et al.*, 2002), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Haapea *et al.*, 2002), $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (réactif de Fenton) (Zhang *et al.*, 2006), $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photo-Fenton) (Primo *et al.*, 2008), Ultrason (US) (Wang *et al.*, 2008) etc.

Les techniques membranaires telles que la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse ont été largement étudiées pour épurer les lixiviats. L'emploi de ces techniques permet d'obtenir un effluent d'une bonne qualité susceptible d'être réutilisé. L'utilisation de la filtration membranaire trouve principalement son intérêt lorsqu'il s'agit d'éliminer les molécules de poids moléculaires élevés non biodégradables comme les substances humiques. Cependant, ces technologies sont toujours associées à d'autres méthodes de traitement conventionnelles et elles se situent généralement en fin de filière (traitement tertiaire). Les inconvénients majeurs liés aux procédés membranaires sont les problèmes de colmatage des membranes, les coûts d'opération élevés et la formation de concentrât hautement pollué qu'il faut épurer à nouveau.

1.2.3. Le procédé de biofiltration

La biofiltration (BF) est une technique de traitement biologique qui consiste à faire passer un affluent pollué à travers un garnissage poreux sur lequel sont fixées des bactéries épuratrices. L'utilisation de ce procédé permet d'éliminer à la fois les matières en suspension et une bonne partie de la pollution organique et inorganique. On distingue des biofiltres compacts et des biofiltres extensifs. Les biofiltres compacts présentent comme principal avantage une faible

emprise au sol. En revanche, leur coût d'opération est plus élevé en comparaison des biofiltres extensifs qui requièrent une emprise au sol plus conséquente.

Le procédé de biofiltration présente de nombreux avantages comparés aux autres procédés biologiques conventionnels. Les atouts que présente la BF sont entre autres : une bonne résistance aux variations de charges et de températures, l'absence d'une filière de séparation effluent/biomasse en aval, une résistance aux composés xénobiotiques etc. L'atout majeur de la biofiltration réside de la fixation, sur un support organique ou inerte, d'une grande densité de biomasse épuratrice. Cette biomasse fixée, appelée biofilm, assure la biodégradation de la matière organique et inorganique lors de son passage dans le biofiltre. Le support de filtration utilisé peut être d'origine inorganique (pouzzolane, bille de verre, plastique, argile expansé etc.) ou organique (tourbe, écorces de bois, composte, charbon actif etc.). On distingue des biofiltres aérés (traitement aérobic) et des biofiltres non aérés ou passifs (traitement anaérobies). Par rapport à l'écoulement de l'air, le mode d'écoulement du liquide peut s'effectuer en mode co-courant ou contre-courant. On parle de lit submergé, quand l'alimentation s'effectue de façon ascendante et de lit par percolation quand l'alimentation en eau se fait de façon gravitaire. Au fur et à mesure de la filtration, on peut assister au colmatage du biofiltre qui nécessite des épisodes de lavage. La fréquence de lavage peut être de l'ordre de quelques heures, quelques jours ou quelques mois selon la porosité du lit filtrant et la teneur en MES de l'affluent.

1.2.3.1. Les processus de dégradation

Dans un procédé de BF, la dégradation de la matière organique et inorganique peut s'effectuer soit par des processus de biodégradation ou des processus physico-chimiques.

La biodégradation est assurée par un consortium de micro-organismes regroupés sous forme de biofilm. L'adhésion du biofilm est rendu possible grâce à la sécrétion, par les microorganismes, de substances polymériques extracellulaires (SPE) qui maintiennent les colonies sur le support filtrant (Branda *et al.*, 2005). Lors de la percolation de l'effluent à travers le lit, les substrats s'adsorbent à la surface du biofilm à l'aide des SPEs. Le substrat est ensuite transporté dans le cœur du biofilm où il sera utilisé par les microorganismes pour leur métabolisme. La diffusion est le processus dominant du transport des substrats dans le biofilm (Horn et Morgenroth, 2006). La vitesse de diffusion du substrat à travers un biofilm est propre à chaque substrat (poids moléculaire, de l'hydrophobicité, charge de surface etc.) mais aussi de la nature du biofilm (densité, porosité, charge de surface, hydrophobicité etc.) (Andersson, 2009).

Les processus physico-chimiques contribuent également à l'élimination des polluants dans un biofiltre. Cependant, la contribution de ces processus est fortement liée à la nature du support utilisé. Les supports organiques (tourbes, composte, charbon actif) auront plus tendance à piéger certains polluants par l'intermédiaire de nombreux groupements fonctionnels chimiques présents en leur surface. Les supports minéraux sont généralement inertes, chimiquement inactifs. Leurs apports aux processus physico-chimiques sont limités mais ils offrent une grande surface spécifique propice à l'établissement du biofilm. Les principaux phénomènes physico-chimiques qui rentrent en jeu lors d'une filtration sur support organique sont : l'adsorption, l'échange d'ion, la chélation, la complexation etc. (Allen *et al.*, 1997; Buelna *et al.*, 2008; McNevin et Barfprd, 2001; Rattier *et al.*, 2012).

1.2.3.2. Le procédé de biofiltration appliqué au traitement des lixiviats

Divers procédés de biofiltration aérobies et anaérobies ont été expérimentés dans le but de traiter les lixiviats. La nature du milieu filtrant diffère selon les études : charbon actif (Imai *et al.*,

1995), sable en quartz (Stephenson *et al.*, 2004), tourbe (Kangsepp et Mathiasson, 2009a; Kangsepp *et al.*, 2009b), résidus de déchets enfouis (Li *et al.*, 2010; Xie *et al.*, 2010a; Youcai *et al.*, 2002), fragments de brique (Galvez *et al.*, 2009) débris de pneus (Mondal et Warith, 2008) etc. On note généralement une bonne élimination de la matière organique biodégradable (DBO) et une bonne activité nitrifiante dans les biofiltres aérés (Stephenson *et al.*, 2004; Xie *et al.*, 2010b; Youcai *et al.*, 2002). Des travaux de biofiltration de lixiviats réalisés par Stephenson *et al.* (2004) ont montré ~~donné~~ des taux d'élimination de l'azote ammoniacal de 97% avec des teneurs initiales de 568 mg N-NH₄/L. Youcai *et al.* (2002) ont obtenu un taux d'élimination de la DBO dépassant les 98% (DBO initiale = 580 mg/L) en utilisant des débris de déchets enfouis comme milieu filtrant. Cependant, des performances limitées en termes d'élimination de la DCO réfractaire sont enregistrées lors du traitement des lixiviats matures avec un rapport de biodégradabilité (DBO/DCO) faible (Champagne et Khalekuzzaman, 2014; Kangsepp et Mathiasson, 2009a; Kõiv *et al.*, 2009). Stephenson *et al.* (2004) ont obtenu un taux d'élimination de la DCO de 36% (DCO initiale = 765 mg/L) en traitant un lixiviat mature qui présentait un rapport DBO/DCO = 0,1. On note une augmentation des performances épuratoires avec l'augmentation de la température du lixiviat et une diminution des charges organiques appliquées (Galvez *et al.*, 2009; Xie *et al.*, 2010b). Des expériences réalisées par Galvez *et al.* (2009) ont mis en évidence la résistance du biofiltre lors du traitement d'un lixiviat contaminé par des composés toxiques.

1.2.3.3. Le procédé BIOSOR

Le procédé de biofiltration sur support organique BIOSOR^{MD} a été développé et breveté par le Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ) (Buelna, 2000). Ce système de traitement

innovant permet d'épurer des effluents liquides et gazeux en les faisant passer à travers un garnissage composé principalement de tourbe et des copeaux de bois. Le principe de fonctionnement du BIOSOR est schématisé dans la figure 1.1. L'alimentation en eau se fait de façon gravitaire (percolation) tandis que l'air est injecté en bas de la colonne (mode d'écoulement contre-courant). En traversant le garnissage, le liquide et/ou le gaz sont épurés par divers phénomènes physico-chimiques et biologiques. L'eau traitée est recueillie en bas de la colonne et l'air résiduel s'échappe à la surface. En dehors de ses performances épuratoires, le BIOSOR présente la particularité d'être opéré sur une longue période sans être colmaté. Ceci est possible grâce à la structure poreuse obtenue avec un mélange de tourbe et d'écorces de bois. De plus, le fait de placer à la surface supérieure une couche poreuse composée uniquement d'écorces de bois ou de pouzzolane aide à la prévention du colmatage.

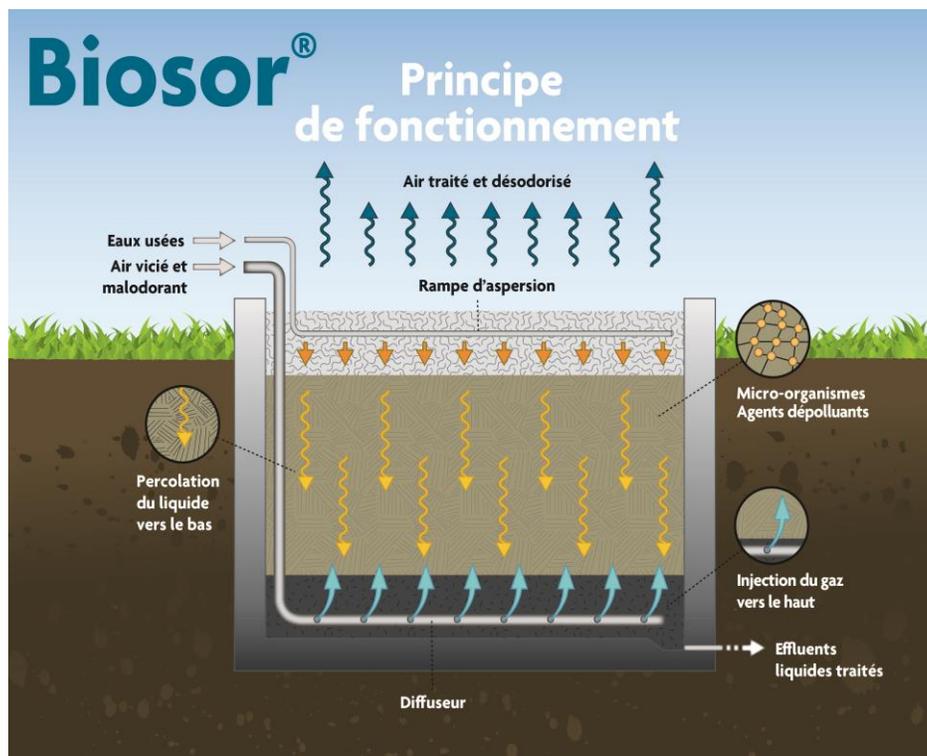


Figure 1-1 Principe de fonctionnement du BIOSOR^{MD}

La tourbe présente dans le garnissage du BIOSOR est l'élément clé des processus d'épuration. Grâce à sa structure poreuse, elle offre à la fois une grande surface spécifique aux microorganismes pour l'établissement d'un biofilm mais aussi des qualités de filtration intéressantes. On retrouve également à la surface de la tourbe différents groupements chimiques (alcools, phénols, aldéhydes, cétones, esters etc.) qui contribuent à l'épuration des effluents par des processus physico-chimiques tels que l'adsorption, l'échange d'ion, la complexation etc. (Buelna *et al.*, 2008). Une petite quantité de calcite (CaCO_3) (< 5% volumique) rentre dans la composition du média filtrant. La calcite a pour objectif de fournir une source de carbone minéral aux bactéries autotrophes dans le cas où l'effluent à traiter présente une alcalinité faible. La présence de la calcite permettra également de tamponner le milieu et éviter ainsi des grandes variations de pH lors du traitement. Le tableau 1.4 renseigne sur les charges hydrauliques et organiques à appliquer dans le BIOSOR pour un fonctionnement optimal.

Tableau 1-4 Charges nominales hydrauliques et organiques du procédé BIOSOR

Charges nominales hydrauliques et organiques du procédé BIOSOR^{MD}	
Charge hydraulique	0,032 - 0,350 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{j}$
Charge en matière organique	0,2 kg $\text{DBO}_5/\text{m}^2/\text{j}$
Charge en azote	0,055 kg $\text{NH}_4/\text{m}^2/\text{j}$
Charge matière en suspension	0,05 kg $\text{MES}/\text{m}^2/\text{j}$

Depuis la mise en place du BIOSOR, différents travaux ont été menés sur ce système afin de cerner les mécanismes épuratoires impliqués et d'optimiser son fonctionnement (Aubry, 2008;

Boucher, 2010; Buelna *et al.*, 1998; Dubé, 1998; Garzón-Zúñiga *et al.*, 2005; Garzón-Zúñiga *et al.*, 2007; Garzón-Zúñiga *et al.*, 2003; Gilbert, 2006).

Dubé (1998) et Garzón-Zúñiga *et al.* (2007) se sont penchés sur l'influence de l'aération sur les performances épuratoires du BIOSOR appliqué au traitement du lisier de porc. En étudiant les performances de deux biofiltres (biofiltre aéré vs biofiltre passif), Dubé (1998) a conclu que l'aération permet d'augmenter les performances en termes d'élimination de la pollution organique et azotée. Cependant, son influence reste limitée concernant l'abattement du phosphore. Garzón-Zúñiga *et al.* (2007) ont comparé l'influence de différents débits d'aération (3,4 – 4,4 – 9,4 et 34 m³/m²/h) sur les performances de 4 biofiltres. Les auteurs ont trouvé des taux d'abattement de la DBO dépassant les 99% quel que soit le débit d'alimentation appliqué. La recommandation faite à l'issue de cette étude consiste à travailler avec un débit d'aération de 3,4 m³/m²/h lors de la période d'acclimatation afin de limiter le stripage du NH₃. Une fois la biomasse nitrifiante établie, le débit d'aération peut être haussé à 4,4 m³/m²/h pour une meilleure efficacité d'abattement du NH₄ et de la DBO.

Les processus liés à l'élimination de la pollution azotée dans le BIOSOR ont été bien documentés dans différentes études (Aubry, 2008; Garzón-Zúñiga *et al.*, 2005; Gilbert, 2006). L'effluent traité lors de ces études était du lisier de porc. Les travaux réalisés par Aubry (2008) et Gilbert (2006) ont montré que l'essentiel de la nitrification et de la dégradation de la matière organique a lieu dans les 30 cm supérieurs de la colonne et que la nitrification reste le processus prédominant de la transformation de l'azote dans le biofiltre. D'autres formes azotées gazeuses (N₂O, NH₃ et le N₂) ont été détectées lors de ces études. L'apparition de ces gaz prouve l'existence d'autres phénomènes comme la dénitrification et le stripage (Garzón-Zúñiga *et al.*, 2005). Une partie de la pollution azotée serait également stockée à l'intérieur du biofiltre via des

processus physiques et biologiques comme l'adsorption, la filtration et l'assimilation (Garzón-Zúñiga *et al.*, 2005). Il convient de souligner la complexité à cerner le devenir de l'azote dans un biofiltre car il existe différents phénomènes qui rentrent en ligne de compte. Cependant, nous pouvons considérer que la nitrification est le processus dominant de la transformation de l'azote dans un biofiltre aéré.

Boucher (2010) a expérimenté l'utilisation du BIOSOR pour le captage des métaux lourds présents dans un lixiviat de site d'enfouissement sanitaire. Le BIOSOR utilisé a permis d'obtenir des taux d'abattement de la matière organique (DBO) et de l'azote ammoniacal supérieurs à 98%, respectant ainsi les normes de rejet au Québec. Cependant, le système n'a pas été performant à éliminer le zinc. Or le zinc est considéré comme l'indicateur global de la pollution des métaux dans la norme québécoise des lixiviats issus de l'enfouissement et de l'incinération des matières résiduelles. Cette norme stipule une concentration en zinc inférieure à 0,07 ppm avant de rejeter les lixiviats dans le milieu naturel. L'hypothèse émise concernant le non-respect de la norme en zinc est un éventuel relargage de zinc par le milieu filtrant. L'auteur suggère un système de captage des métaux en aval du procédé BIOSOR afin de respecter les normes de rejet par rapport au zinc.

1.2.4. Le procédé d'électrocoagulation

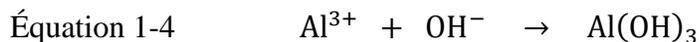
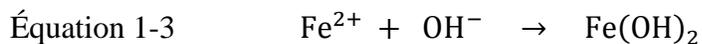
1.2.4.1. Le principe du procédé d'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation (EC) est issu du procédé de coagulation chimique qui utilise des réactifs chimiques pour la coagulation des colloïdes présents dans les eaux. Pendant l'EC, les agents coagulants (Fe^{2+} et Al^{3+} par exemple) sont générés *in-situ* de façon électrochimique en

appliquant un courant électrique sur une anode sacrificielle en fer ou en aluminium (Équations 1.1 et 1.2).



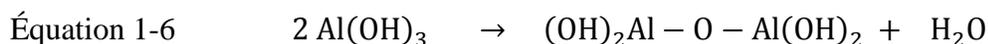
Les ions produits réagissent avec les ions hydroxydes (OH^{-}) présents dans la solution pour former des hydroxydes de fer ou d'aluminium (Équations 1.3 et 1.4) (Drogui *et al.*, 2007).

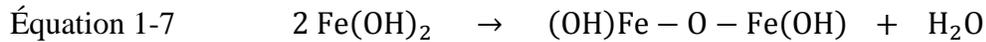


À la cathode, il y a formation du gaz H_2 qui peut aussi entraîner la flottation des résidus métalliques (Équation 1.5) (Chen, 2004).



Le mécanisme d'EC dépend fortement de la nature chimique du milieu et plus particulièrement de sa conductivité (Mollah *et al.*, 2001). Les hydroxydes métalliques formés lors des réactions 1.3 et 1.4 s'impliquent dans des réactions de condensation ou de polymérisation. Ce qui conduit à la formation d'un précipité vert pour les hydroxydes de fer et d'une substance gélatineuse blanche pour les hydroxydes d'aluminium (Drogui *et al.*, 2007). Les réactions de polymérisation peuvent être décrites comme suit : équations 1.6 et 1.7. Les complexes polymériques formés sont capables d'éliminer les polluants dissous et insolubles par des phénomènes d'adsorption, de complexation ou de précipitation (Drogui *et al.*, 2007).





Les ions de fer et d'aluminium peuvent générer également différentes espèces coagulantes de charge positive qui provoquent la déstabilisation et l'agglomération des particules et colloïdes chargés négativement. Par exemple, l'hydrolyse des ions Al^{3+} génère, sur une large gamme de pH, des espèces comme $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ et $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. L'hydrolyse de ces dernières conduit à la formation de différentes espèces monomériques ou polymériques tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ et autres (Mollah *et al.*, 2004). Un phénomène similaire est observé avec l'hydrolyse des ions ferriques. Selon le pH du milieu, il est possible de former l'espèce monomérique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et des espèces polymériques complexes comme $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ (Mollah *et al.*, 2004).

La combinaison de différents phénomènes de dépollution (complexation, précipitation, flottation, coagulation et adsorption) rend ce procédé très efficace pour le traitement des polluants organiques et inorganiques (Drogui *et al.*, 2007). L'EC est également efficace pour l'élimination des composés de poids moléculaires élevés (Tsai *et al.*, 1997). Ces molécules sont largement présentes dans les lixiviats « matures » et sont difficilement biodégradables par une filière biologique.

1.2.4.2. Application du procédé d'électrocoagulation au traitement des lixiviats

Quelques études concernant l'utilisation de l'EC pour le traitement des lixiviats ont été rapportées avec des résultats intéressants en termes d'élimination de la DCO et de la couleur (Bouhezila *et al.*, 2011; Contreras *et al.*, 2009; Ilhan *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2011; Mariam et Nghiem, 2010; Tsai *et al.*, 1997). En revanche, l'efficacité de l'EC sur l'élimination de la

pollution azotée est relativement faible. Le tableau 1.5 résume les résultats de quelques études expérimentales portant sur l'EC des lixiviats.

Dans les essais de laboratoire, l'EC est souvent réalisée dans une cellule électrolytique dans laquelle sont plongées les électrodes plates soumises à une différence de potentiel. Le fer, l'aluminium et leurs dérivés sont largement utilisés comme anode soluble pour former les coagulants. Ces deux éléments ou d'autres métaux peuvent également faire office de cathode (Tsai *et al.*, 1997). La disposition des électrodes peut se faire selon deux configurations: monopolaire ou bipolaire (Drogui *et al.*, 2007) (figure 1.2). Dans la configuration monopolaire, on a une succession d'anodes et de cathodes reliées respectivement aux bornes positives et négatives du générateur. Chaque électrode reçoit ainsi la même valeur de la tension et une fraction de l'intensité totale. Dans la configuration bipolaire, seules les deux électrodes externes sont reliées aux bornes du générateur. Pour les autres électrodes intermédiaires, il se forme une anode dans une face et une cathode dans l'autre. Les deux configurations sont utilisées en traitement des eaux, cependant la configuration bipolaire est souvent préférée à cause de la simplicité des connections et des faibles dissipations énergétiques dans le circuit externe (Drogui *et al.*, 2007).

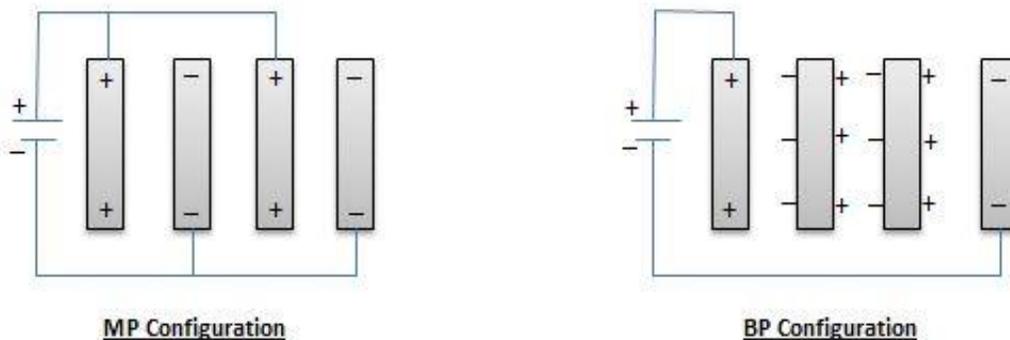


Figure 1-2 Configurations monopolaire et bipolaire des électrodes

Electrodes		Volume de travail (L)	pH	Durée de traitement (min)	Tension ou densité électrique	DCO		NH ₄		Distance inter-électrode (cm)	Références
Anode	Cathode					Concentration initiale (mg/L)	Abattement (%)	Concentration initiale (mg/L)	Abattement (%)		
Al	Al	0,5	8	100	12 V	16.464	62,7 %	-	-	6,5	(Jotin <i>et al.</i> , 2012)
Fe	Fe	1	6,4 – 7,3	90	4,96 mA/cm ²	2.566	49,8 %	386	38,6 %	1	(Li <i>et al.</i> , 2011)
Fe	Fe	1	6,5	30	2,98 mA/cm ²	2.566	32,7 %	386	24,8 %	1	(Li <i>et al.</i> , 2011)
Al	Al	1	6,5	30	2,98 mA/cm ²	2.566	21 %	386	20,8 %	1	(Li <i>et al.</i> , 2011)
Al	Al	0,5	8,2	30	63,1 mA/cm ²	12.860	56 %	2.240	14 %	6,5	(Ilhan <i>et al.</i> , 2008)
Fe	Fe	0,5	8,2	30	63,1 mA/cm ²	12.860	≈ 52 %	2.240	11 %	6,5	(Ilhan <i>et al.</i> , 2008)
Al	Al	0,5	7,6 – 8,9	30	50 mA/cm ²	28.200 – 34.200	70 %	-	-	2,8	(Bouhezila <i>et al.</i> , 2011)
Fe	Fe	0,5	7,6 – 8,9	30	50 mA/cm ²	28.200 – 34.200	≈ 68 %	-	-	2,8	(Bouhezila <i>et al.</i> , 2011)
Al	Cu	2	8,2 – 8,5	20	25 mA/cm ²	2.247	39 %	-	-	2	(Tsai <i>et al.</i> , 1997)
Fe	Cu	2	8,2 – 8,5	20	26,1 mA/cm ²	2107	44,5 %	-	-	2	(Tsai <i>et al.</i> , 1997)
Al	Al	-	8	60	20 mA/cm ²	9.800	60,5 %	3.710	24,3 %	-	(Kabuk <i>et al.</i> , 2014)
Fe	Fe	0,15	8,6	30	5 V	12.650	33 %	-	-	2,3	(Norma <i>et al.</i> , 2012b)
Al	Al	0,8	6,61 - 7	30	15,9 mA/cm ²	6.200	45 %	-	-	1,6	(Top <i>et al.</i> , 2011)
Fe	Fe	0,9	6,54	180	30 mA/cm ²	11.000	65,85	-	-	0,9	(Orkun et Kuleyin, 2012)

Tableau 1-5 Résultats de quelques études faites sur l'EC des lixiviats de site d'enfouissement

1.2.4.3. Les paramètres d'influence de l'électrocoagulation

Parmi les paramètres qui influencent le traitement d'EC on peut citer l'intensité appliquée, le type d'électrode, le pH, la conductivité, la distance inter-électrode et le temps de traitement (Khandegar et Saroha, 2013).

1.2.4.3.1. L'intensité de courant

Selon la loi de Faraday, l'intensité appliquée est directement proportionnelle à la quantité de coagulants produite par l'anode. Une augmentation du courant électrique favorise les réactions des équations 1.1 et 1.2 induisant une meilleure élimination des polluants. Une augmentation de l'intensité est également favorable à la formation du dihydrogène à la cathode (équation 1.5) permettant ainsi la flottation des hydroxydes métalliques vers la surface du réacteur. L'effet de la densité électrique sur l'EC des lixiviats a été étudié par quelques auteurs tels que Tsai *et al.* (1997) qui ont observé une augmentation de la vitesse et du taux d'élimination de la DCO en faisant varier la tension entre 2 et 15 V. Ils ont également constaté, à des faibles valeurs de tension, que l'utilisation d'une anode en Fe donne de meilleurs résultats comparée à une anode en Al. Selon Li *et al.* (2011), avec l'augmentation du courant, les bulles de dihydrogène H₂ produites à la cathode deviennent plus denses et leur taille diminue. Ce phénomène rend l'électro-flottation plus efficace. D'autres expériences réalisées par Ilhan *et al.* (2008) et Bouhezila *et al.* (2011) sur des lixiviats ont mis en évidence l'augmentation des performances épuratoires avec l'augmentation de la densité électrique, cependant une forte valeur de la tension électrique peut réduire les taux d'abattement de la DCO (Jotin *et al.*, 2012). Ce phénomène peut être dû à la réaction d'hydrolyse de l'eau en O₂ qui se produit à des valeurs élevées d'intensités de courant et qui rentre en compétition avec la réaction de dissolution anodique (Canizares *et al.*, 2005).

1.2.4.3.2. Le pH

Vu que les réactions d'hydrolyse des ions de fer et d'aluminium dépendent du pH, ce dernier a un rôle important dans un procédé d'EC. Selon une étude de Jotin *et al.* (2012), l'élimination de la DCO varie de 59 à 73% dans une gamme de pH initial du lixiviat allant de 4 à 8. L'étude a montré qu'une correction de pH du lixiviat n'est pas nécessaire car le pH initial est situé dans la gamme d'élimination optimale. Fernandes *et al.* (2014) ont conclu également que le pH initial du lixiviat étudié convient comme pH optimal avec l'utilisation d'une électrode en fer. Cependant, il est à noter que les valeurs de pH très acides ($< 3,9$) ou très basiques (> 10) diminuent les performances du procédé d'EC avec une chute brutale du taux d'élimination de la DCO (Li *et al.*, 2011). En fait, des valeurs de pH très basiques ($\text{pH} > 10$) entraînent d'une part la modification de la charge électrostatique de la surface des colloïdes empêchant ainsi leur déstabilisation et d'autre part à la formation de certains hydroxydes de fer ou d'aluminium portant des charges négatives inefficaces pour l'EC (Drogui *et al.*, 2008). Les pH limites de solubilité des hydroxydes de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$) et d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) sont respectivement 5,5 et 4. Ceci explique les meilleures performances de l'Al à des pH légèrement acides par rapport au fer (Asselin, 2007; Moreno-Casillas *et al.*, 2007). Il est souvent noté une augmentation du pH initial après EC (Li *et al.*, 2011). Cette hausse est principalement attribuée à la production d'ions hydroxydes lors de la réduction cathodique de l'eau (Équation 1.5) (Drogui *et al.*, 2008).

1.2.4.3.3. Le type d'électrodes

Le type d'électrode (Fe ou Al) utilisé peut avoir un impact sur la qualité du traitement. Selon Bouhezila *et al.* (2011), l'anode en Al est plus efficace que celle en fer pour le traitement de la couleur, de la turbidité et du NH_4 des lixiviats. En revanche, le taux d'abattement de la DCO

n'est pas significativement influencé par le type d'électrode (Bouhezila *et al.*, 2011). Les mêmes résultats en termes de DCO et de NH_4 ont été obtenus par Ilhan *et al.* (2008) en expérimentant le fer et l'aluminium dans les mêmes conditions. Ces deux études ont été réalisées à des densités de courant respectives de 50 et 63,1 mA/cm^2 . En utilisant une densité de courant plus faible (2,98 mA/cm^2), Li *et al.* (2011) ont trouvé que l'anode en Fe permet d'éliminer plus de DCO que celle en Al. Tsai *et al.* (1997) ont à leur tour montré que l'utilisation d'une anode en Fe donne de meilleurs résultats qu'avec une anode en Al à des faibles valeurs de tension. D'après Li *et al.* (2011), les hydroxydes de fer décantent mieux que les hydroxydes d'aluminium. Ceci peut être expliqué par la différence de masse molaire qui est en faveur du fer (55,84 Vs 26,98 g/mol). Le volume des résidus métalliques générés a été deux fois plus élevé en changeant l'électrode de Fe par une électrode d'Al selon une étude de Bouhezila *et al.* (2011).

1.2.4.3.4. La conductivité

L'augmentation de la conductivité permet d'optimiser la consommation énergétique et de réduire le temps de traitement (Ilhan *et al.*, 2008; Khandegar et Saroha, 2013). Vu la valeur élevée de la conductivité des lixiviats (5 – 30 mS/cm), l'ajout d'électrolyte, dans le but d'augmenter la conductivité, n'est pas nécessaire dans la plupart des cas (Jotin *et al.*, 2012). Le NaCl est souvent utilisé comme électrolyte mais un fort dosage peut entraîner la réaction entre les ions chlorures et la hydroxydes métalliques formant des composés chlorés tels que $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$ et Al(OH)Cl_2 non favorables à la coagulation (Wang *et al.*, 2009).

1.2.4.3.5. Le temps de traitement et la distance inter-électrode

Dans les études de laboratoire, le taux de dépollution augmente avec le temps d'hydrolyse avant de plafonner à des valeurs allant de 30 à 100 minutes de temps de traitement dépendamment de l'intensité de courant appliquée. Cependant, un temps de traitement très long peut conduire à une

surconsommation énergétique et une surproduction de boues (Li *et al.*, 2011) d'où l'intérêt de réaliser des études de cinétique d'élimination afin d'identifier le temps de traitement et l'intensité de courant optimums.

Etant donné que la chute ohmique est proportionnelle à la distance inter-électrode, l'augmentation ou la réduction de cette distance peut influencer les performances du traitement. Bouhezila *et al.* (2011) ont observé une variation de 10% du taux d'abattement de la DCO en faisant varier la distance inter-électrode de 0,5 à 2,8 cm. Une distance inter-électrode très importante peut aboutir à une consommation supplémentaire d'énergie. Dans les diverses études consultées sur le sujet, la distance inter-électrode relevée varie entre 1 et 6,5 cm.

1.2.5. Combinaison des procédés biologiques et d'électrocoagulation

Le couplage des procédés d'EC et biologiques appliqué au traitement des lixiviats est un sujet très peu documenté dans la littérature. La seule étude trouvée à date sur le sujet est rapportée par Djelal *et al.* (2014). Lors de cette étude, l'EC est placée en amont d'un procédé de boue activée pour traiter un lixiviat mature. L'EC a permis d'éliminer 56% de la DCO en appliquant une densité de courant de 9,5 mA/cm² et un temps de traitement de 150 min. Cependant l'EC s'est montrée inefficace pour l'enlèvement du NH₄. Ce dernier a été éliminé à 62% pendant le traitement biologique subséquent.

D'autres auteurs se sont intéressés à la combinaison des procédés d'EC et d'électro-oxydation (EO) placée en amont ou en aval d'un procédé biologique (Fernandes *et al.*, 2014; Norma *et al.*, 2012a). Après une expérience d'EC réalisée sur un lixiviat mature, Labanowski *et al.* (2010) ont conclu que l'implantation d'une filière biologique après un traitement d'EC n'est pas justifiée car l'EC, contrairement à l'EO, n'augmente pas significativement la teneur de la matière organique

biodégradable après traitement. Ceci peut justifier l'utilisation combinée de l'EC et de l'EO proposée par Fernandes *et al.* (2014) pour augmenter la biodégradabilité des lixiviats matures. Norma *et al.* (2012a) ont combiné l'EC et l'EO comme traitement secondaire sur un lixiviat issu d'un traitement biologique. L'EC seule a permis d'éliminer 75 % de la DCO résiduelle avec une teneur initiale de 11 720 mg/L.

Quelques études de couplage des procédés d'EC et biologiques pour traiter d'autres types d'effluents ont été réalisées ces dernières années (Antony et Natesan 2012; Bani-Melhem et Smith, 2012; Moises *et al.*, 2010; Stafford *et al.*, 2014; Yu *et al.*, 2006). Bani-Melhem et Smith (2012) ont expérimenté la combinaison de l'EC avec un bioréacteur à membrane immergée (BRMI) pour le traitement d'une eau grise. L'EC est placée en amont du BRMI. Les auteurs ont observé une diminution de 13% de la fréquence de colmatage de la membrane en effectuant ce couplage. L'abattement du phosphore soluble est également passé de 65% avec l'utilisation du BRMI seul à 94,3% avec le couplage EC-BRMI. Cependant, les auteurs ont noté une diminution du taux d'élimination de l'azote ammoniacal lors du couplage EC-BRMI (78% avec EC-BRMI et 97,4% avec BRMI seul). La baisse de l'élimination du NH_4 peut être justifiée par la sensibilité des bactéries nitrifiantes aux concentrations résiduelles des ions aluminium produits lors du processus d'EC. Antony et Natesan 2012 (2012) ont étudié la combinaison de l'EC avec un système biologique de type boue activée pour traiter des effluents de papeterie. L'EC a été utilisée comme procédé de prétraitement. Le couplage a permis d'atteindre un taux d'élimination de la DCO de 85,97% comparé à 31,51% d'élimination quand le procédé biologique est utilisé seul. Selon les auteurs de cette étude, l'indice de biodégradabilité de l'effluent ($\text{DBO} \div \text{DCO}$) est passé de 0,14 à 0,45 après le prétraitement par EC. Moises *et al.* (2010) ont également testé à leur tour le couplage EC-Boue activée dans un procédé continu pour le traitement d'effluents

industriels. Les performances globales du système sont satisfaisantes. Ils ont enregistré des taux d'élimination de la DCO, de la turbidité et de la couleur de 80%, 92% et 94% respectivement.

En résumé, on peut noter que l'étude du couplage des procédés d'EC et biologiques appliqué au traitement des lixiviats reste à développer. Quelques études de ce couplage ont été réalisées pour traiter divers types d'effluents. Les résultats obtenus dans le cadre de ce couplage sont satisfaisants. Toutefois, lors de ces études, les incertitudes technologiques liées à ce couplage ainsi que les interactions des deux procédés n'ont pas été investiguées. Parmi les incertitudes technologiques et interactions, on peut citer : l'impact de la carence en phosphore et des ions métalliques résiduels (Al^{3+} et Fe^{2+}) sur le traitement biologique, l'influence de l'alcalinité sur l'EC, l'influences des fortes teneurs de NH_4 et de métaux lourds sur le traitement biologique, la réduction électrochimique des nitrates en ammonium lors de l'EC du lixiviat bio-traité etc. Les travaux futurs devraient s'intéresser davantage sur les interactions entre les deux systèmes selon leur position dans la filière de traitement.

1.3. Problématique, hypothèses, objectifs et originalité

1.3.1. Contexte et Problématique

Selon l'âge de la décharge, les lixiviats présenteront des caractéristiques physico-chimiques différentes. Les lixiviats issus de décharge « jeune » sont caractérisés par des concentrations très élevées en matières organiques biodégradables tandis qu'on retrouve dans les lixiviats « matures » des concentrations en matières organiques plus faibles mais qui sont de nature réfractaire (Ehrig, 1989; Harmsen, 1983; Kjeldsen *et al.*, 2002). De ce fait, il ne serait pas convenable d'appliquer la même méthode de traitement sur différents types de lixiviats. En plus de leur complexité, les lixiviats sont soumis à des normes de rejet très contraignantes (MDDELCC, 2009). Au Québec, d'ici 2018, les exploitants de site d'enfouissement auront l'obligation de disposer sur site leur propre filière de traitement des lixiviats. Ce qui nécessite la mise en place des systèmes d'épuration techniquement fiables et économiquement rentables.

Les procédés biologiques, largement utilisés pour le traitement des lixiviats jeunes biodégradables, trouvent leur limite quand il s'agit d'épurer des lixiviats « matures » bio-réfractaires. De plus, les fortes concentrations de DBO₅ et d'azote ammoniacal retrouvées dans les lixiviats « jeunes » entraînent une augmentation de l'emprise au sol des ouvrages et allongent les temps de traitement. Pour remédier à cette problématique, des technologies physico-chimiques sont souvent couplées avec les procédés biologiques afin de pouvoir traiter efficacement différents types de lixiviats. Dans cette présente étude, la biofiltration et l'électrocoagulation sont mises en synergie afin de traiter efficacement les lixiviats et de rencontrer les normes strictes de rejet en vigueur dans la province du Québec. Cependant le couplage des procédés de BF et d'EC présentent différentes incertitudes technologiques qui

méritent d'être étudiées en laboratoire avant la mise en échelle d'un tel procédé de couplage. Certaines incertitudes liées à ce couplage sont abordées dans les hypothèses de recherches présentées ci-après.

1.3.2. Hypothèses

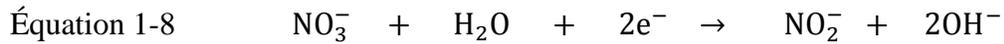
Lors du couplage de la BF et l'EC, différentes hypothèses peuvent être énumérées suivant la disposition des deux ouvrages dans la filière de traitement. Le scénario 1 consiste à installer la BF en amont de l'EC et le scénario 2 consiste à installer la BF en aval du procédé d'EC.

1.3.2.1. Scénario 1 (Biofiltration suivie d'Électrocoagulation)

Hypothèse #1 : La BF permettrait l'élimination de l'azote ammoniacal ainsi que la matière organique biodégradable (DBO) contenus dans le lixiviat brut. Le traitement secondaire d'EC permettrait d'éliminer la DCO réfractaire caractérisée par des composés de poids moléculaires élevés qui s'adsorbent relativement bien sur les hydroxydes métalliques formés lors de l'EC (Tsai *et al.*, 1997).

Hypothèse #2 : Les lixiviats peuvent contenir des teneurs élevées en alcalinité. C'est souvent le cas des lixiviats matures ayant des teneurs très faibles en acides gras volatils. Cette alcalinité pourrait avoir une importance significative sur le processus de l'élimination de l'azote car les bactéries autotrophes responsables de la nitrification utilisent le carbone minéral (HCO_3^- et CO_3^{2-}) comme source de carbone. La consommation de cette alcalinité permettrait d'alimenter la cellule d'EC avec une eau moins entartrante qui aura comme avantage la limitation des phénomènes d'encrassement des électrodes.

Hypothèse #3 : Les ions nitrates issus du processus de nitrification du NH_4 , peuvent être réduits de façon électrochimique lors du traitement d'EC. Les produits principaux de cette réaction seront les nitrites et l'azote ammoniacal (Équations 1.8 et 1.9).

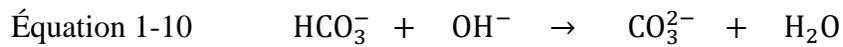


1.3.2.2. Scénario 2 (Électrocoagulation suivie de biofiltration)

Hypothèse #4 : Placer le procédé d'EC en amont de la BF permettrait de réduire significativement les matières en suspension et autres résidus solides. Ceci peut avoir un impact positif sur la BF en limitant les problèmes de colmatage. La réduction de la teneur en métaux lourds *via* l'EC permettra d'alimenter le biofiltre avec un effluent moins toxique, ce qui permettrait d'allonger la durée de fonctionnement normal du biofiltre.

Hypothèse #5 : Étant donné que l'EC est très efficace en termes d'élimination du phosphore, une carence de ce dernier pourrait être notée dans les effluents d'EC. Ceci pourrait avoir un impact négatif sur les performances épuratoires du biofiltre qui sera alimenté avec une eau carencée en phosphore. Il serait pertinent d'ajuster les conditions opératoires de traitement par EC (ex. ajustement de la densité de courant et du temps d'électrolyse) pour maintenir un résiduel de phosphore et éviter une carence en phosphore lors du traitement subséquent par biofiltration (BF) biologique.

Hypothèse #6 : Certains types de lixiviats peuvent contenir des teneurs élevées en TAC (Titre Alcalimétrie Total). Cette alcalinité peut avoir une influence négative dans le cas du scénario 2. En fait, les ions bicarbonates présents dans le lixiviat brut peuvent réagir avec les ions hydroxydes formés à la cathode selon la réaction suivante (Équation 1.10):



Cette réaction peut entrer en compétition avec la réaction de formation des hydroxydes métalliques responsables de l'épuration. Ceci retarderait ainsi la formation des hydroxydes métalliques recherchés. Un autre inconvénient lié à cette réaction sera l'accumulation des ions carbonates (CO_3^{2-}). Les ions carbonates formés peuvent précipiter avec certains cations comme le calcium et le magnésium et causer l'encrassement des électrodes (Mollah *et al.*, 2004).

Hypothèse #7 : On note généralement une augmentation du pH après un traitement d'EC. Cette hausse est principalement liée à l'accumulation des ions hydroxydes formés à la cathode. Une augmentation du pH en sortie d'EC peut avoir un effet néfaste sur le procédé de biofiltration car il existe un intervalle de pH pour lequel l'activité des microorganismes est optimale (Villaverde *et al.*, 1997). Il serait nécessaire de maîtriser le pH en sortie d'EC dans le scénario 2.

1.3.3. Objectifs

L'objectif général de ce projet consiste à développer un système de traitement des lixiviats en combinant un procédé d'électrocoagulation (EC) et de biofiltration (BF) et d'optimiser son mode de fonctionnement pour le traitement de lixiviat issu de lieu d'enfouissement sanitaire (LES), en utilisant l'EC en aval comme traitement de polissage ou en amont comme prétraitement au procédé de BF. Ces travaux devraient permettre de répondre aux incertitudes technologiques soulevées par ce couplage. Les objectifs spécifiques de ces travaux sont les suivants :

- 1) Caractériser les performances des procédés de BF et d'EC afin de déterminer les forces et faiblesses de chaque technologie utilisée seule pour le traitement des lixiviats de LES;
- 2) Étudier les incertitudes technologiques liées au couplage des deux technologies en expérimentant les deux scénarios (Scénario 1 = BF → EC et Scénario 2 = EC → BF). Parmi les incertitudes technologiques on peut citer : l'impact de l'alcalinité sur l'EC, le risque de la réduction électrochimique des nitrates en ammonium pendant l'EC du lixiviat bio-filtré, les impacts de la carence en phosphore, de la présence de métaux résiduels ou de l'augmentation du pH sur le traitement biologique etc.;
- 3) Accroître la capacité d'élimination des polluants de type organique (DCO, substances humiques, etc.), inorganique (polluants azotés et phosphorés, métaux toxiques, etc.) et microbiens (coliformes fécaux et autres germes pathogènes) en optimisant les paramètres opératoires de la BF (charges organiques et hydrauliques, teneurs en alcalinité et en phosphore etc.) et de l'EC (densité de courant, temps de traitement, types d'électrodes etc.);

- 4) Réaliser le fractionnement de la matière organique dissoute (acides humiques, acides fulviques et composés hydrophiles) afin d'identifier les fractions organiques préférentiellement éliminées par chacun des deux procédés ;
- 5) Réaliser une étude technico-économique du procédé en considérant les coûts d'exploitation de la filière de traitement.

1.3.4. Originalité

Bien que les procédés d'électrocoagulation et de biofiltration aient été bien documentés dans la littérature, l'étude de leur combinaison dans une même filière de traitement reste à développer. Aux meilleures de nos connaissances, aucune étude de ce couplage n'a été réalisée en vue de traiter des lixiviats des lieux d'enfouissement sanitaires. Les rares études existantes s'intéressent principalement à l'électrocoagulation de lixiviat issus d'une filière biologique (Norma *et al.*, 2012a; Top *et al.*, 2011). Toutefois, les incertitudes liées à ce couplage ainsi que les interactions entre les deux systèmes n'ont pas été élucidées. L'originalité de notre étude consiste à soulever les incertitudes technologiques liées au couplage de ces procédés et de proposer des solutions techniques adaptées qui permettront de traiter les lixiviats conformément à la législation québécoise. Pour ce faire, nous expérimenterons différentes configurations (Scénario 1: BF suivie d'EC et scénario 2 : EC suivie de BF) et étudierons en détail les interactions entre les deux procédés selon leurs positions dans la filière de traitement.

Vue la complexité et la diversité des lixiviats, il est difficile de traiter tous ces effluents avec un seul procédé d'épuration. Généralement chaque type de lixiviat est traité par un procédé spécifique. Par exemple, pour les lixiviats jeunes, les procédés biologiques sont souvent utilisés tandis que les procédés d'oxydation avancée ou physico-chimiques sont employés (seuls ou en combinaison avec d'autres procédés biologiques) pour l'épuration des lixiviats matures. Par association d'un procédé biologique et électrochimique, notre approche présente l'avantage de pouvoir traiter différents types de lixiviats jeunes, intermédiaires et matures.

1.4. Démarche méthodologique

1.4.1. Caractérisation du lixiviat brut

La première partie des travaux consistera en la caractérisation physicochimique des lixiviats afin d'identifier de façon précise les différents contaminants (organiques, inorganiques et microbiens) et évaluer leur teneur initiale. Ce travail de caractérisation permettra de classer le lixiviat selon son âge (jeune, intermédiaire ou mature). La connaissance de la teneur initiale de certains paramètres comme le NH_4 , le PO_4 , la DBO_5 et les MES permettra de définir les charges hydrauliques et organiques à appliquer dans la colonne de BF pour un fonctionnement optimal.

1.4.2. Étude du scénario 1 : BF suivie d'EC

L'objectif de cette partie du projet vise à étudier les performances du procédé de la BF pour le traitement du lixiviat brut ainsi que les performances de l'EC pour le traitement du lixiviat bio-filtré. La figure 1.3 résume les différentes activités en lien avec à l'étude du scénario 1. Les travaux relatifs à cette partie seront réalisés avec des unités de BF et d'EC de types laboratoires. A la fin de la période d'acclimatation avec le lixiviat brut, la colonne de BF sera alimentée en lixiviat avec des faibles charges organiques afin de promouvoir une bonne dégradation de la matière organique ainsi qu'une nitrification totale.

Les performances de la BF seront évaluées en effectuant un suivi régulier des polluants en entrée et sortie de la colonne. Les paramètres suivis sur une base régulière (2 fois par semaine) sont : la DCO, le NH_4 , le PO_4 , la turbidité et le pH. Toutefois, d'autres paramètres tels que la DBO_5 , la couleur, l'alcalinité, les métaux lourds, les coliformes totaux et les nitrates seront mesurées à des intervalles de temps plus élargies.

Une fois la colonne de biofiltration stabilisée (fonctionnement optimal), le lixiviat bio-filtré sera utilisé pour réaliser les expériences d'EC. Pendant ces expériences, les effets des différents paramètres influents sur les performances de l'EC seront investigués. Parmi, les paramètres influents, on peut citer : la densité de courant (3 à 15 mA/cm²), le temps de traitement (5 à 30 minutes), l'alcalinité et le type d'anode (magnésium, aluminium et fer). Les performances du procédé d'EC seront évaluées en suivant différents indicateurs avant et après traitement. Les paramètres suivis seront : le pH final, la DCO, le NH₄, le PO₄, la couleur et la quantité de résidus métalliques produite.

Il est également prévu, lors de l'étude du scénario 1, de réaliser le fractionnement la matière organique dissoute afin d'identifier les performances de la BF et de l'EC sur chaque fraction organique. La matière organique sera fractionnée en 3 groupes (acides humiques, acides fulviques et composés hydrophiles) en procédant par différentes étapes de précipitation, d'adsorption et de désorption. Les expériences de fractionnement du lixiviat se feront avant et après traitement à chaque étape de traitement.

Le phénomène de la réduction électrochimique des nitrates en ammonium sera également investigué pendant cette étude. Vu qu'il s'agit d'une réaction de réduction, différentes cathodes seront expérimentées afin d'identifier sur quelle(s) cathode(s) la production d'azote ammoniacal sera la moindre. Les cathodes qui seront étudiées sont : le fer, l'aluminium, l'acier inoxydable, le cuivre et le titane platiné. L'usage de la technique voltampérométrie permettra d'observer dans un premier temps le comportement de chaque cathode vis-à-vis de la réaction de la réduction des nitrates. Par la suite, les différentes cathodes seront expérimentées dans une cellule d'EC avec une solution synthétique contenant uniquement des nitrates (solution de nitrate de sodium) puis avec le lixiviat issus du traitement de biofiltration. Il est aussi envisagé d'étudier l'influence de la

surface cathodique sur la formation du NH_4 en expérimentant différentes valeurs de surface à la cathode lors de l'EC.

<p>Étape 1 : Acclimatation du biofiltre</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Utilisation du lixiviat brut comme inoculum • Suivi de la teneur en NH_4 en sortie pendant la période d'acclimatation
<p>Étape 2 : Biofiltration du lixiviat brut</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Faible charge organique : $0,05 \text{ kg N-NH}_4/\text{m}^2/\text{j}$ • Paramètres suivis : DCO, DBO, NH_4, PO_4, turbidité, alcalinité, couleur, pH et métaux
<p>Étape 3 : Électrocoagulation du lixiviat bio-filtré</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Études des paramètres influents : densité de courant, temps de traitement, alcalinité et type d'anode (Mg, Al et Fe) • Paramètres suivis : DCO, NH_4, pH, couleur, Résidus métalliques et métaux
<p>Étape 4 : Fractionnement de la matière organique dissoute</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Caractérisation de la teneur en acides humiques, acides fulviques et composés hydrophiles avant et après chaque étape de BF et d'EC
<p>Étape 5 : Étude de la réduction électrochimique des nitrates</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Cathodes expérimentées: Al, Fe, Inox, Cu et Ti/Pt • Étude voltampérométrique • EC avec une solution synthétique de NaNO_3 • EC du lixiviat bio-filtré • Influence de la surface cathodique sur la production de NH_4

Figure 1-3 Démarche expérimentale des travaux du scénario 1

1.4.3. Étude du scénario 2 : EC suivie de la BF

Certains polluants tels que les métaux lourds, les matières en suspension (MES) et autres polluants toxiques retrouvés dans les lixiviats peuvent empêcher le bon fonctionnement du procédé biologique. Cette partie du projet (Scénario 2) vise à appliquer le procédé d'électrocoagulation comme technique de traitement primaire des lixiviats suivi du procédé de

biofiltration comme traitement secondaire. Pour cette partie du projet, il est prévu d'expérimenter un lixiviat de nature différente de celle utilisée lors de l'étude du scénario 1.

La première phase de cette étude consistera à évaluer les performances de la cellule d'EC pour le traitement du lixiviat brut. Pour ce faire, nous étudierons l'influence de la densité de courant et du temps de traitement sur les performances de l'EC. Le matériel anodique qui a donné les meilleures performances lors du scénario 1 sera utilisé pour l'étude du scénario 2. Avant et après chaque expérience, des analyses physico-chimiques seront réalisées sur les lixiviats bruts et le surnageant des lixiviats électro-coagulés afin de juger de l'efficacité du traitement. Les paramètres à analyser seront : le pH final et initial, la DCO, la DBO₅, le NH₄, le PO₄, la couleur, les métaux et la quantité des résidus métalliques formés. Une fois les paramètres optimaux identifiés (intensité de courant et temps de traitement), nous utiliserons le surnageant issu du traitement d'EC pour alimenter la colonne de biofiltration. Les charges organiques et hydrauliques à appliquer dans le biofiltre respecteront les valeurs présentées dans le tableau 1.4. Comme lors de l'étude du scénario 1, un suivi régulier des performances du biofiltre (2 fois par semaine) sera mené. Les indicateurs à mesurer en entrée et sortie de colonne seront : le pH, la DCO, le NH₄, le PO₄, la couleur et les métaux. Il est à noter que le fait de placer la filière d'EC en amont peut avoir une influence significative sur le traitement biologique. Il est suspecté d'observer, après EC du lixiviat brut, une augmentation du pH et une baisse de l'alcalinité, du phosphore et de la matière organique biodégradable (DBO). Ces phénomènes peuvent amener à rééquilibrer le lixiviat électro-coagulé (ajustement du pH, apport en phosphore, en alcalinité ou en matière organique) pour maintenir un bon fonctionnement du système biologique. Toutefois, la colonne sera alimentée, dans un premier temps, avec le lixiviat électro-coagulé tel qu'il sera avant d'entreprendre toute action d'équilibrage de la nature du lixiviat.

Des expériences de fractionnement de la matière organique seront aussi réalisées sur le lixiviat brut, le lixiviat électro-coagulé et le lixiviat bio-filtré.

1.4.4. Étude technico-économique

Une analyse technico-économique sommaire sera effectuée au terme des essais menés au laboratoire afin d'identifier la (les) filière(s) de traitement (BF/EC ou EC/BF) la (les) plus performante(s) d'un point de vue économique et technique. Il convient de noter qu'une analyse technico-économique complète doit tenir en compte les coûts d'investissement en capital (CAPEX = Capital Expenditure) et les frais d'exploitation (OPEX = Operating Expenditure). Le CAPEX regroupe les coûts liés à l'acquisition et à l'installation des équipements et des ouvrages de génie civil ainsi que la mise en service du procédé. Concernant l'OPEX, il englobe les dépenses récurrentes liées au fonctionnement du procédé à savoir les coûts de matières premières, de l'énergie, de la gestion des sous-produits, de la main d'œuvre etc. Une telle étude est nécessaire avant toute mise en échelle d'un procédé de traitement. Cependant, dans le cas présent, l'étude technico-économique sera limitée aux frais d'exploitation du procédé. Ces coûts prendront en considération les coûts de pompage et d'aération pour le biofiltre, les coûts de consommation énergétique pour la dissolution anodique, les coûts de renouvellement des anodes et du média filtrant ainsi que les coûts de traitement des résidus métalliques (boues) formés après EC. L'étude permettra ainsi d'estimer, sur la base des résultats de laboratoire, les paramètres qui ont plus d'influence sur le coût d'exploitation du procédé.

1.5. Matériel et méthodes

Pour la réalisation des expériences, nous avons eu recours à des unités de biofiltration et d'électrocoagulation de types laboratoire fournies par les partenaires industriels du projet. Cependant, face à des besoins spécifiques rencontrés au cours du projet de recherche, nous avons également eu à confectionner d'autres réacteurs de type laboratoire. La colonne de biofiltration a été fournie par le CRIQ et la version industrielle est commercialisée sous le nom de BIOSOR^{MD}. La cellule d'électrocoagulation est conçue par la compagnie E2metrix, le modèle industriel de cette unité est commercialisé sous le nom d'ECOTHOR. Dans ce chapitre, nous présenterons la description technique des unités utilisées ainsi que les méthodes analytiques utilisées pour caractériser les lixiviats et pour suivre les performances épuratoires des deux systèmes.

1.5.1. Dispositifs expérimentaux

1.5.1.1. La colonne de biofiltration pour l'étude du scénario 1

La colonne est constituée en PVC translucide de 2 m de hauteur et 20 cm de diamètre. Le garnissage de la colonne est composé principalement de la tourbe et des copeaux de bois. Ces deux composants sont disposés sur 4 couches (Figure 1.4). Une première couche supérieure grossière composée uniquement de copeaux qui a pour rôle de faciliter le passage du liquide et limiter le colmatage. La 2^{ème} et 4^{ème} couche de composition similaire (75% de copeaux de bois, 20% de tourbe et 5% de calcite) (pourcentage volumique) ont des épaisseurs respectives de 30 et 90 cm. La calcite (CaCO_3) rajoutée dans ces couches permet à la fois de stabiliser le pH de l'effluent grâce au pouvoir tampon des carbonates et d'optimiser la nitrification avec la disponibilité d'une source de carbone minéral pour les bactéries autotrophes responsables de la

nitrification. Entre la 2^{ème} et la 4^{ème} couche, est placée une autre couche de 30 cm de copeaux de bois pour faciliter la percolation du liquide dans le milieu filtrant.

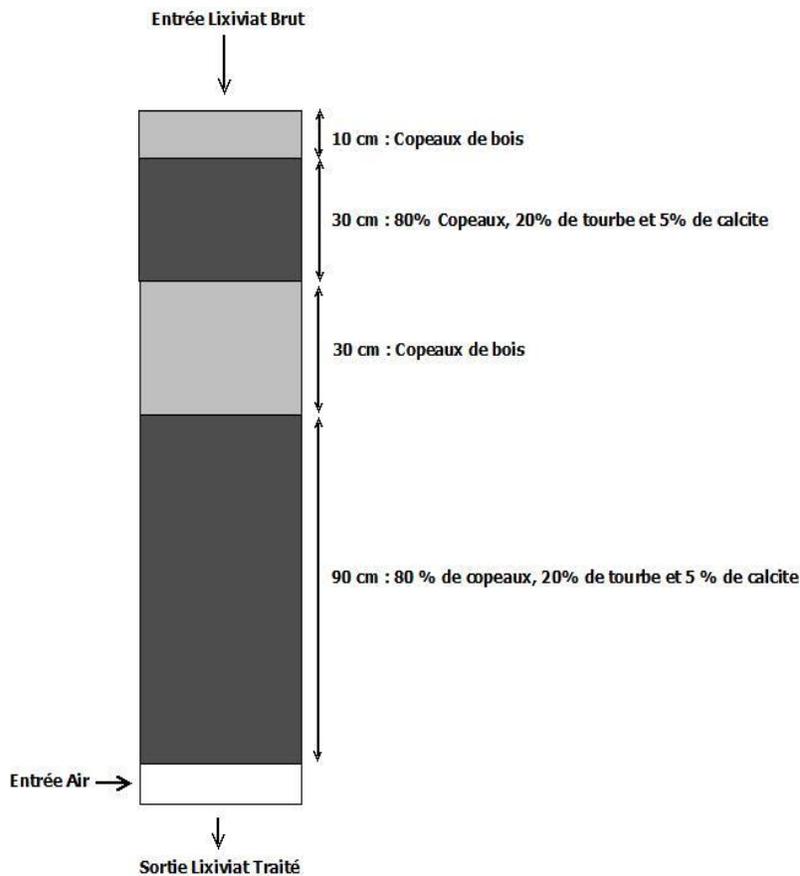


Figure 1-4 Composition du garnissage de la colonne de biofiltration

La figure 1.5 schématise les éléments périphériques associés à l'installation de la colonne (voir figure 1.6 pour la photographie de l'installation). Une pompe péristaltique (Masterflex Console Drive, Cole-Parmer Instrument Co, Canada) reliée à une minuterie (Omron H5CX, OMRON, Japan) permet d'acheminer l'affluent brut en tête de colonne par pulsation à un débit choisi selon les caractéristiques du lixiviat à traiter. De l'air comprimé est utilisé pour l'aération de la colonne. L'injection d'air se fait de façon ascendante par le bas de la colonne (plénum). L'air et le lixiviat à traiter sont en contre-courant. Le débit d'air est d'abord mesuré par un débitmètre à

flotteur (Cole-Parmer Valved Acrylic Flowmeter, 0 - 20 LPM) ensuite humidifié par barbotage dans un ballon d'eau avant d'être injecté dans la colonne. Cette étape d'humidification de l'air permet de ne pas assécher la colonne en y injectant de l'air très sec. La quantité d'air est maintenue à un débit de 5 L/min ce qui correspond à une vitesse superficielle en fut vide autour de 10 m/h. Afin de limiter la biodégradation de l'affluent brut au cours du temps, le bac d'alimentation (contenant de 20 L) est placé dans une chambre froide à une température oscillant aux alentours de 5 à 7°C. Un col de cygne a été installé en bas de la colonne, ce qui permettra d'estimer la perte de charge dans la colonne en veillant sur le niveau d'eau du col de cygne. La colonne est recouverte d'un tissu noir et sombre dans le but de limiter la prolifération des microorganismes photosynthétiques et aussi de se rapprocher des conditions réelles de fonctionnement du BIOSOR qui est installé sous terre lors des installations à grande échelle.

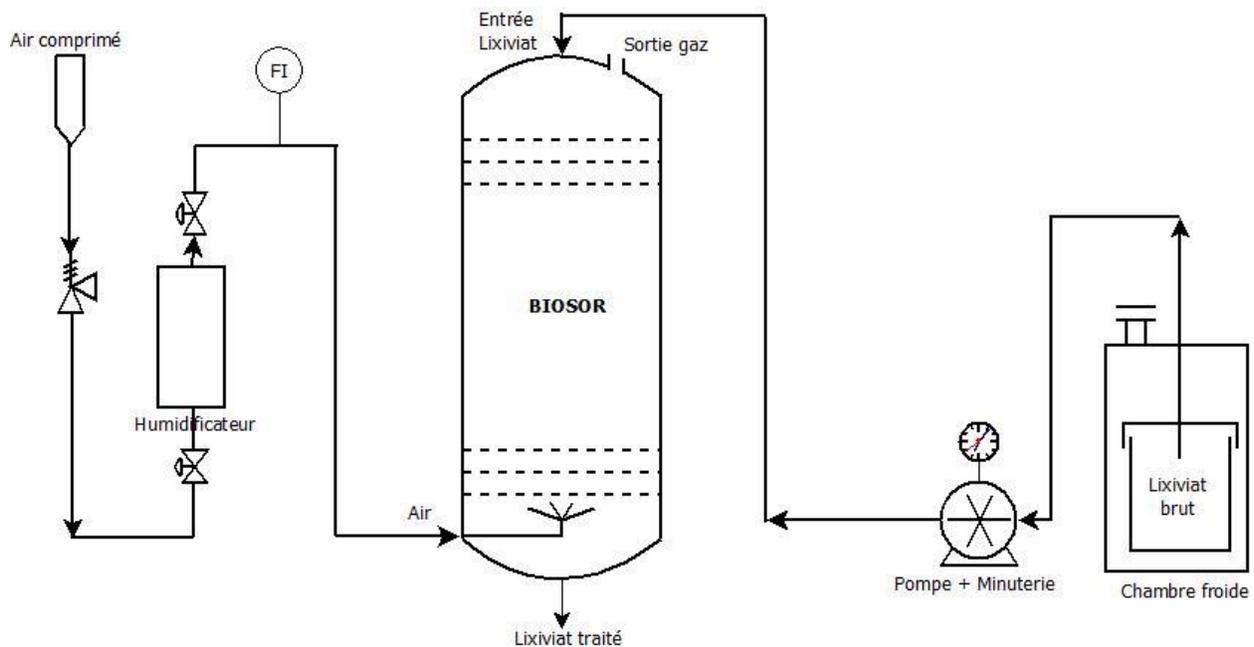


Figure 1-5 Structure schématique de l'installation de la colonne de biofiltration

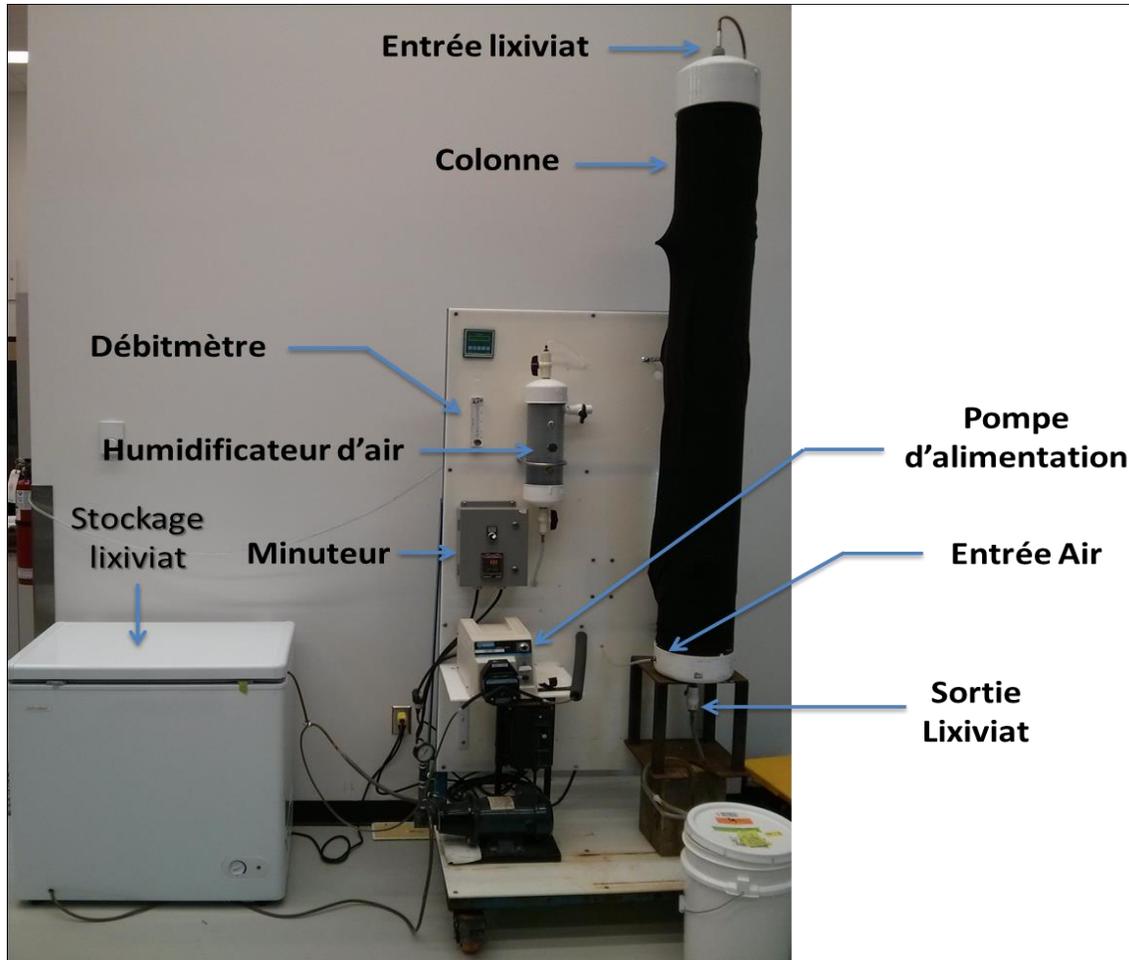


Figure 1-6 Photographie du dispositif de biofiltration

1.5.1.2. La colonne de biofiltration pour l'étude du scénario 2

Afin de minimiser les besoins en lixiviat électro-coagulé, une version de la colonne de BF plus petite que celle utilisée lors du scénario 1 a été construite pour l'étude du scénario 2. Cette colonne d'une hauteur de 50 cm et d'un diamètre de 7,6 avait un garnissage similaire que la colonne présentée précédemment. Cependant, les hauteurs des différentes couches de garnissage ont été adaptées à la taille de cette colonne. De ce fait, on retrouve les hauteurs de garnissage suivantes (du haut vers le bas): 3,12 cm (copeaux de bois), 9,37 cm (75% copeaux de bois + 20%

de tourbe et 5% de calcite), 9,37 cm (copeaux de bois) et 28,12 cm (75% copeaux de bois + 20% de tourbe et 5% de calcite). Pour avoir une vitesse superficielle de 5.33 m/h, le débit d'air était fixé à 0,4 L/min.

1.5.1.3. La cellule d'électrocoagulation pour l'étude des scénarios 1 et 2

Le réacteur d'EC à une capacité de traitement de 1,5 L par batch et est composé de 4 éléments principaux : la cathode, l'anode, la boucle de recirculation et le générateur de courant (Figure 1.7 et figure 1.8). La cathode de forme cylindrique creuse (longueur = 72 cm et diamètre extérieur = 5 cm) est faite en acier inoxydable. L'anode est constituée d'une tige cylindrique pleine d'une longueur de 88 cm et d'un diamètre 1,9 cm. Nous disposons trois types de matériaux pour l'anode : aluminium, fer et alliage de magnésium. La tige anodique est placée à l'intérieur du cylindre creux (cathode) de façon coaxiale par l'intermédiaire d'une jonction à filetage. La surface anodique en contact avec le liquide à traiter est 476 cm². Le système dispose également une boucle de recirculation avec une pompe (Iwaki Magnet Pump, MD 10L, IWAKI CO., LTD. Japan) et une vanne manuelle de régulation du taux de recirculation. La recirculation du liquide permet de maintenir un milieu homogène dans le module de traitement. Une ouverture conique permet le remplissage du système par le haut tandis qu'une vanne manuelle située dans la partie basse permet à la fois de vidanger le système après l'opération et de réaliser des prélèvements d'échantillons au cours du traitement. Un générateur de courant continu XFR 40 V -70 A (Xantrex Technology, Burnaby, Colombie-Britannique, Canada) assure la circulation électrique dans le système par des branchements électriques sur la surface extérieure de la cathode et l'extrémité supérieure de l'anode. Le dispositif est nettoyé 3 fois avec l'eau du robinet après chaque expérience d'EC. Un nettoyage plus rigoureux avec de l'acide chlorhydrique (30%) a eu lieu après chaque série de 5 expériences. Ce nettoyage permet de dissoudre, grâce à l'acidité, les

résidus métalliques logés dans le système. Les anodes étaient polies mécaniquement avec du papier abrasif avant chaque expérience d'EC. A la fin de chaque expérience, le lixiviat est décanté de façon naturelle pendant au moins 1h avant de prélever le surnageant pour 1) analyse dans le cas du scénario 1 ou 2) pour alimenter le biofiltre dans le cas du scénario 2.

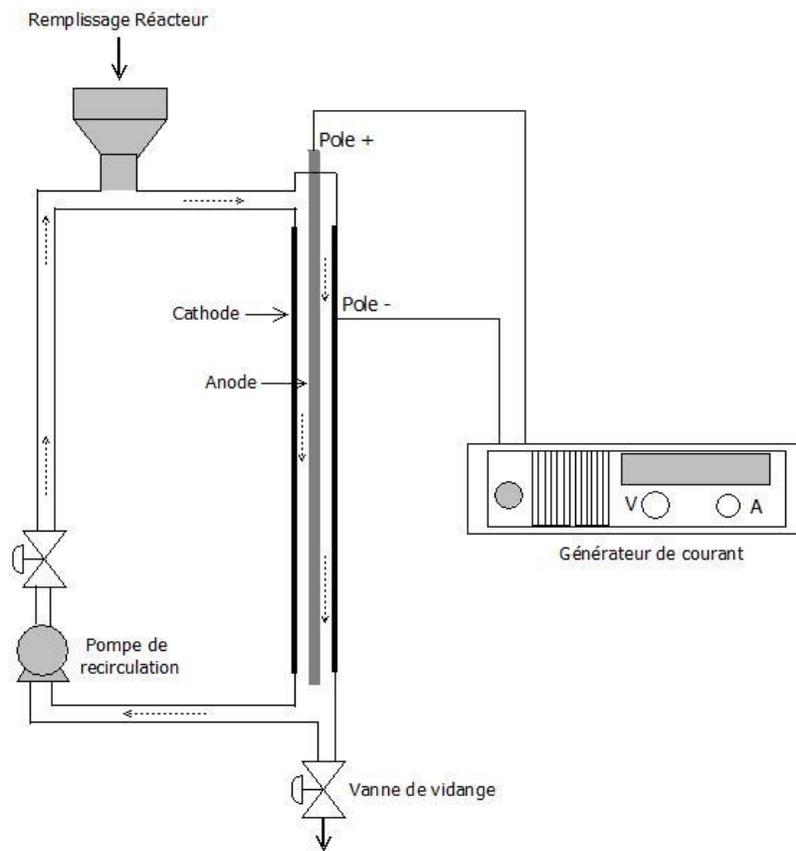


Figure 1-7 Représentation schématique du réacteur d'électrocoagulation

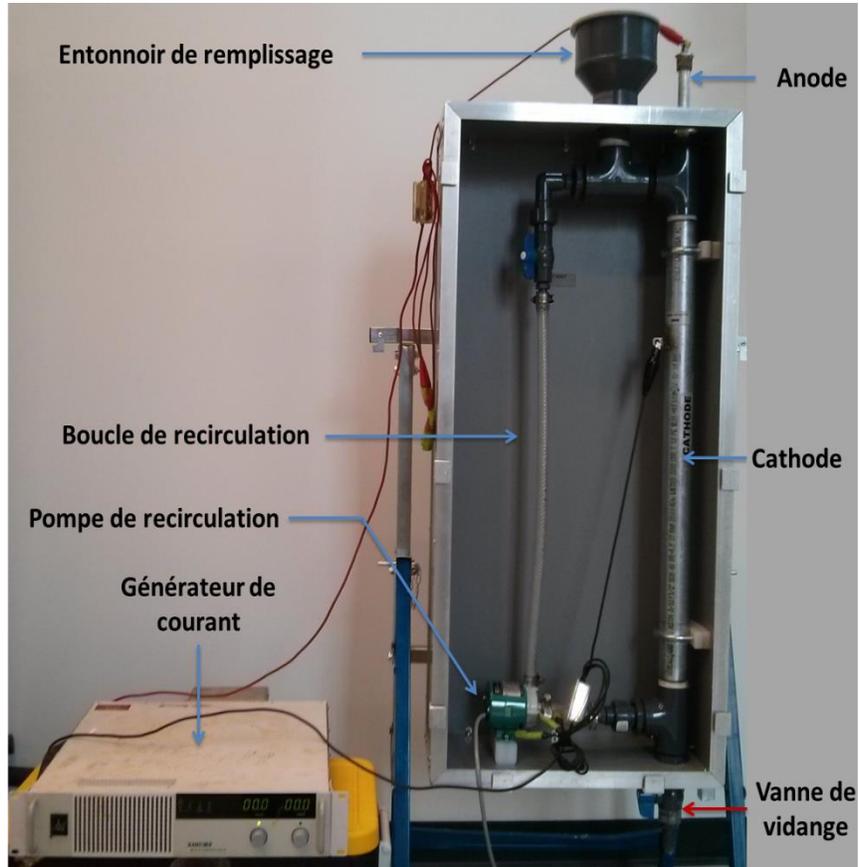


Figure 1-8 Photographie du dispositif d'électrocoagulation

1.5.1.4. La cellule d'électrocoagulation pour l'étude de la réduction des nitrates

Pour l'étude de la réduction électrochimique des nitrates, un autre réacteur a été conçu afin de pouvoir expérimenter différents type de cathode. Le réacteur avait une capacité de traitement de 1 L et la distance entre les électrodes est de 1 cm (Figure 1.9). Les électrodes étaient sous forme rectangulaire avec 11 cm longueur et 10 cm de largeur. Avant chaque expérience, les électrodes étaient mécaniquement polies avec du papier abrasif et ensuite trempées pendant 30 minutes dans une solution d'acide sulfurique à 5% avant d'être rincées abondamment avec de l'eau distillée. Un générateur de courant (Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, ON, Canada)) était utilisé pour fixer l'intensité désirée entre les électrodes. Après 30 minutes de

traitement, la suspension est décantée de façon naturelle avant de prélever le surnageant pour analyses. Les échantillons prélevés sont acidifiés à un $\text{pH} < 2$ afin de limiter le stripage du NH_3 .

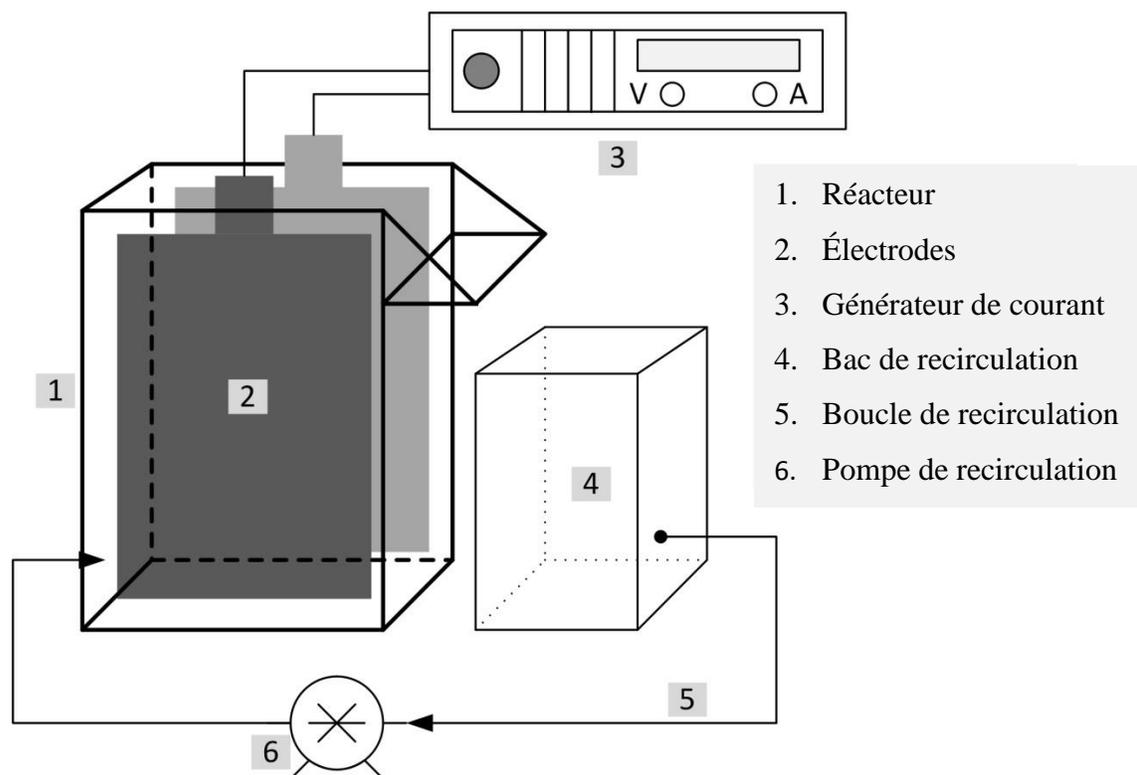


Figure 1-9 Réacteur d'électrocoagulation pour l'étude de la réduction électrochimique des nitrates

1.5.1.5. Le dispositif de voltampérométrie

La voltampérométrie linéaire (VL) était effectuée dans une cellule à compartiment unique constituée de trois électrodes : l'électrode de travail (ET), la contre-électrode (feuille de platine de 1cm^2) et l'électrode de référence (Ag/AgCl avec du KCl saturé) (Figure 1.10). Les embouts utilisés comme ET (Fe, Inox, Cu et Pt) proviennent du fournisseur Radiometer Analytical, Villeurbanne, France. Excepté l'Al qui avait une surface de $0,785\text{ cm}^2$, le reste des ETs avait une

surface active de $0,196 \text{ cm}^2$. Avant chaque essai, les ETs étaient vigoureusement nettoyés suivant le protocole suivant : polissage mécanique avec du papier fin BUEHLER MICROCLOTH PSA, rinçage avec de l'eau distillée, immersion pendant 10 secondes dans de l'acide sulfurique concentré, deuxième rinçage avec de l'eau distillée, deuxième polissage mécanique et rinçage final avec de l'eau distillée. Afin d'éviter toute interférence entre la réduction de l'oxygène dissous et celle des nitrates, l' O_2 dissous de la solution de travail (50 mL) est strippé en faisant barbotant de l'azote gazeux (Nitrogen Zero 0.2 grade, Linde, Canada) dans la solution pendant au moins 10 minutes. Du perchlorate de sodium (NaClO_4 , 0,5 M) est utilisé comme support électrolytique. Le choix de ce composé est justifié par le fait qu'il ne sera pas réduit dans la région électrochimique expérimentée. Du nitrate de sodium (NaNO_3 , 0,1M) ou du nitrite de sodium (NaNO_2 , 0,1M) ont été rajoutés dans la solution afin d'étudier le comportement électrochimique des différentes cathodes. Un potentiostat/galvanostat (PGZ402 system, Radiometer analytical) piloté par le logiciel VoltaMaster 4 (Version 7.8.26338.3, Radiometer analytical) a été utilisé pour réaliser les essais de VL. Ces derniers ont été effectués avec une vitesse de balayage de 50 mV/s

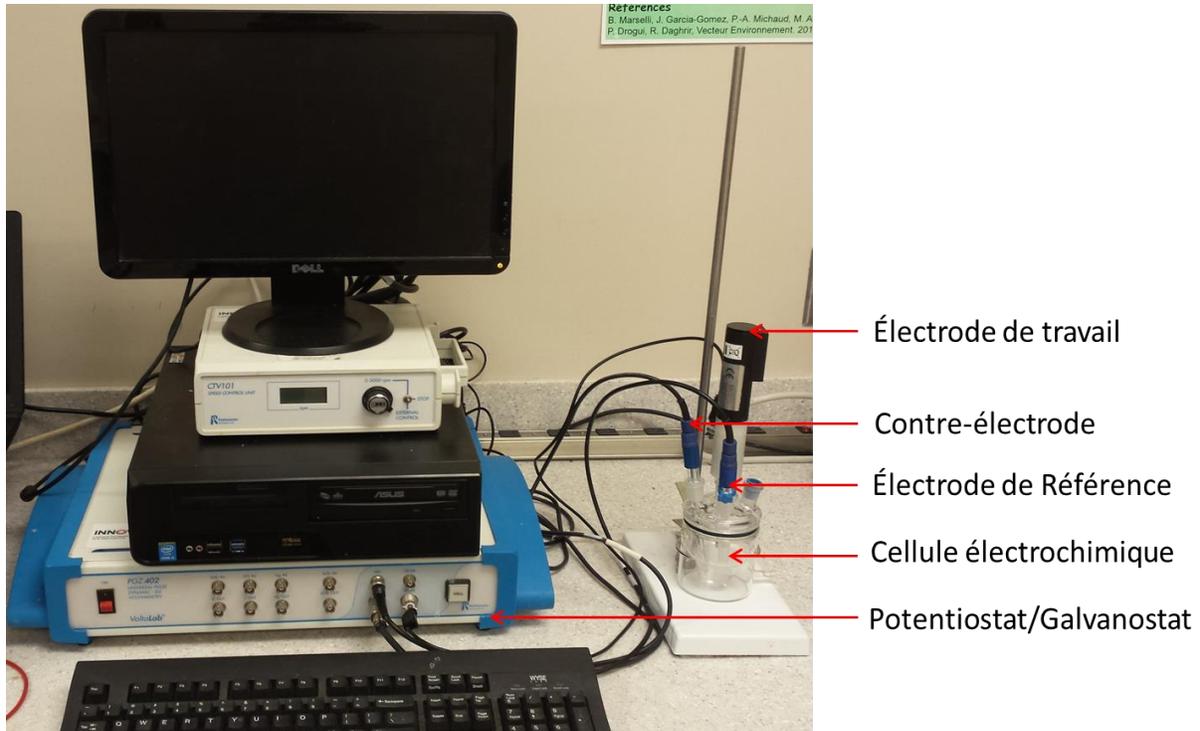


Figure 1-10 Dispositif expérimental pour les études voltampérométriques

1.5.2. Les sites d'enfouissements et les lixiviats bruts

Lors de cette étude, deux lixiviats ont été expérimentés. Le lixiviat utilisé dans l'étude du scénario 1 est issu du LES 1 tandis que celui utilisé dans le scénario 2 provient du LES 2.

1.5.2.1. LES 1

Ce lieu d'enfouissement sanitaire est exploité par la compagnie GESTERRA, un des partenaires du projet. La surface du LES est de 44 ha et sa capacité d'enfouissement est de 65 000 tonnes/an. Les lixiviats collectés, 100 m³/j sur une moyenne annuelle, sont entreposés dans 3 bassins de stockage d'une capacité individuelle de 2750 m³. Ces bassins interconnectés par des canalisations gardent le même niveau. Il est important de noter que ces réservoirs sont à ciel

ouvert. De ce fait, des phénomènes de dilution par les pluies peuvent avoir lieu surtout en période estivale. Le site ne dispose pas de filière de traitement *in situ*, les lixiviats sont collectés par camions citerne et acheminés vers la station d'épuration de la ville de Victoriaville. L'échantillonnage s'est fait au point de prélèvement du camion-citerne où convergent les effluents des trois bassins. La fréquence moyenne des prélèvements est de 3 semaines. Cette fréquence d'échantillonnage rapprochée nous permet aussi de suivre les modifications de la nature des lixiviats au cours des saisons. Afin de limiter le processus de biodégradation, les lixiviats prélevés sont stockés dans une chambre froide à 4°C en attendant d'être utilisés pour les expériences.

1.5.2.2. LES 2

Ce LES est opéré depuis l'an 2000 et reçoit environ 25.000 tonnes de déchets par an. Ces déchets enfouis sont majoritairement constitués de déchets ménagers. Le site dispose d'une filière complète de traitement des lixiviats constituée de bassins d'aération et de décantation, des réacteurs composite à tourbe et des lits de tourbe. Notre échantillonnage s'est fait au niveau du bassin de rétention des lixiviats bruts situé en amont de la filière de traitement. La fréquence des échantillonnages était de un mois et les lixiviats prélevés étaient conservés dans des contenants de 20 L dans une chambre froide à 4°C avant leur utilisation.

1.5.3. Les méthodes analytiques

1.5.3.1. pH, conductivité, turbidité, couleur et SUVA_{254nm}

Le pH est mesuré par un pH-mètre (Accumet excel XL25 - pH/mV/Temp/Ion meter, Fisher Scientific Co) équipé d'une électrode Cole-Palmer à double jonction (référence Ag/AgCl). La conductivité est mesurée par un conductimètre (OAKTON, Modèle 510). Ces appareils sont

étalonnés avec des solutions d'étalonnage appropriées avant chaque utilisation quotidienne. Un turbidimètre (2100N Laboratory Turbidimeter, EPA, 115 Vac, HACH) servira à déterminer la turbidité en NTU (Unité de Turbidité Néphélométrique) après un calibrage avec des standards de formazine. La couleur des échantillons est estimée par spectrophotométrie UV-Visible avec la méthode au platine-cobalt (MA. 103 – Col. 2.0) (Centre d'expertise en analyse environnemental du Québec, 2008). Par cette méthode, on mesure la couleur vraie de l'échantillon, c'est-à-dire la couleur due aux substances dissoutes. Ce qui nécessite une étape intermédiaire de filtration ou de centrifugation pour enlever la turbidité et les matières en suspension. Par la suite, on détermine l'absorbance de l'échantillon prétraité à 400 nm grâce à un spectrophotomètre UV-Visible (Carry 50 MPR Microplate Reader, Varian). La valeur de l'absorbance de l'échantillon est comparée aux valeurs des standards constitués de chloroplatinate de potassium et de chlorure de cobalt via une courbe d'étalonnage. Le résultat est exprimé en UCV (Unité de Couleur Vraie). Le $SUVA_{254nm}$ (Specific UltraViolet Absorption) est une mesure de l'absorbance à 254 nm qui renseigne sur l'aromaticité de l'échantillon (Weishaar *et al.*, 2003). L'absorbance à 254 nm est un indice caractéristique des substances possédant une ou plusieurs doubles liaisons. Vu la forte absorbance des substances aromatiques (Ex: substances humiques) à 254 nm, la valeur du $SUVA_{254nm}$ sera directement proportionnelle à la teneur des substances aromatiques de notre échantillon. Pour éviter toute interférence avec la turbidité, l'échantillon est filtré à 0,45 μ m par des filtres (MF-Millipore Membrane Filter, mixed cellulose esters, Hydrophilic, 0.45 μ m, 25 mm).

1.5.3.2. Demande chimique en oxygène (DCO) et Demande biologique en oxygène (DBO₅)

La DCO est estimée avec la méthode du reflux en système fermé (Centre d'expertise en analyse environnemental du Québec, 2014b). Le principe consiste à oxyder, par du dichromate de potassium, la matière organique en milieu fortement acide et à une température de 150°C pendant 120 minutes. La matière oxydable réagit avec le bichromate de potassium et induit à un changement de couleur proportionnel à la quantité de matière organique présente dans l'échantillon. La lecture de l'absorbance à 600 nm des échantillons oxydés permet de corréler la décoloration avec la teneur en matière organique à l'aide de courbe d'étalonnage sous la forme $Abs = f(DCO)$. La DCO est exprimé en mg d'O₂/L. Les échantillons soumis à l'analyse de la DCO sont acidifiés par de l'acide sulfurique concentré (pH < 2) dès leur prélèvement et conservé à une température inférieure à 4°C en attendant de réaliser les analyses. Il est à noter qu'aucun traitement préalable n'est effectué sur les échantillons destinés à l'analyse de la DCO. La DCO mesurée dans ce projet s'agit de la DCO total (DCOt).

La mesure de la DBO₅ est sous-traitée à un laboratoire externe accrédité (AGAT Laboratoires, Québec, Canada). Les échantillons destinés à la mesure de la DBO sont stockés à une température de -15°C, sans aucun agent de conservation, le temps de les acheminer pour analyse. La DBO₅ est analysée par la méthode électrométrique (Centre d'expertise en analyse environnemental du Québec, 2014a). Le principe de la méthode consiste à quantifier la consommation d'oxygène nécessaire à l'oxydation de la matière organique et inorganique (sulfures, ions ferreux, composés azotés) après une période d'incubation de 5 jours à 20°C avec un inoculum acclimaté. La consommation de l'oxygène qui est proportionnelle à la quantité de matière oxydable est mesurée avant et après la période d'incubation par électrométrie.

1.5.3.3. Azote ammoniacal (NH_4) et ortho-phosphate (PO_4)

L'azote ammoniacal (NH_4) et l'ortho-phosphate (PO_4) sont mesurés simultanément en ligne avec les méthodes colorimétriques respectives QuikChem[®] Method 10-107-06-2-B et QuikChem[®] Method 10-115-01-1-B (LACHAT Instruments).

À 60°C en milieu alcalin, les ions ammonium réagissent avec le salicylate de sodium et l'hypochlorite de sodium pour former un complexe vert dont l'intensité de la couleur est proportionnelle à la teneur en ammonium dans l'échantillon. La mesure de l'absorbance à 660 nm permettra déterminer la concentration des ions ammoniums par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage.

En milieu acide, les ions ortho-phosphates entrent en réaction avec le molybdate d'ammonium et le tartrate d'antimoine et de potassium pour former un complexe. Ce complexe est réduit par la suite par l'acide ascorbique et forme un autre complexe de couleur bleu dont l'intensité est corrélée avec la teneur des ions ortho-phosphates. La mesure de l'absorbance du complexe à 880 nm permettra déterminer la concentration des ions ortho-phosphates via une courbe d'étalonnage.

Toutes les concentrations d'azote ammoniacal et d'ortho-phosphate sont exprimées sous forme de N- NH_4 et P- PO_4 .

1.5.3.4. Résidus métalliques et analyse des métaux

Les résidus métalliques sont analysés après les expériences d'EC. Pour ce faire, on prélève un volume de 25 ml de lixiviat électro-coagulé après avoir bien homogénéisé la solution. L'échantillon est ensuite filtré à travers un filtre en fibre de verre d'une porosité de 1,5 μm et

d'un diamètre de 47 mm (Whatman 934-AH). La filtration est facilitée par un dispositif de pompe à vide (Vacuum Pump, Marathon Electric, Modèle 5KH36KNA510X). Le gâteau de filtration est ensuite placé dans une coupelle en aluminium et placé au four pendant 2h à une température de 105°C. La différence massique avant et après filtration rapportée au volume de filtration nous permet de calculer les résidus solides en kg/m³.

Les métaux résiduels en solution, incluant le phosphore, et la composition métallique des résidus solides et des électrodes sont déterminés par ICP-AES (Spectrométrie par Torche à Plasma) (ICP Optical Emission Spectrometer, VARIAN 725-ES). Vu la forte présence des substances humiques dans les lixiviats, une étape préalable de digestion des échantillons était réalisée avant l'analyse des métaux. Ceci permet d'avoir les métaux sous forme libre et non sous forme complexée avec les substances humiques. La digestion est réalisée en mélangeant 15 mL d'échantillon avec 2 mL d'acide nitrique concentré (HNO₃) et 3 mL de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Le mélange est ensuite chauffé à 95.5°C pendant 2h.

Pour les échantillons solides, une étape préalable de digestion a été aussi réalisée avant les analyses. La digestion est effectuée en mélangeant 0,5 g de solide dans 1,5 mL d'acide nitrique concentré et 4,5 mL d'acide chlorhydrique concentré. Cependant, certaines analyses sont réalisées avec une digestion à l'acide sulfurique concentré.

1.5.3.5. Fractionnement de la matière organique

Afin d'investiguer les performances des deux procédés sur l'abattement de la matière organique, un protocole expérimental a été développé afin de fractionner la matière organique dissoute. Ce protocole s'est inspiré d'une étude réalisée par Van Zomeren et Comans (2007). Toutefois, quelques modifications ont été apportées.

La matière organique est fractionnée en 3 groupes : les acides humiques (AH), les acides fulviques (AF) et les composés hydrophiles (Hyl). La figure 1.11 schématise les différentes étapes nécessaires pour le fractionnement de la matière organique dissous dans la phase liquide.

La première étape (prétraitement) permet d'enlever les MES ainsi que les colloïdes et graisses en filtrant le lixiviat avec une membrane disposant d'un diamètre de pore de 0,45 μm . Le lixiviat est par la suite acidifié avec du H_2SO_4 à un $\text{pH} < 2$ afin de précipiter les AH. Après centrifugation, le précipité est dissout dans une solution de NaOH 0,1 M. Ensuite le surnageant (AF et Hyl) est mélangé avec une résine DAX-8 (Supelite™ DAX-8, Sigma-Aldrich Co). Cette dernière offre une surface d'adsorption aux AF. Ainsi, après 1h d'agitation, temps d'équilibre d'absorption des AF, tous les AF sont adsorbés sur la surface de la résine. La solution est alors filtrée. On retrouve les composés hydrophiles dans le filtrat. La résine DAX-8 sur laquelle les AF sont adsorbés est mélangée et agitée pendant 2h avec une solution de NaOH 0,1 M afin de désorber les AF. La fraction liquide contenant les AF est ainsi isolée de la résine après une période de décantation 5 minutes. Des analyses de COT et de DCO sont réalisées sur chaque fraction de la matière organique.

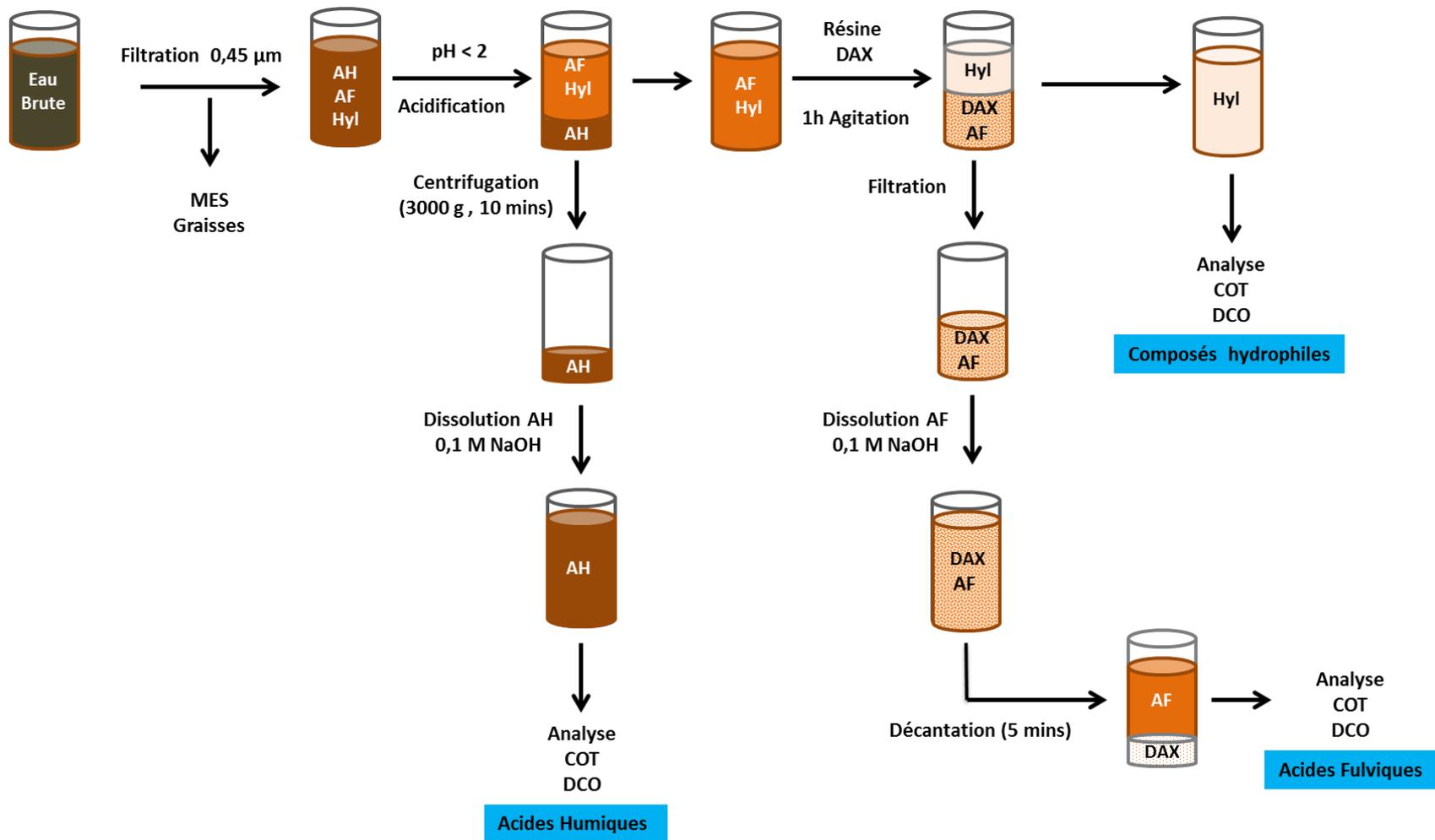


Figure 1-11 Les étapes de fractionnement de la matière organique des lixiviats

1.5.4. Calcul des coûts d'exploitation du procédé

Les coûts considérés pour l'étude technico-économiques sont les coûts liés à la mécanique de pompage et d'aération du biofiltre, l'énergie d'hydrolyse, le renouvellement des anodes et du média filtrant ainsi que le traitement des boues obtenues après EC.

- **Pompage et aération du biofiltre**

Pour le mécanisme de pompage et d'aération du biofiltre, le CRIQ, concepteur du biofiltre utilisé lors de cette étude, a estimé le coût du mètre cube d'eau traitée à 0,109 \$CAD. Les moteurs utilisés ont une puissance nominale de 8,45 kW et sont opérés à une puissance de 7,18 kW soit une charge d'utilisation de 85%.

- **Renouvellement du média filtrant (MF) du biofiltre**

Le coût de matière première du MF est estimé, par le CRIQ, à 53,86 \$/m³ de média filtrant. Afin de déduire le coût correspondant au mètre cube de lixiviat traité, un certain nombre d'hypothèses est considéré : une concentration en NH₄ de 500 mg N/L, une charge surfacique de 0,05 Kg N-NH₄/m²/j, une hauteur de garnissage de 1,6 m et une fréquence de renouvellement du MF de 5 et 7 ans pour les scénarios 1 et 2 respectivement. Dans ces conditions, les coûts relatifs au renouvellement du MF sont estimés à 0,47 et 0,34 \$CAD par m³ de lixiviat traité pour les scénarios 1 et 2 respectivement.

- **Énergie pour la dissolution anodique**

Pour le calcul de l'énergie requise pour la dissolution des anodes, la formule suivante a été utilisée (Équation 1.11):

Équation 1-11 Énergie consommée $\left(\frac{\text{kW.h}}{\text{m}^3}\right) = \frac{I \times U \times t}{V} \times 10^{-3}$

Avec I (intensité imposée, A), U (tension obtenue, Volt), t (temps de traitement, h) et V (volume traité, m³). Le coût du kWh est estimé à 0,05 \$CAD correspondant au tarif M d'Hydro Québec pour un client dont sa consommation est supérieure à 50 kW pendant au moins un mois de l'année.

- **Renouvellement des anodes**

Concernant la consommation des anodes, la masse dissoute est calculée avec l'équation de Faraday (équation 1.12) avec comme principaux hypothèses un métal pure à 100% à l'anodique et un rendement énergétique de 100%.

Équation 1-12 masse de métal dissoute $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) = \frac{M \times I \times t}{n \times F \times V} \times 10^{-3}$

Avec M (masse molaire du métal, g/mol), I (intensité imposée, A), t (temps de traitement, s), n (nombre d'électrons échangés), F (constante Faraday, 96485 A.s /mol) et V (volume traité, m³). Les coûts des métaux sont présentés dans le tableau 1.6.

Tableau 1-6 Coûts des métaux composant les différentes anodes utilisées

Métaux	Pureté (%)	Prix (\$CAD/kg)	Références
Magnésium	99,90%	2,87	https://www.metalprices.com/metal/magnesium/magnesium-99-9-fob-china
Aluminium	99,70%	2,35	http://www.lme.com/metals/non-ferrous/aluminium/
Fer	> 97%	0,47	https://www.metalprices.com/metal/steel/wire-rod-fob-turkey

- **Traitement des boues**

Pour la filière de traitement des boues, on suppose qu'après une étape de décantation lamellaire, le décantât représentera environ 10% (v/v) de l'effluent électro-coagulé avec une siccité de l'ordre de 1%. Pour un objectif de siccité de 20 % (boue pelletable), une filière de déshydratation passive avec ajout de polymère a été considérée. Les coûts associés au pompage, à la ventilation, à la déshydratation et à l'ajout du polymère ont été évalués à 2,60 \$CAD/m³ de boue traitée. En supposant que le volume des boues représente 10% du volume de lixiviat, ce coût revient à 0,260 \$CAD/m³ de lixiviat traité.

1.6. Principaux résultats et discussion

Cette section résume les principaux résultats obtenus lors cette étude. Chaque sous-section retrace les faits saillants d'un article scientifique publié ou en cours de publication (sauf sous-section 1.6.5 Étude technico-économique). Certaines informations jugées pertinentes sont rajoutées même si elles n'apparaissent pas dans l'article correspondant.

1.6.1. Combinaison des procédés de biofiltration et d'électrocoagulation utilisant une anode à base de magnésium pour le traitement des lixiviats des sites d'enfouissement (Chapitre 3)

L'objectif du scénario 1 consistait à utiliser l'EC comme traitement tertiaire, alors que le procédé de BF est utilisé comme traitement secondaire (BF suivie d'EC). Les premiers travaux ont permis de caractériser le lixiviat issu de lieu d'enfouissement sanitaire LES 1. Le rapport de biodégradabilité relativement faible ($DBO/DCO = 0,09$) témoigne de la présence de composés organiques réfractaires (lixiviat mature). De plus, la valeur de pH modérément basique ($8,21 \pm 0,24$) associée à une absence d'acides gras volatils indique la fin de la transformation acidogène et l'établissement de la phase de maturation des déchets. La teneur moyenne de l'azote ammoniacal était estimée à 342 ± 64 mg N/L. La conductivité du lixiviat ($7,98 \pm 0,5$ mS/cm) était suffisamment élevée pour permettre un traitement électrochimique sans un éventuel ajout d'électrolyte support.

Après la phase d'acclimatation qui a duré environ 40 jours, le biofiltre est alimenté avec le lixiviat brut à un débit moyen de $5,4 \pm 0,43$ L/j (charge hydraulique = $0,172$ m³/m²/j). En considérant une concentration moyenne de 342 mg N-NH₄/L en entrée de la colonne, la charge

moyenne d'azote ammoniacal équivaut à $0,06 \text{ kg/m}^2/\text{j}$. Après 240 jours d'opération, le biofiltre a montré des performances satisfaisantes en termes d'abattement de l'azote ammoniacal ($94\% \pm 9$), de la DBO_5 ($94\% \pm 8$), de la turbidité ($95\% \pm 11$) et du phosphore ($98\% \pm 16$) avec des concentrations initiales respectives de $342 \pm 64 \text{ mg N/L}$, $70 \pm 38 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $107 \pm 65 \text{ NTU}$, $2,33 \pm 1,4 \text{ mg P-PO}_4/\text{L}$. Les bilans d'azote partiels réalisés ont montré que la nitrification était le principal mécanisme de transformation dans le biofiltre (70 à 80% du NH_4 éliminé) (Annexe 1, Figure 7.1). L'apport du stripage était insignifiant ($< 1\%$), la détection du protoxyde d'azote laisse croire un début de dénitrification dans certaines zones anoxies du biofiltre. Cependant, ce processus est probablement freiné par la présence limitée de carbone biodégradable dans le lixiviat. D'autres mécanismes comme l'adsorption et l'assimilation peuvent avoir lieu. Le taux d'abattement élevé du phosphore, inhabituel pour ce type de biofiltre, peut être expliqué par 1) la faible teneur en phosphore dans le lixiviat brut ($2,33 \pm 1,4 \text{ mg P-PO}_4/\text{L}$) et 2) par une éventuelle précipitation du phosphore dû à l'augmentation du pH dans le biofiltre et une forte alcalinité du lixiviat brut. L'analyse élémentaire des cristaux au microscope électronique a révélé la présence de phosphore dans ces derniers (Annexe 2, Figure 7.2). Cependant l'abattement de la DCO était faible. Le taux moyen d'abattement de la DCO était de 13%. Le caractère réfractaire du lixiviat combiné au processus de lixiviation des substances humiques contenues dans le media filtrant (tourbe et copeaux de bois) sont suspectés d'être à l'origine du faible taux d'élimination de la DCO. Une augmentation du pH en sortie de l'unité de BF a été enregistrée. Vu la nature acidifiante de la tourbe associée à une activité nitrifiante acidifiante, une baisse du pH était prévisible. Toutefois, une augmentation du pH a été enregistrée, passant d'une valeur moyenne de $8,2 \pm 0,24$ à l'entrée de l'unité de BF à une valeur moyenne de $8,7 \pm 0,24$ enregistrée à la sortie. Cette hausse du pH est liée à un phénomène de stripage du CO_2 dissous pendant

l'aération. Rappelons que le CO_2 dissous a un pouvoir acidifiant et son stripping est susceptible de perturber l'équilibre calco-carbonique d'une eau et aboutir à une augmentation du pH.

L'effluent en sortie du biofiltre a été utilisé pour réaliser les expériences d'EC avec une anode de magnésium (Mg). Après avoir testé différentes valeurs de densité de courant et de temps de traitement, les meilleures conditions opératoires retenues étaient : $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ et $t = 30 \text{ min}$. L'EC a permis d'éliminer 53% de la DCO résiduelle et 85% de la couleur de l'effluent avec des teneurs initiales respectives de 670 mg/L et 955 UCV. Cependant, une augmentation significative du pH a été enregistrée suite à l'application du procédé d'EC. Le pH est passé d'une valeur initiale de $8,4 \pm 0,23$ à une valeur finale de $10,6 \pm 0,15$. Rappelons que la norme de rejet des lixiviats concernant le pH est de 6 à 9,5 selon la législation québécoise. La hausse du pH est expliquée par la production d'ions hydroxydes à la cathode *via* la réaction de réduction de l'eau (Équation 1.5) et le pH élevé nécessaire pour la formation des hydroxydes de magnésium stables. D'après les diagrammes de Pourbaix du Mg, l'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) se forme à des valeurs de pH comprises entre 9,5 et 11. De ce fait, le pH du milieu augmentait rapidement à cause de l'accumulation des ions OH^- qui ne réagissaient pas avec les ions Mg^{2+} tant que le pH du milieu n'atteignait pas 10.

L'influence de l'alcalinité sur les performances de l'EC a été étudiée en augmentant artificiellement l'alcalinité de l'effluent bio-filtré avec du bicarbonate de sodium (NaHCO_3). Les résultats ont montré qu'une augmentation de l'alcalinité avait un impact négatif sur l'abattement de la DCO. Par exemple, en appliquant les mêmes conditions opératoires, les taux d'élimination de la DCO étaient de 52%, 41% et 27% avec des concentrations respectives de NaHCO_3 de 1, 2 et 3 g/L. En fait, la présence de l'alcalinité jouait un rôle tampon qui résistait l'augmentation du pH. De ce fait, plus la concentration de NaHCO_3 augmentait, moins le pH augmentait. Ce qui

résultait à une diminution de la production de $Mg(OH)_2$ avec un impact négatif sur la qualité du traitement. De plus, avant la précipitation des $Mg(OH)_2$, les ions OH^- réagissaient avec les ions bicarbonates (HCO_3^-) pour former des ions carbonates (CO_3^{2-}). Ces derniers réagissaient à leur tour avec les cations tels que Mg^{2+} et Ca^{2+} pour former des dépôts entartrants comme les carbonates de magnésium ou de calcium ($MgCO_3$ et $CaCO_3$) susceptibles d'encrasser les électrodes. Ce phénomène peut être très problématique lors du scénario 2 qui consistera à utiliser l'EC en amont pour prétraiter le lixiviat brut qui présente une forte teneur en alcalinité.

Concernant l'élimination des métaux, l'EC s'est montrée très efficace. Après traitement, la quasi-totalité de la concentration des métaux lourds traces (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se) était inférieure à la limite de détection de la méthode utilisée. La concentration en Zn dans l'effluent traité était de 0,03 mg/L. Dans la législation du Québec, le zinc est utilisé comme indicateur du niveau de pollution des métaux lourds. Ainsi, les lixiviats traités et restitués dans le milieu naturel doivent avoir une teneur en Zn inférieure à 0,07 mg/L. Concernant l'azote ammoniacal, après son transformation quasi-complète par biofiltration, nous avons constaté une hausse significative après EC. L'azote ammoniacal passait d'une concentration initiale de 0,2 mg N- NH_4/L à une concentration finale de 70 mg N- NH_4/L après EC. Rappelons que la norme de rejet concernant le NH_4 est fixée à 10 mg N/L. Cette augmentation du NH_4 est due à une réduction électrochimique des ions nitrates présents dans le lixiviat bio-filtré.

En résumé, le traitement par BF permet d'enlever efficacement l'azote ammoniacal, la matière organique biodégradable, le phosphore et la turbidité. En revanche, l'élimination de la DCO réfractaire reste très faible. Le traitement subséquent d'EC a permis une réduction significative de la DCO résiduelle, de la couleur ainsi que les métaux. Cependant, deux problématiques sont liées à l'utilisation de l'anode en Mg : 1) hausse significative du pH après traitement et 2)

influence négative de l'alcalinité sur les performances de l'EC. Afin de solutionner ces problématiques, nous avons opté d'expérimenter le traitement d'EC en utilisant des électrodes plus conventionnelles telles que l'Aluminium et le fer. Le phénomène de l'électro-réduction des nitrates en ammonium a également fait l'objet d'une investigation plus détaillée. Les résultats obtenus lors de ces études sont discutés dans les 2 prochains chapitres.

1.6.2. Electrocoagulation d'un lixiviat bio-filtré : Fractionnement de la matière organique et influence du type d'anode (Chapitre 4)

Suite aux difficultés rencontrées avec l'utilisation de l'anode à base de Mg, des anodes en aluminium (Al) et en fer (Fe) ont été utilisées afin d'évaluer leur performance pour l'enlèvement de la matière organique résiduelle. Les effets de la densité de courant et du temps de traitement ont été étudiés pour chaque anode. Une attention particulière est également portée sur le devenir de la matière organique dissoute (MOD). Cette dernière a été fractionnée en différentes familles de composés (acides humiques (AH), acides fulviques (AF) et composés hydrophiles (Hyl)) afin d'évaluer l'efficacité du procédé d'EC sur chaque fraction organique.

Les analyses de COT du lixiviat en sortie de biofiltre ont révélé des teneurs de $85 \pm 2,4$ mg C/L d'AH, $54 \pm 4,5$ mg C/L de Hyl et $102 \pm 1,4$ mg C/L d'AF. Les pourcentages d'AH, de composés Hyl et d'AF correspondants étaient respectivement de 41, 26 et 50%. Notez que les substances humiques (AH + AF) représentaient plus de 90% de la MOD. La faible proportion des composés hydrophiles dans le lixiviat bio-filtré est justifiée par de meilleurs taux d'abattements de cette fraction lors du traitement biologique (53% d'abattement). Cependant, le taux d'élimination des

substances humiques lors de la biofiltration était relativement faible (< 29% d'enlèvement) du au caractère réfractaire de ces composés.

L'étude de l'influence de la densité de courant et du temps de traitement a permis de déterminer les meilleures conditions pour l'enlèvement de la DCO résiduelle. Ces conditions opératoires sont : $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ et $t = 20 \text{ min}$ pour l'Al et $j = 8 \text{ mA/cm}^2$ et $t = 20 \text{ min}$ pour le Fe. Dans ces conditions, 70 et 65% d'abattement de la DCO ont été enregistrés avec l'utilisation respective des anodes d'Al et de Fe. Il convient de noter les concentrations initiales de DCO étaient de 709 mg O₂/L pour l'Al et 570 mg O₂/L pour le Fe. La production de résidus métalliques (résidus secs) était similaire pour les deux anodes (1,93 kg/m³ de lixiviat traité). Contrairement à l'anode en Mg, une légère hausse de pH a été enregistrée pour les anodes d'Al et de Fe. Les pH finaux obtenus étaient de 9,41 pour l'Al et 9,09 pour le Fe. Rappelons que le pH final obtenu avec l'utilisation de l'anode à base de Mg était de de 10,63.

L'analyse du fractionnement de la matière organique (avant et après EC) a indiqué des performances épuratoires similaires vis-à-vis de l'enlèvement des différentes fractions organiques et ce, lorsque des anodes d'Al et de Fe sont respectivement utilisées. La fraction des AH a été complétement éliminée après EC avec les deux anodes. Cependant, les fractions des AF et Hyl étaient partiellement éliminées avec des taux d'abattement du COT variant de 57 à 60% et 37 à 46% respectivement. La très bonne élimination des AH est expliquée par la structure moléculaire de cette fraction. En effet, les AH ont des poids moléculaires plus importants que les AF et les Hyl. Aussi, la surface des AH est chargée négativement à cause de la présence de nombreux groupements chimiques tels que les carboxyles et les hydroxyles. Par conséquent, cette fraction est préférentiellement éliminée par des mécanismes d'adsorption et de co-précipitation faisant intervenir des interactions électrostatiques entre la surface des AH chargée

négativement et les hydroxyles métalliques chargés positivement. Les faibles taux d'abattement des composés hydrophiles sont liés à la faible taille moléculaire de cette fraction. La forte diminution de l'indice UV_{254nm} (environ 80%) témoigne de l'efficacité du procédé d'EC envers l'élimination des composés présentant des simples et doubles liaisons carbone-carbone, incluant les composés aromatiques tels que les substances humiques.

Globalement, cette étude a montré que de meilleurs taux d'abattement de la DCO réfractaire peuvent être obtenus en substituant l'anode à base de magnésium par des anodes plus conventionnelles telles que l'aluminium ou le fer. De plus, ces anodes n'entraînent pas une hausse significative du pH et sont moins sensibles à une augmentation de l'alcalinité du lixiviat à traiter. Les travaux réalisés sur le fractionnement de la matière organique dissoute ont permis de démontrer que les substances humiques représentaient la majorité de la matière organique dissoute. L'EC s'est montrée plus efficace sur les fractions organiques qui présentent de gros poids moléculaire. De ce fait les AH ont été préférentiellement éliminés, suivi des AF. Les composés hydrophiles qui ont des faibles poids moléculaires ont été modérément éliminés suite à l'application du procédé EC. Malgré les performances similaires des deux anodes, l'anode en aluminium a été arbitrairement choisie pour les expériences à venir.

1.6.3. Approche stratégique pour limiter la formation de l'azote ammoniacal pendant l'électrocoagulation d'un lixiviat obtenu après biofiltration (Chapitre 5)

Lors du traitement biologique, l'azote ammoniacal était majoritairement transformé en nitrate par l'intermédiaire du processus de nitrification. Cependant, les nitrates étaient à leur tour réduits de façon électrochimique lors de l'EC du lixiviat bio-filtré. La réaction de la réduction des nitrates

en ammonium se fait à la cathode et passe par l'étape intermédiaire de formation des nitrites (Équations 1.8 et 1.9). La réduction électrochimique des nitrates en ammonium est problématique vue la toxicité du NH_4 . Les objectifs environnementaux de rejets pour ce type de polluant sont fixés à 10 mg N- NH_4 dans la province du Québec. Pour pallier à cette problématique, une approche méthodologique a été mise sur pied afin de limiter la formation du NH_4 et ce, en jouant sur la nature et la surface de la cathode. Ainsi, cinq types d'électrodes (Fe, Al, Inox, Cu et Ti/Pt) ont été testés à la cathode, alors qu'une électrode d'Al a été installée à l'anode. Pour ce faire, une étude voltampérométrique a été effectuée, suivie des essais d'électrocoagulation de lixiviat de site d'enfouissement issu d'un procédé de biofiltration. Des essais ont été successivement effectués sur des eaux synthétiques et des eaux réelles issues de site d'enfouissement sanitaire. Le tracé des courbes intensités-potentiels indiquait que l'électrode d'Al possédait le potentiel de surtension d'hydrogène (PSH) le plus élevé (1,75 V) (en valeur absolue) tandis que le Ti/Pt possédait le PSH le plus faible (0,95 V). Cela signifie que le Ti/Pt est plus apte à produire l'hydrogène tandis que l'Al est la cathode la moins apte à produire de l'hydrogène. Après EC d'une solution synthétique contenant uniquement 300 mg N- NO_3/L , les concentrations de NH_4 produit sur le Fe, l'Al, l'inox, le Cu et le Ti/Pt étaient respectivement $33,5 \pm 2,12$, $51,5 \pm 2,12$, $27 \pm 2,83$, $25 \pm 2,83$ et $3,8 \pm 0,5$ mg N- NH_4/L . L'Al et le Ti/Pt étaient respectivement les cathodes les plus et les moins actives en termes de formation d'ammonium. Il semble avoir un phénomène de compétition entre la réaction de réduction de l'eau en H_2 et celle de réduction des nitrates en ammonium. Ainsi, les électrodes avec une faible surtension d' H_2 produisent moins de NH_4 tandis que les électrodes ayant une forte surtension d' H_2 produisent plus de NH_4 . Cette hypothèse a été vérifiée sur l'électrode d'Al et le Ti/Pt en utilisant une solution synthétique. Une concentration relativement élevée de NH_4 ($51,5 \pm 2,12$ mg N- NH_4/L) a

été obtenue avec la cathode en Al (PSH = 1,75 V). En revanche, une concentration relativement faible de NH_4 ($3,8 \pm 0,5$ mg N- NH_4/L) a été enregistrée avec la cathode en Ti/Pt (PSH = 0,95 V).

En réalisant un bilan partiel sur l'azote, il a été observé que la production de NH_4 représentait 60 à 90% des nitrates éliminés dépendamment de la cathode utilisée (Annexe 4, Figure 7-3). Le reste est attribué à la production des nitrites et au stripage favorisé par un pH très alcalin à l'interface cathode-solution.

La réduction des nitrates a été subséquemment étudiée en utilisant le lixiviat bio-filtré (LBF) contenant une concentration initiale de nitrate similaire à celle de la solution synthétique (300 mg N- NO_3/L). Les concentrations de NH_4 enregistrées lors de l'électrolyse de LBF étaient inférieures à celles obtenues avec la solution synthétique. Par exemple, pour l'Al, les concentrations de NH_4 en solution synthétique et dans le LBF étaient respectivement 51,5 et 13,5 mg N/L. Dans le cas du Ti/Pt, les concentrations correspondantes étaient 3,8 et 1,2 mg N/L. Cette baisse de la concentration de NH_4 dans le LBF était probablement due à la présence de certains composés organiques et inorganiques tels que les substances humiques et les bicarbonates qui peuvent s'adsorber et être réduits à la cathode empêchant ainsi une réduction des nitrates en ammonium. La présence de nitrites résiduels dans le lixiviat traité peut être très problématique vu la toxicité de ce composé. Cependant, sa concentration est tout de même négligeable dans le cas du Ti/Pt ($< 0,2$ mg N- NO_2/L) et faible (< 5 mg N- NO_2/L) pour les autres cathodes.

L'effet de la surface cathodique sur la formation de NH_4 a été également étudié. Une électrode d'inox a été utilisée comme matériel cathodique avec différentes valeurs de surface (27,5 – 55-82 et 110 cm^2). Deux expériences ont été réalisées: 1) EC en imposant une intensité de courant constant de 1,0 A 2) EC en imposant une densité de courant cathodique constante de 9,1

mA/cm². En imposant la même intensité de courant, la diminution de la surface cathodique n'a pas eu un impact significatif sur la formation de NH₄. Une concentration moyenne de NH₄ de 21,4±1,3 mg N/L a été enregistrée pour les quatre valeurs de surface cathodique testées. La diminution de la surface cathodique entraînait une augmentation de la densité de courant cathodique pour une même intensité de courant imposé. Cette hausse de la densité de courant favorisait la réduction des nitrates. L'effet de surface est compensé par l'effet de la densité de courant. En revanche, en imposant une densité de courant cathodique constante, la concentration d'azote ammoniacal diminuait avec la surface cathodique. Par exemple, la concentration de NH₄ est passée de 23 à 5,8 mg N/L en réduisant la surface cathodique de 110 à 27,5 cm². Cependant, l'abattement de la DCO diminuait lorsque la surface cathodique diminuait. Avec une concentration initiale de DCO de 687 mg O₂/L, l'abattement de la DCO est passé de 78 à 28% en réduisant la surface de la cathode de 110 à 27,5 cm². Il est important de souligner que la diminution de l'abattement de la DCO n'est pas liée à la surface cathodique mais à l'intensité de courant imposée à l'anode. En effet, pour maintenir une densité de courant cathodique constante, l'intensité doit être diminuée avec la diminution de la surface cathodique. Cette diminution de l'intensité de courant entraîne ainsi, du côté de l'anode, une baisse de la formation d'hydroxydes métalliques responsables de l'enlèvement de la matière organique.

Finalement, la réduction des nitrates en ammonium peut être atténuée soit en utilisant le titane platiné comme cathode ou en utilisant une cathode plus conventionnelle (telle qu'une électrode cathodique d'inox) avec une surface et une intensité de courant réduite. La première option permettra de rencontrer la norme de rejet en NH₄ (10 mg N/L) avec un abattement maximum de la DCO. La seconde option permettra également de rencontrer la norme en NH₄ cependant elle est associée à une baisse (17 à 50%) de l'enlèvement de la DCO.

1.6.4. Utilisation d'un procédé hybride combinant l'électrocoagulation et la biofiltration pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement (Chapitre 6)

Cette étude avait pour objectif d'expérimenter le scénario 2 qui consistait à utiliser l'EC comme procédé de traitement secondaire suivi de la biofiltration utilisée comme traitement tertiaire. Les expériences ont été réalisées avec un lixiviat issu du lieu d'enfouissement LES 2. Le lixiviat utilisé présentait une concentration en azote ammoniacal de 610 ± 38 mg N/L avec un rapport de biodégradabilité DBO/DCO = 0,29.

Afin d'identifier les meilleures conditions opératoires pour l'EC du lixiviat brut, nous avons expérimenté l'influence de différentes valeurs de densité de courant et de temps de traitement sur l'abattement de la DCO. Les meilleures conditions opératoires retenues sont : $i = 8$ mA/cm² et $t = 20$ min. Dans ces conditions, un taux d'abattement de la DCO totale de $37\% \pm 2$ a été obtenu avec une concentration initiale de 1522 mg O₂/L. Des expériences de fractionnement de la matière organique ont révélé que l'abattement de la DCO est principalement lié à l'élimination de la DCO particulaire et de la fraction des acides humiques. Cependant, l'abattement des autres fractions organiques dissoutes telles que les acides fulviques et les composés hydrophiles était insignifiante. Concernant les autres types de polluants, l'EC a permis d'atteindre des taux d'abattements satisfaisants notamment pour la turbidité ($82\% \pm 9$), la couleur vraie ($60\% \pm 12$), le zinc ($95\% \pm 3$) et le phosphore total ($82\% \pm 5$) avec des concentrations initiales respectives de 178 ± 54 NTU, 1620 ± 420 UCV, $1,46 \pm 0,06$ mg/L, $4,89 \pm 0,36$ mg P-PO₄/L. En revanche, une augmentation de la concentration de l'aluminium résiduelle a été enregistrée ($0,64 \pm 0,8$ ppm avant EC à $1,25 \pm 0,76$ ppm après EC) due à l'utilisation de l'Al comme anode sacrificielle. L'EC n'a pas eu d'effet significatif sur l'élimination du NH₄.

Après une période d'acclimatation de 40 jours avec le lixiviat brut, le biofiltre est alimenté avec le surnageant du lixiviat électro-coagulé (LEC) pendant une période d'opération de 120 jours. Afin de respecter une charge surfacique en azote de $0,055 \text{ kg N-NH}_4/\text{m}^2/\text{j}$, le débit en entrée du biofiltre était fixé à une valeur moyenne de 365 mL/j . Comme dans le cas du scénario 1, le traitement biologique a été très efficace pour l'élimination de la matière organique biodégradable avec plus de 97% d'abattement de la DBO_5 . En revanche, seulement $42\% \pm 7$ d'abattement de la DCO résiduelle a été enregistré. Le meilleur taux d'élimination de la DCO obtenu dans le cas scénario 2 (42%) par rapport au scénario 1 ($\approx 13\%$) est expliqué par la nature différente des deux lixiviats utilisés. Le lixiviat utilisé dans le scénario 1 présente un rapport DBO/DCO de 0,09 tandis que ce rapport est de 0,29 dans le cas du lixiviat utilisé lors de l'étude du scénario 2. Les expériences de spéciation de la matière organique dissoute ont montré que la concentration des AH était 2,6 fois supérieure en sortie qu'à l'entrée de l'unité de biofiltration. De plus, une augmentation de 32% de la couleur vraie a été notée. Le même phénomène de relargage des acides humiques de la tourbe (média filtrant) observé lors du scénario 1 semble avoir lieu également dans le scénario 2. Concernant les autres fractions organiques, nous avons observé 32 et 46% d'élimination des fractions AF et Hyl respectivement. Ces composés qui détiennent des poids moléculaires plus faibles que ceux des AH sont partiellement éliminés lors du traitement biologique.

Malgré les fortes concentrations de l'azote ammoniacal, une élimination quasi-totale du NH_4 est obtenue après BF. La valeur moyenne de NH_4 en sortie de colonne était de $1,84 \pm 1,68 \text{ mg N/L}$ pour une valeur moyenne en entrée de $595 \pm 50 \text{ mg N/L}$. Le suivi de la teneur des nitrates en sortie nous a permis de constater qu'environ 80% du NH_4 est transformé en NO_3 via la nitrification biologique. Le reste est éventuellement éliminé par d'autres processus comme la

dénitrification, l'adsorption, le stripage, l'assimilation etc. Une baisse significative de l'alcalinité (92%), témoigne ce constat car les bactéries nitrifiantes utilisent le carbone minéral (HCO_3^- et CO_3^{2-}) comme principale source de carbone. Il convient de constater que, malgré la sensibilité des bactéries nitrifiantes, la carence en phosphore et les ions Al^{3+} présents dans le LEC n'ont pas eu un impact négatif sur le processus de nitrification. Ce qui est en contradiction avec certaines études qui soutiennent que la nitrification peut être entravée par un déficit de phosphore ou par la présence de métaux (tel que Al) (Iversen *et al.*, 2009, Lees *et al.*, 2001, Nordeidet *et al.*, 1994, Scherrenberg *et al.*, 2011). Dans notre cas, vu que la biomasse épuratrice est fixée sous forme de biofilm, il peut y avoir un phénomène de recyclage du phosphore à partir de la biomasse lysée ce qui réduirait les besoins d'un apport externe en phosphore. Concernant la présence des ions Al^{3+} résiduels, ces derniers ont été probablement complexés par les substances humiques présentes en grande quantité dans le lixiviat et réputées pour leur fort pouvoir de complexation. Or, il est bien connu que les métaux sont plus toxiques sous forme libre que sous forme complexés. Une expérience parallèle a montré qu'environ 30 % des ions Al^{3+} se trouvait sous forme libre, le reste était présent sous forme de complexes métalliques.

Concernant l'efficacité de la BF envers les métaux, une diminution de $70\% \pm 27$ de l'Al résiduel et $30\% \pm 16$ d'élimination du fer ont été enregistrés. Toutefois, une hausse importante de la teneur en zinc a été observée après BF. La concentration du Zn est passée de $0,07 \pm 0,4$ mg/L à l'entrée de l'unité de la BF à $0,44 \pm 0,8$ mg/L en sortie de colonne de BF. Cette hausse était très alarmante vu que le zinc est utilisé dans la législation québécoise comme indicateur du niveau de pollution des métaux. De ce fait, les lixiviats rejetés dans la nature doivent avoir une teneur en Zn inférieure à 0,07 ppm. L'augmentation de la teneur en zinc était certainement due à un phénomène de relargage du zinc initialement présent dans le média filtrant. Pour vérifier cette

hypothèse, nous avons analysé la teneur en Zn dans le média filtrant avant et après utilisation. Les résultats obtenus ne corroborent pas l'hypothèse de relargage car la teneur en Zn dans le média filtrant après utilisation était supérieure à la celle avant utilisation. Cependant, nous supposons que l'accumulation du Zn dans le média filtrant a eu lieu lors de la période d'acclimatation où la colonne était alimentée avec le lixiviat brut qui contenait une teneur en zinc beaucoup plus élevée que le lixiviat-électro coagulé (1,46 ppm Vs 0,07 ppm). Malheureusement, le zinc n'était pas suivi pendant la période d'acclimatation d'où l'impossibilité de vérifier cette deuxième hypothèse. Toutefois, en se basant sur la littérature, nous avons pu obtenir quelques éléments de réponse par rapport à ce constat. En effet, il a été prouvé dans certaines études que le fer et l'aluminium forment avec les substances humiques des complexes plus stables que le zinc. De ce fait, les ions Al^{3+} et Fe^{3+} , présents dans le LEC à des concentrations appréciables, auront plus de facilité à s'adsorber sur la tourbe (constituée de substances humiques) que le zinc et ils pourront même se substituer au zinc déjà adsorbé par des mécanismes d'échanges ioniques. Ceci pourrait expliquer l'abattement du Fe et de l'Al et une augmentation de la teneur de zinc en sortie de l'unité de biofiltration.

La comparaison des performances des deux scénarios sur le même lixiviat (LES 2) est présentée dans l'Annexe 3 (Tableau 7-1). On peut noter que le scénario 1 est plus performant en termes d'élimination de la matière organique et du zinc. Cependant, les deux dispositions présentent des performances similaires vis-à-vis de la pollution azotée.

1.6.5. Étude technico économique du procédé

L'étude technico-économique est limitée aux coûts d'exploitation du procédé. De ce fait, sont pris en considération les coûts liés à l'aération du biofiltre, au remplacement du média filtrant, au renouvellement des anodes, à la consommation énergétique et au traitement des résidus métalliques obtenus après EC. Le Tableau 1.7 renseigne sur ces différents coûts et donne le coût total d'exploitation du procédé pour les deux scénarios. Pour le scénario 1, l'étude est faite avec les différentes anodes expérimentées lors de cette étude à savoir le magnésium, l'aluminium et le fer. Cependant, pour le scénario 2, l'étude est limitée à l'Al qui était l'anode retenue pour les expériences du scénario 2.

Les coûts d'exploitation du scénario 1 sont fortement influencés par le type d'anode utilisé. Les coûts totaux d'exploitation sont estimés à 3,03 \$CAD/m³ pour le Mg, 1,84 \$CAD/m³ pour l'Al et 1,38 \$CAD/m³ pour le Fe. Il convient de noter que les coûts liés à l'aération du biofiltre, du renouvellement du MF et du traitement des boues restent constantes quel que soit le métal utilisé à l'anode. La figure 1.12 donne la répartition des différents coûts pour chaque type d'anode. On peut constater que les coûts liés à l'EC (renouvellement des anodes, consommation énergétique et traitement des boues) représentent la majorité du coût total d'exploitation. Ces coûts représentent 81, 69 et 58% du coût total avec l'utilisation respective d'anodes en Mg, Al et Fe.

Concernant l'anode de Mg, le coût de son renouvellement représente 66% du coût total d'exploitation. Ceci est principalement dû au coût élevé de ce métal qui est estimé à 2,8 \$CAD/Kg. De plus, à cause du long temps de traitement, le Mg sollicite une demande énergétique plus élevée que celle de l'Al ou du Fe (Tableau 1.7). Au vu de ces résultats, l'utilisation du Mg comme anode sacrificielle s'avère moins rentable et à cela s'ajoute la

problématique de la hausse du pH rencontrée avec cette anode. Pour l'Al, le coût associé au renouvellement de l'anode représente également la plus grande portion du coût total d'exploitation avec un pourcentage de 45%. Cependant, cette proportion chute à 30% avec l'utilisation du fer qui est l'anode la moins coûteuse (0,47\$/Kg de fer doux) des trois anodes étudiées. De ce fait, l'utilisation d'une anode en Fe semble être plus rentable pour minimiser les coûts d'exploitation du procédé. Le renouvellement du média filtrant représente la seconde opération la plus influente sur le coût d'exploitation du procédé. Il représente 15, 25 et 34% du cout total d'exploitation avec l'utilisation respective du Mg, de l'Al et du Fe comme anode sacrificielle. Les coûts d'aération du biofiltre et de la consommation énergétique restent relativement faibles en comparaison aux autres coûts d'exploitation du procédé. Leurs contributions varient entre 4 et 10% dépendamment de l'anode utilisée.

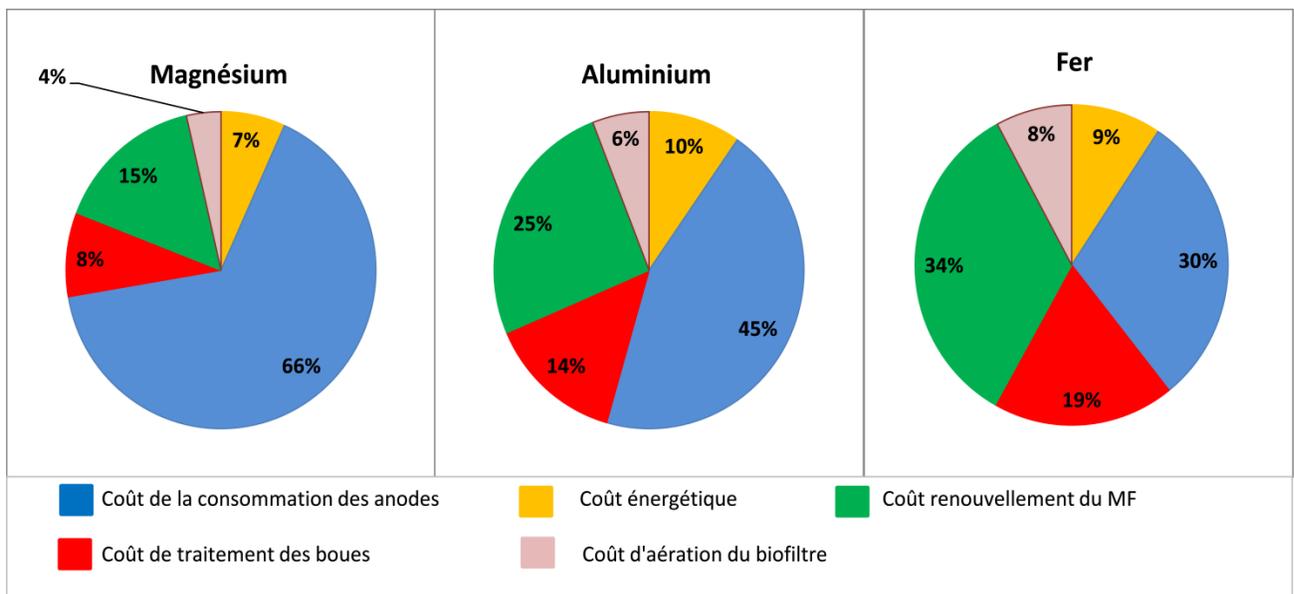


Figure 1-12 Répartition des différents coûts d'exploitation pour le scénario 1

Tableau 1-7 Calcul des coûts d'exploitation pour les scénarios 1 et 2

Paramètres	anodes (scénario 1)			scénario 2 (Al)
	Mg	Al	Fe	
Intensité (A)	4,7	4,7	3,8	3,8
Temps (min)	30	20	20	20
Tension (V)	2,6	3,4	3,05	4,75
Volume (m ³)	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015
Masse de métal dissoute (kg/m ³)	0,71	0,35	0,88	0,28
Coût du Kg de métal (\$CAD)	2,8	2,35	0,47	2,35
Consommation énergétique (kWh/m ³)	4,07	3,55	2,58	4,01
Coût énergétique (\$CAD/m ³)	0,204	0,178	0,129	0,201
Coût consommation anode (\$CAD/m ³)	1,989	0,824	0,415	0,666
Coût traitement des boues (\$CAD/m ³)	0,260	0,260	0,260	0,260
Coût renouvellement du MF (\$CAD/m ³)	0,470	0,470	0,470	0,340
Coût aération BF (\$CAD/m ³)	0,109	0,109	0,109	0,109
Total (\$CAD/m³)	3,031	1,841	1,382	1,576

Concernant le scénario 2, le coût d'exploitation du procédé est estimé à 1,58 \$CAD par m³ de lixiviat traité. La répartition des différents coûts d'exploitation est donnée par la figure 1.13. Comme dans le cas du scénario 1, on peut constater que les coûts liés au procédé d'EC sont prépondérants et représentent 71% du coût total. Les coûts de renouvellement du média filtrant et d'aération du biofiltre représentent 22 et 7% respectivement.

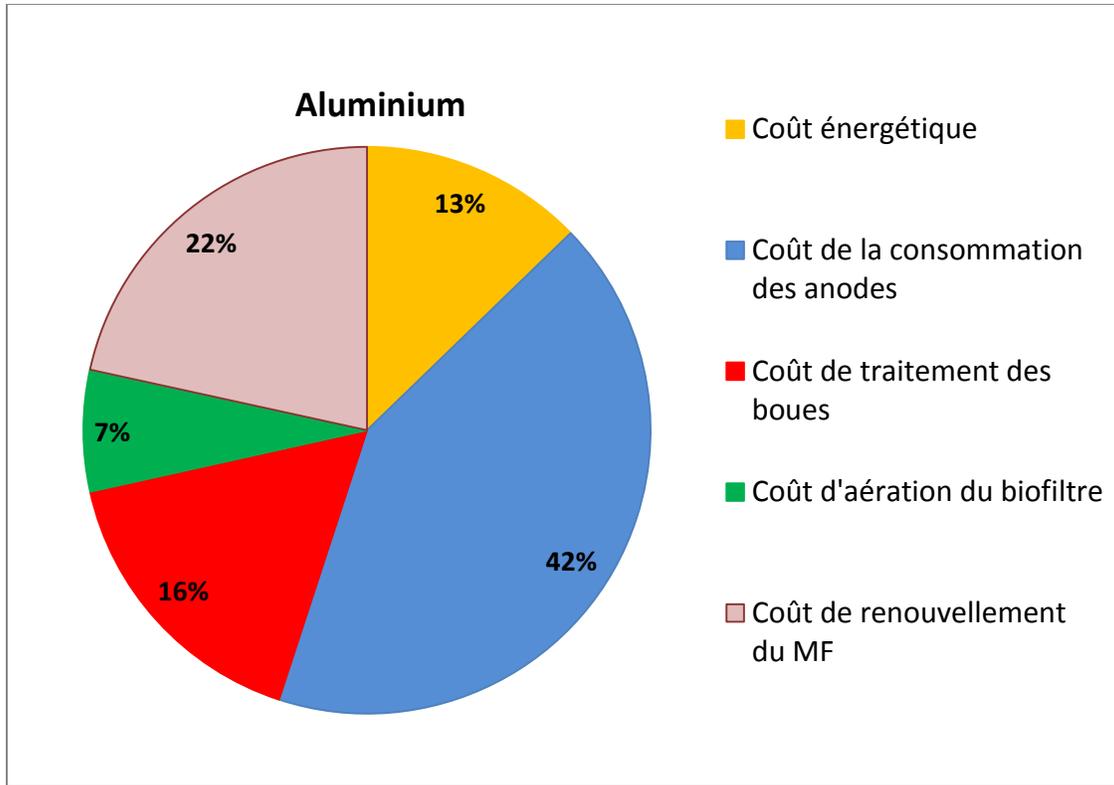


Figure 1-13 Répartition des différents coûts d'exploitation pour le scénario 2

Les résultats de cette étude technico-économique sommaire ont montré que le scénario 2 est légèrement moins coûteux à opérer que le scénario 1 si l'Al est utilisé comme anode sacrificielle dans les deux cas (1,58 Vs 1,84 \$CAD/m³). Cette différence est principalement justifiée par l'allongement de la fréquence de renouvellement du MF et des anodes lors du scénario 2. Étant donné que le lixiviat est prétraité par EC lors du scénario 2, le biofiltre sera alimenté par un effluent moins chargé en MES avec une tendance d'allongement de sa durée de vie. Cependant, avec l'EC du lixiviat brut lors du scénario 2, le risque de colmatage précoce des électrodes est plus élevé. Ceci peut engendrer des coûts supplémentaires de main d'œuvre pour l'entretien des électrodes. Bien que cette étude sommaire donne une bonne estimation du coût d'exploitation des deux scénarios ainsi que la contribution des différents paramètres d'influence, plus de

paramètres doivent être considérés pour une évaluation plus complète des coûts d'exploitation avant la mise en échelle du procédé. Ces paramètres sont entre autres les frais liés au transport des intrants, l'usinage des électrodes, la manutention du MF, la main d'œuvre ainsi que d'autres frais connexes.

1.7. Conclusions générales

Une revue de littérature réalisée sur les caractéristiques des lixiviats et leurs méthodes de traitement ont montré la nature complexe de ces effluents et la difficulté de les traiter en utilisant uniquement une technologie de traitement. Une approche de couplage technologique est nécessaire afin de traiter efficacement les lixiviats et rencontrer les objectifs environnementaux de rejets. Dans cette présente étude, les procédés de biofiltration (BF) et d'électrocoagulation (EC) ont été mis en synergie pour parvenir à ces fins. En plus de leur complémentarité, ces deux procédés présentent chacun de nombreux avantages. Toutefois, quelques incertitudes technologiques liées à ce couplage méritaient une investigation détaillée en laboratoire avant une éventuelle mise à l'échelle. Pour ce faire, nous avons étudié en détails l'efficacité de chaque procédé et son impact selon sa position dans la filière de traitement. Deux scénarios ont été définis : le scénario 1 consistait à placer la BF avant l'EC et le scénario 2 consistait à placer l'EC avant la BF.

Lors de l'étude du scénario 1, la BF a enregistré des performances très satisfaisantes en termes d'abattement d'azote ammoniacal ($94\% \pm 9$), de DBO_5 ($94\% \pm 8$), de turbidité ($95\% \pm 11$) et du phosphore ($98\% \pm 16$) avec des concentrations initiales respectives de 342 ± 64 mg N/L, 70 ± 38 mg O_2 /L, 107 ± 65 NTU, $2,33 \pm 1,4$ mg P- PO_4 /L. Cependant l'abattement de la DCO était faible avec un taux moyen d'abattement inférieur à 20%. Le caractère réfractaire du lixiviat combiné à un phénomène de lixiviation des substances humiques contenues dans le média filtrat (tourbe et copeaux de bois) sont suspectés être à l'origine du faible taux d'élimination de la DCO.

Après le traitement biologique, le lixiviat obtenu a été utilisé pour alimenter le réacteur d'EC. Trois anodes ont été testées pendant les expériences d'EC (Al, Fe et alliage de Mg). Les effets de densité de courant et de temps d'électrolyse ont été étudiés pour chaque anode afin d'identifier

les meilleures conditions de traitement. Concernant l'anode en Mg, les meilleures conditions opératoires retenues étaient : $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ et $t = 30 \text{ min}$. Dans ces conditions opératoires, 53% d'abattement de DCO et 85% d'abattement de la couleur ont été obtenus. Cependant, une augmentation significative du pH est enregistrée en utilisant l'anode en Mg. Le pH est passé de $8,4 \pm 0,23$ avant traitement à $10,6 \pm 0,15$ après traitement. Cette hausse du pH est principalement due à la formation d'ions hydroxydes (générés à la cathode) nécessaires à la précipitation des hydroxydes de magnésium. Dans nos conditions opératoires, les hydroxydes de Mg se formaient à des pH autour de 10. Il est important de souligner, ici, que l'alcalinité a une influence négative sur les performances d'EC en utilisant une anode en Mg. Elle retarde la formation des hydroxydes de Mg, responsables de la dépollution des effluents, et entraîne des problèmes d'encrassement des électrodes avec la formation de tartres comme le (MgCO_3) et le (CaCO_3) qui se déposent sur les électrodes.

Suite aux difficultés rencontrées avec l'anode en Mg, des anodes en Al et en Fe ont été étudiées lors de l'EC du lixiviat bio-filtré. Suite aux essais réalisés, les conditions opératoires retenues sont : $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ et $t = 20 \text{ min}$ pour l'Al et $i = 8 \text{ mA/cm}^2$ et $t = 20 \text{ min}$ pour le Fe. Dans ces conditions, 70 et 65% d'abattement de la DCO sont enregistrés en utilisant respectivement les électrodes d'Al et de Fe. Ces anodes se sont montrées moins sensibles à la hausse du pH et de la présence de l'alcalinité.

Le fractionnement de la matière organique du lixiviat brut a révélé des concentrations de 17 mg C/L d'acides humiques (AH), 144 mg C/L de composés hydrophiles (Hyl) et 144 mg C/L d'acides fulviques (AF), ce qui correspond à 5% d'AH, 45% d'AF et 36% de Hyl et ce, en termes de COT. Après BF, une augmentation de la fraction des AH a été enregistrée confirmant ainsi, l'hypothèse selon laquelle les substances humiques (issues du biofiltre) sont relarguées

dans le lixiviat traité. Cependant les fractions des AF et Hyl ont été réduites de 29 et 53% respectivement. Après EC, la fraction des AH a été complètement éliminée avec les deux anodes (Fe ou Al), tandis que les fractions des AF et Hyl étaient partiellement éliminées avec des taux d'abattement du COT variant de 57 à 60% et 37 à 46%, respectivement. À travers cette étude, on peut conclure que les composés ayant des faibles poids moléculaires (Hyl) sont préférentiellement éliminés par BF, tandis que l'EC est plus efficace pour l'abattement des composés qui présentent des poids moléculaires élevés à telles que les substances humiques (AH et AF).

Une réduction électrochimique des nitrates en ammonium a été observée lors de l'EC du lixiviat bio-filtré. Dans l'optique de minimiser cette réaction parasite (non désirée), différentes cathodes ont été étudiées (Al, Fe, Inox, Cu et Ti/Pt). Le Ti/Pt est la cathode qui produit moins d'ions ammonium ($< 3 \text{ mg N/L}$) à cause de sa faible surtension d'hydrogène. La formation de NH_4 peut être aussi minimisée en réduisant la surface de la cathode et la densité de courant. Cependant, la réduction de la surface cathodique et de la densité de courant induit une réduction de l'abattement de la DCO.

L'étude du scénario 2 consistait à installer le procédé d'EC en amont du procédé de BF. Les conditions opératoires retenues pour l'EC du lixiviat brut avec une anode en Al sont : $i = 8 \text{ mA/cm}^2$ et $t = 20 \text{ min}$. Dans ces conditions, un taux d'abattement de la DCO totale de $37\% \pm 2$ a été obtenu avec une concentration initiale de $1522 \text{ mg O}_2/\text{L}$. Des expériences de fractionnement de la matière organique ont montré que l'abattement de la DCO est principalement lié à la DCO insoluble et la fraction des acides humiques. Concernant les autres types de polluants, l'EC a permis d'atteindre des taux d'abattement satisfaisants notamment pour la turbidité ($82\% \pm 9$), la couleur vraie ($60\% \pm 12$), le zinc ($95\% \pm 3$) et le phosphore total ($82\% \pm 5$) avec des

concentrations initiales respectives de 178 ± 54 NTU, 1620 ± 420 UCV, $1,46 \pm 0,06$ mg/L, $4,89 \pm 0,36$ mg P-PO₄/L. Le traitement subséquent par BF a été très efficace pour l'élimination de la matière organique biodégradable avec plus de 97% d'abattement de la DBO₅. En revanche, seulement $42\% \pm 7$ d'abattement de la DCO résiduelle a été enregistré. Malgré une très faible concentration de phosphore ($0,9 \pm 0,27$ mg P/L) et une forte concentration d'ions Al³⁺ ($1,25 \pm 0,76$ mg/L) dans le lixiviat électro-coagulé, le processus de nitrification n'a pas été affecté. Une élimination quasi-totale de l'azote ammoniacal a été obtenue avec une concentration initiale moyenne de 595 ± 50 mg N/L.

Une étude technico-économique sommaire a permis d'estimer les coûts d'exploitation à 1,84 et 1,58 \$CAD pour les scénarios 1 et 2 respectivement. Ces coûts, obtenus avec une utilisation d'anode en Al, prennent en compte l'aération du biofiltre, le renouvellement des anodes, la consommation d'énergie, le remplacement du média filtrant et le traitement des résidus métalliques. Les coûts relatifs au procédé d'EC représentent plus de 70% du coût total de la filière de traitement.

1.7.1. Les limites de l'étude

Les travaux réalisés pendant cette thèse présentent quelques limites mentionnées ci-après :

- Bien que les biofiltres n'ont montré aucun signe de colmatage pendant l'étude des scénarios 1 et 2 qui ont duré respectivement 350 et 120 jours, on ignore le comportement de ces derniers avec des temps d'opération plus longs. Surtout dans le cas du scénario 1 où un phénomène de cristallisation des copeaux de bois situés à la surface du biofiltre a été constaté. Un suivi prolongé des biofiltres est nécessaire afin de déterminer leur durée de vie

- La même problématique est redoutée avec le procédé d'électrocoagulation. Même si les expériences de laboratoire ont montré que les anodes en aluminium et en fer sont moins sensibles à l'alcalinité par rapport à l'anode en magnésium, ces derniers peuvent subir des phénomènes d'encrassement dans le long ou moyen terme si le procédé est opéré en mode continu. Cet encrassement peut être limité avec un entretien régulier du réacteur d'EC avec comme conséquence une hausse des coûts d'exploitation du procédé.
- Les lixiviats utilisés pendant cette étude s'agissaient de lixiviat mature (LES 1) voir intermédiaire (LES 2), il serait intéressant d'expérimenter un lixiviat jeune avec des teneurs plus conséquentes en DCO, DBO, NH_4 et métaux afin d'évaluer les performances du procédé de couplage.
- La fraction des composés hydrophobes n'ont pas été pris en considération lors de l'étude du fractionnement de la matière organique dissoute.
- Certaines espèces azotées n'ont pas été analysées lors des bilans d'azote réalisés dans le biofiltre et pendant l'étude de la réduction électrochimique des nitrates. Par exemple, la mesure du N_2 produit dans le biofiltre pourrait donner des informations pertinentes sur le degré de dénitrification.
- L'estimation des coûts d'exploitation du procédé n'a pas pris en compte certaines dépenses comme les frais liés au transport des intrants, l'usinage des électrodes, la manutention du MF, la main d'œuvre ainsi que d'autres frais connexes.

1.7.2. Recommandations pour les travaux futurs

- Investiguer en détail le phénomène de relargage des substances humiques à partir du média filtrant afin de minimiser son impact sur l'augmentation de la DCO après biofiltration.
- Expérimenter d'autres cathodes à faible surtension d'hydrogène tel que le nickel (moins chère que le titane platiné) afin de réduire la réaction de réduction électrochimique des nitrates en ammonium.
- Expérimenter d'autres cathodes qui peuvent permettre de réduire sélectivement les nitrates en azote gazeux avec un minimum de formation d'azote ammoniacal.
- Étudier le phénomène de relargage du zinc lors de la biofiltration, Il serait pertinent de réaliser des essais d'absorption sur tourbe afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle les ions Zn^{2+} sont substitués par les ions Al^{3+} et Fe^{2+} qui semblent avoir une meilleure affinité d'adsorption sur la tourbe.
- Vu la forte teneur d'azote ammoniacal dans les lixiviats, il serait intéressant de récupérer et de valoriser ce nutriment. Par exemple, la hausse du pH constatée lors de l'utilisation de l'anode en Mg peut aider à volatiliser le NH_3 et de l'absorber dans une solution acide (H_2SO_4 par exemple) afin de former du sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$) qui peut être utilisé comme agent de fertilisation des sols.
- Étudier et identifier la meilleure approche possible pour le traitement des résidus métalliques formés après électrocoagulation.

1.8. Références

- Allen SJ, Whitten LJ, Murray M, Duggan O & Brown P (1997) The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68(4):442-452.
- Amokrane A, Comel C & Veron J (1997) Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Res.* 31(11):2775-2782.
- Andersson S (2009) *Characterization of bacterial biofilms for wastewater treatment*. Doctoral thesis (Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.).
- Antony SP & Natesan B (2012) Optimization of Integrated Electro-Bio Process for Bleaching Effluent Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51(24):8211-8221.
- Asselin M (2007) *Utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargées en matière organique*. Maîtrise (Mémoire de maîtrise, Université du Québec (INRS), Canada). 92 pp
- Aubry G (2008) *Étude du comportement de l'azote dans un biofiltre à lit ruisselant traitant du lisier de porc*. Thèse de doctorat. (Université Laval, Québec, Canada).
- Bani-Melhem K & Smith E (2012) Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system. *Chem. Eng. J.* 198-199:201-210.
- Barlaz MA & Ham RK (1993) Leachate and gas generation. *Geotechnical practice for waste disposal*, Daniel DE (Édit.) Chapman & Hall, London, UK. p pp. 113-136.
- Baun DL & Christensen TH (2004) Speciation of heavy metals in landfill leachate: A review. *Waste Manage. Res.* 22(1):3-23.

- Bodzek M, Łobos-Moysa E & Zamorowska M (2006) Removal of organic compounds from municipal landfill leachate in a membrane bioreactor. *Desalination* 198(1-3):16-23.
- Boucher K (2010) *Biofiltration et captage des métaux lourds de lixiviat de lieu d'enfouissement de matières résiduelles*. Mémoire de Maitrise (Université Laval, Québec, Canada).
- Boucher K, Lessard P, Buelna G & Dubé R (2010) Biofiltration et captage des métaux lourds d'un lixiviat de lieu d'enfouissement de matières résiduelles. in *Salon des technologies environnementales du Québec*. Québec, mars 2010.
- Bouhezila F, Hariti M, Lounici H & Mameri N (2011) Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor. *Desalination* 280(1-3):347-353.
- Branda SS, Vik Å, Friedman L & Kolter R (2005) Biofilms: the matrix revisited. *Trends Microbiol.* 13(1):20-26.
- Buelna G (2000) *Biofilter for purification of wastewater and waste gases and method therefore*. Attribué.
- Buelna G, Dubé R, Michel M-C, Turgeon N, Bernard Y & Lessard P (1998) Comprehensive pig manure treatment using the BIOSOR TM biofiltration process. *Proceedings of the 8th International Conference on the "Stratégies de gestion des déchets organiques en agriculture"*, Ramiran, France. p 389-404.
- Buelna G, Dubé R & Turgeon N (2008) Pig manure treatment by organic bed biofiltration. *Desalination* 231(1-3):297-304.
- Burton SA & Watson-Craik IA (1998) Ammonia and nitrogen fluxes in landfill sites: applicability to sustainable landfilling. *Waste Manage. Res.* 16(1):41-53.

- Calace N, Liberatori A, Petronio BM & Pietroletti M (2001) Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environ. Pollut.* 113(3):331-339.
- Cameron RD (1980) Toxicity of landfill leachates. Water Pollution Control Federation, USA Vol 52. p pp 760-769.
- Canizares P, Carmona M, Lobato J, Martinez F & Rodrigo M (2005) Electrodisolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44(12):4178-4185.
- Centre d'expertise en analyse environnemental du Québec (2008) *Détermination de la couleur vraie dans l'eau : méthode par spectrophotométrie UV-visible avec le platino-cobalt.*), <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA103Col20.pdf> (Consulté le 13 janvier 2015)
- Centre d'expertise en analyse environnemental du Québec (2014a) *Détermination de la demande biochimique en oxygène : méthode électrométrique.*), <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA315DBO11.pdf> (Consulté le 13 janvier 2015)
- Centre d'expertise en analyse environnemental du Québec (2014b) *Détermination de la demande chimique en oxygène : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium*), <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA315DCO11.pdf> (Consulté le 13 janvier 2015)

- Champagne P & Khalekuzzaman M (2014) A Semi-Passive Peat Biofilter System for the Treatment of Landfill Leachate. *J. Water Sustain.* 4(2):63-76.
- Chen G (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 38(1):11-41.
- Cheung K, Chu L & Wong M (1993) Toxic effect of landfill leachate on microalgae. *Water Air Soil Poll.* 69(3-4):337-349.
- Christensen TH & Kjeldsen P (1995) Landfill emissions and environmental impact: An introduction. In Proceedings of Sardinia 95-Fifth International Landfill Symposium.(Vol. 3, pp. 3-12). Cagliari: Environmental Sanitary Engineering Centre.
- Christensen TH, Kjeldsen P, Albrechtsen HJr, Heron G, Nielsen PH, Bjerg PL & Holm PE (1994) Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 24(2):119-202.
- Clément B & Merlin G (1995) The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. *Sci. Total Environ.* 170(1):71-79.
- Contreras J, Villarroel M, Navia R & Teutli M (2009) Treating landfill leachate by electrocoagulation. *Waste Manag Res* 27(5):534-541.
- Djelal H, Lelievre Y & Ricordel C (2014) Combination of Electro-Coagulation and biological treatment by bioaugmentation for landfill leachate. *Desalin. Water Treat.* 54:2986-2993.
- Donnelly JA, Scarpino P & Tabor M (1988) Clostridial presence in hazardous waste-containing experimental landfills.

- Drogui P, Asselin M, Brar SK, Benmoussa H & Blais J-F (2008) Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. *Sep. Purif. Technol.* 61(3):301-310.
- Drogui P, Blais J-F & Mercier G (2007) Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Pat. Eng.* 1(3):257-272.
- Dubé R (1998) *Traitement du lisier de porc par biofiltration sur milieu organique: influence de l'aération*. Mémoire de Maitrise (Université de Laval, Québec, Canada).
- Ehrig H-J (1989) Water and Element Balances of Landfills. *The Landfill*, Baccini P (Édit.) Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Germany Vol 20. p 83-115.
- Ehrig HJ (1983) Quality and quantity of sanitary landfill leachate. *Waste Manage. Res.* 1(1):53-68.
- Fernandes A, Spranger P, Fonseca AD, Pacheco MJ, Ciriaco L & Lopes A (2014) Effect of electrochemical treatments on the biodegradability of sanitary landfill leachates. *Appl. Catalysis–B: Environ.* 144:514-520.
- Frasconi D, Bronzini F, Giordano G, Tedioli G & Nocentini M (2004) Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. *Chemosphere* 54(3):335-343.
- Galvez A, Giusti L, Zamorano M & Ramos-Ridao AF (2009) Stability and efficiency of biofilms for landfill leachate treatment. *Bioresource Technol.* 100(20):4895-4898.
- Garzón-Zúñiga M, Lessard P, Aubry G & Buelna G (2005) Nitrogen elimination mechanisms in an organic media aerated biofilter treating pig manure. *Environ. Technol.* 26(4):361-372.

- Garzón-Zúñiga M, Lessard P, Aubry G & Buelna G (2007) Aeration effect on the efficiency of swine manure treatment in a trickling filter packed with organic materials. *Water Sci. Technol.* 55(10):135-143.
- Garzón-Zúñiga M, Lessard P & Buelna G (2003) Determination of the hydraulic residence time in a trickling biofilter filled with organic matter. *Environ. Technol.* 24(5):605-614.
- Gilbert Y (2006) *Caractérisation de la biomasse nitrifiante et dénitrifiante d'un biofiltre à support organique*. Thèse de doctorat (Université Laval, Québec, Canada).
- Haapea P, Korhonen S & Tuhkanen T (2002) Treatment of industrial landfill leachates by chemical and biological methods: ozonation, ozonation+ hydrogen peroxide, hydrogen peroxide and biological post-treatment for ozonated water. *Ozone: science & engineering* 24(5):369-378.
- Harmsen J (1983) Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. *Water Res.* 17(6):699-705.
- Henderson JP & Atwater JW (1995) High ammonia landfill leachate treatment using anaerobic filter and rotating biological contactor. *Can. J. Civ. Eng.* 22(5):992-1000.
- Henry JG & Prasad D (2000) Anaerobic treatment of landfill leachate by sulfate reduction. *Water Sci. Technol.* 41(3):239-246.
- Hoilijoki TH, Kettunen RH & Rintala JA (2000) Nitrification of anaerobically pretreated municipal landfill leachate at low temperature. *Water Res.* 34(5):1435-1446.
- Horn H & Morgenroth E (2006) Transport of oxygen, sodium chloride, and sodium nitrate in biofilms. *Chem. Eng. Sci.* 61(5):1347-1356.

- Hosomi M, Matsusige K, Inamori Y, Sudo R, Yamada K & Yoshino Z (1989) Sequencing batch reactor activated sludge processes for the treatment of municipal landfill leachate: Removal of nitrogen and refractory organic compounds. *Water Sci. Technol.* 21(12 pt 5):1651-1654.
- Ilhan F, Kurt U, Apaydin O & Gonullu MT (2008) Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *J. Hazard. Mater.* 154(1-3):381-389.
- Im J-h, Woo H-j, Choi M-w, Han K-b & Kim C-w (2001) Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. *Water Res.* 35(10):2403-2410.
- Imai A, Onuma K, Inamori Y & Sudo R (1995) Biodegradation and adsorption in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process. *Water Res.* 29(2):687-694.
- Iversen V, Koseoglu H, Yigit NO, Drews A, Kitis M, Lesjean B & Kraume M (2009) Impacts of membrane flux enhancers on activated sludge respiration and nutrient removal in MBRs. *Water Res.* 43(3):822-830.
- Jensen DL, Ledin A & Christensen TH (1999) Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater. *Water Res.* 33(11):2642-2650.
- Jette B, Christensen., Dorthe L & Jensen. (1998) <Characterization of DOC in landfill leachate polluted groundwater.pdf>.
- Jotin R, Ibrahim S & Halimoon N (2012) Electro coagulation for removal of chemical oxygen demand in sanitary landfill leachate. *Int. J. Environ. Sci* 3(2):921-930

- Kabdaşlı I, Şafak A & Tünay O (2008) Bench-scale evaluation of treatment schemes incorporating struvite precipitation for young landfill leachate. *Waste Manage.* 28(11):2386-2392.
- Kabuk HA, İlhan F, Avsar Y, Kurt U, Apaydin O & Gonullu MT (2014) Investigation of Leachate Treatment with Electrocoagulation and Optimization by Response Surface Methodology. *CLEAN - Soil, Air, Water* 42(5):571-577.
- Kangsepp P & Mathiasson L (2009a) Performance of a full-scale biofilter with peat and ash as a medium for treating industrial landfill leachate: a 3-year study of pollutant removal efficiency. *Waste Manage. Res.* 27(2):147-158.
- Kangsepp P, Mathiasson L, Dahlblom P & Hogland W (2009b) Hydraulic performance of a full-scale peat and ash biofilter in treatment of industrial landfill leachate. *Waste Manag Res* 27(5):512-519.
- Khandegar V & Saroha AK (2013) Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent -a review. *J. Environ. Manage.* 128:949-963.
- Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A & Christensen TH (2002) Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32(4):297-336.
- Kõiv M, Vohla C, Mõtsep R, Liira M, Kirsimäe K & Mander Ü (2009) The performance of peat-filled subsurface flow filters treating landfill leachate and municipal wastewater. *Ecol. Eng.* 35(2):204-212.
- Kurniawan TA, Lo W, Chan G & Sillanpää ME (2010) Biological processes for treatment of landfill leachate. *J. Environ. Monit.* 12(11):2032-2047.

- Labanowski J, Pallier V & Feuillade-Cathalifaud G (2010) Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: application to a stabilized landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 179(1-3):166-172.
- Lees EJ, Noble B, Hewitt R & Parsons SA (2001) The Impact of Residual Coagulant on the Respiration Rate and Sludge Characteristics of an Activated Microbial Biomass. *Process Saf. Environ. Prot.* 79(5):283-290.
- Lema J, Mendez R & Blazquez R (1988) Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. *Water Air Soil Poll.* 40(3-4):223-250.
- Li H, Gu Y, Zhao Y & Wen Z (2010) Leachate treatment using a demonstration aged refuse biofilter. *J. Environ. Sci.* 22(7):1116-1122.
- Li X, Song J, Guo J, Wang Z & Feng Q (2011) Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environmental Sciences* 10:1159-1164.
- Li XZ, Zhao QL & Hao XD (1999) Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Manage.* 19(6):409-415.
- Mariam T & Nghiem LD (2010) Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes. *Desalination* 250(2):677-681.
- Martienssen M, Schulze R & Simon J (1995) Capacities and limits of three different technologies for the biological treatment of leachate from solid waste landfill sites. *Acta Biotechnol.* 15(3):269-276.
- McNevin D & Barfprd J (2001) Inter-relationship between adsorption and pH in peat biofilters in the context of a cation-exchange mechanism. *Water Res.* 35(3):736-744.

- MDDELCC (2009) *Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles (REIMR)*. <http://www.legisquebec.gouv.qc.ca/fr/ShowDoc/cr/Q-2%20r.%2019,> 2009 (Accessed 24.11.16.),
- Moises TP, Patricia BH, Barrera-Diaz CE, Gabriela RM & Natividad-Rangel R (2010) Treatment of industrial effluents by a continuous system: electrocoagulation-activated sludge. *Bioresource Technol.* 101(20):7761-7766.
- Mollah MYA, Morkovsky P, Gomes JAG, Kesmez M, Parga J & Cocke DL (2004) Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 114(1-3):199-210.
- Mollah MYA, Schennach R, Parga JR & Cocke DL (2001) Electrocoagulation (EC) - science and applications. *J. Hazard. Mater.* 84(1):29-41.
- Mondal B & Warith M (2008) Use of shredded tire chips and tire crumbs as packing media in trickling filter systems for landfill leachate treatment. *Environ. Technol.* 29(8):827-836.
- Morawe B, Ramteke DS & Vogelpohl A (1995) Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 34(3):299-303.
- Moreno-Casillas HA, Cocke DL, Gomes JAG, Morkovsky P, Parga JR & Peterson E (2007) Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Sep. Purif. Technol.* 56(2):204-211.
- Nordeidet B, Rusten B & Ødegaard H (1994) Phosphorus requirements for tertiary nitrification in a biofilm. *Water Sci. Technol.* 29(10-11):77-82.

- Norma D, Fernandes A, Ciriaco L, Pacheco MJ & Lopes A (2012a) Electrocoagulation and Anodic Oxidation as a Complement of Biological Treatment of Sanitary Landfill Leachates. *Port. Electrochim. Acta* 30(4):281-294.
- Norma D, Fernandes A, Pacheco MJ, Ciriaco L & Lopes A (2012b) Electrocoagulation and Anodic Oxidation Integrated Process to Treat Leachate from a Portuguese Sanitary Landfill. *Port. Electrochim. Acta* 30(3):221-234.
- Orkun MO & Kuleyin A (2012) Treatment performance evaluation of chemical oxygen demand from landfill leachate by electro-coagulation and electro-fenton technique. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 31(1):59-67.
- Oshode O, Bakare A, Adeogun A, Efuntoye M & Sowunmi A (2008) Ecotoxicological assessment using *Clarias gariepinus* and microbial characterization of leachate from municipal solid waste landfill. *Int. J. Environ. Res* 2(4):391-400.
- Perez AG, Ramos A, Moreno B & Zamorano Toro M (2004) Coagulation-flocculation as a submerged biological filter pre-treatment with landfill leachate. *Waste Management and the Environment II*. p 213-222.
- Plotkin S & Ram NM (1984) Multiple bioassays to assess the toxicity of a sanitary landfill leachate. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 13(2):197-206.
- Primo O, Rivero MJ & Ortiz I (2008) Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *J. Hazard. Mater.* 153(1):834-842.
- Qureshi TI, Kim H-T & Kim Y-J (2002) UV-catalytic treatment of municipal solid-waste landfill leachate with hydrogen peroxide and ozone oxidation. *Chin. J. Chem. Eng.* 10(4):444-449.

- Rattier M, Reungoat J, Gernjak W, Keller J & Joss A (2012) Investigating the role of adsorption and biodegradation in the removal of organic micropollutants during biological activated carbon filtration of treated wastewater. *Journal of Water Reuse and Desalination* 2(3):127-139.
- Renou S, Givaudan JG, Poulain S, Dirassouyan F & Moulin P (2008) Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* 150(3):468-493.
- Robinson HD & Grantham G (1988) The treatment of landfill leachates in on-site aerated lagoon plants: experience in Britain and Ireland. *Water Res.* 22(6):733-747.
- Rule JH (1979) Municipal landfill leachate in the ground and surface water, Chesapeake, Virginia: heavy metals. *J. Environ. Health* 42(2):60-64.
- Scherrenberg S, Menkveld H, Bechger M & van der Graaf J (2011) Minimising the risk on phosphorus limitation; an optimised coagulant dosage system. *Water Sci. Technol.* 64(8):1708-1715.
- Singh SK, Townsend TG & Boyer TH (2012) Evaluation of coagulation (FeCl₃) and anion exchange (MIEX) for stabilized landfill leachate treatment and high-pressure membrane pretreatment. *Sep. Purif. Technol.* 96:98-106.
- Stafford B, Dotro G, Vale P, Jefferson B & Jarvis P (2014) Removal of phosphorus from trickling filter effluent by electrocoagulation. *Environ. Technol.* 35(21-24):3139-3146.
- Stephenson T, Pollard SJ & Cartmell E (2004) Feasibility of biological aerated filters (BAFs) for treating landfill leachate. *Environ. Technol.* 25(3):349-354.
- Tatsi AA, Zouboulis AI, Matis KA & Samaras P (2003) Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere* 53(7):737-744.

- Top S, Sekman E, Hoşver S & Bilgili MS (2011) Characterization and electrocoagulative treatment of nanofiltration concentrate of a full-scale landfill leachate treatment plant. *Desalination* 268(1-3):158-162.
- Tsai CT, Lin ST, Shue YC & Su PL (1997) Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Water Res.* 31(12):3073-3081.
- Vadillo I, Carrasco F, Andreo B, García de Torres A & Bosch C (1998) Chemical composition of landfill leachate in a karst area with a Mediterranean climate (Marbella, southern Spain).
- Van Zomeren A & Comans RN (2007) Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environ. Sci. Technol.* 41(19):6755-6761.
- Villaverde S, García-Encina PA & Fdz-Polanco F (1997) Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters. *Water Res.* 31(5):1180-1186.
- Wang C-T, Chou W-L & Kuo Y-M (2009) Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *J. Hazard. Mater.* 164(1):81-86.
- Wang S, Wu X, Wang Y, Li Q & Tao M (2008) Removal of organic matter and ammonia nitrogen from landfill leachate by ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 15(6):933-937.
- Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA, Fram MS, Fujii R & Mopper K (2003) Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37(20):4702-4708.
- Wiszniewski J, Robert D, Surmacz-Gorska J, Miksch K & Weber J (2006) Landfill leachate treatment methods: A review. *Environ. Chem. Lett.* 4(1):51-61.

- Wreford K, Atwater JW & Lavkulich LM (2000) The effects of moisture inputs on landfill gas production and composition and leachate characteristics at the Vancouver Landfill Site at Burns Bog. *Waste Manage. Res.* 18(4):386-392.
- Xiao S, Peng J, Song Y, Zhang D, Liu R & Zeng P (2013) Degradation of biologically treated landfill leachate by using electrochemical process combined with UV irradiation. *Sep. Purif. Technol.* 117:24-29.
- Xie B, Lv BY, Hu C, Liang SB, Tang Y & Lu J (2010a) Landfill leachate pollutant removal performance of a novel biofilter packed with mixture medium. *Bioresource Technol.* 101(20):7754-7760.
- Xie B, Lv Z, Lv BY & Gu YX (2010b) Treatment of mature landfill leachate by biofilters and Fenton oxidation. *Waste Manag* 30(11):2108-2112.
- Ying W-C, Bonk RR, Lloyd VJ & Sojka SA (1986) Biological treatment of a landfill leachate in sequencing batch reactors. *Environ. Prog.* 5(1):41-50.
- Youcai Z, Hua L, Jun W & Guowei G (2002) Treatment of leachate by aged-refuse-based biofilter. *J. Environ. Eng.* 128(7):662-668.
- Yu MJ, Ku YH, Kim YS & Myung GN (2006) Electrocoagulation combined with the use of an intermittently aerating bioreactor to enhance phosphorus removal. *Environ. Technol.* 27(5):483-491.
- Zhang H, Choi HJ, & Huang C-P (2006) Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. *J. Hazard. Mater.* 136(3):618-623.

Partie II

ARTICLES

CHAPITRE 2

UTILISATION DES PROCÉDES ÉLECTROCHIMIQUES ET LEURS COMBINAISONS AVEC LES PROCÉDES BIOLOGIQUES POUR LE TRAITEMENT DES LIXIVIATS DE SITES D'ENFOUISSEMENT SANITAIRES – REVUE DE LITTÉRATURE

Le chapitre 2 est constitué d'une revue de littérature élargie réalisée sur le traitement des lixiviats avec l'utilisation des procédés électrochimiques (électrocoagulation, électro-oxydation and électro-Fenton) et leurs combinaisons avec des procédés biologiques. Ces travaux ont été publiés dans la revue des sciences de l'eau:

Oumar Dia, Patrick Drogui, Rino Dubé et Gerardo Buelna (2016)

Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires - revue de littérature. *Revue des Sciences de l'Eau*, 29, 63-89, DOI : 10.7202/1035717ar

2. UTILISATION DES PROCÉDES ELECTROCHIMIQUES ET LEURS COMBINAISONS AVEC LES PROCÉDES BIOLOGIQUES POUR LE TRAITEMENT DES LIXIVIATS DE SITES D'ENFOUISSEMENT SANITAIRES – REVUE DE LITTERATURE

2.1. Résumé

Les lixiviats des sites d'enfouissement sanitaires contiennent divers types de composés organiques et inorganiques susceptibles de polluer les milieux aquatiques s'ils ne sont pas convenablement traités. Depuis quelques années, on note une utilisation croissante des techniques électrochimiques, avec des résultats satisfaisants, pour le traitement des lixiviats. Parmi les avantages liés à l'utilisation de ces procédés, on peut citer : une faible emprise au sol, un temps de traitement court, une utilisation limitée voire inexistante de réactifs chimiques et une facilité d'automatisation. La capacité à traiter les composés organiques bio-réfractaires et à augmenter la biodégradabilité de l'effluent constitue un atout majeur lors du traitement de certains types de lixiviats. Dans cette revue de littérature, un accent particulier sera porté sur les trois procédés électrochimiques les plus utilisés pour le traitement des lixiviats à savoir : l'électro-oxydation (EO), l'électro-Fenton (EF) et l'électrocoagulation (EC). Pour chacun des procédés, les différents paramètres opératoires qui influencent l'efficacité du traitement sont élucidés. D'une façon globale, les procédés électrochimiques sont influencés entre autres par l'intensité du courant appliqué, le type d'électrode utilisé, la distance inter-électrode, le temps de traitement, le pH et la conductivité du milieu. Le couplage des procédés électrochimiques et biologiques pour le traitement des lixiviats a été investigué. L'intégration de ces deux procédés permet d'augmenter les performances épuratoires tout en réduisant les coûts et les temps de traitement. Toutefois, des études approfondies sont nécessaires afin

d'optimiser ces couplages et d'éclaircir l'influence du traitement biologique sur le traitement électrochimique et vice-versa.

2.2. Mots clés

Lixiviat, site d'enfouissement, traitement électrochimique, traitement biologique, électro-oxydation, électrocoagulation, oxydation anodique, électro-Fenton

2.3. Introduction

L'enfouissement est l'un des principaux modes de gestion des déchets dans plusieurs pays du monde (Orkun et Kuleyin, 2012). Les déchets enfouis subissent divers processus de transformations chimiques et biologiques à l'intérieur de la décharge (Kjeldsen *et al.*, 2002). La percolation de l'eau de pluie à travers la décharge entraîne la production d'un effluent chargé en matières organiques et minérales appelé lixiviat (Lema *et al.*, 1988). Vu l'impact négatif que ces lixiviats peuvent présenter pour l'environnement, une attention particulière doit être portée sur les sites d'enfouissement des déchets afin de préserver toute intrusion des lixiviats dans les nappes phréatiques (Lema *et al.*, 1988). La composition physico-chimique des lixiviats varie d'une décharge à une autre. La teneur en polluants dans les lixiviats est fortement influencée par l'âge de la décharge (Kjeldsen *et al.*, 2002). Ainsi, les lixiviats issus des décharges « jeunes » sont caractérisés par une forte concentration en matières organiques principalement biodégradables (Harmsen, 1983). Avec le vieillissement de la décharge, on note une diminution des concentrations du lixiviat et la présence de divers composés organiques réfractaires (Ehrig, 1989). Les procédés biologiques sont traditionnellement utilisés pour le traitement des lixiviats. Parmi les procédés biologiques couramment utilisés on peut citer : le lagunage (Robinson et Grantham, 1988), les boues activées (Hosomi *et al.*, 1989), les lits bactériens (Martienssen *et al.*, 1995), etc. Les procédés biologiques présentent comme principal atout l'efficacité de traiter les polluants organiques biodégradables avec un coût rentable (Kurniawan *et al.*, 2010). Ils sont aussi efficaces pour le traitement des lixiviats issus des décharges «jeunes» caractérisés par leur biodégradabilité. Cependant, leur utilisation est limitée pour l'épuration des lixiviats composés de grands pourcentages de composés bio-

réfractaires (Xiao *et al.*, 2013). Pour faire face à ce problème, quelques procédés physico-chimiques ont été expérimentés au cours de ces dernières années pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires. Les procédés membranaires, les procédés d'oxydation avancée et les procédés électrochimiques occupent une place importante dans ces nouvelles technologies de traitement. Les membranes filtrantes (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse) permettent de transférer les polluants d'une phase à une autre sans pour autant les dégrader. De plus, les phénomènes de colmatage des membranes rendent leur utilisation délicate (Renou *et al.*, 2008). Les procédés d'oxydation avancée permettent une dégradation partielle ou totale des polluants avec l'utilisation d'oxydants puissants comme l'ozone et le radical hydroxyle combinés avec les radiations ultraviolettes et les ultrasons. Malgré les bonnes efficacités des procédés d'oxydation avancée, ils nécessitent une grande consommation énergétique liée à l'utilisation des générateurs d'ozone, des lampes UV et des générateurs d'ultrasons (Lopez *et al.*, 2004). Certains de ces procédés requièrent également une utilisation conséquente de peroxyde d'hydrogène et de sulfate ferreux (procédé Fenton). Quant aux procédés électrochimiques, ils permettent de générer de façon électrochimique des agents réactifs capables d'éliminer efficacement les polluants. Les avantages de tels procédés résident dans leurs aspects non polluants, leurs facilités d'automatisation, des temps de traitement réduits et des besoins en réactifs faibles (Drogui *et al.*, 2007). L'électro-oxydation (EO), l'électro-Fenton (EF) et l'électrocoagulation (EC) sont les trois procédés électrochimiques les plus couramment utilisés pour le traitement des lixiviats.

L'objectif de cette revue de littérature est double : a) identifier les différents paramètres opératoires qui influencent l'efficacité de traitement des technologies électrochimiques,

b) étudier la faisabilité et les performances du couplage des procédés électrochimiques et biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires.

2.4. Caractéristiques des lixiviats de sites d'enfouissement

Le débit et la composition des lixiviats sont influencés par différents paramètres tels que : la nature des déchets enterrés, l'âge de la décharge, le climat local (température, humidité, précipitation), le caractère géologique du site, le mode d'exploitation de la décharge (hauteur des déchets, degré de compacité), etc. (Vadillo *et al.*, 1999; Xie *et al.*, 2010a).

On distingue quatre étapes de décomposition des déchets dans la décharge au cours du temps : (1) la phase initiale aérobie, (2) la phase acidogène anaérobie, (3) la phase méthanogène initiale et (4) phase méthanogène stable (Kjeldsen *et al.*, 2002). Même après la phase de maturation stable d'une décharge, cette dernière continue à produire des lixiviats. Aux Etats-Unis, les décharges sont sur surveillance jusqu'à 30 ans suivant leur fermeture. On estime qu'après cette période, la décharge est complètement stable et qu'une surveillance intensive n'est plus nécessaire (Kjeldsen *et al.*, 2002).

D'après Christensen *et al.* (1994), la composition des lixiviats peut être divisée en quatre groupes : la matière organique dissoute, les macro-composés inorganiques, les métaux lourds et les composés organiques xénobiotiques. Il est à noter que les concentrations de ces différents polluants peuvent varier fortement d'un site à un autre et même au sein d'une même décharge. De ce fait, il est difficile de définir une composition typique et universelle des lixiviats. Dans la littérature, les concentrations sont souvent données par intervalles de valeurs.

De nombreuses études ont mis en évidence la diminution de la concentration en polluants organiques (DCO et DBO) avec l'augmentation de l'âge de la décharge (Tableau 2.1).

Les lixiviats dits « jeunes » sont caractérisés par de fortes concentrations en polluants organiques avec un grand pourcentage de matières biodégradables composées essentiellement d'acide gras volatils (Harmsen, 1983). La teneur élevée en matière organique est due à la fermentation anaérobique des composés organiques lors de la phase acidogène. Au cours des processus de fermentation et de méthanisation, une grande partie de la pollution organique est dégradée par voie biologique par la flore microbienne présente dans la décharge (Kjeldsen *et al.*, 2002). Avec le temps, la décharge se stabilise, produisant ainsi un lixiviat « mature » ou « stable » caractérisé par une pollution organique qui présente une partie importante de composés réfractaires difficilement biodégradables (Ehrig, 1989). Le rapport de biodégradabilité (DBO/DCO) est généralement inférieur à 0,1 dans les lixiviats stables.

Tableau 2-1 Caractéristiques de différents lixiviats en fonction de l'âge de la décharge

Age de la décharge	Pays	pH	Conductivité (mS/cm)	DCO (mg/L)	DBO (mg/L)	DBO/DCO	N-NH ₄ (mg/L)	Références
Jeune	Canada	5,7 – 6,4	-	15 000	13 500	0,9	350	(HENRY et PRASAD, 2000)
Jeune	Turquie	7,95	-	22 255	14 900	0,67	2 410	(KABDAŞLI et al., 2008)
Jeune	Corée du Sud	7,2 – 7,6	-	21 300 – 26 940	9 250 – 11 650	0,43	1 635 – 1 810	(IM et al., 2001)
Jeune	Grèce	4,9 – 6,7	23 – 35,5	44 000-115 000	9 500-80 800	0,21 – 0,7	1 400 – 10 250	(TATSI et al., 2003)
Intermédiaire	Canada	7,7 – 7,9	-	1 500	4 50	0,3	600	(HENRY et PRASAD, 2000)
Intermédiaire	Portugal	8,5	36,1	21 700	6500	0,3	1 200	(FERNANDES et al., 2014)
Intermédiaire	Chine	6,4 – 7,3		2 566	960	0,37	386	(LI et al., 2011)
Intermédiaire	Italie	8,4	20,5	5 050	1 270	0,25	1 330	(FRASCARI et al., 2004)
Mature	France	8,2	-	4 100	200	0,05	1 040	(AMOKRANE et al., 1997)
Mature	Japon	8,1	-	86 - 221	26	0,01 – 0,12	104 - 332	(IMAI et al., 1995)
Mature	USA	7,7	13,1	2 300	46	0,02	1 060	(SINGH et al., 2012)
Mature	Finlande	-	3,07 – 7,08	270 – 1 000	25 - 170	0,09 – 0,17	53 - 270	(HOILJOKI et al., 2000)

Les substances humiques (acides humiques et fulviques) représentent la majeure partie de la pollution réfractaire des lixiviats (Barlaz et Ham, 1993). D'après une étude de Christensen *et al.* (1998) réalisée sur un lixiviat en phase méthanogène, le carbone organique dissous (COD) est composé de 60% d'acide fulvique, 30% de composés hydrophiles et 10% d'acide humique. Les poids moléculaires moyens des acides fulviques, des composés hydrophiles et des acides humiques sont respectivement de 1 800, 2 100 et 2 600 Da (Christensen *et al.*, 1998). Entre les phases de méthanisation et de stabilisation, le lixiviat produit est dit «intermédiaire». Il est caractérisé par un rapport de biodégradabilité compris entre 0,1 et 0,5 avec des concentrations en DCO généralement inférieures à 10 000 mg/L.

L'humidité joue un rôle important sur la vitesse de décomposition des déchets (Wreford *et al.*, 2000). Il s'avère que les déchets enterrés dans les régions arides se décomposent moins lentement par rapport aux déchets enfouis dans un sol qui reçoit beaucoup de précipitations (Kjeldsen *et al.*, 2002).

Les lixiviats présentent généralement une bonne conductivité électrique liée à une forte concentration en ions Cl^- et NH_4^+ (Vadillo *et al.*, 1999). Le pH acide obtenu lors de la phase acidogène donne un caractère agressif aux lixiviats et favorise ainsi la dissolution des composés minéraux (Kjeldsen *et al.*, 2002). Contrairement à la matière organique, la concentration en azote ammoniacal ne baisse pas de manière significative au cours du temps (Burton et Watson-Craik, 1998). Même dans les lixiviats « matures », on retrouve des concentrations élevées en azote ammoniacal (Amokrane *et al.*, 1997; Singh *et al.*, 2012). Cela est dû en partie à l'ammonification de substances azotées comme les protéines et les acides aminés (Burton et Watson-Craik, 1998) et le milieu anaérobie de la

décharge qui ne favorise pas les réactions de nitrification. De ce fait, la pollution azotée est considérée comme un polluant à long terme dans les décharges (Kjeldsen *et al.*, 2002).

Le Tableau 2.2 présente les gammes de concentrations en métaux toxiques (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn) pouvant être décelées dans les lixiviats. Ces concentrations sont faibles et sont pour la plupart inférieures aux normes en vigueur portant sur la qualité de l'eau potable (Ehrig, 1983; Kjeldsen *et al.*, 2002; Oygard *et al.*, 2004; Rule, 1979). Sur 20 décharges étudiées, les concentrations en métaux étaient pour la plupart inférieures à 1 mg/L (Ehrig, 1983). Ces faibles concentrations sont dues à une très faible proportion (0.02%) de métaux lixiviés par rapport à la teneur initiale introduite dans la décharge (Kjeldsen *et al.*, 2002). Ces faibles concentrations sont également attribuées à l'adsorption des métaux à la surface des colloïdes et à la co-précipitation des métaux avec certains composés organiques et inorganiques présents dans les lixiviats (Baun et Christensen, 2004; Calace *et al.*, 2001; Jensen *et al.*, 1999). Ces métaux peuvent, par exemple, précipiter sous forme de sulfures et de carbonates. Ces composés sont généralement présents en quantités non négligeables dans les lixiviats (Kjeldsen *et al.*, 2002).

De nombreuses études ont démontré la toxicité des lixiviats issus des sites d'enfouissement sanitaires (Clément et Merlin, 1995; Oshode *et al.*, 2008; Plotkin et Ram, 1984). Cheung *et al.* (1993) et Clément et Merlin (1995) ont rapporté que la concentration élevée en azote ammoniacal contribue de façon considérable à la toxicité des lixiviats. La présence des microorganismes pathogènes contribue aussi à la toxicité des lixiviats (Oshode *et al.*, 2008). Lors d'une étude de la population bactérienne d'un

lixiviat, Oshode *et al.* (2008) ont recensé 112 espèces bactériennes appartenant à 17 genres différentes. Certains microorganismes pathogènes recensés (*Bacillus cereus*, *E. coli*, *Staphylococcus aureus*, *Clostridium sordelli*...) produisent des substances toxiques dans le milieu. D'autres facteurs comme le pH, la conductivité et la présence de certains métaux lourds peuvent contribuer à la toxicité des lixiviats (Kjeldsen *et al.*, 2002).

Tableau 2-2 Concentrations des métaux lourds dans les lixiviats (Kjeldsen et al., 2002)

Métaux lourds	Gamme de concentration (mg/L)
Arsenic	10^{-2} - 1
Cadmium	10^{-4} - 0,4
Chrome	$2 \cdot 10^{-2}$ - 1,5
Cobalt	$5 \cdot 10^{-3}$ - 1,5
Cuivre	$5 \cdot 10^{-3}$ - 10
Plomb	10^{-3} - 5
Mercure	$1,5 \cdot 10^{-5}$ - 0,16
Nickel	$1,5 \cdot 10^{-2}$ - 13
Zinc	$3 \cdot 10^{-2}$ - 10^3

Les lixiviats contiennent une large variété de composés xénobiotiques dont les plus fréquemment rencontrés sont les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, etc.) et les hydrocarbures halogénés comme le tétrachloroéthylène et le trichloréthylène (Kjeldsen *et al.*, 2002).

2.5. Procédé d'électro-Oxydation

Le procédé d'oxydation anodique est utilisé depuis quelques décennies pour le traitement de la couleur et de certains polluants organiques tels que le phénol, les cyanures et l'aniline (Canizares *et al.*, 2005b; Lanza et Bertazzoli, 2002). Ces dernières années, son utilisation pour le traitement des lixiviats a donné des résultats relativement satisfaisants. Il est souvent utilisé comme étape de prétraitement pour réduire la charge de la DCO et de l'azote ammoniacal ou encore comme traitement tertiaire pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants (Fernandes *et al.*, 2012). On distingue deux types de réaction : la réaction d'oxydation directe et la réaction d'oxydation indirecte (Figure 2.1).

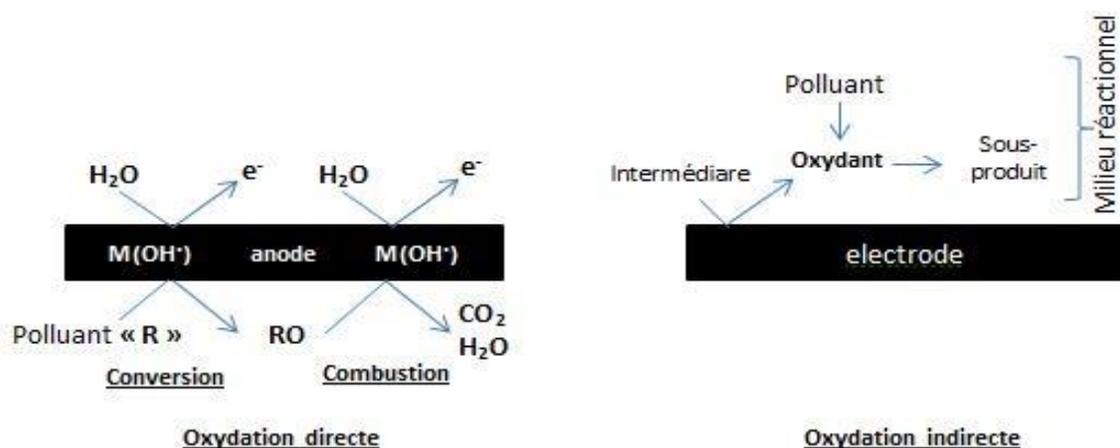
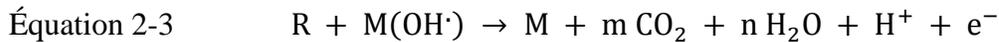
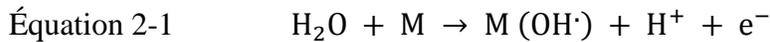


Figure 2-1 Processus d'oxydation directe et indirecte

Dans une réaction d'oxydation directe, l'oxydation se fait soit par conversion électrochimique ou par combustion électrochimique (Comninellis, 1994). Pendant la conversion électrochimique, les composés organiques non biodégradables sont partiellement oxydés en composés plus biodégradables tandis que lors de la combustion électrochimique, on assiste à une dégradation complète des polluants organiques sous

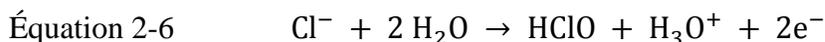
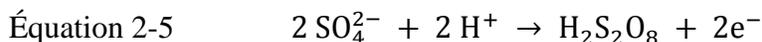
forme de CO₂ et de H₂O (Grimm *et al.*, 1998). La réaction directe se fait en deux étapes : une première étape d'oxydation anodique de la molécule d'eau conduisant à la formation de l'espèce réactive OH• qui s'adsorbe sur un site actif de l'électrode « M(OH•) » (Équation 2.1) et une seconde étape où le radical hydroxyle oxyde le polluant organique « R » en « RO » (Équation 2.2). La réaction entre les composés organiques oxydés « RO » et les radicaux hydroxyles peut conduire à une oxydation complète (Drogui *et al.*, 2007) (Équation 2.3).

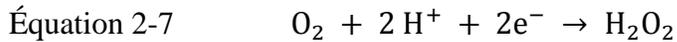


Un phénomène de compétition peut avoir lieu pendant l'oxydation et diminuer ainsi l'efficacité de dégradation des polluants (Drogui *et al.*, 2007). La formation d'oxygène est un exemple de réaction parasite (Équation 2.4).



Pendant l'oxydation indirecte, les substances organiques sont détruites par des intermédiaires réactifs tels que le peroxyde d'hydrogène H₂O₂, l'ozone O₃, l'acide peroxydisulfurique H₂S₂O₈, l'acide hypochloreux HClO, l'acide hypobromeux HBrO ou d'autres oxydants formés par électro-oxydation des composés inorganiques présents dans la solution (Deng et Englehardt, 2007; Drogui *et al.*, 2001; Farmer *et al.*, 1992; Grimm *et al.*, 1998; Stucki *et al.*, 1987) (Équations 2.5 à 2.7).





Vu que l'objectif du traitement électrochimique est de dégrader les polluants organiques, il est préférable d'utiliser des électrodes qui ont une forte surtension d'oxygène (Drogui *et al.*, 2007). Les anodes les plus utilisées sont : les oxydes de titane et de ruthénium recouverts de titane (DSA), les électrodes ternaires Sn-Pb-Ru recouverts de titane (SPR), le diamant dopé au bore (BDD), le graphite, etc. (Feki *et al.*, 2009). L'usage de ces électrodes à forte surtension d'oxygène implique la génération d'espèces oxygénées réactives, comme le radical hydroxyle, responsables de la dégradation de la matière organique (Weiss, 2006). Ces matériaux présentent également une stabilité chimique par rapport aux milieux acides et alcalins. La cathode est souvent constituée par un élément métallique simple comme l'acier inoxydable, le cuivre ou le titane (Chiang *et al.*, 1995; Moraes et Bertazzoli, 2005; Tsai *et al.*, 1997). Le choix de l'électrode peut influencer de manière significative les performances du traitement. En utilisant différents types d'électrodes à l'anode, Chiang *et al.* (1995) ont obtenu des taux décroissants d'abattement de la DCO selon cet ordre SPR > DSA (oxyde de Ru et de Ti recouvert de Ti) > PbO₂/Ti > Graphite. Un taux d'abattement de 92% de la DCO et une élimination quasi complète de l'azote ammoniacal sont obtenus avec l'anode en SPR et une densité de courant de 150 mA/cm². Les taux d'abattement satisfaisants obtenus avec cette électrode (SPR) sont liés à la production d'oxydants intermédiaires, tels que HClO, formés lors de l'oxydation indirecte. Selon les auteurs, le SPR présente plus de capacité à générer les oxydants intermédiaires par rapport aux autres électrodes étudiées. Pour combiner à la fois les effets d'électro-oxydation et d'électrocoagulation, Tsai *et al.* (1997) ont utilisé le fer et l'aluminium comme anodes solubles, ils ont obtenu un pourcentage

d'élimination de la DCO variant de 30 à 50%. L'électrode de diamant dopé au bore (BDD) a été utilisée par Cabeza *et al.* (2007) pour le traitement de l'azote ammoniacal avec des performances dépassant 95% d'abattement.

La concentration en ions chlorures (Cl⁻) et la densité de courant appliquée jouent également un rôle important dans l'efficacité du traitement des lixiviats (Deng et Englehardt, 2007). Les lixiviats de décharge peuvent contenir des concentrations en ions chlorures variant entre 150 et 4 500 mg/L (Kjeldsen *et al.*, 2002). L'oxydation anodique des ions chlorures en chlore gazeux est suivie de sa dismutation en solution et conduit à la formation d'acide hypochloreux (HClO). Cependant, le chlore peut réagir avec des composés organiques et former des composés organochlorés dont certains sont potentiellement cancérigènes (Deng et Englehardt, 2007). Selon Li *et al.* (2001), la concentration en ions chlorures a un effet positif sur l'abattement de la DCO jusqu'à une concentration de 5 000 mg/L. Au-delà de cette valeur, l'ajout supplémentaire de chlorures n'améliore pas la performance du procédé. En présence d'ion sulfates, ceux-ci peuvent également être oxydés en acide persulfurique (H₂S₂O₈) sur une anode constituée de bore dopé en diamant (BDD) (Serrano *et al.*, 2002). L'acide persulfurique est un oxydant puissant pouvant être utilisé pour l'oxydation de la matière organique dans les lixiviats. En somme, les composés organiques peuvent être directement oxydés à l'anode et indirectement oxydés en solution par l'acide hypochloreux ou par l'acide persulfurique.

Comme tous les procédés électrochimiques, l'intensité appliquée est un facteur majeur de l'opération. La gamme de densité de courant utilisée dans le traitement des lixiviats varie d'un minimum de 5 mA/cm² à un maximum de 540 mA/cm² (Deng et Englehardt, 2007). L'augmentation de la densité de courant augmente les performances de dépollution en

termes de DCO, d'azote ammoniacal et de couleur (Chiang *et al.*, 1995; Moraes et Bertazzoli, 2005). D'après une étude de Chiang *et al.* (1995), en augmentant la densité de courant de 50 à 150 mA/cm², le taux d'élimination de l'azote ammoniacal a doublé de 40 à 80% tandis que l'abattement de la DCO a augmenté de 25 à 35%. Cependant, l'augmentation du courant peut engendrer la coloration de la solution suite à la corrosion de l'anode. Bashir *et al.* (2009) ont observé une coloration du lixiviat et une chute de l'abattement de la DCO due à la corrosion de l'anode en graphite utilisée. Un phénomène similaire est observé par Rada *et al.* (2013) suite à la corrosion de l'électrode en acier. Ces effets néfastes liés à la corrosion des électrodes montrent l'importance de choisir des électrodes qui présentent à la fois une forte surtension en oxygène et une bonne stabilité chimique. Il est à noter que travailler avec des densités de courant faibles peut être néfaste pour l'opération d'EO. (Cossu *et al.*, 1998) ont observé une coloration de la solution et un dépôt de précipité marron sur la surface des anodes de Ti/PbO₂ et Ti/SnO₂ en travaillant avec une densité de courant inférieure à 5 mA/cm².

Le temps de traitement a aussi une influence sur l'efficacité du traitement. Son augmentation favorise généralement la dégradation des polluants. En augmentant le temps de traitement de 0,5 à 4h, Chiang *et al.* (1995) ont observé une augmentation de 5 à 30% du taux d'élimination de la DCO et d'environ 20% pour l'azote ammoniacal. L'influence du pH sur le traitement reste un sujet controversé (Deng et Englehardt, 2007). D'après Cossu *et al.* (1998), seule une légère augmentation de la vitesse de dégradation de la DCO est obtenue après avoir fait varier le pH du lixiviat de 8,3 à 3,0. Cependant, Li *et al.* (2001) et Vlyssides *et al.* (2003) suggèrent des pH acides pour l'optimisation de la consommation électrique et l'abattement de la DCO. La modeste

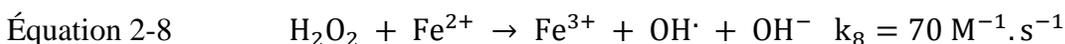
hausse de l'abatement de la DCO en milieu acide est attribuée à la faible concentration en ions carbonates et bicarbonates retrouvés pour de faibles valeurs de pH. Ces espèces alcalines peuvent entrer rapidement en réaction avec les radicaux hydroxyles produits et limiter ainsi l'efficacité de la dégradation des composés organiques (Cossu *et al.*, 1998). Le Tableau 2.3 résume les résultats de quelques études sur l'électro-oxydation des lixiviats.

Tableau 2-3 Résumé des résultats de quelques études sur l'électro-oxydation des lixiviats de site d'enfouissement

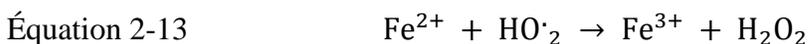
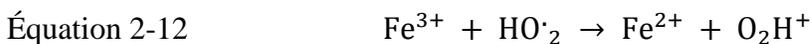
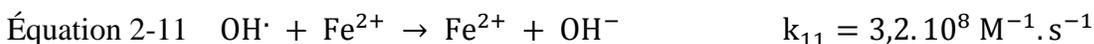
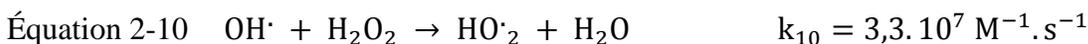
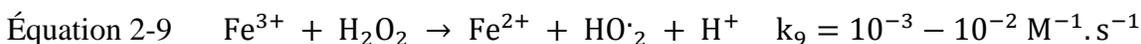
Anode	Cathode	Volume de travail (L)	pH (initial)	Durée de traitement (min)	Conc. DCO initiale (mg/L)	Abattement DCO (%)	Conc. N-NH ₄ initiale (mg/L)	Abattement N-NH ₄ (%)	Intensité ou densité de courant	Références
Graphite	Acier	0,6	8	240	4 100 – 5 000	21	2 100 – 3 000	11	75 mA/cm ²	(CHIANG et al., 1995)
PbO ₂ /Ti	Acier	0,6	8	240	4 100 – 5 000	27,4	2 100 – 3 000	33,1	75 mA/cm ²	(CHIANG et al., 1995)
Ru-Ti (DSA)	Acier	0,6	8	240	4 100 – 5 000	29	2 100 – 3 000	36,1	75 mA/cm ²	(CHIANG et al., 1995)
Sn-Pb-Ru (SPR)	Acier	0,6	8	240	4 100 – 5 000	30,3	2 100 – 3 000	37,6	75 mA/cm ²	(CHIANG et al., 1995)
BDD	Acier inox	-	8,35	480	-	-	1 934	80	60 mA/cm ²	(CABEZA et al., 2007)
BDD	Acier inox	-	8,35	360	-	-	1 934	> 98	90 mA/cm ²	(CABEZA et al., 2007)
Al	Cu	2	8,2 – 8,5	20	1 207	32,5	-	-	45,8 mA/cm ²	(TSAI et al., 1997)
Fe	Cu	2	8,2 – 8,5	20	1 134	36,2	-	-	73,7 mA/cm ²	(TSAI et al., 1997)
Ti/Pt	Acier inox	6	6,1	300	60 000	53	1 200	100	33 -54 mA/cm ²	(VLYSSIDES et al., 2003)
Graphite	Graphite	0,6	9,1	200	1 414	68	-	-	79,9 mA/cm ²	(BASHIR et al., 2009)
Acier inox	Acier inox	2	7,5	10 080	4 314	65	2 296	60,7	1,05 – 0,6 A	(RADA et al., 2013)
Ti/RuO ₂ -IrO ₂	Acier inox	0,2	8,85	90	560	66,2	520	98,4	47 mA/cm ²	(ZHANG et al., 2011)
BDD	BDD	10	5	240	3 385	19	-	-	6,3 A	(ANGLADA et al., 2011)
Ti/Pt	Acier inox	0,2	9	60	2 740	63,5	135	80	40 mA/cm ²	(ALOUÏ et al., 2009)
Ti/Pt	Acier inox	0,2	9	60	2 740	39	-	-	15 mA/cm ²	(ALOUÏ et al., 2009)

2.6. Procédé d'électro-fenton

L'action du réactif de Fenton sur l'acide tartrique a été observée par Fenton en 1894 (Fenton, 1894). Depuis lors, cette technique est utilisée pour dégrader différents composés organiques présents dans les eaux usées. Dans le procédé traditionnel de Fenton, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 réagit avec l'ion ferreux Fe^{2+} pour former le radical hydroxyle OH^\bullet qui est un oxydant puissant non sélectif ($E \approx 2,73V$) (Yamazaki et Piette, 1991) (Équation 2.8). Ce dernier est capable de dégrader la majeure partie des composés organiques jusqu'à l'étape ultime de la minéralisation.



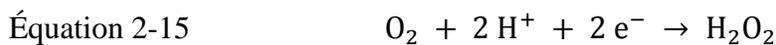
En dehors de la réaction principale de Fenton, une série de réactions secondaires aura lieu dans le milieu réactionnel (Équations 2.9 – 2.14) (Umar *et al.*, 2010).



Même si la vitesse de formation du radical hydroxyle dans la Réaction 8 est assez rapide ($k_8 = 70 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), l'ion ferreux et le peroxyde d'hydrogène entrent très rapidement en réaction avec le radical OH^\bullet à une cinétique très rapide : $k_{10} = 3,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour H_2O_2

et $k_{11} = 3,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour Fe^{2+} (Équations 2.10 – 2.11) (Buxton *et al.*, 1988). De plus, la réaction de la régénération du Fe (II) à partir du Fe (III) par le peroxyde d'hydrogène (Équation 2.9) se fait avec une cinétique lente ($k_9 = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Walling et Goosen, 1973). Ces phénomènes peuvent limiter la disponibilité du radical hydroxyle dans la solution et diminuer par conséquence l'efficacité de dégradation des polluants. En outre, les quantités importantes de fer (II) et de peroxyde ajoutées pour maintenir la productivité du radical hydroxyle peuvent entraîner un surplus de production des boues d'hydroxydes ferrique suite à la coagulation des colloïdes par le fer (III) (Chou *et al.*, 1999).

Pour augmenter l'efficacité du procédé conventionnel de Fenton, une nouvelle technique mettant en synergie le procédé d'électro-oxydation et la réaction de Fenton est mise au point : l'électro-Fenton (EF). Cette méthode présente comme principaux avantages : la génération *in situ* du Fe (II), la régénération électrochimique du fer (II) à partir du fer (III) et la formation *in situ* du peroxyde d'hydrogène à partir de la réduction de l'oxygène dissous (Équation 2.15) (Qiang *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2006).



Selon les besoins du traitement, l'opération d'électro-Fenton peut être réalisée selon quatre scénarios possibles : (Qiang *et al.*, 2003)

- 1) Ajout du Fe (II) et du peroxyde et régénération du Fe (II) par réduction cathodique du Fe (III)
- 2) Ajout du peroxyde et formation anodique de Fe (II) suivie de la régénération du Fe (II) par réduction cathodique du Fe (III)

- 3) Ajout du Fe (II), formation cathodique du peroxyde à partir de l'oxygène dissous et régénération du Fe (II) par réduction cathodique du Fe (III)
- 4) Formation cathodique du peroxyde à partir de l'oxygène dissous et formation anodique du Fe (II) suivie de la régénération du Fe (II) par réduction cathodique du Fe (III).

Les électrodes utilisées pour la réalisation de l'électro-Fenton diffèrent selon les besoins du procédé. Ainsi, le fer et ses alliages sont largement utilisés comme anodes sacrificielles pour la génération électrochimique des ions ferreux (Atmaca, 2009; Brillas et Casado, 2002; Lin *et al.*, 2000). Différents types de cathodes tels que l'acier inoxydable, le titane, le graphite, le feutre de carbone, le carbone PTFE (Polytétrafluoroéthylène) etc. sont utilisés pour réduire le fer (III) en fer (II) (Brillas et Casado, 2002; Chou *et al.*, 1999; Qiang *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2012). Pour minimiser l'oxydation du fer (II) en fer (III) à l'anode, Chou *et al.* (1999) préconisent un ratio de surface anode: cathode de 3:8. Concernant la génération cathodique du peroxyde d'hydrogène, les électrodes les plus couramment rencontrées sont le carbone vitreux réticulé et le carbone PTFE (Chou *et al.*, 1999).

Le procédé d'électro-fenton est utilisé depuis quelques années pour traiter divers polluants organiques. Cependant, son application pour le traitement des lixiviats n'est pas encore très répandue comparée à l'utilisation du procédé de Fenton classique (Umar *et al.*, 2010). Les études existantes effectuées sur les lixiviats montrent des résultats satisfaisants en termes d'abattement de la DCO, de la couleur et des germes pathogènes (Aziz *et al.*, 2013; Mohajeri *et al.*, 2010; Trabelsi *et al.*, 2012; Yoon *et al.*, 1998; Zhang

et al., 2012). Le Tableau 2.4 résume les résultats obtenus de quelques études d'électro-Fenton réalisées sur des lixiviats issus de sites d'enfouissement.

Tableau 2-4 Résumé des résultats de quelques études sur le traitement de lixiviats de site d'enfouissement par électro-Fenton

Anode	Cathode	Type de lixiviat	Volume de travail (L)	pH de travail	Durée de traitement (min)	Conc. DCO initiale (mg/L)	Abattement DCO (%)	Conc. H ₂ O ₂ (mol/L)	Ratio molaire H ₂ O ₂ : Fe ²⁺	Intensité ou densité électrique	Références
Pt	Feutre de carbone	Lixiviat brut	0,4	3	480	10 200	78	-	-	7,6 mA/cm ²	(TRABELSI et al., 2012)
Ti	Ti/RuO ₂ -IrO ₂ -SnO ₂ -TiO ₂	Lixiviat brut	0,8	3	40	2 720	62	0,17	6	1 A	(ZHANG et al., 2012a)
Ti/RuO ₂ -IrO ₂	Ti/RuO ₂ -IrO ₂	Lixiviat brut	0,2	3	75	5 000	87,2	0,34	12	42 mA/cm ²	(ZHANG et al., 2006)
Al	Al	Lixiviat brut	0,5	3	43	2 820 – 3 150	94	-	1	49 mA/cm ²	(MOHAJERI et al., 2010)
Fe	Fe	Lixiviat coagulé	1	4	30	950	68,3	0,022	-	113,6 mA/cm ²	(LIN et Chang., 2000)
Fe	Fe	Lixiviat brut	0,5	3	20	2 350	72	0,058	-	3 A	(ATMACA, 2009)
Fe	Fe	Lixiviat brut	0,9	3,4	60	11 000	74,21	0,147	-	20 mA/cm ²	(ORKUN et KULEYIN, 2012)
Ti/RuO ₂ -IrO ₂	Acier inox	Lixiviat brut	0,8	3	140	3 424 – 3 680	≈ 82	0,34	12	19,2 mA/cm ²	(ZHANG et al., 2012b)
Fe	Fe	Lixiviat brut	1	3	20	2 350	70	0,058	-	2 A	(ALTIN, 2008)

Les principaux facteurs qui influencent l'efficacité du traitement sont : le pH, l'intensité du courant, les doses de réactifs utilisées, le ratio molaire H_2O_2/Fe^{2+} et la distance inter-électrode.

Le pH est l'un des facteurs les plus influents sur l'efficacité du procédé de Fenton. Les pH faibles sont favorables à la formation du peroxyde d'hydrogène car la réduction de l'oxygène en peroxyde se fait en milieu acide (Équation 2.15) (Wang *et al.*, 2010). La gamme de pH optimale est très restreinte, elle se situe entre 2 et 4,5 (Deng et Englehardt, 2006). Des valeurs de pH supérieures ou inférieures à la gamme optimale entraînent des répercussions sur la qualité du traitement. À des pH très acides ($pH < 2$), le piégeage des radicaux hydroxyles par les protons H^+ est accéléré (Tang et Huang, 1996) et les ions ferreux forment des complexes stables avec le peroxyde d'hydrogène limitant ainsi la réaction de Fenton (Nidheesh et Gandhimathi, 2012). Si le pH est supérieur au pH optimal ($pH > 4,5$), la régénération du fer (II) à partir du Fe (III) est limitée par le phénomène de coagulation des colloïdes par les ions fer (II) et fer (III) (Mollah *et al.*, 2001). Les autres effets défavorables liés à l'augmentation du pH sont : l'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène en H_2O et O_2 (Deng et Englehardt, 2006), le piégeage des radicaux hydroxyles par les ions carbonates et bicarbonates (CO_3^{2-} et HCO_3^-) (Deng et Englehardt, 2006) et la diminution du potentiel d'oxydation du radical hydroxyle (Kim et Vogelpohl, 1998). Dans les mêmes conditions opératoires, Zhang *et al.* (2012) ont observé des taux d'abattement de la DCO de 17% et 58% avec des pH respectifs de 8 et 3. Cependant, en travaillant avec un pH de 5, le taux d'abattement est de 55% mais la vitesse de réaction est moins élevée par rapport à l'essai réalisé à pH 3. Cela montre l'influence du pH sur le traitement d'EF. Selon Atmaca (2009) une élimination de

64% de la DCO a été obtenue à pH 3 tandis que l'abattement était aux alentours de 10% à pH 2 (limite de la gamme optimale).

D'une façon générale, l'augmentation du courant électrique a un effet positif sur l'efficacité du procédé EF. Elle permet de former plus de peroxyde d'hydrogène à partir de la réduction de l'O₂ dissous. Les vitesses de génération du fer (II) à l'anode sacrificielle et la régénération cathodique du fer (II) sont proportionnelles à l'augmentation du courant (Atmaca, 2009; Nidheesh et Gandhimathi, 2012). Néanmoins, une forte valeur de courant peut ne pas avoir un effet significatif sur les performances du procédé (Atmaca, 2009; Zhang *et al.*, 2006). Atmaca (2009) a observé une limite d'abattement de la DCO pour une valeur d'intensité de courant supérieure à 2 A avec une anode en fer. En effet, au-delà de cette intensité, il peut se former des réactions parasites telles que l'oxydation du peroxyde d'hydrogène en oxygène et la réduction des H⁺ en H₂ ayant comme conséquence la réduction du potentiel de formation des radicaux hydroxyles et la diminution de l'acidité du milieu. Une valeur optimale d'intensité de courant doit être précieusement déterminée afin d'avoir un maximum d'abattement tout en minimisant la consommation électrique et la production de résidus métalliques après la phase de neutralisation. Les densités de courant optimales obtenues par Atmaca (2009) et Zhang *et al.* (2006) lors du traitement des lixiviats par EF sont respectivement 100 et 42 mA/cm².

La quantité de réactifs et la proportion molaire entre le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux ont une influence majeure sur l'efficacité de la réaction de Fenton. L'excès ou la carence de l'un des deux réactifs peut avoir un impact négatif sur le traitement (Deng et Englehardt, 2006). Des concentrations faibles en peroxyde et en fer (II) limitent la

production des radicaux hydroxyles responsables de la dépollution. En revanche, les fortes concentrations en ions ferreux favorisent une surproduction de boues. L'excès de peroxyde d'hydrogène entraîne la flottation des boues via les bulles d'oxygène issues de la décomposition du peroxyde (Deng et Englehardt, 2006). La quantité de réactif utilisée est directement liée à la charge de DCO de l'effluent à traiter (Deng et Englehardt, 2006). En fixant un ratio molaire H_2O_2 : Fe (II) de 12, Zhang *et al.* (2006) ont observé une augmentation linéaire de l'élimination de la DCO avec des ajouts croissants de peroxyde. Cependant, le taux d'abattement de la DCO stagne au-dessus d'une concentration de 0,34 mol/L de peroxyde. La même expérience a mis en évidence l'amélioration de la qualité de traitement avec l'augmentation de la quantité de fer (II) jusqu'à une valeur limite. Ces résultats prouvent l'existence d'un ratio H_2O_2 : Fe (II) optimal pour le traitement d'électro-Fenton. Une grande divergence existe sur la valeur du ratio. La quantité de réactifs utilisée par charge de DCO éliminée varie selon les caractéristiques des lixiviats et les méthodes de détermination (Deng et Englehardt, 2006). Le ratio H_2O_2 : Fe (II) optimal défini par Zhang *et al.* (2012) est de 1 tandis que Zhang *et al.* (2006) et Mohajeri *et al.* (2010) ont travaillé avec des ratios respectifs de 12 et 1.

La distance inter-électrode a été étudiée par Zhang *et al.* (2012) lors du traitement d'un lixiviat mature. Ils ont observé une distance inter-électrodes optimale entre 1 et 2,5 cm. Dans le cas de certaines configurations, les ions ferreux sont régénérés par réduction cathodique des ions ferriques, ainsi une distance inter-électrodes très faible favoriserait l'oxydation anodique des ions ferreux (Zhang *et al.*, 2006). Atmaca (2009) a conclu que la distance inter-électrodes n'a pas d'influence significative sur l'efficacité du traitement,

cependant; une grande distance entre les électrodes peut entraîner une consommation énergétique supplémentaire.

Il est à noter que le procédé d'EF n'est pas efficace pour le traitement de l'azote ammoniacal. Les radicaux hydroxyles n'oxydent pas efficacement l'ammonium. Les faibles pourcentages d'abattement de l'azote ammoniacal obtenu à des pH basiques sont attribués aux phénomènes de coagulation et de strippage (Atmaca, 2009).

2.7. Procédé d'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation (EC) est issu du procédé de coagulation chimique qui utilise des réactifs chimiques pour la coagulation des colloïdes présents dans les eaux. Pendant l'EC, les agents coagulants (Fe^{2+} et Al^{3+}) sont générés *in-situ* de façon électrochimique en appliquant un courant électrique sur une anode sacrificielle en fer ou en aluminium (Équations 2.16 et 2.17).



Les ions produits réagissent avec les ions hydroxydes (OH^{-}) présents dans la solution pour former des hydroxydes de fer ou d'aluminium (Équations 2.18 et 2.19) (Drogui *et al.*, 2007).

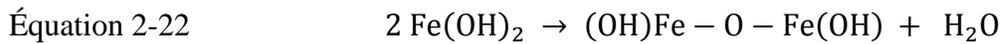
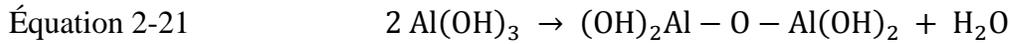


À la cathode, il y a formation du gaz H_2 qui entraîne la flottation des résidus métalliques (Équation 2.20) (Chen, 2004).



Le mécanisme d'EC dépend fortement de la nature chimique du milieu et plus particulièrement de sa conductivité (Mollah *et al.*, 2001). Les hydroxydes métalliques formés lors des réactions, exprimées par les Équations 2.18 et 2.19, s'impliquent dans des réactions de condensation ou de polymérisation. Ce qui conduit à la formation d'un précipité vert pour les hydroxydes de fer et d'une substance gélatineuse blanche pour les

hydroxydes d'aluminium (Drogui *et al.*, 2007). Les réactions de polymérisation peuvent être décrites par les Équations 2.21 et 2.22. Les complexes polymériques formés sont capables d'éliminer les polluants dissous et insolubles par des phénomènes d'adsorption, de complexation ou de précipitation (Drogui *et al.*, 2007).



Les ions de fer et d'aluminium peuvent générer également différentes espèces coagulantes de charge positive qui provoquent la déstabilisation et l'agglomération des particules et colloïdes chargés négativement. Par exemple, l'hydrolyse des ions Al^{3+} génère, sur une large gamme de pH, des espèces comme $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, $\text{Al(H}_2\text{O)}_5^{2+}$ et $\text{Al(H}_2\text{O)}_4^{2+}$. L'hydrolyse de ces dernières conduit à la formation de différentes espèces monomériques ou polymériques tels que Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ , $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, Al(OH)_4^- , $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, etc. (Mollah *et al.*, 2004). Un phénomène similaire est observé avec l'hydrolyse des ions ferriques. Selon le pH du milieu, il est possible de former l'espèce monomérique Fe(OH)_3 et des espèces polymériques complexes comme $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe(H}_2\text{O)}_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O)}_8(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O)}_6(\text{OH})_4^{4+}$ (Mollah *et al.*, 2004).

La combinaison de différents phénomènes de dépollution (électro-oxydation, complexation, précipitation, flottation, coagulation et adsorption) rend ce procédé très efficace pour le traitement des polluants organiques et inorganiques (Drogui *et al.*, 2007). L'EC est également efficace pour l'élimination des des composés de poids moléculaires élevés (Tsai *et al.*, 1997). Ces molécules sont largement présentes dans les lixiviats

« matures » et sont difficilement biodégradables par une filière biologique. Des études sur le traitement des lixiviats par EC ont été réalisées au cours de ces dernières années et ont des résultats intéressants en termes d'élimination de la DCO et de la couleur (Bouhezila *et al.*, 2011; Contreras *et al.*, 2009 ; Ilhan *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2011; Mariam et Nghiem, 2010; Tsai *et al.*, 1997). En revanche, l'efficacité de l'EC sur l'élimination de la pollution azotée est relativement faible. Le Tableau 2.5 résume les résultats de quelques études expérimentales portant sur l'EC des lixiviats.

Tableau 2-5 Résultats de quelques études faites sur l'EC des lixiviats de site d'enfouissement

Anode	Cathode	Volume de travail (L)	pH	Durée de traitement (min)	Tension ou densité électrique	Conc. DCO initiale (mg/L)	Abattement DCO (%)	Conc. NH ₄ initiale (mg N/L)	Abattement NH ₄ (%)	Distance inter-électrode (cm)	Références
Al	Al	0,5	8	100	12 V	16 464	62,7	-	-	6,5	(JOTIN et al., 2012)
Fe	Fe	1	6,4 – 7,3	90	4,96 mA/cm ²	2 566	49,8	386	38,6	1	(LI et al., 2011)
Fe	Fe	1	6,5	30	2,98 mA/cm ²	2 566	32,7	386	24,8	1	(LI et al., 2011)
Al	Al	1	6,5	30	2,98 mA/cm ²	2 566	21	386	20,8	1	(LI et al., 2011)
Al	Al	0,5	8,2	30	63,1 mA/cm ²	12 860	56	2 240	14	6,5	(ILHAN et al., 2008)
Fe	Fe	0,5	8,2	30	63,1 mA/cm ²	12 860	≈ 52	2 240	11	6,5	(ILHAN et al., 2008)
Al	Al	0,5	7,6 – 8,9	30	50 mA/cm ²	28 200 – 34 200	70	-	-	2,8	(BOUHEZILA et al., 2011)
Fe	Fe	0,5	7,6 – 8,9	30	50 mA/cm ²	28 200 – 34 200	≈ 68	-	-	2,8	(BOUHEZILA et al., 2011)
Al	Cu	2	8,2 – 8,5	20	25 mA/cm ²	2 247	39	-	-	2	(TSAI et al., 1997)
Fe	Cu	2	8,2 – 8,5	20	26,1 mA/cm ²	2 107	44,5	-	-	2	(TSAI et al., 1997)
Al	Al	-	8	60	20 mA/cm ²	9 800	60,5	3 710	24,3	-	(KABUK et al., 2014)
Fe	Fe	0,15	8,6	30	5 V	12 650	33	-	-	2,3	(NORMA et al., 2012b)
Al	Al	0,8	6,61 – 7	30	15,9 mA/cm ²	6 200	45	-	-	1,6	(TOP et al., 2011)
Fe	Fe	0,9	6,54	180	30 mA/cm ²	11 000	65,8	-	-	0,9	(ORKUN et KULEYIN, 2012)

Dans les essais de laboratoire, l'EC est souvent réalisée dans une cellule électrolytique dans laquelle sont plongées les électrodes plates soumises à une différence de potentiel. Le fer, l'aluminium et leurs dérivés sont largement utilisés comme anode soluble pour former les coagulants. Ces deux éléments peuvent également faire office de cathode ou d'autres éléments métalliques comme le cuivre (Tsai *et al.*, 1997). La disposition des électrodes peut se faire selon deux configurations : monopolaire ou bipolaire (Drogui *et al.*, 2007) (Figure 2.2). Dans la configuration monopolaire, on a une succession d'anodes et de cathodes reliées respectivement aux bornes positive et négative du générateur. De ce fait, chaque électrode reçoit la même valeur de la tension et une fraction de l'intensité totale. Dans la configuration bipolaire, seules les deux électrodes externes sont reliées aux bornes du générateur. Pour les autres électrodes intermédiaires, il se forme une anode dans une face et une cathode dans l'autre. Les deux configurations sont utilisées en traitement des eaux, cependant la configuration bipolaire est souvent préférée à cause de la simplicité des connections et des faibles dissipations énergétiques dans le circuit externe (Drogui *et al.*, 2007).

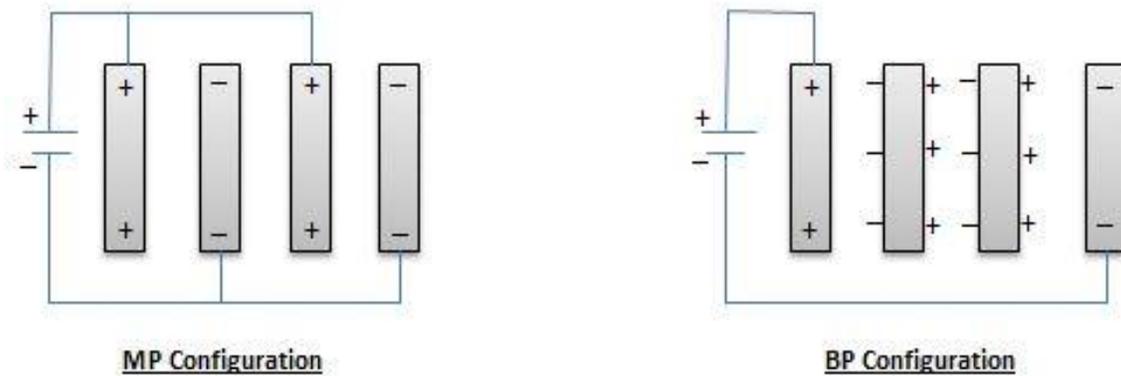


Figure 2-2 Configurations monopolaire et bipolaire des électrodes

Parmi les paramètres qui influencent le traitement d'EC, on peut citer l'intensité appliquée, le type d'électrode, le pH, la conductivité, la distance inter-électrodes et le temps de traitement (Khandegar et Saroha, 2013).

Selon la loi de Faraday, l'intensité appliquée est directement proportionnelle à la quantité de coagulants produits à l'anode. Une augmentation du courant électrique favorise les réactions décrites par les Équations 2.16 et 2.17, induisant une meilleure élimination des polluants. Une augmentation de l'intensité est également favorable à la formation du dihydrogène à la cathode (Équation 2.20) permettant ainsi la flottation des hydroxydes métalliques vers la surface du réacteur. L'effet de la densité électrique sur l'EC des lixiviats a été étudié par quelques auteurs. Tsai *et al.* (1997) ont observé une augmentation de la vitesse et du taux d'élimination de la DCO en faisant varier la tension entre 2 et 15 V. Ils ont également observé que l'utilisation d'une anode en Fe donne de meilleurs résultats par rapport à une anode en Al à des faibles valeurs de tension. Selon Li *et al.* (2011), avec l'augmentation du courant, les bulles de dihydrogène H₂ produites à la cathode deviennent plus denses et leur taille diminue. Ce phénomène rend l'électro-

flottation plus efficace. D'autres expériences réalisées par Ilhan *et al.* (2008) et Bouhezila *et al.* (2011) sur des lixiviats ont mis en évidence l'augmentation des performances épuratoires avec l'augmentation de la densité électrique. Cependant, une forte valeur de la tension électrique peut réduire les taux d'abattement de la DCO (Jotin *et al.*, 2012). Ce phénomène peut être dû à la réaction d'hydrolyse de l'eau en O_2 qui se produit à des valeurs élevées d'intensités de courant et qui rentre en compétition avec la réaction de dissolution anodique (Canizares *et al.*, 2005a).

Etant donné que les réactions d'hydrolyse des ions fer et aluminium dépendent du pH, ce dernier a un rôle important dans un procédé d'EC. Selon une étude de Jotin *et al.* (2012), l'élimination de la DCO varie de 59 à 73% pour une gamme de pH initial du lixiviat allant de 4 à 8. L'étude a montré qu'une correction de pH du lixiviat n'est pas nécessaire car le pH initial est situé dans cette gamme. Fernandes *et al.* (2014) ont également conclu que le pH initial du lixiviat étudié convient comme pH optimal avec l'utilisation d'une électrode en fer. Cependant, les valeurs de pH très acides ($< 3,9$) ou très basiques (> 10) diminuent les performances du procédé d'EC avec une chute brutale du taux d'élimination de la DCO (Li *et al.*, 2011). En fait, à des valeurs de pH très basiques (pH > 10), la charge électrostatique de la surface des colloïdes est modifiée, ce qui empêche leur déstabilisation (Drogui *et al.*, 2008). De plus, certains hydroxydes de fer ou d'aluminium formés à des pH basiques portent des charges négatives inefficaces pour l'EC (Drogui *et al.*, 2008). Les pH limites de solubilité des hydroxydes de fer ($Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$) et des hydroxydes d'aluminium ($Al(OH)_3$) sont respectivement de 5,5 et 4. Ce qui explique les meilleures performances de l'Al à des pH légèrement acides par rapport au fer (Asselin, 2007; Casillas *et al.*, 2007). La valeur du pH initiale augmente après traitement

par EC (Li *et al.*, 2011). Cette hausse est principalement attribuée à la production d'ions hydroxydes lors de la réduction cathodique de l'eau (Équation 2.5) (Drogui *et al.*, 2008).

Le type d'électrode (Fe ou Al) utilisé peut avoir un impact sur la qualité du lixiviat traité. Selon Bouhezila *et al.* (2011), l'anode en Al est plus efficace que celle en fer pour le traitement de la couleur, de la turbidité et du NH_4 présents dans les lixiviats. En revanche, le taux d'abattement de la DCO n'est pas significativement influencé par le type d'électrode (Bouhezila *et al.*, 2011). Les mêmes résultats en termes de DCO et de NH_4 ont été obtenus par Ilhan *et al.* (2008) en présence d'électrodes en fer et en aluminium dans les mêmes conditions opératoires. Les deux études précitées ont été réalisées à des densités de courant de 50 et 63 mA/cm^2 respectivement. En utilisant une densité de courant plus faible (2,98 mA/cm^2), Li *et al.* (2011) ont trouvé que l'anode en Fe permet d'éliminer plus de DCO que celle en Al. Tsai *et al.* (1997) ont également montré que l'utilisation d'une anode en Fe donne de meilleurs résultats par rapport à une anode en Al à des faibles valeurs de tension. D'après Li *et al.* (2011), les hydroxydes de fer décantent mieux que les hydroxydes d'aluminium. Ceci peut être expliqué du fait que le fer présente une masse molaire plus élevée que l'Al. Le volume des résidus métalliques générés est deux fois plus élevé en changeant l'électrode de Fe par une électrode d'Al selon une étude de Bouhezila *et al.* (2011). Selon nos connaissances actuelles, l'effet des configurations monopolaire et bipolaire sur l'EC des lixiviats n'a pas encore été étudié.

L'augmentation de la conductivité permet d'optimiser la consommation énergétique et de réduire le temps de traitement (Ilhan *et al.*, 2008; Khandegar et Saroha, 2013). Vu la valeur élevée de la conductivité des lixiviats, l'ajout d'électrolyte, dans le but d'augmenter la conductivité, n'est pas nécessaire dans la plupart des cas (Jotin *et al.*,

2012). Le NaCl est souvent utilisé comme électrolyte mais un fort dosage peut entraîner la réaction entre les ions chlorures et les hydroxydes métalliques qui forment des composés chlorés tels que $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ et $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ non favorables à la coagulation (Wang *et al.*, 2009a). Dans les études effectuées au laboratoire, le taux de dépollution augmente avec le temps d'hydrolyse avant de plafonner à des valeurs allant de 30 à 100 minutes de temps de traitement dépendamment de l'intensité de courant appliquée. Un temps de traitement long conduit à une consommation d'énergie élevée (Li *et al.*, 2011). Etant donné que la chute ohmique est proportionnelle à la distance inter-électrodes, l'augmentation ou la réduction de cette distance peut influencer les performances du traitement. Bouhezila *et al.* (2011) ont observé une variation de 10% du taux d'abattement de la DCO en faisant varier la distance inter-électrodes de 0,5 à 2,8 cm. Une distance inter-électrodes très large peut aboutir à une consommation supplémentaire en énergie. La distance inter-électrodes varie entre 1 et 6,5 cm dans les études consultées. Le procédé d'EC présente un net avantage pour la dépollution des métaux. Une étude réalisée par Dermentzis *et al.* (2011) sur l'électrocoagulation d'un effluent industriel chargé en Ni, Cu, Zn et Cr à des concentrations de 50 mg/L a révélé des taux d'abattelements supérieurs à 97% pour le Ni, le Cu et le Zn et supérieurs à 80% pour le Cr. Une autre étude menée par Meunier *et al.* (2006) a mis en évidence l'efficacité du procédé d'EC pour l'élimination du Pb contenu dans des lixiviats de sols contaminés. Des taux d'élimination supérieurs à 94% ont été enregistrés pour des concentrations initiales en Pb variant de 250 à 2 000 mg/L.

2.8. Avantages et inconvénients des procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques (EO, EC et EF) ont l'avantage d'éliminer à la fois la pollution organique et la couleur des lixiviats. Le Tableau 2.6 récapitule les principaux avantages et inconvénients des trois procédés électrochimiques. Grâce à la combinaison des réactions directes et indirectes, l'électro-oxydation est en mesure de dégrader à la fois les composés organiques et inorganiques comme le NH_4 . Contrairement à l'EF, l'EO permet d'opérer dans une gamme de pH initial des lixiviats allant de 6 à 8. Toutefois, l'oxydation indirecte requiert des concentrations élevées en chlorures pour favoriser la formation des intermédiaires réactifs (Chen, 2004). Il existe également un risque de formation de composés organochlorés toxiques liés aux fortes concentrations en ions chlorures (Chiang *et al.*, 1995). L'EF est particulièrement reconnue pour ses bonnes performances en termes d'élimination de la DCO et d'augmentation de la biodégradabilité de l'effluent. En revanche, il nécessite un pH de traitement acide et un ajout de peroxyde d'hydrogène ou d'ions ferriques dans certaines dispositions (Qiang *et al.*, 2003). Son inefficacité à éliminer l'azote ammoniacal fait que cette technologie est toujours couplée à un autre procédé capable de traiter le NH_4 . À propos de l'EC, la combinaison des processus électrochimiques et physico-chimiques entraîne une élimination efficace de la turbidité et des composés organiques ayant une masse moléculaire élevée. L'EC produit également moins de résidus métalliques comparativement aux procédés de coagulation chimique (Ilhan *et al.*, 2008). Cependant, tout comme l'EF, la gestion des boues chargées en résidus métalliques est une problématique qui doit être prise en compte. L'azote ammoniacal est faiblement éliminé pendant l'EC, certains auteurs avancent que l'élimination du NH_4 observée lors de l'EC

est liée au phénomène de stripping qui transforme le NH_4 en NH_3 gazeux (Atmaca, 2009; Ilhan *et al.*, 2008).

Tableau 2-6 Avantage et inconvénients des différents procédés électrochimiques

Avantages	Inconvénients
Electro-oxydation	
<ul style="list-style-type: none"> • Elimination de la DCO et du NH₄ • Oxydation directe et indirecte • Traitement avec pH initial du lixiviat • Amélioration de la biodégradabilité • Absence de production de boues 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation potentielle de composés organochlorés • Ajout d'ions chlorures pour augmenter l'oxydation indirecte
Electro-Fenton	
<ul style="list-style-type: none"> • Très bonne efficacité d'élimination des composés organiques • Bonne amélioration de la biodégradabilité de l'effluent 	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement en milieu acide • Inefficace sur l'élimination du NH₄ • Gestion des résidus métalliques formés • Ajout de H₂O₂ et Fe²⁺ dans certains cas
Electrocoagulation	
<ul style="list-style-type: none"> • Elimination de la DCO et de la couleur • Combinaison de différents phénomènes électrochimiques et physico-chimiques • Moins de boues produites comparés à la coagulation chimique 	<ul style="list-style-type: none"> • Gestion des boues chargées en ion ferreux ou aluminium • Efficacité limitée sur l'élimination du NH₄ et des petites molécules

2.9. Combinaison des procédés électrochimiques et biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement

Les procédés biologiques sont largement utilisés pour le traitement des lixiviats. On rencontre dans la littérature, différentes technologies biologiques appliquées au traitement des lixiviats : lagunage (Robinson et Grantham, 1988), boue activée (Hosomi *et al.*, 1989), lit bactérien (Boucher *et al.*, 2010; Martienssen *et al.*, 1995), bio-disque (Henderson et Atwater, 1995), bioréacteur à membrane (MBR) (Bodzek *et al.*, 2006), réacteur biologique discontinu (SBR) (Ying *et al.*, 1986), etc. Les procédés biologiques présentent comme principaux atouts l'efficacité de traiter les polluants organiques biodégradables de façon rentable. Ils sont aussi efficaces pour le traitement des lixiviats « jeunes » qui sont caractérisés par un rapport de biodégradabilité (DBO/DCO) élevé. Cependant, leur utilisation est limitée pour l'épuration des lixiviats « matures » qui présentent un grand pourcentage de composés bio-réfractaires (Xiao *et al.*, 2013). Concernant les procédés électrochimiques, leur efficacité vis-à-vis de la pollution bio-réfractaire est bien connue. En revanche, les coûts énergétiques que requièrent ces procédés peuvent être un frein pour des applications à l'échelle industrielle. Face à ce problème, le couplage des procédés biologiques et électrochimiques a été étudié depuis quelques années. Cette combinaison est techniquement et économiquement intéressante dans la mesure où elle permet de réduire les coûts d'opération par l'intégration de la filière biologique (Drogui *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2009b) et d'améliorer les taux d'abattement des composés réfractaires via les procédés électrochimiques (Feki *et al.*, 2009; Quan *et al.*, 2013). La disposition des deux procédés dans la filière de traitement varie selon les cas. Le procédé électrochimique peut être placé en amont du procédé biologique entraînant une dégradation des composés récalcitrants en des composés plus

biodégradables (Drogui *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2007). Dans d'autres cas, le procédé électrochimique est placé en aval du procédé biologique dans le but d'oxyder de façon complète les matières organiques résiduelles non biodégradables (Drogui *et al.*, 2007; Quan *et al.*, 2013; Xiao *et al.*, 2013).

2.9.1. Couplage électro-oxydation et traitement biologique

Le couplage des techniques d'électro-oxydation et biologiques a été testé sur différents types de lixiviats avec des résultats satisfaisants. Les études existantes portent sur des lixiviats « jeunes » avec de fortes concentrations en DCO (Quan *et al.*, 2013) et des lixiviats « matures » qui présentent un rapport de biodégradabilité (DBO/DCO) faible (Feki *et al.*, 2009). Il est à noter que, dans ce couplage, le procédé d'électro-oxydation est généralement placé en aval du traitement biologique (Anglada *et al.*, 2010; Feki *et al.*, 2009; Fernandes *et al.*, 2012; Quan *et al.*, 2013; P. Wang *et al.*, 2001; Xiao *et al.*, 2013). Ce choix peut être justifié du fait qu'il peut y avoir un phénomène de compétition entre la dégradation électrochimique des composés réfractaires et celle des composés biodégradables. Installée en aval du traitement biologique, l'électro-oxydation permettra une dégradation des matières résiduelles récalcitrantes. Néanmoins, d'autres auteurs ont opté pour une configuration différente en plaçant le procédé électrochimique en amont du procédé biologique dans le but de convertir les composés bio-réfractaires en molécules facilement biodégradables (Li *et al.*, 2007). Le Tableau 2.7 résume quelques résultats obtenus après électro-oxydation et traitement biologique des lixiviats.

Tableau 2-7 Résultats obtenus après électro-oxydation et traitement biologique des lixiviats de site d'enfouissement

Ordre de traitement	Traitement biologique	Traitement électrochimique	Performance traitement biologique		Performance traitement électrochimique		Références
			Enlèv. DCO (%)	Enlèv. NH ₄ (%)	Enlèv. DCO (%)	Enlèv. NH ₄ (%)	
Bio→EO	Système aérobie et anaérobie en séquence	Anode : Ti/RuO ₂ -IrO ₂ ; I = 65 mA/cm ² ; t = 1 h	96	97	85	97	(Quan <i>et al.</i> , 2013)
Bio→EO	Bioréacteur à membrane (MBR); TRH = 2-3 j ; C _{org} = 1,9 – 2,7 g DCO/L/j	Anode : Ti/Pt ; I = 40 mA/cm ² ; t = 1 h	61	73	63	80	(Feki <i>et al.</i> , 2009)
EO→Bio	Réacteur anaérobie (UASB) TRH = 16 h ; C _{org} = 8 kg DCO/m ³ /j	Anode : Ti-Ir-Ru ; I = 150 mA/cm ² ; t = 1 h	69 - 91	5 - 15,5	53,5	77,5	(Li <i>et al.</i> , 2007)
Bio→CC→EO	Traitement aérobie et anaérobie	Anode : RuO ₂ /Ti ; I = 50mA/cm ² ; t = 4 h	-	-	88	65	(Xiao <i>et al.</i> , 2013)
Bio→EO	Réacteur anaérobie (UASB) TRH = 6,1 j ; C _{org} = 0,78 g DCO/L/j	Anode : Ti/SnO ₂ ; I = 32,3 mA/cm ² ; t = 6 h	66	0	87	100	(Wang <i>et al.</i> , 2001)
Bio→EO	Réacteur biologique séquentiel (SBR) TRH = 12 h	Anode : Ti/TiO ₂ -IrO ₂ ; I = 0,8 - 4,8 mA/cm ² ; t = 3 h	> 95	78	30 -70	30 - 100	(Chu <i>et al.</i> , 2008)
Bio→EO	Réacteur biologique séquentiel (SBR)	Anode : BDD ; I = 15-21 A ; t = 4 h	> 85	-	90	-	(Papastavrou <i>et al.</i> , 2009)
Bio→EO	Bioréacteur à membrane (MBR) ; TRH = 2-3 j ; C _{org} = 1,9 – 2,7 g DCO/L/j	Anode : PbO ₂ ; I = 40 mA/cm ² ; t = 1 h	61	73	30	58	(Feki <i>et al.</i> , 2009)
Bio→EO	Boue activée	Anode : BDD ; I = 50 mA/cm ² ; t = 6 h	57,6	35,6	27	14	(Fernandes <i>et al.</i> , 2012)

Bio = traitement Biologique ; **EO** = Electro-oxydation ; **CC** = Coagulation chimique; **THR** = Temps de rétention hydraulique ; **C_{org}**= charge organique

Après une étape de traitement dans un réacteur anaérobie (temps de rétention de 6,1 jours et une charge organique de 0,78 g DCO/L/j), le lixiviat obtenu par Wang *et al.* (2001) présente des concentrations en DCO et en NH₄ de 1 610 mg/L et 1 480 mg/L, respectivement avec un rapport de biodégradabilité (DBO/DCO) de 0,06. En soumettant ce lixiviat au traitement d'électro-oxydation pendant une période de 6h, la DCO et le NH₄ ont été respectivement éliminés à hauteur de 87% et 100% dans les conditions suivantes : $i = 32,3 \text{ mA/cm}^2$, concentration initiale Cl⁻ = 4 000 mg/L et une anode en Ti/SnO₂. Les auteurs ont justifié ces taux d'élimination élevés de la DCO et de l'azote ammoniacal par l'apport additionnel d'ions chlorures dont l'oxydation induit la formation d'oxydants (acide hypochloreux, HClO) qui contribuent à la dépollution (voir Section 2.5). Dans les mêmes conditions de traitement, les taux d'élimination de la DCO et du NH₄ sont de 45,5 et 50,4% respectivement sans ajout de chlorure. Quan *et al.* (2013) et Feki *et al.* (2009) ont rapporté également des résultats satisfaisants en termes de diminution de la DCO et de NH₄ après 1h de traitement avec une concentration initiale en chlorure de l'ordre de 5 000 mg/L sur des lixiviats biologiquement prétraités.

Fernandes *et al.* (2012) ont étudié les performances épuratoires de l'électro-oxydation d'un lixiviat préalablement traité par un procédé de boue activée. Le diamant dopé au bore (BDD) est utilisé comme électrode de travail. Le traitement biologique a permis de réduire la concentration de DCO à 5 800 mg/L et celle de NH₄ à 1 210 mg/L avec des concentrations initiales respectives de 13 700 mg/L et 1 880 mg/L. Après 6h de traitement d'électro-oxydation avec une densité de courant de 30 mA/cm², les concentrations résiduelles de DCO et de NH₄ étaient respectivement 4 600 mg/L et 1 050 mg/L. Ce qui représente des taux d'élimination de la DCO de 27% et de 14% pour le

NH₄. On constate que les concentrations obtenues après traitement électrochimique sont encore élevées. Ces résultats peuvent être expliqués par les concentrations élevées en DCO et en NH₄ (4 600 mg/L et 1 050 mg/L) à l'entrée du procédé électrochimique. Ceci montre qu'un traitement biologique poussé est souhaitable pour réduire les charges organiques à l'entrée du procédé électrochimique. Néanmoins, le procédé électrochimique a permis d'éliminer 1 520 mg/L de DCO et 160 mg/L de N-NH₄. Des analyses spectrophotométriques effectuées sur l'effluent électro-oxydé ont révélé une diminution de 43% de l'absorbance à 275 nm, mettant ainsi en évidence une réduction des composés aromatiques bio-récalcitrants. .

Suite à une séquence de traitement aérobie et anaérobie suivie d'une coagulation chimique, le lixiviat obtenu par Xiao *et al.* (2013) présentait un faible rapport de biodégradabilité (DBO/DCO = 0,09, DCO ≈ 560 mg/L et NH₄ ≈ 700 mg/L). En soumettant l'effluent à un traitement d'électro-oxydation d'une durée de 4 h avec une intensité de 50 mA.cm⁻², la DCO a été réduite de 88% et le NH₄ de 65% avec une anode en titane et oxyde de ruthénium (RuO₂/Ti). Des analyses chromatographiques et spectrophotométriques ont été réalisées avant et après traitement électrochimique. Les résultats ont montré qu'après l'électro-oxydation, les substances humiques et certaines molécules aromatiques sont transformées en des molécules plus biodégradables tels que les acides oxalique, butyrique et phénylacétique.

Li *et al.* (2007) ont travaillé avec une configuration différente des précédentes en plaçant un réacteur biologique anaérobie après le traitement électrochimique. Le lixiviat brut avait les caractéristiques suivantes : DCO = 11 450 mg/L et NH₄ = 2 761 mg/L et DBO/DCO = 0,24. Le traitement électrochimique ($i = 150 \text{ mA.cm}^{-2}$, $t = 1 \text{ h}$ et anode en

Ti-Ir-Ru) a permis de réduire la DCO à 5 320 mg/L et l'azote ammoniacal à 620 mg/L et d'augmenter le rapport de biodégradabilité de 0,24 à 0,5. De plus, le pourcentage des acides organiques à faible masse moléculaire a augmenté de 28 à 90% ainsi que le pourcentage des acides gras volatils de 0,68 à 16,8% après l'étape d'électro-oxydation. L'effluent obtenu est traité dans un réacteur batch anaérobie (UASB) avec un temps de rétention hydraulique de 16h et une charge organique de 8 kg DCO.m⁻³.j⁻¹. La concentration finale en DCO varie de 472 à 1 649 mg/L tandis que l'abattement de l'azote ammoniacal est très faible (≈10 %), ceci est lié au choix des conditions anaérobies du réacteur biologique.

2.9.2. Combinaison électro-Fenton et traitement biologique

À l'heure actuelle, le nombre d'études effectuées sur le couplage des procédés d'électro-Fenton (EF) et biologiques pour le traitement des lixiviats est rudimentaire. La majeure partie des études existantes relate l'efficacité du procédé conventionnel de Fenton couplé à un traitement biologique (Di Iaconi *et al.*, 2006; Lopez *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2012a; Xie *et al.*, 2010b). Néanmoins, il y a eu un certain nombre d'auteurs qui se sont intéressés à l'application de la technique d'électro-Fenton couplée à un traitement biologique pour traiter les lixiviats (Lin et Chang, 2000; Wang *et al.*, 2012b; Zhang *et al.*, 2013). Le Tableau 2.8 récapitule les résultats obtenus suite au couplage de divers procédés électrochimiques avec des procédés biologiques pour le traitement des lixiviats.

Tableau 2-8 Résultats obtenus sur le couplage des procédés électrochimiques et biologiques pour traiter les lixiviats

Ordre de traitement	Traitement biologique	Conditions traitement électrochimique	Conc. avant traitement électrochimique	Performance du traitement	Références
			DCO et (COT) (mg/L)	DCO et COT (% enlèvement)	
Bio→EF	UASB – Anaérobie/ Aérobie - MBR	Cathode: Carbone PTFE; I = 30 mA/cm ² ; t = 6 h; pH = 3; FeSO ₄ = 10 mM	3886 (1347)	82% COT	(Wang <i>et al.</i> , 2012b)
CC→ EF→ Bio	Réacteur biologique séquentiel (SBR)	Anode : Fe; I = 2,5 A; t = 30 min; pH = 4; C _{H2O2} = 750 mg/L	1914	67,3% DCO	(Lin et Chang, 2000)
Bio→EF	Réacteur biologique séquentiel (SBR)	I = 2 A; t = 1 h; pH = 3; H ₂ O ₂ :Fe ²⁺ = 12:1	2046	71% DCO	(Zhang <i>et al.</i> , 2013)
Bio→UF/NF → EC du concentrat	Nitrification/Dénitrification	Anode : Al; I = 15,9 mA/cm ² ; t = 30 min	-	45% DCO	(Top <i>et al.</i> , 2011)
Bio→EC+EO	Traitement biologique	(EC) : Anode: Fe; V = 4 V; t = 1 h - (EO): Cathode: DBB; I = 30 mA/cm ² ; t = 8 h	11720	81% DCO	(Norma <i>et al.</i> , 2012a)
Bio + CC→PEC	Traitement aérobie et anaérobie	Anode: RuO ₂ /Ti; I = 50 mA/cm ² ; t = 4 h UV (20 W, 254 nm)	560	91% DCO	(Xiao <i>et al.</i> , 2013)
Bio→PEC	Traitement biologique	Anode: Ti/TiRuO ₂ ; I = 67,1 mA/cm ² ; t = 2,5 h UV (10 W, 253,7 nm, 1,36 mW/cm ²)	560	74,1% DCO	(Zhao <i>et al.</i> , 2010)
Bio→NF/OI→ EP du concentrat	UASB – Anaérobie /Aérobie - MBR	Cathode: Carbone PTFE; I = 17,5 mA/cm ² ; t = 4 min; Débit (O ₂ +O ₃) = 0,3 L/min; C _{H2O2} = 157 mg/L	(1650)	87% COT	(Li <i>et al.</i> , 2013)

Bio : Biologique ; **EO** : Électro-oxydation ; **EF** : Électro-Fenton ; **CC** : Coagulation chimique ; **UF** : Ultrafiltration ; **NF** : Nanofiltration ; **OI** : Osmose inverse ; **PEC** : Photo-électrochimique ; **EP** : Électro-Peroxone ; **EC** : Électrocoagulation; **UASB** : Réacteur anaérobie; **MBR** : Bioréacteur à membrane.

Lin et Chang (2000) ont couplé l'EF à un réacteur discontinu biologique (SBR) pour traiter les lixiviats obtenus après une première étape de coagulation chimique. L'effluent à traiter présentait un faible rapport de biodégradabilité (DBO/DCO = 0,1) et une concentration en DCO de 950 mg/L. Le cycle de traitement biologique a duré 12 h. Avec les conditions d'EF suivantes : concentration $\text{H}_2\text{O}_2 = 750 \text{ mg/L}$, temps de traitement = 30 minutes, $\text{pH} = 4$, $I = 2,5 \text{ A}$ et une anode en fer, la valeur finale de la DCO était inférieure à 100 mg/L. Un rapport de biodégradabilité (DBO/DCO) de 0,3 a été enregistré suite à l'application du procédé d'électro-Fenton. Wang *et al.* (2012b) ont utilisé une cathode en carbone PTFE (Polytétrafluoroéthylène) et un apport externe d' O_2 pour générer de façon électrochimique le peroxyde d'hydrogène afin de traiter un lixiviat biologiquement prétraité. Le traitement biologique est composé d'une succession d'un traitement dans un réacteur anaérobique (UASB), d'un traitement anoxie-aérobie suivi d'un bioréacteur à membrane (MBR). Le concentrât obtenu après traitement biologique est caractérisé par un rapport de biodégradabilité presque nul ($\text{DCO} = 3\,886 \text{ mg/L}$ et $\text{DBO} = 2,6 \text{ mg/L}$) et une concentration en carbone organique total (COT) de $1\,347 \text{ mg/L}$. Le traitement d'EF de cet effluent a permis d'éliminer 82% du COT après 6 h de traitement avec une densité électrique de 30 mA/cm^2 et 10 mM de FeSO_4 . Zhang *et al.* (2013) ont également expérimenté la combinaison d'un procédé biologique avec de l'EF. Le lixiviat a d'abord été traité dans un réacteur à biofilm (SBBR) avec un temps de cycle de 24 h puis soumis à 60 minutes de traitement EF avec une intensité de 2 A, un pH de 3 et un ratio $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ de 12 : 1. L'efficacité globale du procédé en termes d'abattement de la DCO est d'environ 80% avec une valeur initiale de $2\,495 \text{ mg/L}$. L'analyse de la distribution des poids molaires (PM) par ultrafiltration révèle une augmentation significative des

composés dont le $PM < 4$ kDa après l'étape d'EF. La diminution de l'indice UV_{254} qui renseigne sur la dégradation des substances humiques est observée à l'issue du traitement électrochimique.

Il est intéressant de noter que ce couplage est appliqué sur d'autres types d'effluents caractérisés par de fortes charges de DCO ou par la présence de composés réfractaires. Par exemple, Babu *et al.* (2009) ont rapporté une performance globale d'élimination de la DCO de 86% en couplant l'EF à un procédé anaérobie pour traiter un effluent d'huile de palme. Ferrag-Siagh *et al.* (2013) ont utilisé la même approche pour la dégradation de la tétracycline, composé caractérisé par des noyaux aromatiques difficilement biodégradables. Le couplage du procédé classique de Fenton à une filière biologique s'est également montré efficace pour le traitement des lixiviats (Lopez *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2012a). Xie *et al.* (2010b) ont développé un pilote d'une capacité de $20 \text{ m}^3/\text{j}$ pour traiter un lixiviat mature en plaçant le procédé de Fenton classique entre deux filtres biologiques. Les valeurs de la DCO et du NH_4 après traitement sont inférieures à 100 et 25 mg/L, respectivement.

2.9.3. Combinaison électrocoagulation et traitement biologique

Tout comme l'EF, il existe très peu d'études effectuées sur le couplage des procédés d'électrocoagulation et biologiques pour traiter les lixiviats. Norma *et al.* (2012a) ont expérimenté les procédés d'EC et d'EO sur un lixiviat obtenu après une étape de traitement biologique. Suite au traitement biologique, la valeur de la DCO était de $11\,720 \text{ mg/L}$. Le fer et le diamant dopé au bore (BDD) ont été utilisés comme anodes pour l'EC et l'EO, respectivement. L'acier inoxydable a été employé comme cathode dans les deux

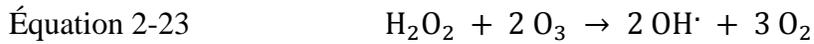
modes de traitement. L'effluent est d'abord électro-coagulé pendant une heure avec une tension de 4 V sans agitation. Après une étape intermédiaire de filtration, le perméat obtenu est soumis à 8 h d'électro-oxydation avec une densité électrique de 30 mA/cm². Le traitement successif d'EC et d'EO a permis la réduction de 81% de la DCO et de 50% du COT.

Top *et al.* (2011) ont aussi étudié l'EC d'un concentrât obtenu après une étape de traitement biologique et de filtration. Le lixiviat est traité dans un premier temps par un procédé de nitrification/dénitrification. L'effluent est ensuite filtré dans deux modules d'ultrafiltration et de nanofiltration. Le concentrât obtenu contenait une large partie des grosses molécules réfractaires non dégradées par la filière biologique et retenues par les filtres. Pour traiter le concentrât, les auteurs ont utilisé 4 plaques d'aluminium (2 anodes et 2 cathodes) d'une surface totale de 252 cm² en configuration monopolaire. Avec une densité de courant de 15,9 mA/cm² et un temps de traitement de 30 minutes, 45% de la DCO est éliminée et 60% de la couleur. La concentration initiale de DCO était de 6 200 mg/L.

2.9.4. Couplage des autres procédés électrochimiques avec un traitement biologique

D'autres procédés électrochimiques sont également utilisés en combinaison avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats. On peut citer le procédé photo-électrochimique et le procédé d'électro-peroxone. Le procédé photo-électrochimique a le même principe que le procédé d'électro-oxydation (Voir Section 2.5) avec l'ajout d'une source de lumière ultraviolet. Les radiations UV peuvent avoir un effet destructif sur les

molécules organiques et favoriser la formation de radicaux puissants comme OH^\bullet et HClO dans la solution (Tauchert *et al.*, 2006). Le procédé d'électro-peroxone (EP) est dérivé du procédé Peroxone qui consiste à mélanger l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de former des radicaux hydroxyles (Équation 2.23).



Dans le procédé d'EP, le peroxyde d'hydrogène est généré de façon électrochimique à la cathode. L'ozone est introduit dans le réacteur après une étape d'ozonation à partir du dioxygène (Li *et al.*, 2013).

Zhao *et al.* (2010) ont étudié l'influence du procédé photo-électrochimique (PEC) sur un lixiviat ayant subi un prétraitement biologique. Après traitement biologique, l'effluent présentait des concentrations en DCO de 560 mg/L, en NH_4 de 700 mg/L et un rapport de biodégradabilité faible ($\text{DBO}/\text{DCO} = 0,07$). L'étude a été réalisée sur un pilote d'une capacité de 6,5 L. L'anode en DSA (Ti/TiRuO_2) est constituée d'un tube concentrique tandis que la paroi extérieure du réacteur, en acier inoxydable fait office de cathode. La source de radiation est assurée par une lampe UV, d'une puissance de 20 W et d'une longueur d'onde de 254 nm, placée au milieu du réacteur. Dans les conditions optimales de traitement ($i = 67,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ et 2,5 h de traitement), les taux d'abattement sont de 74,1% pour la DCO, de 41,6 % pour le COT et de 94,5% pour le NH_4 . Le rapport de biodégradabilité a aussi été augmenté de façon significative de 0,07 à 0,6 après le traitement PEC. Xiao *et al.* (2013) ont réalisé la même étude sur un lixiviat prétraité par un procédé aérobie/anaérobie et une coagulation chimique. Après l'étape de prétraitement, la DCO et le NH_4 ont des valeurs moyennes respectives de 560 et 700 mg/L. Dans le système utilisé, l'anode est constituée de titane et d'oxyde de ruthénium

(RuO₂/Ti) et la cathode de titane. Une lampe de mercure à basse pression (10 W et 253,7 nm) est utilisée comme source de radiation UV. Un taux d'abattement de 91% de la DCO et une élimination quasi-complète de la couleur et de l'azote ammoniacal ont été enregistrés avec une densité électrique de 50 mA/cm² et un temps de traitement de 4 h. Des expériences parallèles effectuées lors des deux études précédentes montrent une meilleure efficacité du procédé PEC par rapport au procédé d'électro-oxydation en termes d'élimination de la DCO, du COT et du NH₄. Ceci peut s'expliquer par la photogénération des radicaux hydroxyles et hypochloreux.

Li *et al.* (2013) ont étudié le procédé d'électro-peroxone sur un concentrât obtenu à la suite d'un traitement biologique et membranaire d'un lixiviat. Le traitement biologique est réalisé avec une succession d'un réacteur anaérobique (UASB), d'un traitement anoxie-aérobie suivi d'un bioréacteur à membrane (MBR). Le traitement membranaire est effectué sur deux modules de nanofiltration et d'osmose inverse. Le concentrât issu des procédés membranaires est principalement constitué de composés organiques réfractaires avec une concentration en COT de 1 650 mg/L. Un mélange d'ozone et de dioxygène est injecté dans le réacteur avec un débit de 0,3 L/min. Le peroxyde d'hydrogène est généré de façon électrochimique à la cathode en carbone PTFE (Polytétrafluoroéthylène) à partir de l'oxygène dissout. Avec une densité de courant de 17,5 mA/cm² et un temps de traitement de 4 h, le COT est éliminé à 87%.

2.9.5. Tendances futures et perspectives des procédés électrochimiques et leur couplage avec les procédés biologiques

Bien que l'utilisation des procédés électrochimiques pour le traitement des lixiviats ne soit pas encore très répandue, on constate depuis quelques années de plus en plus d'études réalisées sur ce sujet. Selon la base de données Scopus (Elsevier), entre 2006 et 2013, 70 études ont été réalisées sur l'utilisation des procédés d'EO, d'EF et d'EC pour le traitement des lixiviats par rapport à cinq études effectuées entre 1994 et 2005. L'utilisation modeste mais croissante de ces techniques d'épuration est favorisée en partie par le vieillissement des décharges existantes qui produisent des lixiviats caractérisés par une pollution bio-réfractaire et les normes de rejets qui deviennent de plus en plus contraignantes (Ministère Québécois du Développement durable de l'Environnement et des Parcs, 2005). En guise de comparaison, les normes de rejets concernant les lixiviats des LES sont presque similaires à celles des eaux usées urbaines. Or ces dernières peuvent être, dans certains cas, jusqu'à 10 fois moins polluantes. Les procédés biologiques conventionnels se heurtent à la difficulté de traiter de façon convenable les lixiviats matures qui renferment un grand nombre de composés récalcitrants. Les effets directs et indirects du courant électrique permettent une dégradation partielle ou totale de ces polluants récalcitrants ou de les transférer dans une phase insoluble lors de l'EC. Les principaux atouts liés à l'utilisation des procédés électrochimiques sont : faible emprise au sol, temps de traitement court, automatisation facile, utilisation limitée de réactifs, bonne performance épuratoire et coût raisonnable. Malgré les intérêts qu'ils présentent, le potentiel des technologies électrochimiques reste encore sous-exploité dans le domaine du traitement des lixiviats. Selon la base de

données Scopus, depuis l'an 2000, 130 études ont été réalisées sur l'utilisation du procédé classique de Fenton contre 17 études sur l'utilisation du procédé d'électro-Fenton pour le traitement des lixiviats. Sur cette même période de temps, on note 56 études sur la coagulation chimique contre 8 sur l'électrocoagulation.

Le procédé d'électro-oxydation permet à la fois d'éliminer la DCO et l'azote ammoniacal tout en augmentant la biodégradabilité de l'effluent. Cependant, les performances de l'EO sont beaucoup influencées par les ions responsables de l'oxydation indirecte. On peut amener à ajouter du chlorure de sodium pour activer l'oxydation indirecte dans le cas du traitement des lixiviats où les teneurs en Cl^- sont faibles ($< 3\,000\text{ mg/L}$) (Chen, 2004). Le potentiel toxique des sous-produits organiques chlorés formés après l'EO n'est pas encore explicitement étudié dans le cas des lixiviats. Une étude effectuée par Naumczyk *et al.* (1996) sur un effluent issu de l'industrie du textile chargé en chlorures révèle la formation de plusieurs sous-produits organochlorés après traitement d'EO. Parmi les sous-produits décelés par les auteurs on peut citer : le 1,1-dichlorocyclopentène, le 2,3-dichloro-2-méthylbutane, le Chlorométhylsilane, etc. Avec l'avancement de la science des matériaux, l'arrivée d'autres électrodes plus performantes peut rendre la technique d'EO plus compétitive. Actuellement, l'électrode de diamant dopé au bore (BDD) se distingue des autres avec des résultats très satisfaisants. Les procédés d'EO peuvent être assistés par un procédé photochimique afin d'augmenter leur efficacité d'épuration. Par exemple, (Zhao *et al.*, 2010) ont observé une augmentation de 27% de l'abattement de la DCO en couplant l'EO avec une source de radiation UV. En réalisant le même couplage, Xiao *et al.* (2013) ont obtenu une hausse de 27% et de 33% sur la cinétique de dégradation respective de la DCO et du NH_4 .

Le procédé d'EF est performant pour le traitement de la pollution organique avec l'implication du radical hydroxyle, qui est un oxydant puissant et non sélectif. Sa capacité à augmenter le rapport de biodégradabilité de l'effluent, rend son couplage avec une filière de traitement biologique intéressant. Cependant, son inefficacité à éliminer le NH_4 constitue son principal défaut. La condition de traitement en milieu acide ($\text{pH} < 4$) peut également enfreindre l'utilisation de ce procédé quand il s'agit de traiter de grand volume d'effluent. Comparé au procédé de Fenton conventionnel, le traitement d'EF des lixiviats n'est pas encore suffisamment étudié dans tous ses aspects. Lors d'une opération de Fenton classique, les deux réactifs (H_2O_2 et Fe^{2+}) sont introduits dans le réacteur avec les proportions souhaitées. En revanche, il est délicat de respecter un ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ donné quand l'un ou les deux réactifs sont générés de façon électrochimique. Une divergence existe aussi sur le ratio optimal de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ à appliquer lors du traitement des lixiviats. Le ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ varie entre 1 et 12 dans les études consultées. Ceci est lié en partie à la diversité de compositions physico-chimiques des lixiviats et les différentes méthodes utilisées pour la détermination de ce ratio. L'optimisation du ratio et des quantités de H_2O_2 et Fe^{2+} générées, permettra de réduire les boues obtenues lors des étapes de neutralisation en fin de traitement. Le couplage du procédé d'EF avec les techniques photochimiques : l'électro-photo-Fenton peut augmenter les performances épuratoires de l'EF mais s'accompagnera d'un surcoût. Zazouli *et al.* (2012) et Krzysztozek et Naumczek (2012) ont réalisé des études sur le procédé classique de Fenton couplé avec une radiation UV (photo-Fenton) pour le traitement des lixiviats. Leurs résultats ont montré une augmentation de l'abattement de la DCO (13,6% et 22,4% respectivement) avec le procédé photo-Fenton comparé à l'utilisation du Fenton seul. À

l'état actuel de nos connaissances, aucune étude n'est encore faite sur le traitement des lixiviats avec l'utilisation du procédé d'électro-photo-Fenton.

Le procédé d'électrocoagulation est modestement étudié en traitement des lixiviats comparé au procédé traditionnel de coagulation chimique. Bien que des études récentes aient montré les avantages de l'EC en termes de quantité de boues produites et d'élimination de la DCO (Ilhan *et al.*, 2008; Mariam et Nghiem, 2010), la coagulation chimique est encore largement utilisée. L'EC présente l'avantage de combiner à la fois les phénomènes physico-chimiques (coagulation, précipitation, complexation) et électrochimiques (électro-flottation, oxydation directe et indirecte). Elle peut être opérée dans une large gamme de pH. Son efficacité à éliminer les grosses molécules et la turbidité fait qu'il est parfois utilisé comme étape de prétraitement ou de traitement tertiaire. Cependant, les limitations des transferts de masse et la gestion des résidus d'hydroxydes métalliques formés peuvent expliquer la sous-utilisation de l'EC. Les études de laboratoire se font généralement avec des cellules électrolytiques de formes parallélépipédiques. La conception et l'expérimentation d'autres types de réacteurs permettront d'optimiser l'hydrodynamique du milieu et de réduire la limitation des transferts de masse. L'effet des configurations monopolaire et bipolaire des électrodes pendant l'EC des lixiviats reste un sujet à étudier.

Le couplage des procédés électrochimiques et biologiques présente trois principaux avantages : l'augmentation des performances épuratoires, la réduction des coûts d'opération et la diminution des temps de traitement. Pour le traitement des lixiviats « matures », caractérisés par une forte présence en composés réfractaires, les procédés électrochimiques permettront de dégrader une partie des composés réfractaires et

d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent. L'ordre de la disposition des ouvrages électrochimiques et biologiques dépend des besoins du traitement. De ce fait, on peut placer le procédé biologique en amont afin de traiter les composés biodégradables et de finir le traitement des composés récalcitrants par le procédé électrochimique. L'autre disposition consiste à placer le procédé électrochimique en amont pour augmenter la biodégradabilité de l'effluent et de finir avec un traitement biologique. Il est important de choisir un procédé biologique capable de traiter l'azote ammoniacal dans le cas du couplage avec certains procédés électrochimiques. C'est le cas des procédés d'EF, d'EC et d'EP qui présentent une faible efficacité par rapport à l'élimination de l'azote ammoniacal. L'effluent peut être carencé en nutriments dans le cas où le procédé biologique est placé en aval de la filière électrochimique. C'est le cas du phosphore dont la concentration est généralement faible dans les lixiviats matures. Sur 106 lixiviats matures étudiés, Kjeldsen et Christophersen. (2001) ont rapporté une valeur moyenne de $P_t = 2,7 \text{ mg/L}$. Dans certains cas, on peut être amené à rajouter une source de phosphore afin de respecter l'équilibre nutritif des bactéries (Imai *et al.*, 1995). La majeure partie des études est réalisée sur des lixiviats prétraités par une filière biologique existante. Des études détaillées qui s'intéressent à la fois aux procédés biologiques et électrochimiques restent rares. En vue d'augmenter les performances épuratoires et de lever les incertitudes techniques qui planent sur ce couplage, des études plus détaillées devront être réalisées dans le futur. Lors de ses études, l'influence du traitement biologique sur la qualité de traitement électrochimique devrait être clarifiée et vice-versa. Des études d'optimisation des différents paramètres opératoires de chacun des deux procédés permettront d'augmenter l'efficacité du couplage tout en réduisant les coûts opératoires.

2.10. Conclusion

Au cours de cette revue de littérature, nous avons abordé les trois principaux procédés électrochimiques (l'électro-oxydation, l'électro-Fenton et l'électrocoagulation) appliqués au traitement des lixiviats. Leurs combinaisons avec les procédés biologiques sont également étudiées. Les trois procédés électrochimiques présentent un avantage commun qui est la faculté de traiter les composés réfractaires présents dans les lixiviats. Les mécanismes réactionnels qui rentrent en jeu pendant le traitement sont différents d'un procédé à un autre. Pendant l'EO, les réactions directes et indirectes qui impliquent le radical hydroxyle et d'autres oxydants intermédiaires sont responsables de la dépollution. Lors du traitement EF, le radical hydroxyle issu de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ion ferreux est à l'origine de la dégradation des polluants organiques. Concernant l'EC, le mécanisme de dépollution est plus complexe car différents phénomènes électrochimiques (électro-flottation, oxydation directe et indirecte) et physico-chimiques (coagulation, précipitation, complexation) rentrent en jeu. D'une façon générale, les principaux paramètres opératoires qui influencent l'efficacité de ces procédés sont : la densité de courant, le temps de traitement, le type d'électrode utilisé, la distance inter-électrodes et la conductivité du milieu. Toutefois, l'optimisation de certains paramètres est essentielle pour une meilleure performance du traitement électrochimique. C'est le cas du pH qui doit être dans une gamme de 2 à 4,5 lors du procédé d'EF.

Les procédés électrochimiques, utilisés dans les conditions optimales, donnent des résultats satisfaisants en termes d'élimination de la DCO (20 à 90% d'abattement selon le procédé utilisé et la concentration initiale), de la couleur et des germes pathogènes. L'utilisation de ces procédés pour le traitement des lixiviats « matures » permet

d'éliminer les composés bio-réfractaires et d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent. Bien que l'application des technologies électrochimiques pour le traitement des lixiviats soit en pleine expansion, plus d'études devront être faites pour l'optimisation de ces procédés. Les procédés d'électrocoagulation, d'électro-Fenton et d'électro-photo-Fenton sont modestement étudiés en comparaison des procédés traditionnels de coagulation chimique et de Fenton. Ceci est justifié par quelques désavantages que présentent ces techniques. La condition de traitement en milieu acide pendant l'EF peut être un frein lors du traitement de grand volume de lixiviat. La gestion des boues chargées en résidus métalliques est une contrainte qui doit être prise en compte lors de l'utilisation des procédés d'EF et d'EC. Les besoins énergétiques que requièrent ces procédés peuvent augmenter les coûts de traitement à l'échelle industrielle.

Le couplage des procédés électrochimiques et biologiques permet d'augmenter les performances épuratoires tout en réduisant les coûts et les temps de traitement. L'ordre de disposition des deux procédés dépend des besoins du traitement. Toutefois, des études approfondies sont nécessaires pour clarifier l'influence de chaque procédé sur l'autre procédé selon son placement dans la filière de traitement.

2.11. Remerciements

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le CRIQ (Centre de recherche industrielle du Québec) et les compagnies E2metrix et Gesterra. Il a également reçu le soutien financier du CRIBIQ (Consortium de recherche et innovations en bioprocédés industriels au Québec) et de MITACS.

2.12. Références

- Aloui F, Fki F, Loukil S & Sayadi S (2009) Application of combined membrane biological reactor and electro-oxidation processes for the treatment of landfill leachates. *Water Sci. Technol.* 60(3):605-614.
- Altin A (2008) An alternative type of photoelectro-Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Sep. Purif. Technol.* 61(3):391-397.
- Amokrane A, Comel C & Veron J (1997) Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Res.* 31(11):2775-2782.
- Anglada A, Urriaga AM & Ortiz I (2010) Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 181(1-3):729-735.
- Anglada A, Urriaga A, Ortiz I, Mantzavinos D & Diamadopoulos E (2011) Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. *Water Res.* 45(2):828-838.
- Asselin M (2007) *Utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargées en matière organique*. Maitrise (Mémoire de maîtrise, Université du Québec (INRS), Canada). 92 p p
- Atmaca E (2009) Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 163(1):109-114.

- Aziz HA, Othman OM & Abu Amr SS (2013) The performance of Electro-Fenton oxidation in the removal of coliform bacteria from landfill leachate. *Waste Manage.* 33(2):396-400.
- Babu BR, Meera KS, Venkatesan P & Sunandha D (2009) Removal of Fatty Acids from Palm Oil Effluent by Combined Electro-Fenton and Biological Oxidation Process. *Water, Air, Soil Pollut.* 211(1-4):203-210.
- Barlaz MA & Ham RK (1993) Leachate and gas generation. *Geotechnical practice for waste disposal*, Daniel DE (Édit.) Chapman & Hall, London, UK. p pp. 113-136.
- Bashir MJK, Isa MH, Kutty SRM, Awang ZB, Aziz HA, Mohajeri S & Farooqi IH (2009) Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation. *Waste Manage.* 29(9):2534-2541.
- Baun DL & Christensen TH (2004) Speciation of heavy metals in landfill leachate: A review. *Waste Manage. Res.* 22(1):3-23.
- Bodzek M, Łobos-Moysa E & Zamorowska M (2006) Removal of organic compounds from municipal landfill leachate in a membrane bioreactor. *Desalination* 198(1-3):16-23.
- Boucher K, Lessard P, Buelna G & Dubé R (2010) Biofiltration et captage des métaux lourds d'un lixiviat de lieu d'enfouissement de matières résiduelles. in *Salon des technologies environnementales du Québec* Québec, mars 2010).

- Bouhezila F, Hariti M, Lounici H & Mameri N (2011) Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor. *Desalination* 280(1-3):347-353.
- Brillas E & Casado J (2002) Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere* 47(3):241-248.
- Burton SA & Watson-Craik IA (1998) Ammonia and nitrogen fluxes in landfill sites: applicability to sustainable landfilling. *Waste Manage. Res.* 16(1):41-53.
- Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP & Ross AB (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals. *Phys. Chem. Ref. Data* 17:513-886.
- Cabeza A, Urtiaga A, Rivero MJ & Ortiz I (2007) Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *J. Hazard. Mater.* 144(3):715-719.
- Calace N, Liberatori A, Petronio BM & Pietroletti M (2001) Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environ. Pollut.* 113(3):331-339.
- Canizares P, Carmona M, Lobato J, Martinez F & Rodrigo M (2005a) Electrodeposition of aluminum electrodes in electrocoagulation processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44(12):4178-4185.

- Canizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo M & Sáez C (2005b) Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Res.* 39(12):2687-2703.
- Chen G (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 38(1):11-41.
- Cheung K, Chu L & Wong M (1993) Toxic effect of landfill leachate on microalgae. *Water Air Soil Poll.* 69(3-4):337-349.
- Chiang L-C, Chang J-E & Wen T-C (1995) Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Res.* 29(2):671-678.
- Chou S, Huang Y-H, Lee S-N, Huang G-H & Huang C (1999) Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method. *Water Res.* 33(3):751-759.
- Christensen JB, Jensen DL, GrØN C, Filip Z & Christensen TH (1998) Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Water Res.* 32(1):125-135.
- Christensen TH, Kjeldsen P, Albrechtsen HJr, Heron G, Nielsen PH, Bjerg PL & Holm PE (1994) Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 24(2):119-202.
- Chu Y, Zhang Q & Xu D (2008) Advanced treatment of landfill leachate from a sequencing batch reactor (SBR) by electrochemical oxidation process. *J. Environ. Eng. Sci.* 7(6):627-633.

- Clément B & Merlin G (1995) The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. *Sci. Total Environ.* 170(1):71-79.
- Comninellis C (1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta* 39(11):1857-1862.
- Contreras J, Villarroel M, Navia R & Teutli M (2009) Treating landfill leachate by electrocoagulation. *Waste Manag Res* 27(5):534-541.
- Cossu R, Polcaro AM, Lavagnolo MC, Mascia M, Palmas S & Renoldi F (1998) Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. *Environ. Sci. Technol.* 32(22):3570-3573.
- Deng Y & Englehardt JD (2006) Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Res.* 40(20):3683-3694.
- Deng Y & Englehardt JD (2007) Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Manag* 27(3):380-388.
- Dermentzis K, Christoforidis A & Valsamidou E (2011) Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. *Int. J. Environ. Sci* 1(5):697-710.
- Di Iaconi C, Ramadori R & Lopez A (2006) Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal landfill leachate. *Biochem. Eng. J.* 31(2):118-124.

- Drogui P, Asselin M, Brar SK, Benmoussa H & Blais J-F (2008) Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. *Sep. Purif. Technol.* 61(3):301-310.
- Drogui P, Blais J-F & Mercier G (2007) Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Pat. Eng.* 1(3):257-272.
- Drogui P, Elmaleh S, Rumeau M, Bernard C & Rambaud A (2001) Hydrogen peroxide production by water electrolysis: Application to disinfection. *J. Appl. Electrochem.* 31(8):877-882.
- Ehrig H-J (1989) Water and Element Balances of Landfills. *The Landfill*, Baccini P (Édit.) Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Germany Vol 20. p 83-115.
- Ehrig HJ (1983) Quality and quantity of sanitary landfill leachate. *Waste Manage. Res.* 1(1):53-68.
- Farmer JC, Wang FT, Hawley- Fedder RA, Lewis PR, Summers LJ & Foiles L (1992) Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: oxidation of ethylene glycol and benzene by silver (II). *J. Electrochem. Soc.* 139(3):654-662.
- Feki F, Aloui F, Feki M & Sayadi S (2009) Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor. *Chemosphere* 75(2):256-260.
- Fenton H (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* 65:899-910.

- Fernandes A, Pacheco MJ, Ciríaco L & Lopes A (2012) Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode. *J. Hazard. Mater.* 199-200:82-87.
- Fernandes A, Spranger P, Fonseca AD, Pacheco MJ, Ciríaco L & Lopes A (2014) Effect of electrochemical treatments on the biodegradability of sanitary landfill leachates. *Appl. Catalysis–B: Environ.* 144:514-520.
- Ferrag-Siagh F, Fourcade F, Soutrel I, Aït-Amar H, Djelal H & Amrane A (2013) Tetracycline degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton pretreatment and a biological process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88(7):1380-1386.
- Frascari D, Bronzini F, Giordano G, Tedioli G & Nocentini M (2004) Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. *Chemosphere* 54(3):335-343.
- Grimm J, Bessarabov D & Sanderson R (1998) Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination* 115(3):285-294.
- Harmsen J (1983) Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. *Water Res.* 17(6):699-705.
- Henry JG & Prasad D (2000) Anaerobic treatment of landfill leachate by sulfate reduction. *Water Sci. Technol.* 41(3):239-246.
- Henderson JP & Atwater JW (1995) High ammonia landfill leachate treatment using anaerobic filter and rotating biological contactor. *Can. J. Civ. Eng.* 22(5):992-1000.

- Hoilijoki TH, Kettunen RH & Rintala JA (2000) Nitrification of anaerobically pretreated municipal landfill leachate at low temperature. *Water Res.* 34(5):1435-1446.
- Hosomi M, Matsusige K, Inamori Y, Sudo R, Yamada K & Yoshino Z (1989) Sequencing batch reactor activated sludge processes for the treatment of municipal landfill leachate: Removal of nitrogen and refractory organic compounds. *Water Sci. Technol.* 21(12 pt 5):1651-1654.
- Ilhan F, Kurt U, Apaydin O & Gonullu MT (2008) Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *J. Hazard. Mater.* 154(1-3):381-389.
- Im J-h, Woo H-j, Choi M-w, Han K-b & Kim C-w (2001) Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. *Water Res.* 35(10):2403-2410.
- Imai A, Onuma K, Inamori Y & Sudo R (1995) Biodegradation and adsorption in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process. *Water Res.* 29(2):687-694.
- Jensen DL, Ledin A & Christensen TH (1999) Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater. *Water Res.* 33(11):2642-2650.
- Jotin R, Ibrahim S & Halimoon N (2012) Electro coagulation for removal of chemical oxygen demand in sanitary landfill leachate. *Int. J. Environ. Sci* 3(2):921-930

- Kabdaşlı I, Şafak A & Tünay O (2008) Bench-scale evaluation of treatment schemes incorporating struvite precipitation for young landfill leachate. *Waste Manage.* 28(11):2386-2392.
- Kabuk HA, İlhan F, Avsar Y, Kurt U, Apaydin O & Gonullu MT (2014) Investigation of Leachate Treatment with Electrocoagulation and Optimization by Response Surface Methodology. *CLEAN - Soil, Air, Water* 42(5):571-577.
- Khandegar V & Saroha AK (2013) Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent -a review. *J. Environ. Manage.* 128:949-963.
- Kim SM & Vogelpohl A (1998) Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton- Process. *Chem. Eng. Technol.* 21(2):187-191.
- Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A & Christensen TH (2002) Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32(4):297-336.
- Kjeldsen P & Christophersen M (2001) Composition of leachate from old landfills in Denmark. *Waste Manage. Res.* 19(3):249-256.
- Krzysztozek A & Naumczyk J (2012) Landfill leachate treatment by Fenton, photo-Fenton processes and their modification. *J. Adv Oxid Technol* 15(1):53-63.
- Kurniawan TA, Lo W, Chan G & Sillanpaa ME (2010) Biological processes for treatment of landfill leachate. *J. Environ. Monit.* 12(11):2032-2047.

- Lanza MR & Bertazzoli R (2002) Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(1):22-26.
- Lema J, Mendez R & Blazquez R (1988) Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. *Water Air Soil Poll.* 40(3-4):223-250.
- Li T, Li X, Chen J, Zhang G & Wang H (2007) Treatment of landfill leachate by electrochemical oxidation and anaerobic process. *Water Environ. Res.* 79(5):514-520.
- Li X-m, Wang M, Jiao Z-k & Chen Z (2001) Study on electrolytic oxidation for landfill leachate treatment. *China Water and Wastewater* 17(8):14-17.
- Li X, Song J, Guo J, Wang Z & Feng Q (2011) Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environmental Sciences* 10:1159-1164.
- Li Z, Yuan S, Qiu C, Wang Y, Pan X, Wang J, Wang C & Zuo J (2013) Effective degradation of refractory organic pollutants in landfill leachate by electro-peroxone treatment. *Electrochim. Acta* 102:174-182.
- Lin SH & Chang CC (2000) Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Res.* 34(17):4243-4249.
- Lopez A, Pagano M, Volpe A & Claudio Di Pinto A (2004) Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere* 54(7):1005-1010.
- Mariam T & Nghiem LD (2010) Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes. *Desalination* 250(2):677-681.

- Martienssen M, Schulze R & Simon J (1995) Capacities and limits of three different technologies for the biological treatment of leachate from solid waste landfill sites. *Acta Biotechnol.* 15(3):269-276.
- Meunier N, Drogui P, Montané C, Hausler R, Blais JF & Mercier G (2006) Heavy metals removal from acidic and saline soil leachate using either electrochemical coagulation or chemical precipitation. *J. Environ. Eng.* 132(5):545-554.
- Ministère Québécois du Développement durable de l'Environnement et des Parcs (2005) *Règlement sur l'enfouissement et l'incinération de matières résiduelles.*, http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2R19.HTM (Consulté le (consultation le 11 Aout 2014))
- Mohajeri S, Aziz HA, Isa MH, Zahed MA & Adlan MN (2010) Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. *J. Hazard. Mater.* 176(1-3):749-758.
- Mollah MY, Morkovsky P, Gomes JA, Kesmez M, Parga J & Cocke DL (2004) Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 114(1-3):199-210.
- Mollah MYA, Schennach R, Parga JR & Cocke DL (2001) Electrocoagulation (EC)—science and applications. *J. Hazard. Mater.* 84(1):29-41.
- Moraes PB & Bertazzoli R (2005) Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. *Chemosphere* 58(1):41-46.

- Moreno-Casillas HA, Cocke DL, Gomes JAG, Morkovsky P, Parga JR & Peterson E (2007) Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Sep. Purif. Technol.* 56(2):204-211.
- Naumczyk J, Szpyrkowicz L & Zilio-Grandi F (1996) Electrochemical treatment of textile wastewater. *Water Sci. Technol.* 34(11):17-24.
- Nidheesh PV & Gandhimathi R (2012) Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination* 299:1-15.
- Norma D, Fernandes A, Ciriaco L, Pacheco MJ & Lopes A (2012a) Electrocoagulation and Anodic Oxidation as a Complement of Biological Treatment of Sanitary Landfill Leachates. *Port. Electrochim. Acta* 30(4):281-294.
- Norma D, Fernandes A, Pacheco MJ, Ciriaco L & Lopes A (2012b) Electrocoagulation and Anodic Oxidation Integrated Process to Treat Leachate from a Portuguese Sanitary Landfill. *Port. Electrochim. Acta* 30(3):221-234.
- Orkun MO & Kuleyin A (2012) Treatment performance evaluation of chemical oxygen demand from landfill leachate by electro-coagulation and electro-fenton technique. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 31(1):59-67.
- Oshode O, Bakare A, Adeogun A, Efuntoye M & Sowunmi A (2008) Ecotoxicological assessment using *Clarias gariepinus* and microbial characterization of leachate from municipal solid waste landfill. *Int. J. Environ. Res* 2(4):391-400.
- Oygard JK, Mage A & Gjengedal E (2004) Estimation of the mass-balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy

metal content of the deposited waste and the leachate. *Water Res.* 38(12):2851-2858.

Papastavrou C, Mantzavinos D & Diamadopoulos E (2009) A comparative treatment of stabilized landfill leachate: coagulation and activated carbon adsorption vs. electrochemical oxidation. *Environ. Technol.* 30(14):1547-1553.

Plotkin S & Ram NM (1984) Multiple bioassays to assess the toxicity of a sanitary landfill leachate. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 13(2):197-206.

Qiang Z, Chang J-H & Huang C-P (2003) Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes. *Water Res.* 37(6):1308-1319.

Quan X, Cheng Z, Chen B & Zhu X (2013) Electrochemical oxidation of recalcitrant organic compounds in biologically treated municipal solid waste leachate in a flow reactor. *J. Environ. Sci.* 25(10):2023-2030.

Rada E, Istrate I, Ragazzi M, Andreottola G & Torretta V (2013) Analysis of Electro-Oxidation Suitability for Landfill Leachate Treatment through an Experimental Study. *Sustainability* 5(9):3960-3975.

Renou S, Givaudan JG, Poulain S, Dirassouyan F & Moulin P (2008) Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* 150(3):468-493.

Robinson HD & Grantham G (1988) The treatment of landfill leachates in on-site aerated lagoon plants: experience in Britain and Ireland. *Water Res.* 22(6):733-747.

- Rule JH (1979) Municipal landfill leachate in the ground and surface water, Chesapeake, Virginia: heavy metals. *J. Environ. Health* 42(2):60-64.
- Serrano K, Michaud P, Comninellis C & Savall A (2002) Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. *Electrochim. Acta* 48(4):431-436.
- Singh SK, Townsend TG & Boyer TH (2012) Evaluation of coagulation (FeCl₃) and anion exchange (MIEX) for stabilized landfill leachate treatment and high-pressure membrane pretreatment. *Sep. Purif. Technol.* 96:98-106.
- Stucki S, Baumann H, Christen H & Kötz R (1987) Performance of a pressurized electrochemical ozone generator. *J. Appl. Electrochem.* 17(4):773-778.
- Tang W & Huang C (1996) 2, 4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Technol.* 17(12):1371-1378.
- Tatsi AA, Zouboulis AI, Matis KA & Samaras P (2003) Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere* 53(7):737-744.
- Tauchert E, Schneider S, de Morais JL & Peralta-Zamora P (2006) Photochemically-assisted electrochemical degradation of landfill leachate. *Chemosphere* 64(9):1458-1463.
- Top S, Sekman E, Hoşver S & Bilgili MS (2011) Characterization and electrocaogulative treatment of nanofiltration concentrate of a full-scale landfill leachate treatment plant. *Desalination* 268(1-3):158-162.

- Trabelsi S, Oturan N, Bellakhal N & Oturan MA (2012) Application of Doehlert matrix to determine the optimal conditions for landfill leachate treatment by electro-Fenton process. *J. Mater. Environ. Sci.* 3(3):426-433.
- Tsai CT, Lin ST, Shue YC & Su PL (1997) Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Water Res.* 31(12):3073-3081.
- Umar M, Aziz HA & Yusoff MS (2010) Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Manage.* 30(11):2113-2121.
- Vadillo I, Carrasco F, Andreo B, de Torres AG & Bosch C (1999) Chemical composition of landfill leachate in a karst area with a Mediterranean climate (Marbella, southern Spain). *Environ. Geol.* 37(4):326-332.
- Vlyssides AG, Karlis PK & Mahnken G (2003) Influence of various parameters on the electrochemical treatment of landfill leachates. *J. Appl. Electrochem.* 33(2):155-159.
- Walling C & Goosen A (1973) Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *J. Am. Chem. Soc.* 95(9):2987-2991.
- Wang C-T, Chou W-L, Chung M-H & Kuo Y-M (2010) COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. *Desalination* 253(1-3):129-134.

- Wang C-T, Chou W-L & Kuo Y-M (2009a) Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *J. Hazard. Mater.* 164(1):81-86.
- Wang P, Lau IW & Fang HH (2001) Electrochemical oxidation of leachate pretreated in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Environ. Technol.* 22(4):373-381.
- Wang X, Chen S, Gu X & Wang K (2009b) Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter process. *Waste Manage.* 29(4):1354-1358.
- Wang X, Han J, Chen Z, Jian L, Gu X & Lin CJ (2012a) Combined processes of two-stage Fenton-biological anaerobic filter-biological aerated filter for advanced treatment of landfill leachate. *Waste Manag* 32(12):2401-2405.
- Wang Y, Li X, Zhen L, Zhang H, Zhang Y & Wang C (2012b) Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 229-230:115-121.
- Weiss E (2006) *Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dopé au bore : Application à la dépollution d'effluents aqueux*. Doctorat (Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, France). 7 p p
- Wreford K, Atwater JW & Lavkulich LM (2000) The effects of moisture inputs on landfill gas production and composition and leachate characteristics at the Vancouver Landfill Site at Burns Bog. *Waste Manage. Res.* 18(4):386-392.

- Xiao S, Peng J, Song Y, Zhang D, Liu R & Zeng P (2013) Degradation of biologically treated landfill leachate by using electrochemical process combined with UV irradiation. *Sep. Purif. Technol.* 117:24-29.
- Xie B, Lv BY, Hu C, Liang SB, Tang Y & Lu J (2010a) Landfill leachate pollutant removal performance of a novel biofilter packed with mixture medium. *Bioresource Technol.* 101(20):7754-7760.
- Xie B, Lv Z, Lv BY & Gu YX (2010b) Treatment of mature landfill leachate by biofilters and Fenton oxidation. *Waste Manag* 30(11):2108-2112.
- Yamazaki I & Piette LH (1991) EPR spin-trapping study on the oxidizing species formed in the reaction of the ferrous ion with hydrogen peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 113(20):7588-7593.
- Ying W-C, Bonk RR, Lloyd VJ & Sojka SA (1986) Biological treatment of a landfill leachate in sequencing batch reactors. *Environ. Prog.* 5(1):41-50.
- Yoon J, Cho S, Cho Y & Kim S (1998) The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics. *Water Sci. Technol.* 38(2):209-214.
- Zazouli MA, Yousefi Z, Eslami A & Ardebilian MB (2012) Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 9(3).

- Zhang D-B, Wu X-G, Wang Y-S & Zhang H (2013) Landfill leachate treatment using the sequencing batch biofilm reactor method integrated with the electro-Fenton process. *Chem. Pap.* 68(6):782-787.
- Zhang H, Ran X & Wu X (2012a) Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor. *J. Hazard. Mater.* 241-242:259-266.
- Zhang H, Wu X & Li X (2012b) Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fered–Fenton process. *Chem. Eng. J.* 210:188-194.
- Zhang H, Ran X, Wu X & Zhang D (2011) Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 188(1-3):261-268.
- Zhang H, Zhang D & Zhou J (2006) Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 135(1-3):106-111.
- Zhao X, Qu J, Liu H, Wang C, Xiao S, Liu R, Liu P, Lan H & Hu C (2010) Photoelectrochemical treatment of landfill leachate in a continuous flow reactor. *J. Bioresour Technol* 101(3):865-869.

CHAPITRE 3

COUPLING BIOFILTRATION PROCESS AND ELECTROCOAGULATION USING MAGNESIUM-BASED ANODE FOR THE TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE

COMBINAISON DES PROCÉDÉS DE BIOFILTRATION ET D'ÉLECTROCOAGULATION UTILISANT UNE ANODE À BASE DE MAGNÉSIUM POUR LE TRAITEMENT DES LIXIVIATS DES SITES D'ENFOUISSEMENT

Le chapitre 3 traite le scénario 1 qui consistait à installer le procédé de biofiltration avant le procédé d'électrocoagulation. Une électrode à base de magnésium a été utilisée lors des expériences d'électrocoagulation. Les performances des deux procédés ont été évaluées et discutées dans ce chapitre. Certaines observations faites avec l'utilisation de l'anode en magnésium (sensibilité à l'alcalinité et hausse du pH) ont également été étudiées afin d'y amener des éléments de réponse. Ces travaux sont en lien avec les objectifs spécifiques #1, #2 et #3. Le Chapitre 3 est constitué de l'article suivant:

Dia Oumar; Drogui Patrick; Buelna Gerardo; Dubé Rino (2016)

Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate. *Journal of Environmental Management*, 181, 477-483. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.06.067

3. COUPLING BIOFILTRATION PROCESS AND ELECTROCOAGULATION USING MAGNESIUM-BASED ANODE FOR THE TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE

3.1. Abstract

In this research paper, a combination of biofiltration (BF) and electrocoagulation (EC) processes was used for the treatment of sanitary landfill leachate. Landfill leachate is often characterized by the presence of refractory organic compounds ($BOD/COD < 0.13$). BF process was used as secondary treatment to remove effectively ammonia nitrogen ($N-NH_4$ removal of 94%), BOD (94% removed), turbidity (95% removed) and phosphorus (more than 98% removed). Subsequently, EC process using magnesium-based anode was used as tertiary treatment. The best performances of COD and color removal from landfill leachate were obtained by applying a current density of 10 mA/cm^2 through 30 min of treatment. The COD removal reached 53%, whereas 85% of color removal was recorded. It has been proved that the alkalinity had a negative effect on COD removal during EC treatment. COD removal efficiencies of 52%, 41% and 27% were recorded in the presence of 1.0, 2.0 and 3.0 g/L of sodium bicarbonate ($NaHCO_3$), respectively. Hydroxide ions produced at the cathode electrode reacted with the bicarbonate ions to form carbonates. The presence of bicarbonates in solution hampered the increase in pH, so that the precipitation of magnesium hydroxides could not take place to effectively remove organic pollutants.

3.2. Keywords

Landfill leachate, biofiltration, biofilter, biological treatment, electrocoagulation, magnesium electrode, alkalinity

3.3. Introduction

Landfilling is one of the most common ways to manage municipal solid wastes. However, this technic can be related with some environmental issues if the landfill is not monitored properly. For example, percolation of rainwater into the landfill leads to the production of an effluent polluted with organic, inorganic and microbial materials called landfill leachate that has the potential threat for both groundwater, and surface water (Lema *et al.*, 1988).

Landfill leachate characteristics can be defined by several parameters: operating modes (degree of compaction, height waste etc.), nature of waste, local climate, geological features of the site, age of landfill etc. Among these factors, age of landfill have a major importance on landfill leachate composition. Accordingly, landfill leachate could be divided into three types: "young", "intermediary" and "mature" or stabilized landfill leachate (Renou *et al.*, 2008). The young landfill leachates having an age up to 5 years, are characterized by high concentration of biodegradable organic compounds (Harmsen, 1983). By comparison, mature landfill leachate having more than ten years are characterized by refractory organic compounds (Ehrig, 1989).

Biological processes are often used to treat young landfill leachate due to their biodegradability. According to the literature, many biological processes such as aerated lagoon (Robinson and Grantham, 1988), activated sludge (Kettunen *et al.*, 1996),

attached biomass (Li *et al.*, 2010; Martienssen *et al.*, 1995) membrane bioreactor (MBR) (Ahmed and Lan, 2012) sequencing batch reactor (SBR) (Dollerer and Wilderer, 1996) and others had been applied for landfill leachate treatment. Among biological processes, biofiltration technology has many advantages such as low footprint and good resistance to the variation of volumetric loading (Galvez *et al.*, 2009; Pujol *et al.*, 1994; Xie *et al.*, 2010a). The materials used as media could be categorized as inorganic (plastic, pozzolan, glass bead, expanded clay etc.) and organic (peat, wood chips, compost, activated carbon etc.). Peat based biofilters have been finding increased use, as they showed high efficiency for biodegradable organic carbon and nitrogen removal (Champagne and Khalekuzzaman, 2014; Heavey, 2003; Kangsepp and Mathiasson, 2009; Kõiv *et al.*, 2009), due to its a high specific surface for microorganisms (Buelna *et al.*, 2008, Couillard, 1994). In addition, the presence of some chemicals groups on its surface (alcohol, aldehydes, ketones, acids and ethers) could be involved in the depollution process by interacting with pollutants throughout adsorption, complexation, chelation and ions exchanges reactions (Couillard, 1994).

Although the effectiveness of biological systems is well known for biodegradable landfill leachate, biological methods do not generally provide the necessary quality of treatment for wastes containing refractory organic pollutants (Galvez *et al.*, 2009). For example, humic substances contained in landfill leachate are difficult to oxidize biologically.

To tackle this issue, combined treatment methods have been finding increased use, biological treatment followed by physical-chemical treatment. Physical chemical process is often employed as tertiary treatment after biological treatment (Galvez *et al.*, 2009). Different types of physicochemical, electrochemical, membrane filtration and advanced

oxidative processes have been integrated with biological processes. Among these technologies, electrocoagulation process is a promising technique that can be coupled with biological process in order to improve the effectiveness of landfill leachate treatment. The principle of EC is to generate, in-situ, coagulants using an electrical potential difference. These coagulants can agglomerate colloidal suspensions and form insoluble metal hydroxides on which organic matter could be adsorbed.

Even though, the combination of biological and electrocoagulation processes for landfill leachate treatment has been rarely reported in the literature, however, it has been tested for the treatment of different types of effluents such as bleaching effluent (Antony and Natesan, 2012), grey water (Bani-Melhem and Smith, 2012), industrial effluents (Moises *et al.*, 2010), municipal wastewater (Stafford *et al.*, 2014) and synthetic wastewater (Yu *et al.*, 2006). In these studies, satisfactory results were obtained in terms of organic matters, suspended solids and phosphorus removal.

The objective of this research project was to study the feasibility of coupling a biological process (biofiltration) with an electrochemical process (electrocoagulation) for the treatment of "mature" landfill leachate. Hence, the biological system was placed before the electrochemical process. The efficiency of biofiltration in terms of nitrogen, organic matters and turbidity removal was investigated, whereas for the electrochemical treatment, the influence of current density, treatment time and alkalinity on residual COD removal was considered.

3.4. Materials and methods

3.4.1. Landfill leachate

Landfill leachates used throughout this study were taken from a municipal landfill site of Saint-Rosaire's City, Québec, Canada. This landfill area is 44 ha having a landfilling capacity of 65,000 tons/year. The annual flow rate of leachate production is around 100 m³/d. Landfill leachates were stored in three open sky tanks, each one having 2750 m³ of capacity. The sampling was taken from the storage tanks with the average frequency of three weeks. Samples were collected in polypropylene buckets and kept at 4°C before use.

3.4.2. Biofiltration experimental unit

A PVC column was used as biofilter unit with a dimension of 2 m (height) x 0.2 m (inside diameter). The biofilter system used indigenous microflora bacteria fixed on an organic support mainly comprised of peat and wood shavings. The filter media was arranged vertically as follows (from the top to the bottom): 10 cm of wood chips, 30 cm of a mixture of 80 % (v/v) wood + 20% (v/v) peat + 5% (v/v) of calcite, 30 cm of wood chips, 90 cm of 80 % (v/v) wood chips + 20% (v/v) peat + 5% (v/v) calcite. The calcite was added in the filter media in order to buffer the pH and to provide a mineral carbon source for autotrophic microorganisms. The landfill leachate was filtered by percolation. The biofilter acclimation was performed by gradually increasing the hydraulic loading rate inside the biofilter unit. Once the acclimation was completed, the inlet flow rate was set at around 5.3 L/d, corresponding to a hydraulic loading rate of 0.17 m³/m²/d. The

column was aerated by injecting compressed air from the bottom with a flow rate of 5 L/min. The air was moistened through a hermetic water balloon before being injected in the column. It is worth noting that the pilot worked at room temperature (22 °C). The biofilter clogging was monitored by measuring every four days the output flow rate of the biofilter and checking regularly if there was appearance of stagnant liquid on the surface of the biofilter unit.

3.4.3. Electrochemical cell

A cylindrical electrolysis cell, having 1.5 L of capacity was used. This electrolytic unit was comprised of two concentric electrodes (Figure 3.1). The cylindrical anode electrode (79.8 cm length x 1.9 cm diameter) was made of alloy based magnesium having a working surface area of 476 cm². The hollow cylindrical cathode electrode (72 cm length and 5 cm inner diameter) was made of stainless steel (SS) and having a surface area of 1130 cm². The assays were carried out in a closed loop depicted schematically in Figure 3.1. A conical reservoir (to introduce wastewaters in the system), a centrifugal pump and the electrolytic cell constitute the loop. The electrochemical tests were conducted in a batch recirculation mode with a liquid flow entering in the top of the cell. The electrochemical cell was provided by E2Mextrix Inc, Sherbrooke, Québec, Canada. The electrochemical cell was operated under galvanostatic conditions. Current intensities were imposed by means of a DC power source, Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, ON, Canada) with a maximum current rating of 70 A at an open circuit potential of 40 V. Due to high conductivity of landfill leachate, no electrolyte salt was added during the EC process. 30 mL aliquot was taken from the reactor at different

treatment time and then naturally settled down for at least one hour, and finally supernatant was collected for the analysis,

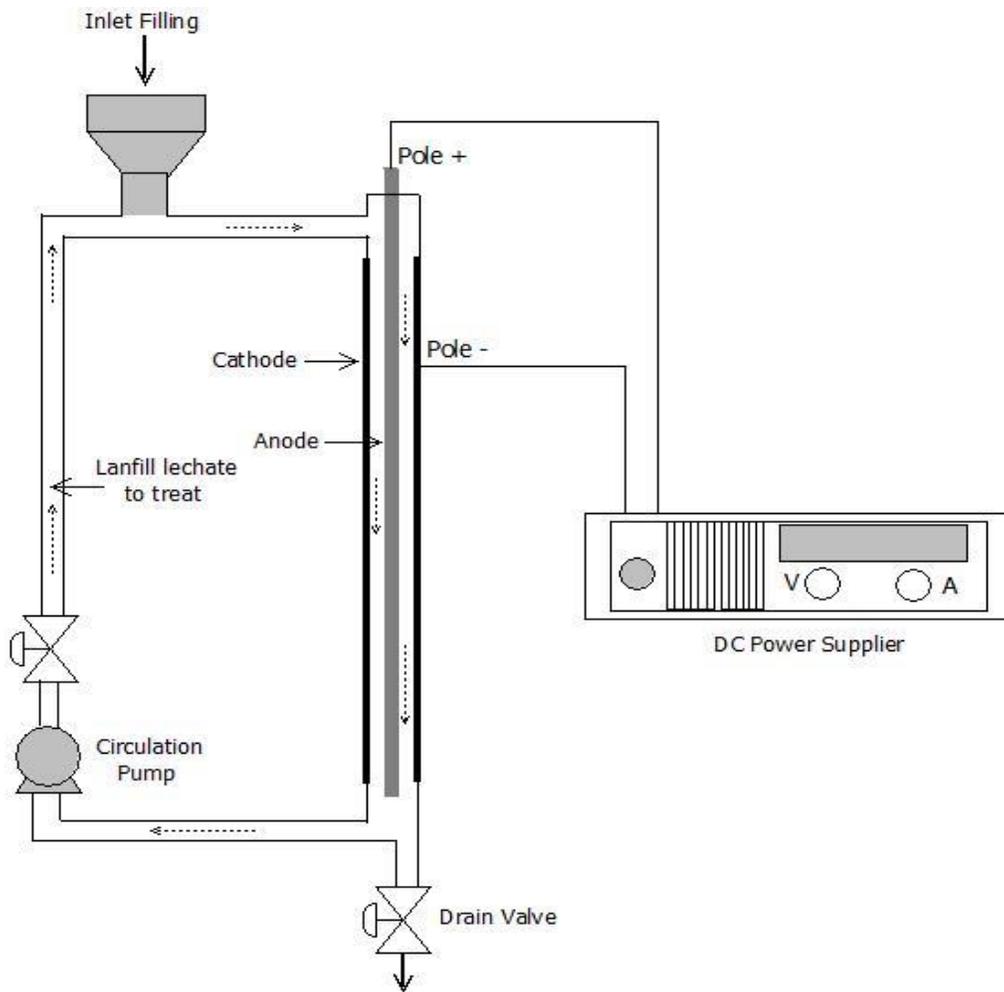
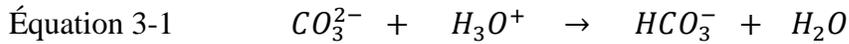


Figure 3-1 Electrochemical cell

3.4.4. Analytical details

pH was measured by a pH meter (Accumet Excel XL25 - pH / mV / Temp / Ion Meter, Fisher Scientific Co) with a Cole-Palmer double junction electrode (Ag/AgCl reference). Turbidity was determined by a turbidimeter (2100N Laboratory Turbidimeter, EPA, 115

Vac, HACH). Chemical oxygen demand (COD) was measured by the colorimetric method (closed Reflux) certified by the APHA (APHA, 1998). Ammonia (N-NH₄) and ortho-phosphate (P-PO₄) concentrations were simultaneously analyzed by QuikChem method 10-107-06-2-B and QuikChem method 10-115-01-1-B respectively using Lachat Instrument. Samples of COD, NH₄ and PO₄ were acidified under pH 2 before analysis. Measurement of BOD₅ was carried out by an accredited laboratory (AGAT Laboratories, Quebec, Canada). BOD₅ was analyzed according to APHA standard method (APHA, 2012). BOD samples were frozen before being sent to the laboratory. The color was estimated by UV-visible spectrophotometry (Cary 50, Varian Canada Inc, Mississauga, ON, Canada) with the platinum-cobalt method approved by the APHA (APHA, 2005). In this case, the color measured is the true color which requires a filtration step to 0.45 µm or centrifugation at 15,000 g for 15 minutes. The alkalinity was measured by titration method using a diluted mineral acid (H₂SO₄, 0.02 N). The endpoint titration was detected using colored indicators: phenolphthalein and methyl orange (Doré, 1989). In the presence of phenolphthalein (and at a pH around 8.3 – 10), hydroxide ions and the half of the carbonate ions were measured. This operation allowed determining the phenolphthalein alkalinity (p-alk). In the presence of methyl orange (at a pH around 3.2 – 4.4), the sum of hydroxides, carbonates and bicarbonates ions were measured. This operation allowed determining the methyl orange alkalinity (m-alk) or total alkalinity. The difference between methyl orange alkalinity (m-alk) and phenolphthalein alkalinity (p-alk) allowed determining the concentration of bicarbonate (HCO₃⁻). Then, the concentration of carbonate (CO₃²⁻) was determined using the following equation (Equation 3.1):



3.5. Results and discussion

3.5.1. Characteristics of raw landfill leachate

Table 3.1 shows the physicochemical characteristics of the raw leachate. The low biodegradability ratio (BOD/COD = 0.09) indicated the presence of high proportion of refractory organic matter in the landfill leachate. These organic compounds are mainly comprised of humic substances (humic acids and fulvic acids). In addition, the slightly basic pH was mainly due to the absence of volatile fatty acids indicating the end of the acidogenic transformation and the establishment of methanogenic phase (Kjeldsen *et al.*, 2002). The mature characteristic of the leachate can also justify the low metals and phosphate concentrations. The relatively basic pH (7.4 – 8.8) and high alkalinity (2418 - 3198 mg CaCO₃/L) values recorded in the landfill leachate contributed to metals and phosphate precipitation (Bozkurt *et al.*, 1999; Kjeldsen *et al.*, 2002).

Tableau 3-1 Raw landfill leachate characteristics

Parameters	Units	Average values	Min Values	Max values	n ¹
Total COD	mg/L	765	534	1332	74
BOD ₅	mg/L	70	12	110	11
BOD/COD	-	0.09	0.02	0.13	11
TSS	mg/L	30	30	30	1
Turbidity	NTU	106.9	17.1	319	74
Conductivity	mS/cm	7.98	7.98	7.98	1
pH	-	8.21	7.48	8.8	69
Alkalinity	mg CaCO ₃ /L	2750	2418	3198	6
N-NH ₄	mg/L	342	221	444	72
N-NO ₃ + N-NO ₂	mg/L	0.64	0.64	0.64	1
P-PO ₄	mg/L	2.33	0.24	9.8	67
Zn	mg/L	0.07	0.04	0.10	2
Fe	mg/L	2.6	1.9	3.31	2
Volatile Fatty Acids (VFA)	mg/L	N.D ²	N.D ²	N.D ²	1

¹n = Number of tests, ²N,D = Not detected

3.5.2. Treatment of landfill leachate using biofiltration (BF) process

3.5.2.1. Ammonia (NH₄) removal using BF system

Figure 3.2 shows the changes in ammonia concentrations in the influent and effluent during the treatment using biofiltration process. At the beginning of the acclimation period, low ammonia concentrations were recorded in the effluent due to physical adsorption of ammonia onto the biofilter media. However, the concentration of ammonia increased gradually in the effluent after the saturation of the active sites of the biofilter media. The stripping of NH₃ (g) can also contribute to nitrogen removal during the start-up period (Garzón-Zúñiga *et al.*, 2005). Meanwhile, the biomass was gradually developed and acclimatized in the biofilter unit. The effect of this acclimation can be

seen by measuring the residual concentrations of ammonium-nitrogen (close to zero) at the outlet of the biofilter system. A period of 30 days was required to sufficiently develop and acclimatized nitrifying bacteria. By examining the Figure 3.2, it was deduced that variations of the NH_4 concentration in the influent have a negative influence on the NH_4 concentration at the outlet. This was specially observed during a period of 74 days (i.e, from 103rd day to 177th day of treatment period) with significant fluctuations of ammonia loading rate at the inlet of the bio-filter system. Since the amount of biodegradable organic carbon in the reactor was limited, the autotrophic nitrification and NH_3 stripping were the principal mechanisms of nitrogen removal. Therefore, the amount of autotrophic biomass in the reactor was proportional to the ammonia loading rate applied in the biofilter system. Hence, a sudden increase in NH_4 concentration in the influent could have a negative impact on nitrogen removal because the autotrophic biomass will face a nitrogen load superior to its nitrification capacity. This leads to an increase in NH_4 concentration at the outlet of the biofilter unit. Despite the loading rate changes observed during this period, the biofilter showed a good performance in terms of ammonia removal with an average removal of 94% (recorded from day 103rd to day 177th). The average value of ammonia concentration after BF was 13 mg/L of N- NH_4 . This is close to the standard value (10 mg/L of N- NH_4) sets by the Québec Province regulation (MDDELCC, 2009). The significant fluctuations of NH_4 concentration in the influent were mainly due to seasonal variations in the landfill leachate characteristics. Nitrate measurement at day 126th revealed a nitrate concentration of 240 mg N- NO_3 /L at the outlet. This corresponding to 81% removal of ammonia (NH_4 inlet = 312 mg N- NH_4 /l and NH_4 outlet = 16 mg N- NH_4 /L). In fact, nitrification was the dominant mechanism of nitrogen

removal in the biofilter. The amount of nitrogen stripped out of the reactor could be calculated using the following equation (Equation 3.2) (Anthonisen *et al.*, 1976):

$$\text{Equation 3-2} \quad \text{Free } N - NH_3 \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{\text{total ammonia as N} \left(\frac{mg}{L} \right) \times 10^{pH}}{\frac{K_b}{K_w} + 10^{pH}}$$

Where K_b and K_w are ionization constants of ammonia equilibrium and water respectively. The ratio K_b/K_w can be expressed as a function of the temperature (Equation 3.3):

$$\text{Equation 3-3} \quad \frac{K_b}{K_w} = e^{(6344 / (273 + T \text{ } ^\circ\text{C}))}$$

According to these equations and considering an ammonia concentration of 312 mg/L, a temperature of 22°C and a pH of 8.65, the amount of N-NH₃ removed by stripping will be 53 mg/L corresponding to 18% of total NH₄ removal. Biological nitrification and NH₃ stripping represent almost 100% of ammonia removal in the biofilter pilot. However, other mechanisms such as assimilation, denitrification, adsorption, and chemodenitrification could also take place (Garzón-Zúñiga *et al.*, 2005).

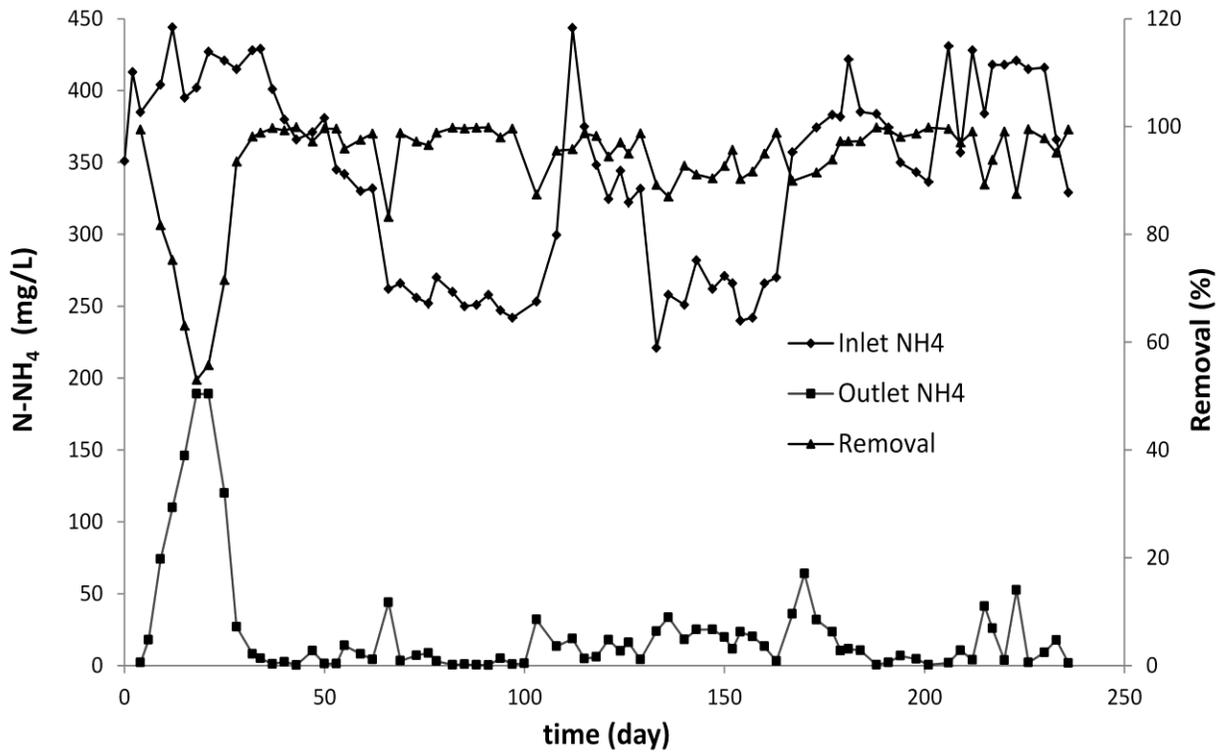


Figure 3-2 NH₄ concentration changes in the biofilter system (hydraulic load = 0.17 m³/m²/d, temperature = 22°C, air flowrate = 5 L/min)

3.5.2.2. COD removal using BF system

Figure 3.3 shows the changes in COD concentrations of landfill leachate before and after treatment using BF system. Low COD concentrations were recorded in the effluent during the first days of treatment. However, the residual COD concentration recorded at the outlet of the BF system gradually increased after the saturation of the adsorption sites in the biofilter medium. Few days after the start-up period (day 12th), high COD concentrations were obtained at the outlet of the biofilter unit. These relative high COD concentrations were due to the leaching of humic substances from peat media. The biofilter was then stable from day 21th to day 66th where the COD removal was about

35%. After this period, low COD efficiency was recorded (around 5%) with a dark brownish color of the effluent (day 73th to 194th). Surprisingly in some samples (i.e, day 97th to 108th and day 140th to 163rd), the COD concentrations in the effluent were higher than those measured in the influent. The increase in COD in the treated effluent (higher than the values recorded in the influent) was mainly attributed to the leaching of humic substances from peat media. As explained in the "Material and Methods" section, the bio-filter system used indigenous microflora bacteria fixed on an organic support mainly comprised of peat and wood shavings. Given the refractory nature of these compounds (humic substances), they were not degraded by the microorganisms. It is worth noting that the average value of pH measured in the influent was 8.2 ± 0.23 (raw landfill leachate). By comparison, after bio-filtration treatment the average value was 8.7 ± 0.24 . During the tests, the pH values measured at the outlet of the bio-filter system were higher than those measured at the inlet. Sometime, the pH values measured at the outlet were very close to pH 9.0 (for instance for the days 133 and 143), especially when the COD recorded at the outlet were relatively high. This increase in pH contributed to humic substances leaching from wood chips and peat, so that the coloration of the effluent increased leading to the increase in COD. As already mentioned above (section 3.4.2), the filter media contained calcite. The calcite was added in the filter media in order to buffer the pH and to provide a mineral carbon source for autotrophic microorganisms. Inside the bio-filter system, the pH was more basic so that it can contribute to release humic substances from the organic support (peat and wood shavings). Additional experiments were conducted in order to investigate the effect of pH on humic substances release in solution. Results showed that an increase of pH to around 9 induced more

humic substances in solution so that color and COD increased (Figures 3.4 and 3.5). The relatively low COD removal obtained in the present study was consistent with those recorded by other authors using peat biofilters for the treatment of landfill leachate. For instance, Kõiv *et al.* (2009) reported that less than 10% of COD removal was obtained while applying a biofiltration process for the treatment of a mature landfill leachate through a peat based media.

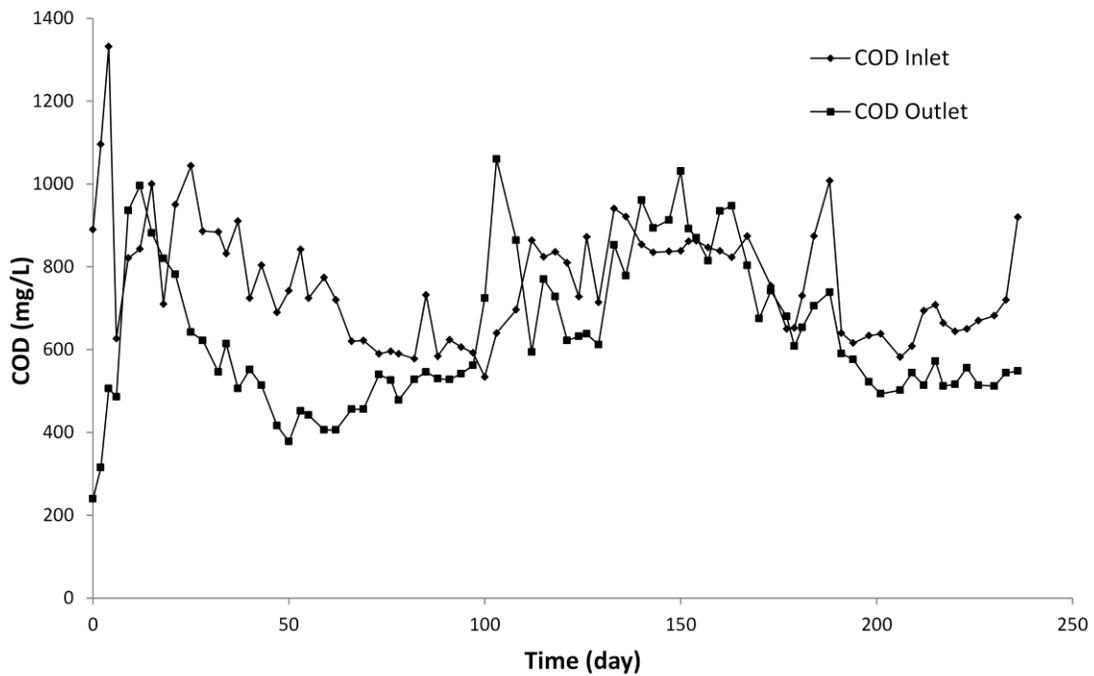


Figure 3-3 COD changes in the biofilter (hydraulic load = $0.17 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$, temperature = 22°C , air flowrate = $5 \text{ L}/\text{min}$)

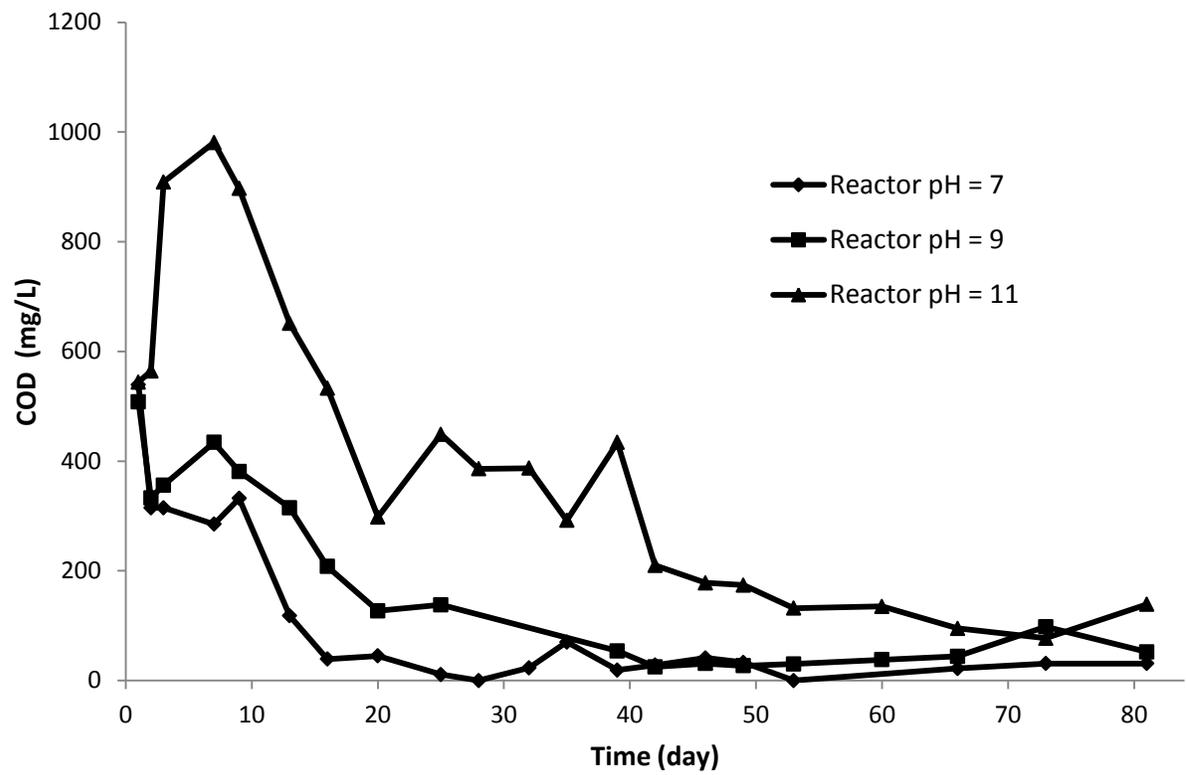


Figure 3-4 COD of the Outlet with different pH of the influent with a hydraulic load of $0.175 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$

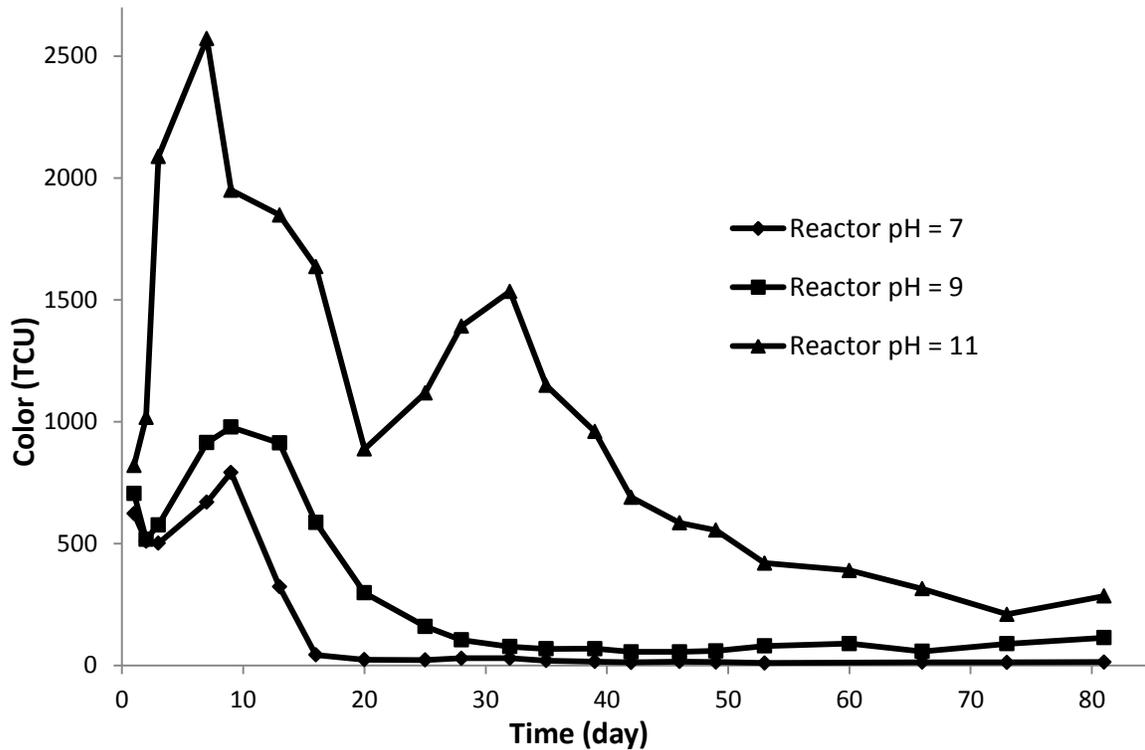


Figure 3-5 Color of the outlet with different pH of the influent with a hydraulic load of $0.175 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$

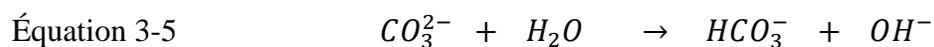
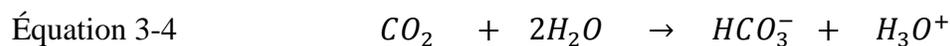
3.5.2.3. Other parameters (BOD_5 , PO_4 , turbidity and pH)

BOD_5 concentrations in the influent were low (around $70 \text{ mg O}_2/\text{L}$). A large portion of the BOD_5 was eliminated after biofiltration. The average BOD_5 value measured at the outlet of the biofilter unit was $12 \text{ mg O}_2/\text{L}$. After acclimation period, the residual BOD_5 concentrations were below the detection limit ($4 \text{ mg O}_2/\text{L}$). This represents a BOD_5 removal higher than 94%. After BF, the effluent met the discharge standards defined by Québec legislation in terms of BOD_5 ($65 \text{ mg O}_2/\text{L}$).

The phosphorus concentration measured at the inlet of the biofilter unit was relatively low (around 2.3 mg P-PO₄/L). These low initial phosphate concentrations were linked to the nature of landfill leachate (mature leachate). After biological treatment, residual P-PO₄ concentrations were below the detection limit (0.2 mg/L of P-PO₄). However, the phosphorus deficiency did not seem to have a significant negative impact on the autotrophic biomass activity. According to Vanhooren (2002), in the trickling filter, phosphate uptake is limited because this latter can be recycled inside the biofilm.

The porous structure of the biofilter media has allowed getting good removal of the influent turbidity. The turbidity in the inlet was estimated to around 107 NTU. An average of turbidity removal of 95% was obtained with a residual turbidity value around 5 NTU.

Figure 3.6 shows the changes in pH before and after bio-filtration treatment. Against all odds, an increase in pH value after biofiltration was observed. Considering the acidifying nature of the peat and the acidification related to the nitrifying biomass activity, a decrease in pH was expected after biological treatment. In contrast, the pH passed from 8.2 (in the influent) to 8.7 after biofiltration. The degassing of dissolved CO₂ *via* the aeration in the biofilter unit could justify the increase of the pH. The reaction of the dissolution of carbon dioxide in water can be expressed as follow (Equations 3.4 and 3.5):



By the aeration, the dissolved CO₂ will be stripped and the reaction 3.3 moves to the left side leading to the consumption of hydronium ions and an increase in pH. A similar phenomenon of increase in pH was observed by Champagne and Khalekuzzaman (2014) after the aeration of landfill leachate.

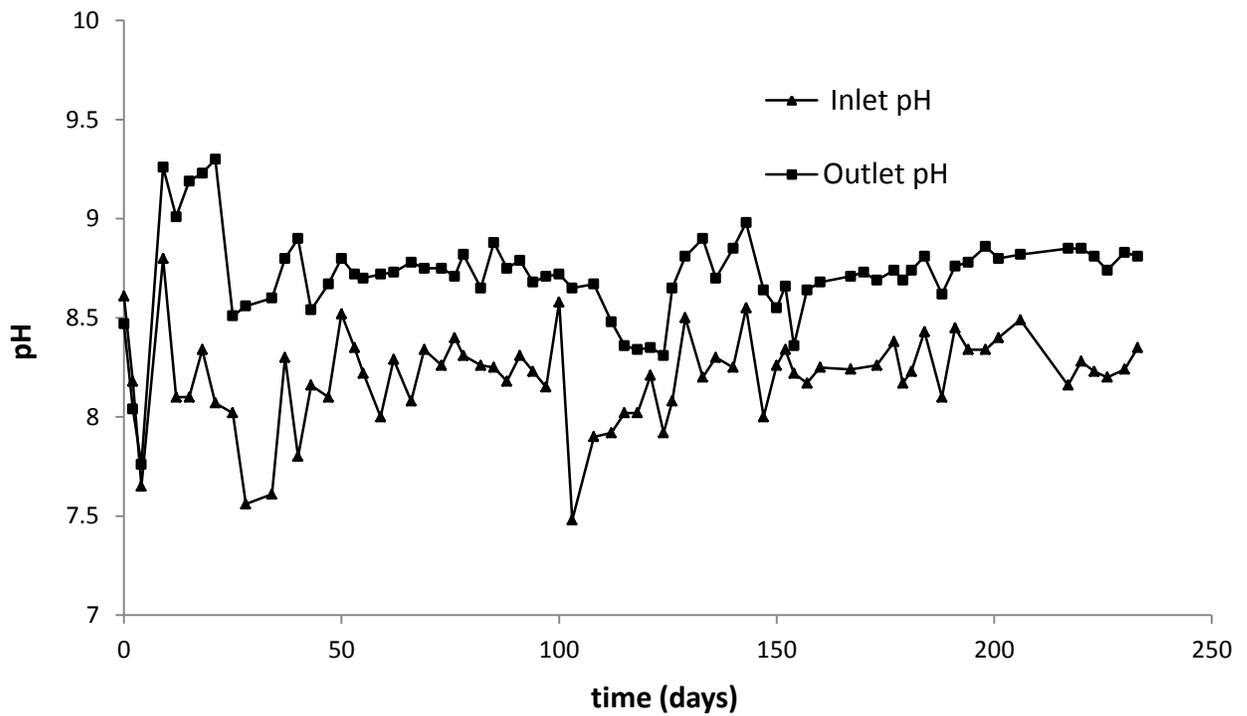


Figure 3-6 pH changes in the biofilter system (hydraulic load = 0.17 m³/m²/d, temperature = 22°C, air flowrate = 5 L/min)

3.5.3. Electrocoagulation (EC) of landfill leachate obtained from the biofiltration process

After biological treatment, the pre-treated landfill leachate was subjected to electrocoagulation treatment. During the EC process, the effects of treatment time, current density and alkalinity were investigated on COD removal efficiency. The pH was also monitored before and after electrochemical treatment.

3.5.3.1. The current density and treatment time effect

Different current densities (3 mA to 30 mA/cm²) and treatment time (5, 10, 15, 20 and 30 min) were investigated. The results obtained in terms of the residual COD removal are summarized in figure 3.7. For a given treatment time, an increase in COD removal was observed when the applied current density increased, due to the fact that the applied current was proportional to the amount of ionized metal (Faraday's law). As the current increased, more magnesium ions would be generated, which was beneficial for electrocoagulation and co-precipitation processes. Low COD removal (29%) was obtained after 30 minutes of EC treatment with low current density (3 mA/cm²). For higher current densities (10 to 30 mA/cm²), a rapid decrease of residual COD concentration was achieved during the first 10 min (69-73% of total COD removal) and after that, the residual COD decreased slowly until the end of the experience. The sharp decrease of COD during the first 10 min was likely due to the combined effects of cathodic reduction and destabilization of colloidal organic compounds. Indeed, a thin brownish deposit layer observed on the cathodic electrode surface, after EC, gave an

indication of the cathodic reduction phenomenon. These results were consistent with those recorded by Asselin *et al.* (2008) while using EC process for the treatment of slaughterhouse wastewater. The slight COD decrease recorded after 10 min was mainly attributed to others mechanisms such as co-precipitation, complexation and adsorption of organic matters onto the metallic hydroxides surface. Base on the results discussed above, current density of 10 mA/cm² and 30 minutes were selected as the best conditions for the EC treatment in terms of energy consumption and effectiveness. Under these conditions, relatively high color (85%) and COD (53%) were removed. These conditions were applied in the next step of this study.

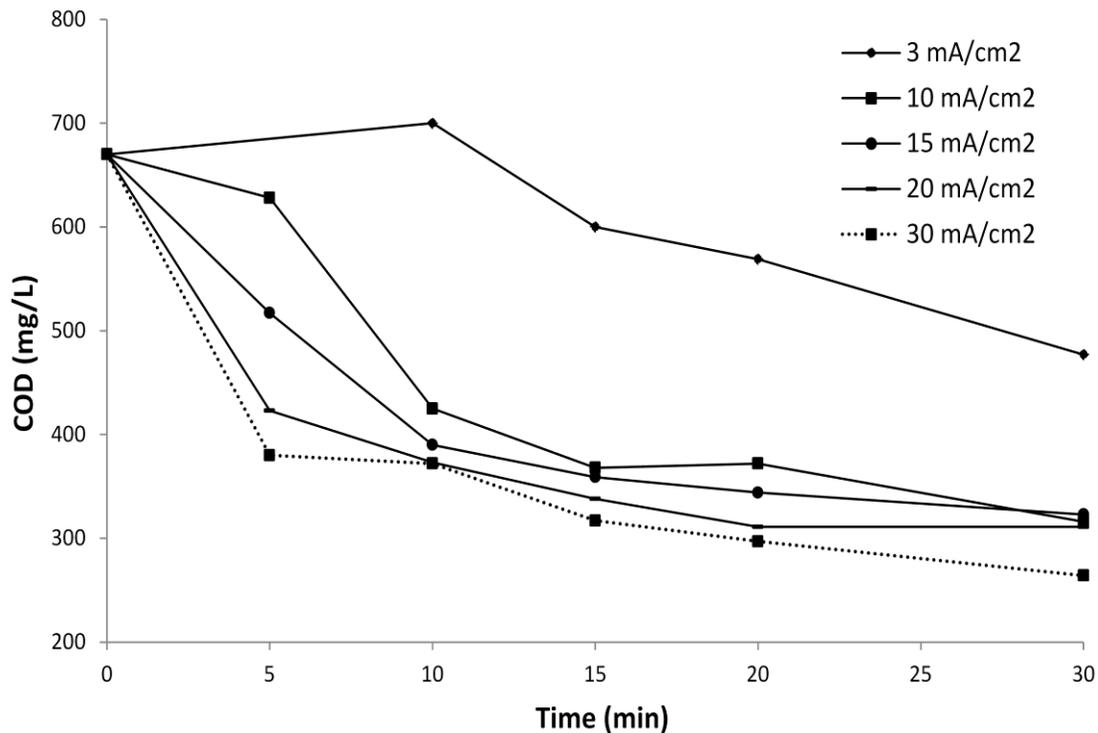


Figure 3-7 Influence of current density and treatment time on COD removal (working volume = 1.5 L, initial pH = 8.4, conductivity = 5.72 mS/cm, cathode = stainless steel)

3.5.3.2. *pH changes during electrochemical treatment*

Figure 3.8 shows the changes in pH of the landfill leachate during EC treatment when a current density of 10 mA/cm^2 was imposed. The pH increased rapidly over the first 5 min of the treatment (passing from 8.4 to 10) and then remained quite stable until the end of experiment. This increase in pH can be explained by the combination of two aspects: (i) production of hydroxide ions at the cathode through the electrochemical reduction of water and; (ii) high pH required for the precipitation of magnesium hydroxide Mg(OH)_2 . The pH required for magnesium hydroxide precipitation is around 9.5 to 11 dependently on magnesium ion concentrations in solution. In this case, the precipitation of magnesium hydroxide was observed around pH 10. It is worth noting that the presence of magnesium in solution was due to anodic dissolution during electrolysis. Magnesium ions could not precipitate if a pH around 10 was not reached in solution. A period of 5 min was required to increase the pH around 10 and to start the precipitation of magnesium so that the pH remained quite stable until the end of experiment.

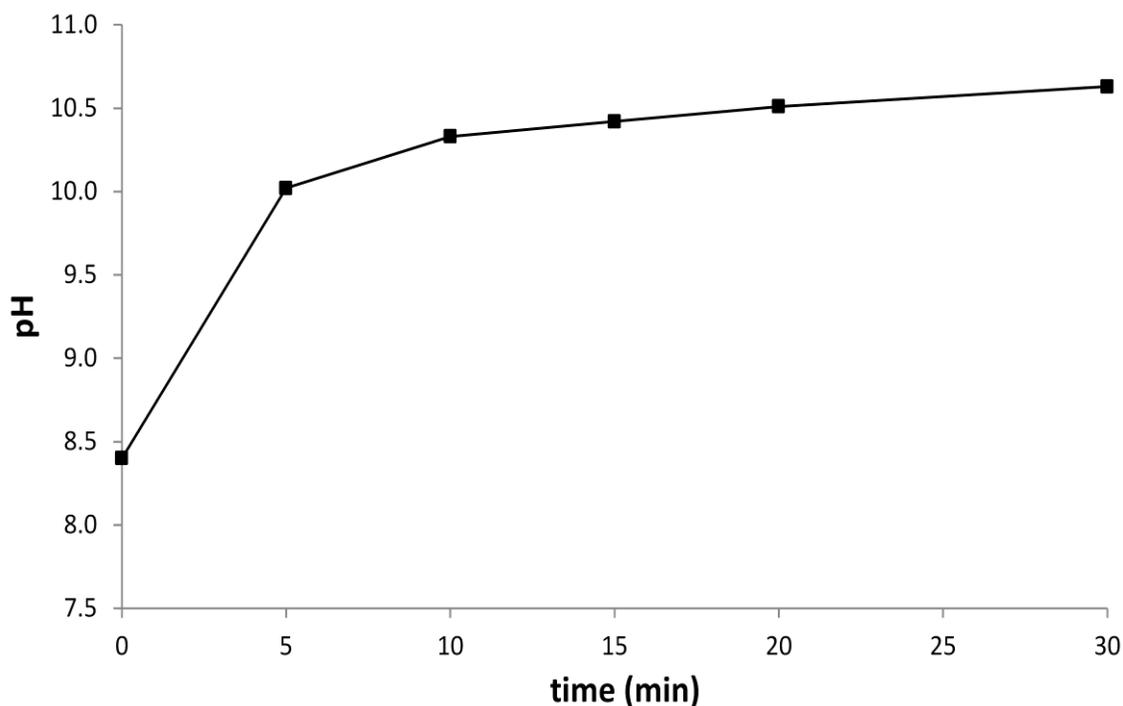


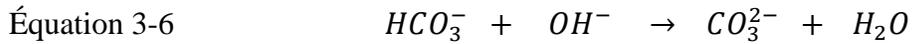
Figure 3-8 pH changes during EC process; (Current density = 10 mA/cm², working volume = 1.5 L, initial pH = 8.4, conductivity = 5.72 mS/cm, cathode = stainless steel)

3.5.3.3. *The alkalinity effect*

Landfill leachate can contain high concentrations of alkalinity. In order to investigate the influence of alkalinity on the EC efficiency, the bio-filtered landfill leachate was spiked with different concentrations of sodium bicarbonate (NaHCO₃) (1, 2 and 3 g/L) to artificially increase the alkalinity. Residual concentrations of COD, carbonate (CO₃²⁻) and bicarbonate (HCO₃⁻) were measured. A current density of 10 mA/cm² was imposed.

The changes in HCO₃⁻ and CO₃²⁻ concentrations during EC treatment are presented in Figures 3.9a and 3.9b respectively. HCO₃⁻ concentrations decreased and a complete disappearance was recorded over 30 min of electrolysis irrespective of the initial HCO₃⁻

concentration imposed. Indeed, during electrolysis, hydroxide ions generated at the cathode react with HCO_3^- according to Equation 3.6. By comparison, there was an increase in CO_3^{2-} concentration during the 10-20 first minutes of electrolysis followed by a gradual decrease of CO_3^{2-} concentration.

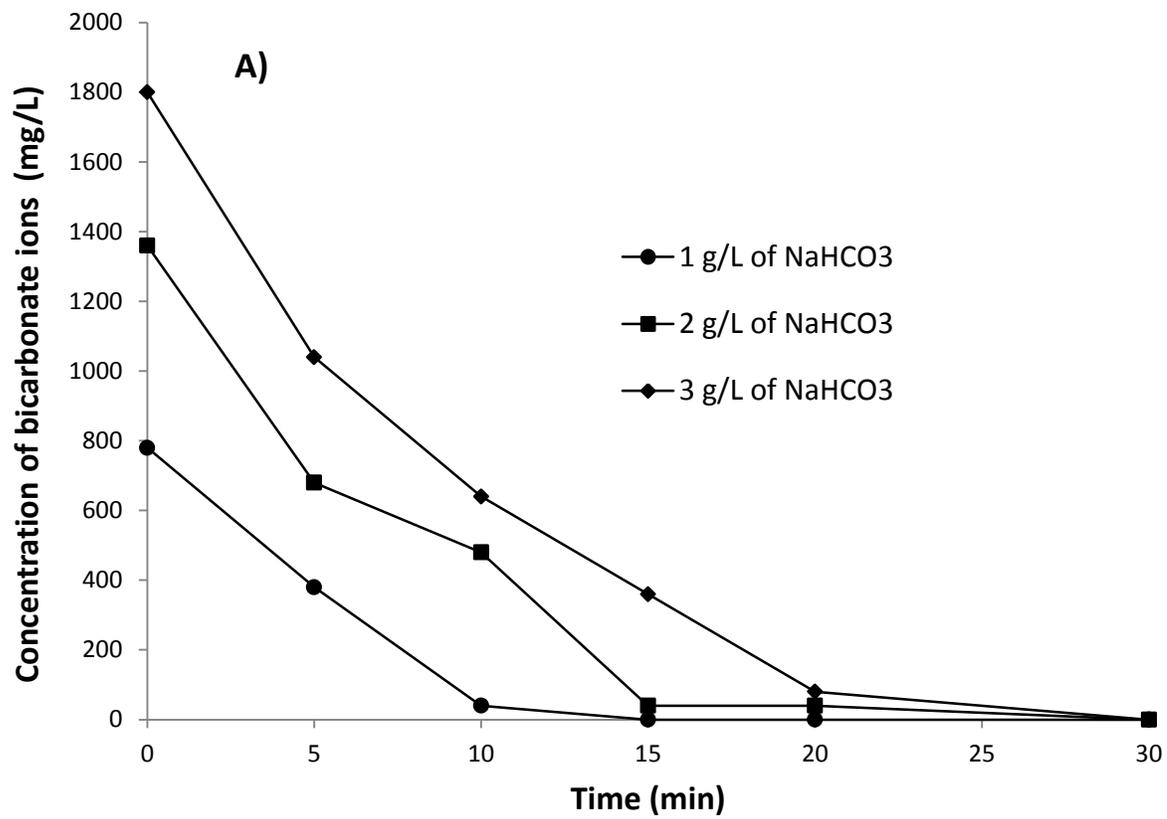


According to Figures 3.9a and 3.9b, for each concentration of sodium bicarbonate imposed, carbonate ions concentration started to decrease whenever the bicarbonate ions were totally transformed. For instance, in the case of 1.0 g/L of NaHCO_3 , it took 10 minutes of electrolysis to completely transform HCO_3^- into CO_3^{2-} , whereas 15 and 20 minutes of electrolysis were required to completely transform HCO_3^- into CO_3^{2-} when the initial concentrations of NaHCO_3 were 2.0 g/L and 3.0 g/L, respectively. Since the current density was the same in all the three cases, the higher the concentration of HCO_3^- in solution, the longer the electrolysis time was to transform HCO_3^- into CO_3^{2-} .

The acid-base couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ plays a buffer role which resists to the increase of pH induced by the electrochemical reduction of water. When the initial concentration of NaHCO_3 increased in solution, the pH increased less rapidly (Figure 3.10). Figure 3.11 shows the relationship between NaHCO_3 concentration and the treatment time required for metal precipitation during electrolysis, For instance, the metal hydroxides were formed within 5 minutes of treatment time in the absence of NaHCO_3 . However, in the presence of 1, 2 and 3 g/L of NaHCO_3 , the times required for magnesium hydroxide precipitation were 15, 20 and 30 minutes, respectively. Alkalinity had a negative effect on the efficiency of EC treatment using a magnesium-based anode since it delayed the magnesium hydroxide formation and consequently increased the treatment time and

energy consumption. Likewise, the precipitation of CO_3^{2-} ions with Ca^{2+} and Mg^{2+} could form respectively CaCO_3 and MgCO_3 leading to a reduction of the active surface of electrodes. This phenomenon was observed by Hug and Udert (2013), while studying struvite precipitation using magnesium-based anodes.

The changes in COD during EC treatment (Figure 3.12) shows that as the initial concentration of NaHCO_3 increased in the landfill leachate the depurative efficiency decreased. For instance, residual COD concentrations of 263, 323 and 405 mg/L were recorded after 20 min when 1, 2 and 3 g/L of NaHCO_3 were respectively added. This was related to the fact that more metal residues were formed with low sodium bicarbonate concentrations. The presence of metallic residues in solution promotes the removal of organic compounds through the processes of coagulation and co-precipitation. Nevertheless, COD removal was observed in the samples where there was no metallic residues formation. As discussed previously, this COD removal was likely due to cathodic reduction of organic compounds. However, no significant color removal was observed before the formation of metal hydroxides (Figure 3.11). From this experience, we proved that alkalinity had a negative effect on EC process using magnesium based-electrode. However, the alkalinity of the effluent, after BF, was not very high (around 500 mg of CaCO_3/L) to hamper the EC process. This low alkalinity is related to the fact that autotrophic nitrifying bacteria used the inorganic carbon as a carbon source. Nevertheless, the presence of alkalinity could be a problem when EC process is used as primary treatment (before biofiltration) or when nitrification do not work properly when EC is used as secondary treatment (after bio-filtration).



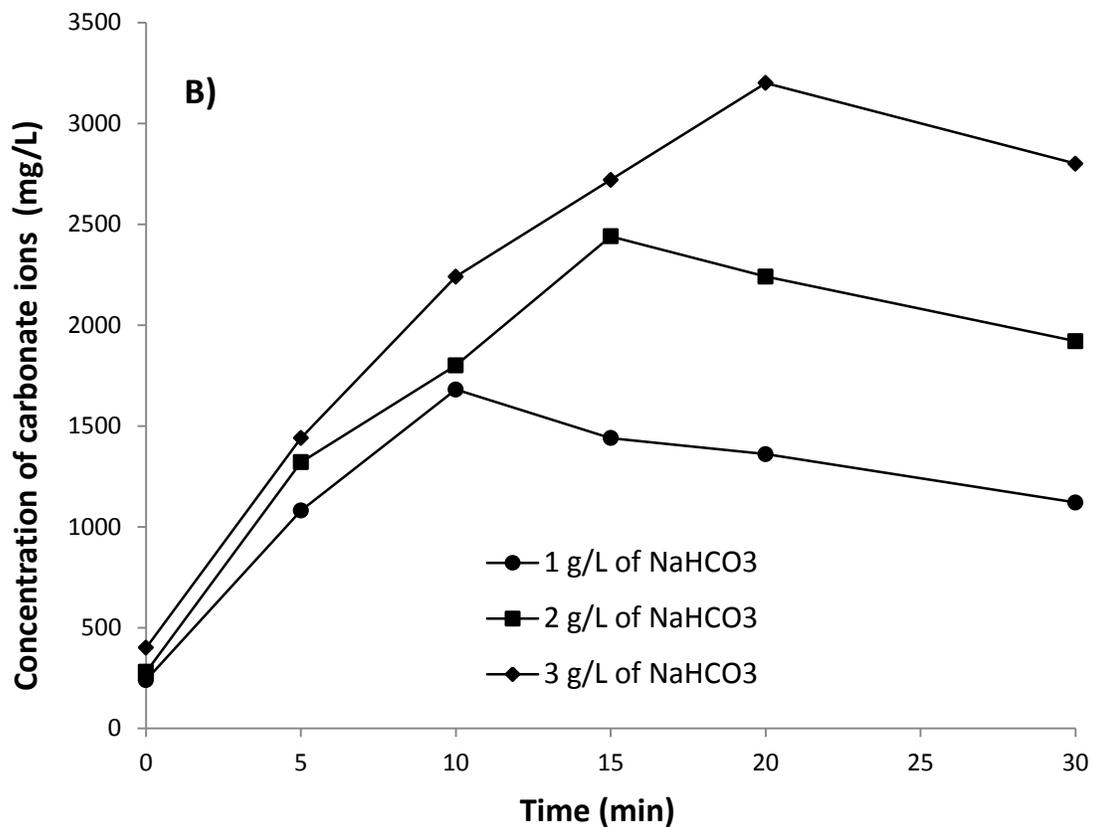


Figure 3-9 Bicarbonate ions concentration (A) and carbonate ions concentration (B) during EC process: (Current density = 10 mA/cm², working volume = 1.5 L, cathode = stainless steel)

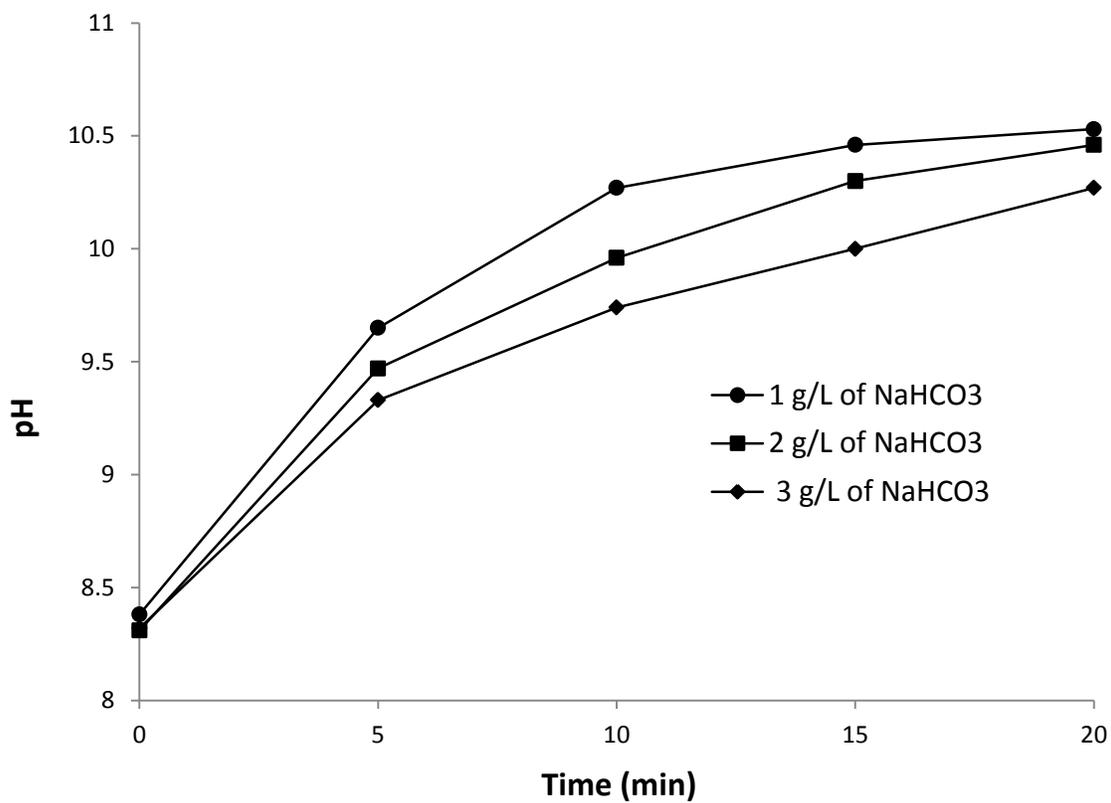


Figure 3-10 pH changes during EC with different sodium bicarbonate concentrations: (Current density = 10 mA/cm², working volume = 1.5 L, cathode = stainless steel)

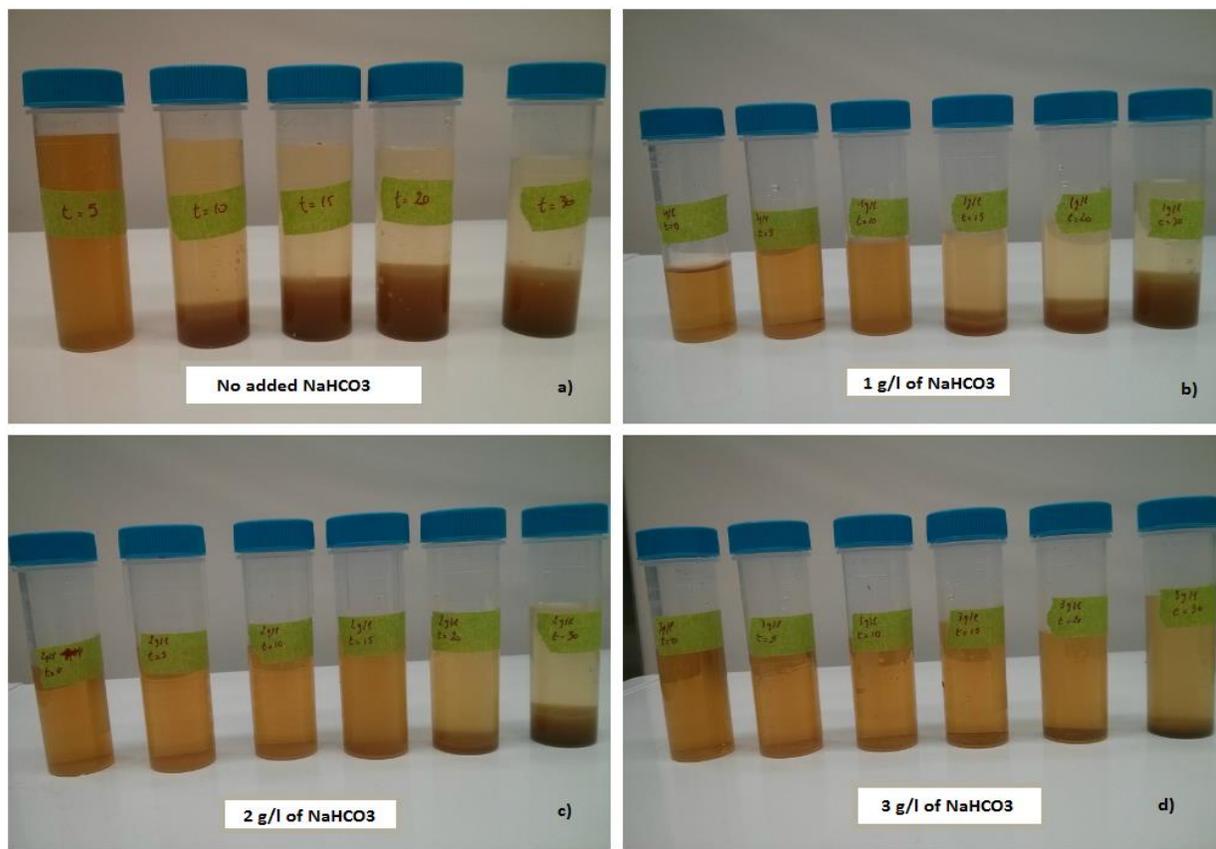


Figure 3-11 Production magnesium hydroxides during EC process (0, 5, 10, 15, 20 and 30 minutes) for different NaHCO_3 concentrations: a) = no added NaHCO_3 , b) = 1 g/L, c) = 2 g/L and d) = 3 g/L of NaHCO_3

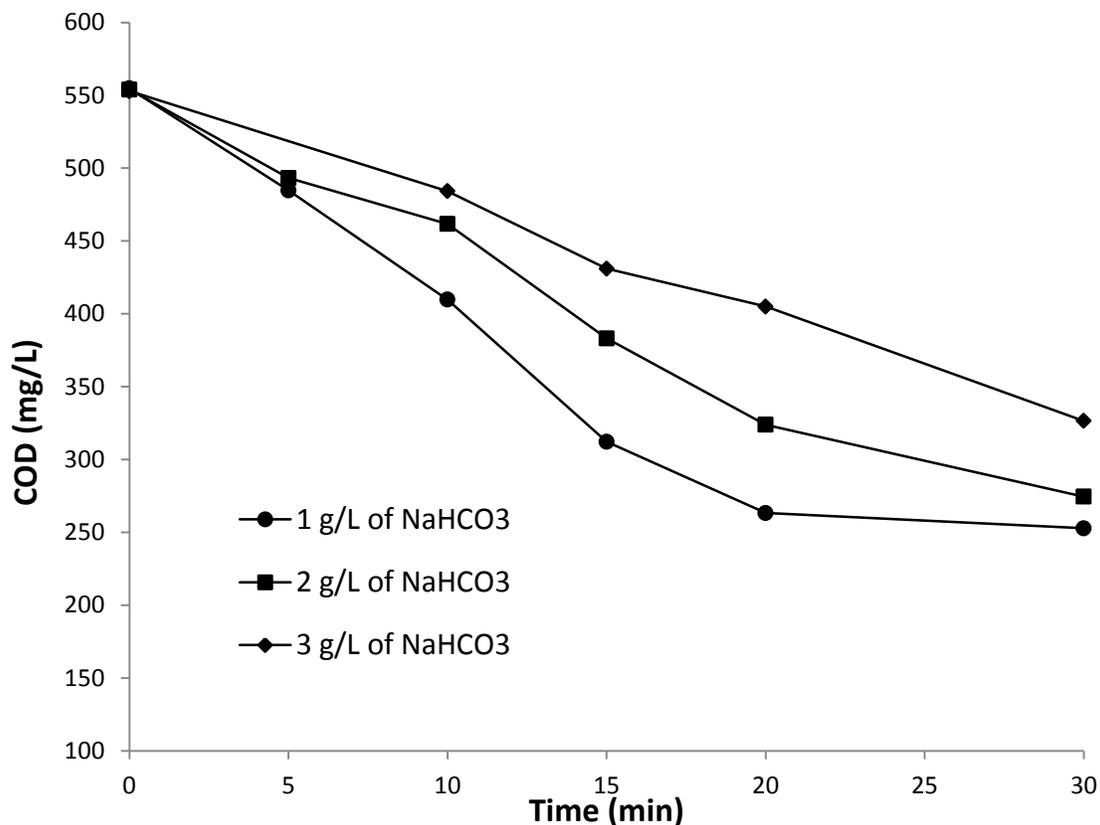


Figure 3-12 DCO changes during electrochemical treatment when different initial bicarbonate concentrations (NaHCO₃) were imposed: (Current density = 10 mA/cm², working volume = 1.5 L, cathode = stainless steel)

3.6. Conclusion

This study proved the feasibility of combined biofiltration and electrocoagulation processes for the effective treatment of mature sanitary landfill leachate. The biofiltration process showed satisfactory result in terms of ammonia, BOD₅, turbidity and phosphorus removal with removal percentages of 94%, 94%, 95% and > 98% respectively. However, the COD removal was low (\approx 13% on average). Electrocoagulation of bio-treated landfill leaching using magnesium-based anode had enabled to reduce around 53% of the residual

COD and 85% of the true color by applying a current density of 10 mA/cm² and a treatment time of 30 minutes. A significant increase in pH was recorded after the EC treatment. The pH passed from 8.4 before treatment to 10.6 after 30 min of treatment. It has been demonstrated that the alkalinity has a negative impact on the effectiveness of EC treatment. With a current density of 10 mA/cm² and 20 minutes of treatment time, the COD removals were 52%, 41% and 27% in the presence of 1.0, 2.0 and 3.0 g/L of NaHCO₃. The presence of bicarbonates in the solution hampered the increase in pH, so that the precipitation of magnesium hydroxides could not take place to effectively remove the organic pollutants.

3.7. Acknowledgements

This research project was conducted in collaboration with the research institutes INRS (Institut National de la Recherche Scientifique) and CRIQ (Centre de Recherche Industrielle du Québec) and the companies E2metrix and Gesterra. It also received the financial support of CRIBIQ (Consortium de Recherche et Innovations en Bioprocédés Industriels au Québec) and MITACS (number 122677).

3.8. Références

Ahmed FN & Lan CQ (2012) Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: a review. *Desalination* 287:41-54.

Anthonisen A, Loehr R, Prakasam T & Srinath E (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48:835-852.

Antony SP & Natesan B (2012) Optimization of Integrated Electro-Bio Process for Bleaching Effluent Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51(24):8211-8221.

APHA (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20 th ed., American Public Health Association, Washington, DC, U.S.A, 1998* (APHA)),

APHA (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* American Public Health Association (APHA), Washington, DC, U.S.A, 21th

APHA (2012) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* American Public Health Association (APHA), Washington, DC, U.S.A, 22th

Asselin M, Drogui P, Benmoussa H & Blais J-F (2008) Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere* 72(11):1727-1733.

Bani-Melhem K & Smith E (2012) Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system. *Chem. Eng. J.* 198-199:201-210.

- Bozkurt S, Moreno L & Neretnieks I (1999) Long-term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release. *Sci. Total Environ.* 228(2):135-152.
- Buelna G, Dubé R & Turgeon N (2008) Pig manure treatment by organic bed biofiltration. *Desalination* 231(1-3):297-304.
- Champagne P & Khalekuzzaman M (2014) A Semi-Passive Peat Biofilter System for the Treatment of Landfill Leachate. *J. Water Sustain.* 4(2):63-76.
- Couillard D (1994) The use of peat in wastewater treatment. *Water Res.* 28(6):1261-1274.
- Dollerer J & Wilderer P (1996) Biological treatment of leachates from hazardous waste landfills using SBBR technology. *Water Sci. Technol.* 34(7):437-444.
- Doré M (1989) *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Lavoisier, Paris
- Ehrig H-J (1989) Water and Element Balances of Landfills. *The Landfill*, Baccini P (Édit.) Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Germany Vol 20. p 83-115.
- Galvez A, Giusti L, Zamorano M & Ramos-Ridao AF (2009) Stability and efficiency of biofilms for landfill leachate treatment. *Bioresource Technol.* 100(20):4895-4898.
- Garzón-Zúñiga M, Lessard P, Aubry G & Buelna G (2005) Nitrogen elimination mechanisms in an organic media aerated biofilter treating pig manure. *Environ. Technol.* 26(4):361-372.
- Harmsen J (1983) Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. *Water Res.* 17(6):699-705.

- Heavey M (2003) Low-cost treatment of landfill leachate using peat. *Waste Manage.* 23(5):447-454.
- Hug A & Udert KM (2013) Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage. *Water Res.* 47(1):289-299.
- Kangsepp P & Mathiasson L (2009) Performance of a full-scale biofilter with peat and ash as a medium for treating industrial landfill leachate: a 3-year study of pollutant removal efficiency. *Waste Manage. Res.* 27(2):147-158.
- Kettunen R, Hoilijoki T & Rintala J (1996) Anaerobic and sequential anaerobic-aerobic treatments of municipal landfill leachate at low temperatures. *Bioresource Technol.* 58(1):31-40.
- Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A & Christensen TH (2002) Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32(4):297-336.
- Kõiv M, Vohla C, Mõtlep R, Liira M, Kirsimäe K & Mander Ü (2009) The performance of peat-filled subsurface flow filters treating landfill leachate and municipal wastewater. *Ecol. Eng.* 35(2):204-212.
- Lema J, Mendez R & Blazquez R (1988) Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. *Water Air Soil Poll.* 40(3-4):223-250.
- Li H, Gu Y, Zhao Y & Wen Z (2010) Leachate treatment using a demonstration aged refuse biofilter. *J. Environ. Sci.* 22(7):1116-1122.

- Martienssen M, Schulze R & Simon J (1995) Capacities and limits of three different technologies for the biological treatment of leachate from solid waste landfill sites. *Acta Biotechnol.* 15(3):269-276.
- MDDELCC (2009) *Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles (REIMR)*. <http://www.legisquebec.gouv.qc.ca/fr/ShowDoc/cr/Q-2%20r.%2019>, 2009 (Accessed 24.11.16).),
- Moises TP, Patricia BH, Barrera-Diaz CE, Gabriela RM & Natividad-Rangel R (2010) Treatment of industrial effluents by a continuous system: electrocoagulation-activated sludge. *Bioresource Technol.* 101(20):7761-7766.
- Pujol R, Hamon M, Kandel X & Lemmel H (1994) Biofilters: flexible, reliable biological reactors. *Water Sci. Technol.* 29(10-11):33-38.
- Renou S, Givaudan JG, Poulain S, Dirassouyan F & Moulin P (2008) Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* 150(3):468-493.
- Robinson HD & Grantham G (1988) The treatment of landfill leachates in on-site aerated lagoon plants: experience in Britain and Ireland. *Water Res.* 22(6):733-747.
- Stafford B, Dotro G, Vale P, Jefferson B & Jarvis P (2014) Removal of phosphorus from trickling filter effluent by electrocoagulation. *Environ. Technol.* 35(21-24):3139-3146.
- Vanhooren H (2002) *Modelling for optimisation of biofilm wastewater treatment processes: a complexity compromise*. PhD Thesis. (Universiteit Gent, Belgium).

Xie B, Lv BY, Hu C, Liang SB, Tang Y & Lu J (2010) Landfill leachate pollutant removal performance of a novel biofilter packed with mixture medium. *Bioresource Technol.* 101(20):7754-7760.

Yu MJ, Ku YH, Kim YS & Myung GN (2006) Electrocoagulation combined with the use of an intermittently aerating bioreactor to enhance phosphorus removal. *Environ. Technol.* 27(5):483-491.

CHAPITRE 4

ELECTROCOAGULATION OF BIO-FILTRATED LANDFILL LEACHATE: FRACTIONATION OF ORGANIC MATTER AND INFLUENCE OF ANODE MATERIALS

ÉLECTROCOAGULATION D'UN LIXIVIAT BIO-FILTRÉ : FRACTIONNEMENT DE LA MATIÈRE ORGANIQUE ET INFLUENCE DU TYPE D'ANODE

A la suite des problématiques rencontrées avec l'utilisation de l'anode à base de magnésium, des anodes plus conventionnelles telles que l'aluminium et le fer ont été expérimentées pour l'électrocoagulation du lixiviat bio-filtré. Lors de ces expériences, une attention particulière est portée sur l'élimination de la matière organique. De ce fait, la matière organique dissoute est fractionnée en 3 groupes (acides humiques, acides fulviques et composés hydrophiles) et les performances de l'électrocoagulation ont été évaluées à l'égard de chaque fraction organique. Ces travaux permettent de répondre aux objectifs spécifiques #3 et #4. Le Chapitre 4 est constitué de l'article suivant:

Dia Oumar; Drogui Patrick; Buelna Gerardo; Dubé Rino and Ben Salah Ihsen (2016) Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: fractionation of organic matter and influence of anode materials. *Chemosphere*, 168, 1136-1141. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.092

4. ELECTROCOAGULATION OF BIOFILTRATED LANDFILL LEACHATE: INFLUENCE OF ANODE MATERIALS AND FRACTIONATION OF DISSOLVED ORGANIC MATTER

4.1. Abstract

Electrocoagulation (EC) was employed to treat residual organic matter from a landfill leachate pretreated by an aerated bio-filter system. Organic matter (humic acids (HA), fulvic acids (FA) and hydrophilic compounds (Hyl)) was fractionated using DAX-8 resin in order to estimate the efficiency of EC on each fraction. Initial characterization of the bio-filtrated landfill leachate showed that humic substances (HA + FA) represented nearly 90% of TOC. The effects of current densities, type of anode (Aluminum versus iron), and treatment time on the performance of COD removal were investigated. The best COD removal performances were recorded at a current density ranging between 8,0 and 10 mA cm⁻² during 20 min of treatment time. Under these conditions, 70% and 65% of COD were removed using aluminum and iron electrodes, respectively. Fractionation of organic matter after EC treatment revealed that HA was completely removed using either an aluminum or an iron anode. However, FA and Hyl fractions were partially removed with the percentages varying from 57 to 60% and 37 to 46%, respectively. FA and Hyl removal were quite similar using either an aluminum or an iron anode. Likewise, a significant decrease in 254-nm absorbance was recorded (UV₂₅₄ removal of 79–80%) using either type of anode. These results proved that EC is a suitable and efficient approach for treating the residual refractory organic matter from a landfill leachate previously treated by a biological system.

4.2. Keywords

Landfill leachate; Electrocoagulation; Humic acids; Fulvic acids; Bio-filtration

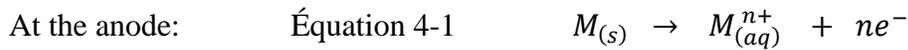
4.3. Introduction

The high rate of economic growth and continuing population growth of recent years has led to increasing waste production worldwide. Landfilling is the most common option used to manage this issue (Hoornweg and Bhada-Tata, 2012). However, landfilling can be problematic if the gases and liquids generated from the decomposition of biosolids are not well captured and treated. These effluents can severely harm the surrounding environment by polluting the atmosphere, the surface, and subsurface water (Lema *et al.*, 1988). To prevent this, biogas, mainly composed of methane, is generally captured and burned or used as an energy source. Landfill leachate (LL), on the other hand, needs to be treated before its discharge into the natural environment. However, the complex mixture of organic, inorganic, and microbial pollution found in LL makes it a challenge to simultaneously remove these pollutants.

The characteristics of landfill leachates are influenced by many parameters, but the age of the landfill appears to be the most important (Kjeldsen *et al.*, 2002). Leachates can be divided into 3 groups: young, intermediary, and mature, according to the age of the landfill. Young LL are generally characterized by high concentrations of COD ($\text{COD} > 10000 \text{ mg L}^{-1}$), with a large proportion of biodegradable compounds ($\text{BOD/COD} > 0,5$) (Harmsen, 1983). By comparison, mature LL are characterized by moderate COD values ($\text{COD} < 5000 \text{ mg L}^{-1}$), with a predominance of refractory organic compounds ($\text{BOD/COD} < 0,5$) (Ehrig, 1989). Due to their high proportion of biodegradable

compounds, young LL are usually treated using biological systems. However, biological technologies are not effective for treatment of mature LL. In order to improve the treatment of mature LL, researchers have examined hybrid systems combining biological (Bio) and non-biological processes. Several approaches have been used for such systems: Bio & membrane processes (Cammarota *et al.*, 2009; Ince *et al.*, 2010), Bio & advanced oxidative processes (AOPs) (Oller *et al.*, 2011), Bio & physico-chemical processes (Kurniawan *et al.*, 2006), Bio & electrochemical treatment (Feki *et al.*, 2009, P. Wang *et al.*, 2001), etc. Depending on the requirements of the treatment, the biological system could be used as a pre- or post-treatment. When it is used as a pre-treatment system, its purpose is to reduce mineral and biodegradable organic pollutants in order to reduce the task of the non-biological system. Otherwise, it can be used as a post-treatment system after removing the non-biodegradable compounds using advanced oxidative processes or physico-chemical systems. Either way, biological processes offer the potential to reduce operating costs. These processes can be used to treat biodegradable organic compounds and other inorganic pollutants (NH_4^+ , PO_4^{3-}) efficiently and simultaneously. However, after biological treatment, especially in the case of mature landfill leachate, a large proportion of recalcitrant organic molecules such as humic-like substances will remain soluble in the aqueous medium. These humic materials could be a precursor of undesirable organochlorine by-products if the leachate is discharged into a source of drinking water. To avoid this situation, residual organic matter should be reduced or eliminated before discharge. One of the ways to remove such compounds is electrocoagulation (EC). This electrochemical technique has been used for the treatment of raw landfill leachate and other macromolecular compounds, such as humic-like

substances, dyes, proteins, etc. (Asselin *et al.*, 2008; Khandegar and Saroha, 2013; Yildiz *et al.*, 2007). EC appears to be effective for the removal of colloids, suspended solids, and other high-molecular-weight compounds. The process generates *in-situ* coagulant agents using differences in electric potential. These coagulants can agglomerate colloids and generate insoluble metal hydroxides on which organic matter can be adsorbed and co-precipitate. The main reactions occurring in an EC cell can be described in the following equations (Equations 4.1, 4.2 and, 4.3):



where $M_{(s)}$ = metal, $M_{(aq)}^{n+}$ = metallic ion (iron or aluminum ion), $M(OH)_{n(s)}$ = metallic hydroxide, and ne^{-} = the number of electrons transferred in the reaction at the electrode. It should be noted that equation 4.3 describes a simple case of metallic hydroxide formation. In fact, plenty of complex metallic species may be formed, depending on the pH level and metal involved (Dia *et al.*, 2016).

In comparison to chemical coagulation, EC offers several advantages, including low salinity of the effluent after treatment, low footprint, reduced production of solid residuals, and easy automation (Drogui *et al.*, 2007).

The main objective of this study was to investigate the effectiveness of EC for the treatment of landfill leachate previously treated by a bio-filter system. The effects of type of anode, current density, and treatment time on the efficiency of the EC process for organic matter removal were investigated. Particular attention was paid to the

fractionation of organic matter (humic acids, fulvic acids, and hydrophilic compounds) before and after EC.

4.4. Materials and methods

4.4.1. Characteristics of bio-filtrated landfill leachate

The LL used in this study was biologically pretreated using an aerated trickling bio-filter composed of peat and wood chips. The landfill was pretreated according to the procedure described by Buelna *et al.* (2008). The raw leachate was collected from the municipal landfill of the city of Saint-Rosaire, Quebec, Canada. The purpose of the biological pretreatment was to remove simultaneously nitrogen, biodegradable organic compounds, and turbidity. The characteristics of the bio-filtrated landfill leachate are presented in Table 4.1.

4.4.2. Electrocoagulation reactor

EC experiments were carried out in a cylinder reactor in recirculation mode with a batch capacity of 1.5 L (Figure 4.1). An external hollow cylinder made of stainless steel served as a cathode, while a full cylinder rod was used as a sacrificial anode. The anodic electrodes were either aluminum or iron. The electrode surfaces that were in contact with the influent were 476 and 1130 cm² for the anode and the cathode respectively. The current densities cited in the manuscript correspond to the anodic current densities. Current intensity was applied using a Xantrex XFR40-70 power supply (ACA Tmetrix, Mississauga, ON, Canada). No addition of electrolyte salt was required since the conductivity of the bio-filtrated landfill leachate was suitable for an electrochemical

treatment. Aliquots of 30 mL were withdrawn from the reactor at different treatment times. Analyses were performed in the supernatant after at least 1h of natural settling (without any flocculent addition).

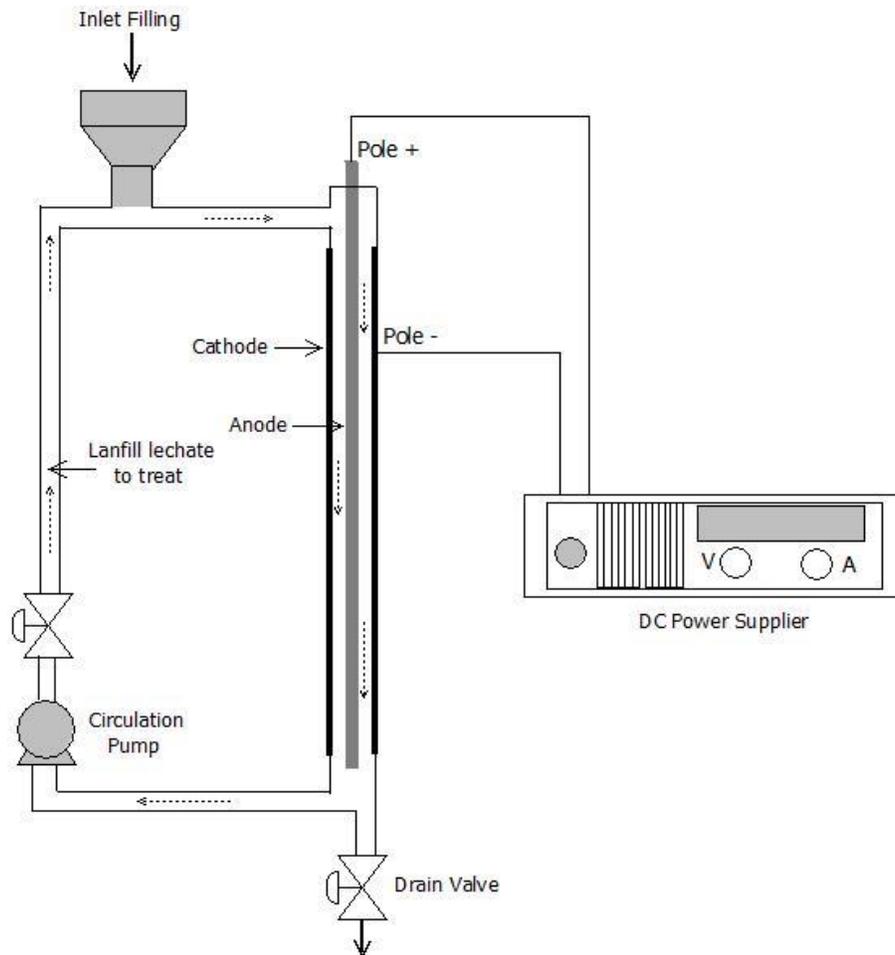


Figure 4-1 Electrocoagulation set-up

4.4.3. Characterization of organic matter

The organic material in the landfill leachate can be divided into 3 groups: humic acids (HA), fulvic acids (FA), and hydrophilic (Hyl) compounds. In order to determine the

efficiency of the EC treatment, it was necessary to isolate and evaluate each organic fraction. To do so, several extraction steps were required. The protocol used in this investigation was adapted from a study conducted by Van Zomeren and Comans (2007). Figure 4.2 shows the different separation steps leading to the isolation of each fraction.

The first step (pretreatment) removed suspended solids, colloids, and fats by means of 0.45- μm pore size filtration. The sample was then acidified at around pH 1.0 using 6 N H_2SO_4 in order to precipitate the HA fraction. In our case, sulfuric acid was used instead of hydrochloric acid to avoid interference from chloride ions during measurement of the COD. After centrifugation, the HA pellet was dissolved in 0.1 N NaOH solution. The supernatant (AF and Hyl) was mixed with a non-ionic and slightly polar resin (SupeliteTM DAX-8, Sigma-Aldrich Co). This resin has the ability to adsorb the FA fraction onto its surface. After one hour of equilibrium, the suspension was then filtrated. The supernatant contained hydrophilic compounds that were not adsorbed onto the resin surface. The DAX-8 resin was then mixed and agitated with 0.1 N NaOH solution to desorb the fulvic acids fraction. Analyses of TOC and COD and measurements of absorbance at 254 nm were carried out in each organic fraction after isolation.

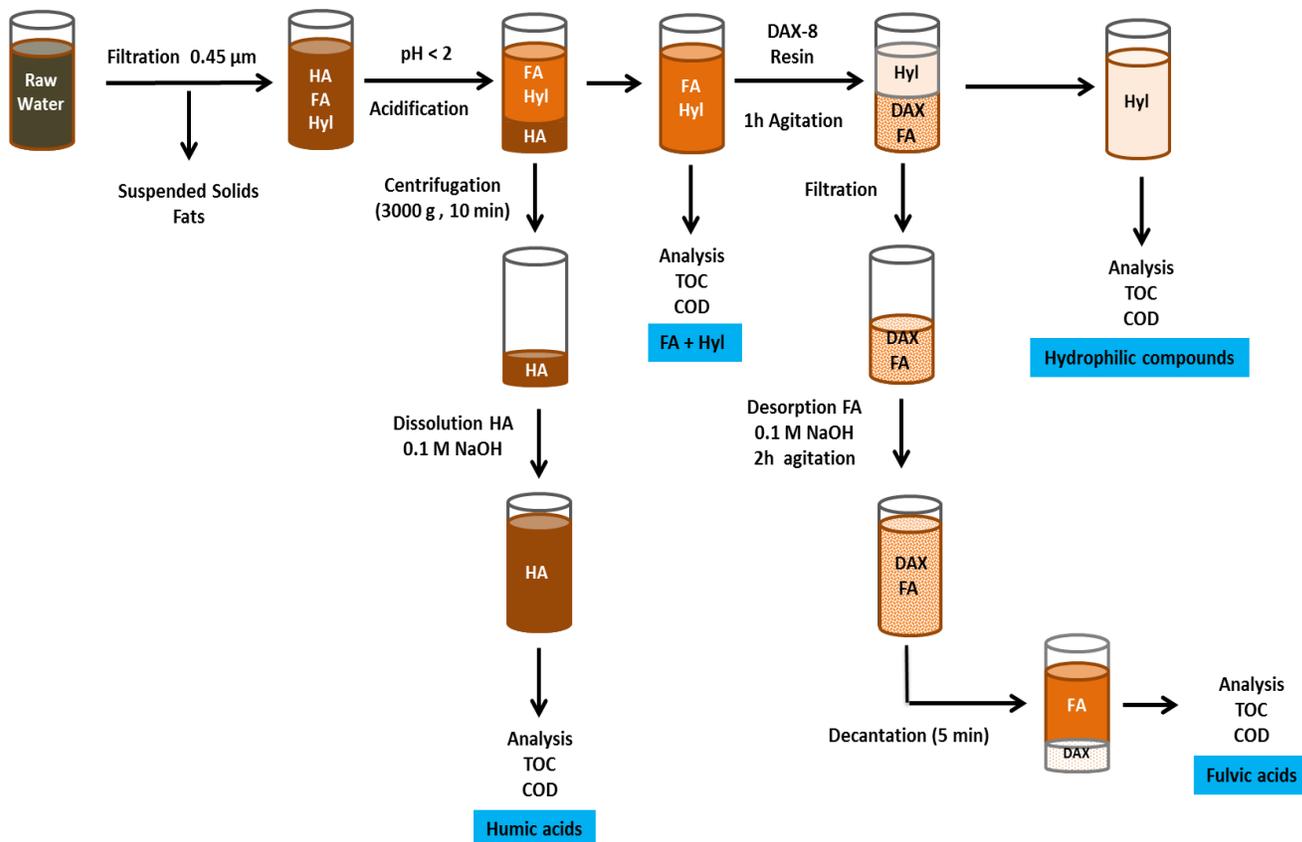


Figure 4-2 Different steps for the fractionation of organic matter in landfill leachate

4.4.4. Analytical methods

pH was measured using a pH meter (Accumet Excel XL25 - pH / mV / Temp / Ion Meter, Fisher Scientific Co) connected to a double-junction Fisher Scientific Accumet® Electrode (Ag / AgCl reference). Chemical oxygen demand (COD) was measured using the colorimetric method (closed Reflux) certified by the APHA (APHA, 1998) and the absorbance reading was conducted with a UV-Visible spectrophotometer (Cary 50, Varian Canada Inc, Mississauga, ON, Canada). Samples of COD were acidified under pH 2 before analysis. Except for the fractionated organic materials, COD values correspond

to total COD. Total Organic Carbon (TOC) was estimated using a Shimadzu TOC 5000A analyzer (Shimadzu Scientific Instruments Inc). Absorbance at 254 nm was measured in order to assess the degree of aromaticity of each fraction (Weishaar *et al.*, 2003) using a UV-Visible spectrophotometer (Cary 50, Varian Canada Inc, Mississauga, ON, Canada).

4.5. Results and discussion

4.5.1. Bio-filtrated landfill leachate characteristics

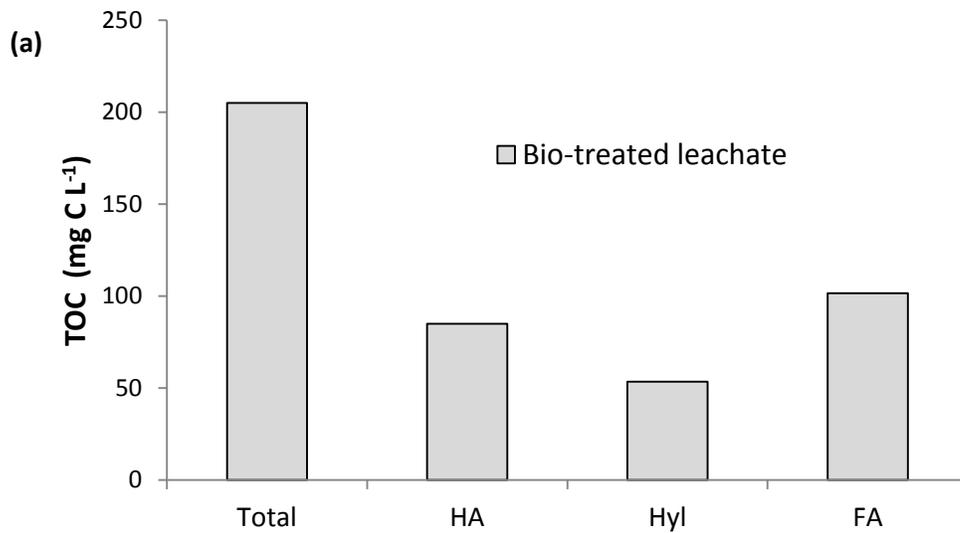
Table 4.1 shows the characteristics of LL after biological treatment. The high variability of the physico-chemical parameters was mainly attributable to seasonal variations in the raw LL used to feed the bio-filtration unit. The large fluctuations in COD were linked to the leaching of humic substances from the bio-filter media (peat and wood chips).

Tableau 4-1 Bio-filtrated landfill leachate characteristics

Parameters	Units	Average values	Min Values	Max values	a ¹
Total COD	mg L ⁻¹	596	204	1060	95
BOD ₅	mg L ⁻¹	10.8	0.0	63	9
BOD/COD	-	0.02	0.0	0.11	9
Turbidity	NTU	3.9	1.47	10.8	83
Conductivity	mS cm ⁻¹	6.04	6.04	6.04	1
pH	-	8.7	8.1	9.19	100
Alkalinity	mg CaCO ₃ L ⁻¹	494	331	637	18
N-NH ₄	mg L ⁻¹	13.1	0.0	64	83
P-PO ₄	mg L ⁻¹	0.07	0.03	0.14	14

From Table 4.1, it can be seen that the bio-filtration unit significantly reduced the biodegradable carbon, nitrogen, and turbidity. The low alkalinity value of the bio-filtrated landfill leachate was due to mineral carbon uptake by autotroph bacteria during the

nitrification process. However, the residual COD concentration was still high after biological treatment. This residual COD was mainly composed of refractory humic-like substances that were difficult for microorganisms to oxidize. In order to understand the nature of these remaining humic substances, fractionation of the organic matter was carried out. The results are presented in Figures 4.3a and 4.3b.



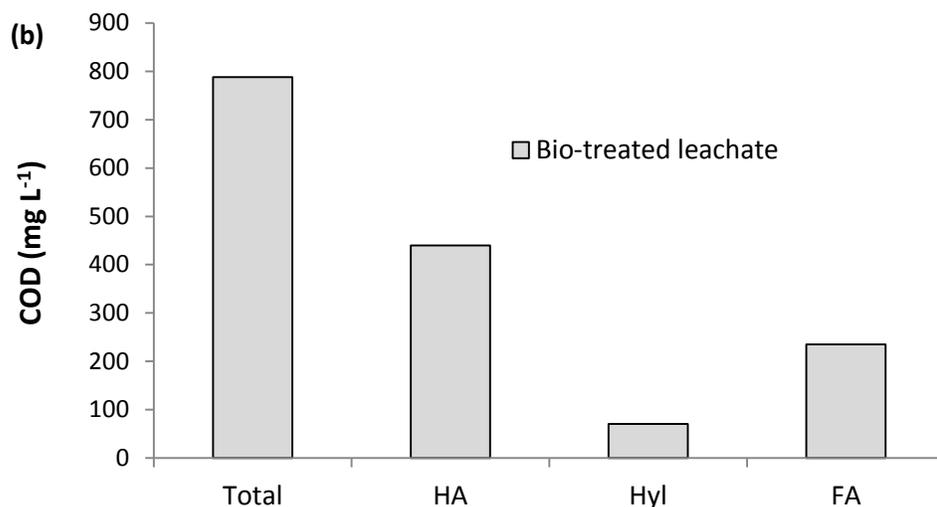


Figure 4-3 Fractionation of the bio-filtrated landfill leachate: a) TOC and b) COD

Figures 4.3a and 4.3b show that HA and FA represented nearly all the residual organic material in the BFL. As figure 4.3a shows, the TOC percentages of the fractions were 41%, 50%, and 26% for HA, FA, and Hyl, respectively. This small percentage of hydrophilic compounds was expected because these compounds are generally more easily oxidized than humic substances. With respect to COD values, the proportions of the organic fractions were slightly different (Figure 4.3b), being 56%, 30%, and 9% for the HA, FA, and Hyl fractions, respectively. Despite the fact that the FA fraction contains more carbon in its molecular structure, its contribution to the COD value was lower than that recorded for the HA fraction. This might be explained by the fact that FA contains more oxygen in its molecular structure (carboxyl and hydroxyl groups) than HA. Since these functional groups are chemically very reactive, less oxygen demand will be

required to oxidize the FA molecules. On the other hand, HA contains more carbon in the form of aliphatic chains and aromatic rings, which are more difficult to oxidize.

4.5.2. EC of bio-filtrated landfill leachate

In order to reduce the residual organic compounds in the BFL, the bio-filtration treatment was followed by EC treatment. Aluminum and iron electrodes were both tested as sacrificial anodes. COD removal at different treatment times and current densities is shown in Figures 4.4 and 4.5 for aluminum and iron, respectively. Increases in current density and treatment time were generally beneficial to organic compound removal. This result was expected since the generation of coagulant agents (Al^{3+} and Fe^{2+}) is directly proportional to the applied intensity and time according to Faraday's well-known law. However, beyond a certain level of current density, 8 and 5 mA cm^{-2} for aluminum and iron respectively, we observed that further increases in current density did not significantly affect COD removal. This phenomenon might be explained by the fact that only a specific fraction of organic matter was preferentially removed by the EC treatment. After the removal of this fraction, the remaining organic compounds stayed in soluble form in spite of increases in current density and treatment time. From figures 4.4 and 4.5, it can be seen that the rate of COD removal was relatively high while current densities of 8 mA cm^{-2} for aluminum electrodes and 5 mA cm^{-2} for iron electrodes were imposed. At these current densities, over 90% of total COD was removed within the first 15 min. After that, COD decreased very slowly until the end of the experience. For the next step of the experiments, the following operating conditions were chosen: 10 mA cm^{-2} , 20 min and 8 mA cm^{-2} , 20 min for aluminum and iron, respectively. Under these

conditions, 70% and 65% of the residual COD was removed using aluminum and iron anodes, respectively. Sludge production was the same (total suspended solids (TSS) of 1.93 g L^{-1}) for both electrode types under optimum conditions.

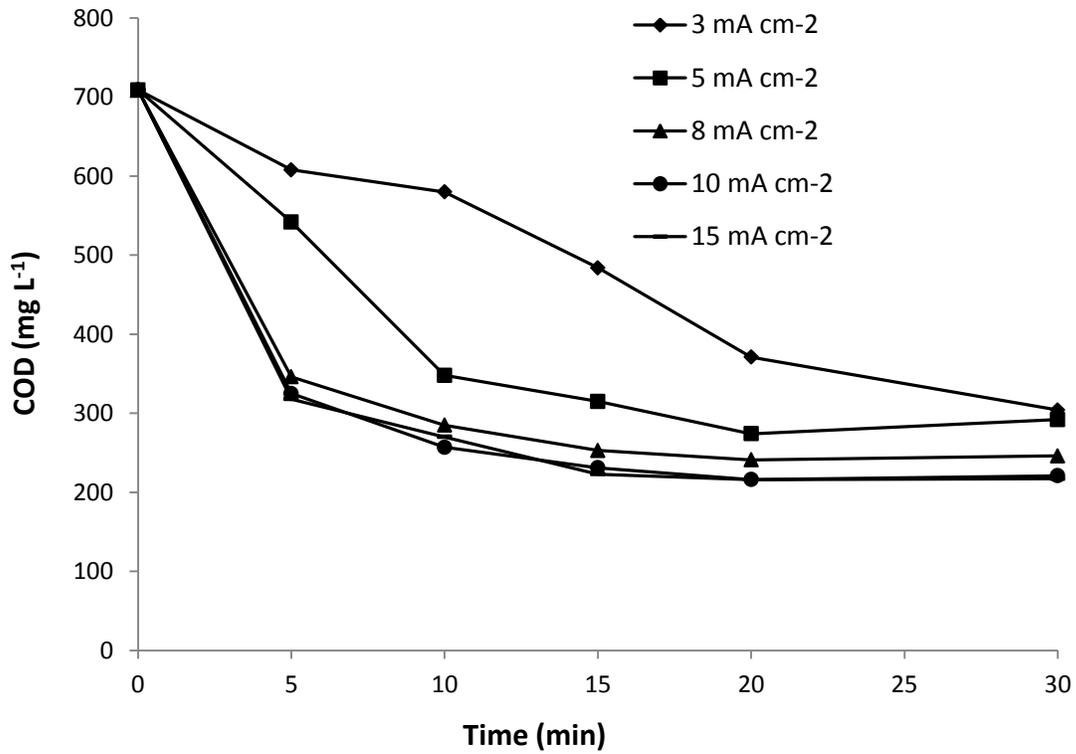


Figure 4-4 Influence of current density and treatment time on COD removal (working volume = 1.5 L, initial pH = 8.66, anode = aluminum, cathode = stainless steel)

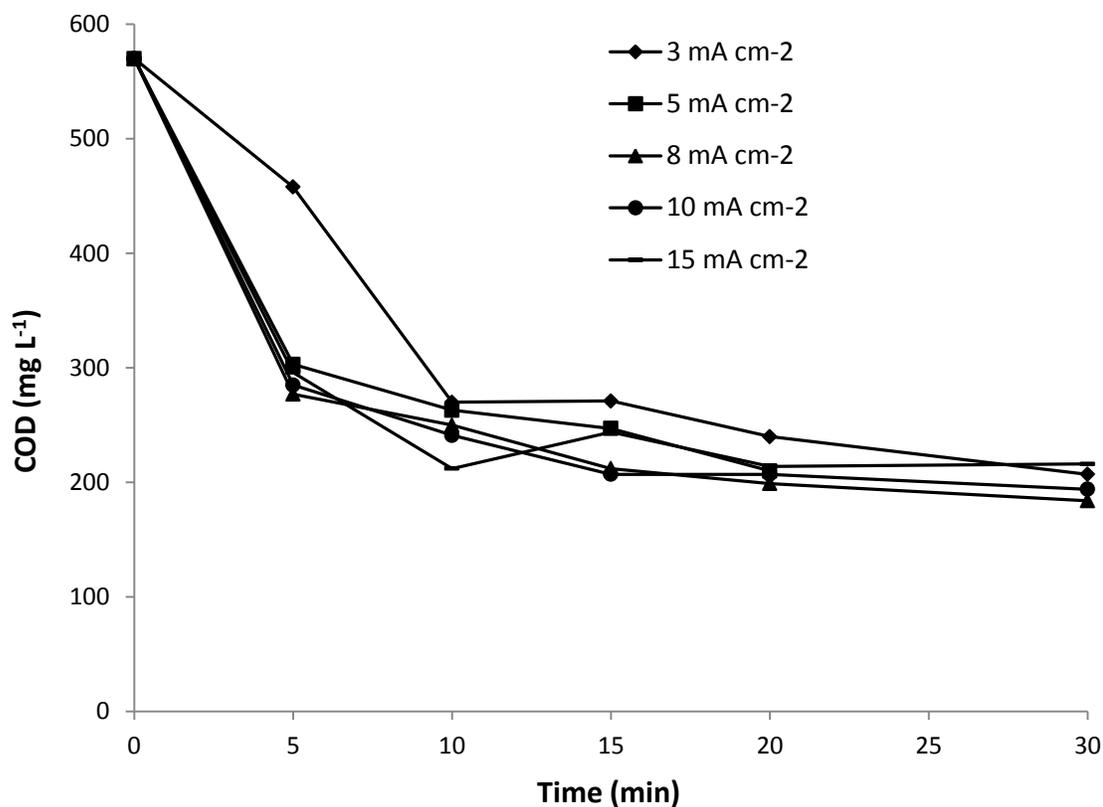


Figure 4-5 Influence of current density and treatment time on COD removal (working volume = 1.5 L, initial pH = 8.94, anode = iron, cathode = stainless steel)

4.5.3. Partition of organic compounds after electrocoagulation

To investigate the mechanism behind COD and TOC removal using the EC process, the residual concentrations of the different fractions of organic matter (HA, FA, and Hyl compounds) were evaluated. The results for residual TOC and COD concentrations are presented in Figures 4.6 and 4.7, respectively. From Figures 4.6a and 4.6b, it can be seen that EC treatment was very effective at removing the HA fraction: HA was completely removed using either the Al or the Fe anode. By contrast, the residual Hyl and FA

concentrations remained relatively high after the treatment of landfill leachate. Depending on the type of anode used, the percentage of TOC removal for Hyl compounds varied from 37% to 46%, whereas 57% to 60% TOC removal was recorded for the FA fraction. Figures 4.7a and 4.7b show the results in terms of residual COD concentrations for Al and Fe anodes, respectively. As can be seen, all of the COD linked to the HA fraction was removed after EC treatment using either an Al or and Fe anode. By comparison, only 9.8% of the COD was removed for Hyl compounds using an Al anode and a slight increase in COD concentration (16.9%) was observed when an Fe anode was used. The Fe anode was more effective than the Al anode for removal of FA, however, 27% and 60% COD removal recorded for FA compounds using Al and Fe anodes, respectively.

In sum, the HA fraction was preferentially and totally eliminated during EC of BFL, while the FA and Hyl compounds were partially removed. This can be attributed to the different molecular weights and surface charges of these three organic fractions. These results are consistent with those of several studies that have characterized the dissolved organic material from landfill leachate and surface water. Physicochemical properties such as hydrophilicity, hydrophobicity, molecular weight, and organic surface charge were studied by these authors (Comstock *et al.*, 2010; Labanowski *et al.*, 2010; Matilainen *et al.*, 2010; Mejbri *et al.*, 1995; Shouliang *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2013). Among other results, the studies determined that HA generally have higher molecular weights than fulvic acids and hydrophilic compounds. In addition, the surface of HA and FA is negatively charged because of the presence of certain acidic functional groups, such as carboxyl and hydroxyl groups, which are abundant in humic substances (Gu *et*

al., 1994). As a result, humic substances are preferentially removed by the mechanism of adsorption involving electrostatic attraction between the negatively charged humic material and metallic hydroxide complexes, which are positively charged. Since HA have a larger molecular structure than FA and Hyl compounds, they have more ability to interact with metallic hydroxides and co-precipitate. Investigations that have looked at the removal of humic substances from water using chemical coagulation have also found that HA are preferentially eliminated in comparison to the FA fraction (Croué *et al.*, 1993; Hall and Packham, 1965; Sinsabaugh *et al.*, 1986; Wu *et al.*, 2011).

The relatively low removal percentage recorded for Hyl compounds is attributable to the low molecular weight of this fraction. Several studies on the use of EC or chemical coagulation have confirmed the inefficiency of these technologies for the removal of hydrophilic compounds with low molecular weights (Zhao *et al.*, 2013). It is worth noting that the TOC linked to the Hyl fraction did not increase during the EC treatment. This suggests that electro-oxidation, transforming the large molecules (such as humic substances) into the small Hyl compounds, did not take place. The large organic molecules were mainly removed by adsorption, coagulation, and co-precipitation.

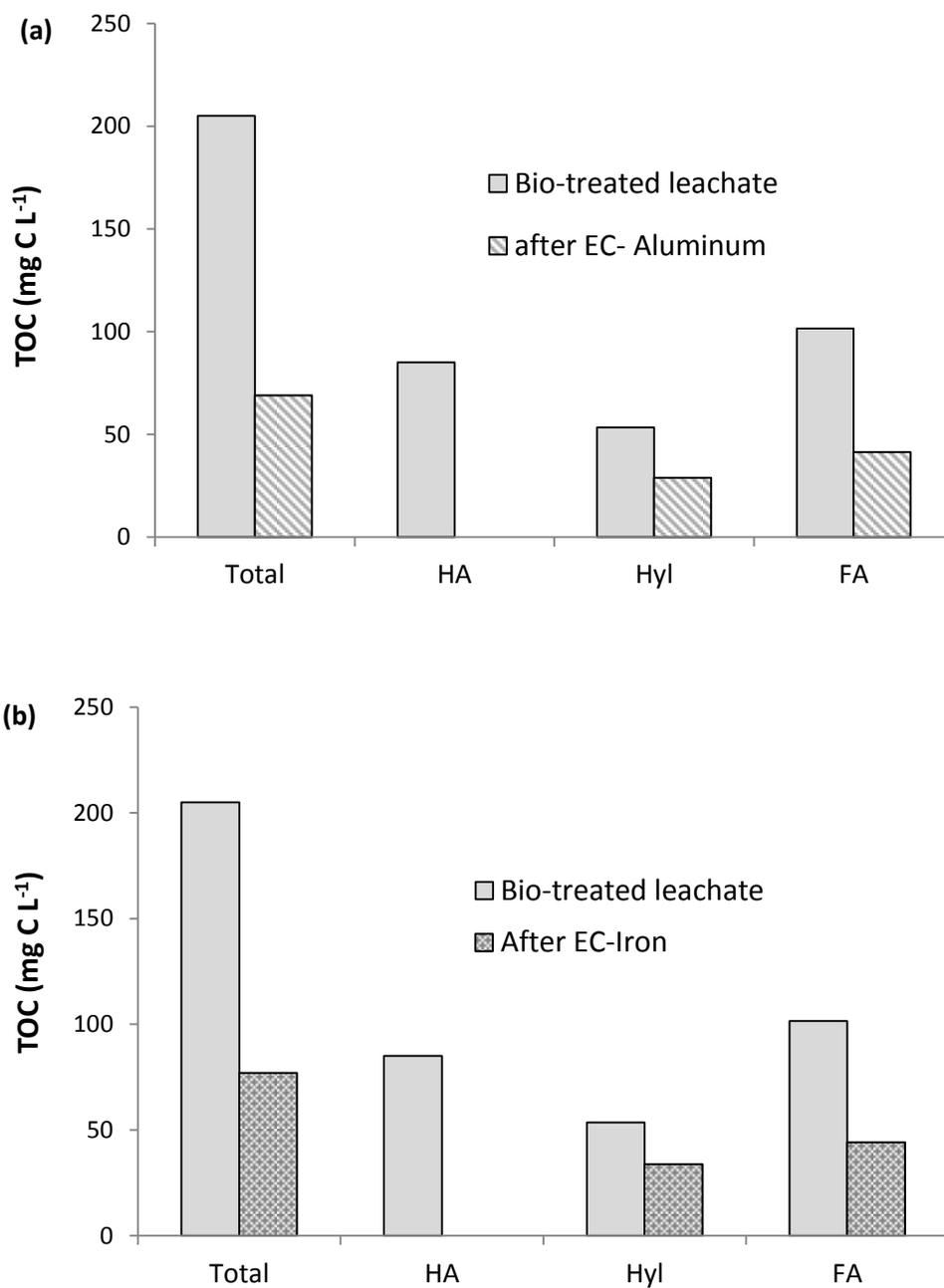


Figure 4-6 TOC of different organic matter fractions before and after EC treatment: a) Aluminum anode, b) Iron anode: Conditions: $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ for aluminum and 8 mA/cm^2 for iron, $t = 20 \text{ min}$, cathode = stainless steel

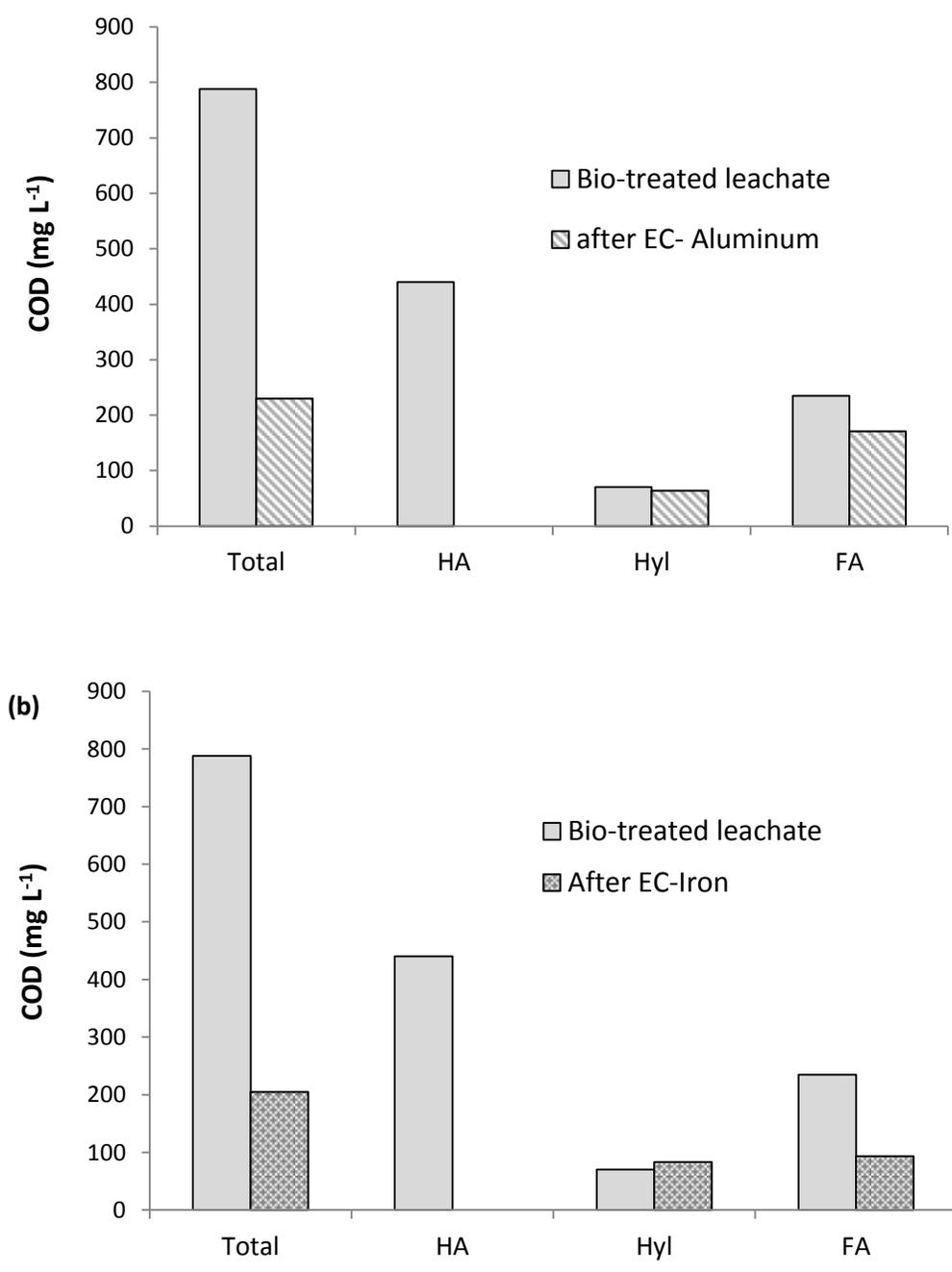


Figure 4-7 COD of different organic matter fractions before and after electrocoagulation treatment: a) Aluminum anode, b) Iron anode: Conditions: $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ for aluminum and 8 mA/cm^2 for iron, $t = 20 \text{ min}$, cathode = stainless steel

4.5.4. Specific absorbance at 254 nm

The 254-nm absorbance (UV_{254}) of each organic fraction was measured before and after electrochemical treatment in order to estimate the degree of aromaticity of the different fractions. UV_{254} absorbance is linked to organic compounds with one or many double bonds. As can be seen from Figure 4.8, the HA fraction had by far the highest value of UV_{254} absorbance, representing 62% of the total absorbance of the BFL. By comparison, FA and Hyl respectively represented only 17% and 8% of the total UV_{254} absorbance. The low result recorded for the FA fraction (3.6 times lower than that recorded for the HA fraction) occurred even though FA had a higher TOC value ($TOC_{FA} = 102$ mg C/L versus $TOC_{HA} = 85$ mg C/L). These results suggest that HA molecules contain more aromatic rings than FA and Hyl molecules. Since the HA fraction was completely removed after EC, a significant decrease in UV_{254} absorbance was recorded. The 254-nm absorbance was reduced by 79–80% using either aluminum or iron anodes. The decrease in UV_{254} absorbance led also to a decrease in colour due to the high colouring power of HA. Supplementary experiments were performed in order to estimate the colour removal efficiency. It was found that 89% and 85% of the true colour was removed using the aluminum and iron anodes, respectively.

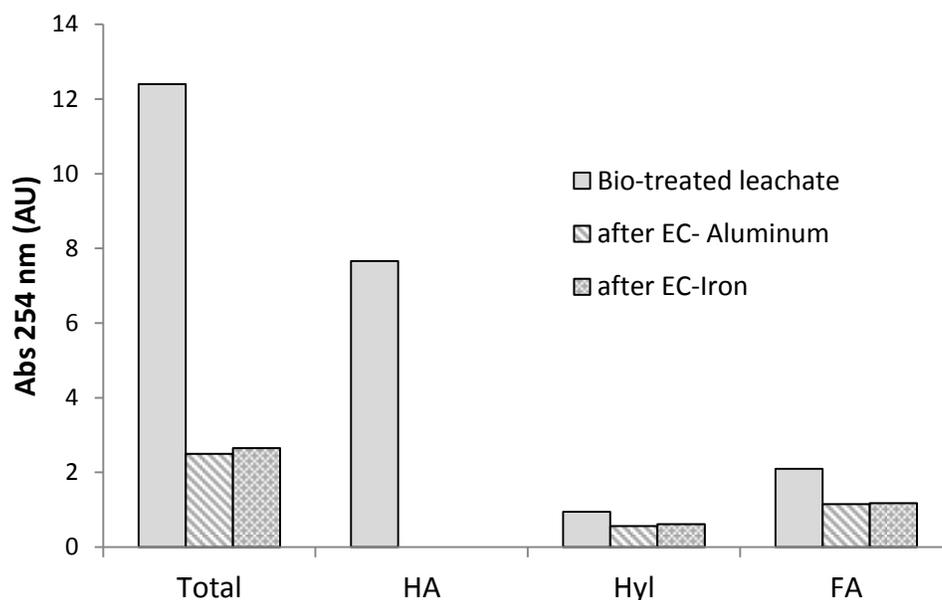


Figure 4-8 Absorbance at 254 nm of different organic fractions before and after EC treatment: Conditions $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, $t = 20 \text{ min}$ for aluminum and 8 mA/cm^2 for iron, $t = 20 \text{ min}$, cathode = stainless steel

4.6. Conclusion

EC process was applied as tertiary treatment for landfill leachate after a bio-filtration process. Characterization of the BFLC revealed that humic substances (HA and FA) represented nearly 90% of dissolved organic matter in terms of TOC and COD. The residual organic material was mainly composed of Hyl compounds. Treatment of the BFLC using the EC process removed 70% and 65% of total COD using aluminum and iron anodes, respectively. COD removal was most effective at current densities ranging between 8.0 and 10 mA cm^{-2} over 20 min of treatment time. Fractionation of the organic matter remaining after EC showed that the organic fraction linked to HA material was totally removed using either aluminum or iron anodes. The TOC of FA and Hyl

compounds was reduced by 57 to 60% and 37 to 46%, respectively. Measurement of 254-nm absorbance revealed that HA contained more aromatic cycles (or more organic compounds with one or many double bonds) than the FA fraction. The HA fraction accounted for 62% of the total 254-nm absorbance of the BFL. In all, 79–80% of 254-nm absorbance was removed using either aluminum or iron anodes.

4.7. Acknowledgements

This research project was conducted in collaboration with the research institutes INRS (Institut National de la Recherche Scientifique) and CRIQ (Centre de Recherche Industrielle du Québec) and the companies E2metrix and Gesterra. It also received the financial support of MITACS (number IT03162).

4.8. References

- APHA (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20 th ed., American Public Health Association, Washington, DC, U.S.A, 1998* (APHA)),
- Asselin M, Drogui P, Benmoussa H & Blais J-F (2008) Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere* 72(11):1727-1733.
- Buelna G, Dubé R & Turgeon N (2008) Pig manure treatment by organic bed biofiltration. *Desalination* 231(1-3):297-304.
- Cammarota MC, Yokoyama L & Campos JC (2009) Ultrafiltration, chemical and biological oxidation as process combination for the treatment of municipal landfill leachate. *Desalin. Water Treat.* 3(1-3):50-57.
- Comstock SEH, Boyer TH, Graf KC & Townsend TG (2010) Effect of landfill characteristics on leachate organic matter properties and coagulation treatability. *Chemosphere* 81(7):976-983.
- Croué JP, Lefebvre E, Martin B & Legube B (1993) Removal of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances during coagulation/flocculation of surface waters. *Water Sci. Technol.* 27(11):143-152.
- Dia O, Drogui P, Dubé R & Buelna G (2016) Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires-revue de littérature. *Rev. Sci. Eau/J. Water Sci.* 29(1):63-89.

- Drogui P, Blais J-F & Mercier G (2007) Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Pat. Eng.* 1(3):257-272.
- Ehrig H-J (1989) Water and Element Balances of Landfills. *The Landfill*, Baccini P (Édit.) Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Germany Vol 20. p 83-115.
- Feki F, Aloui F, Feki M & Sayadi S (2009) Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor. *Chemosphere* 75(2):256-260.
- Gu B, Schmitt J, Chen Z, Liang L & McCarthy JF (1994) Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* 28(1):38-46.
- Hall ES & Packham RF (1965) Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants. *J. Am. Water Works. Ass.* 57(9):1149-1166.
- Harmsen J (1983) Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. *Water Res.* 17(6):699-705.
- Hoorweg D & Bhada-Tata P (2012) *What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management*. World Bank, Washington, DC
- Ince M, Senturk E, Onkal Engin G & Keskinler B (2010) Further treatment of landfill leachate by nanofiltration and microfiltration–PAC hybrid process. *Desalination* 255(1–3):52-60.
- Khandegar V & Saroha AK (2013) Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent–A review. *J. Environ. Manage.* 128:949-963.

- Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A & Christensen TH (2002) Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32(4):297-336.
- Kurniawan TA, Lo W-h & Chan GYS (2006) Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 129(1–3):80-100.
- Labanowski J, Pallier V & Feuillade-Cathalifaud G (2010) Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: application to a stabilized landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 179(1-3):166-172.
- Lema J, Mendez R & Blazquez R (1988) Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review. *Water Air Soil Poll.* 40(3-4):223-250.
- Matilainen A, Vepsäläinen M & Sillanpää M (2010) Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 159(2):189-197.
- Mejbri R, Matejka G, Lafrance P & Mazet M (1995) Fractionnement et caractérisation de la matière organique des lixiviats de décharges d'ordures ménagères. *Rev. Sci. Eau/J. Water Sci.* 8(2):217-236.
- Oller I, Malato S & Sánchez-Pérez J (2011) Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Sci. Total Environ.* 409(20):4141-4166.
- Shouliang H, Beidou X, Haichan Y, Liansheng H, Shilei F & Hongliang L (2008) Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. *J. Environ. Sci.* 20(4):492-498.

- Sinsabaugh III RL, Hoehn RC, Knocke WR & Linkins III AE (1986) Removal of dissolved organic carbon by coagulation with iron sulfate. *J. Am. Water Works. Ass.* 78(5):74-82.
- Van Zomeren A & Comans RN (2007) Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environ. Sci. Technol.* 41(19):6755-6761.
- Wang P, Lau IW & Fang HH (2001) Electrochemical oxidation of leachate pretreated in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Environ. Technol.* 22(4):373-381.
- Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA, Fram MS, Fujii R & Mopper K (2003) Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37(20):4702-4708.
- Wu Y, Zhou S, Ye X, Chen D, Zheng K & Qin F (2011) Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter technology. *Process Saf. Environ. Prot.* 89(2):112-120.
- Yildiz YS, Koparal AS, Irdemez S & Keskinler B (2007) Electrocoagulation of synthetically prepared waters containing high concentration of NOM using iron cast electrodes. *J. Hazard. Mater.* 139(2):373-380.
- Zhao X, Wei X, Xia P, Liu H & Qu J (2013) Removal and transformation characterization of refractory components from biologically treated landfill leachate by Fe²⁺/NaClO and Fenton oxidation. *Sep. Purif. Technol.* 116:107-113.

CHAPITRE 5

STRATEGICAL APPROACH TO PREVENT AMMONIA FORMATION DURING ELECTROCOAGULATION OF LANDFILL LEACHATE OBTAINED FROM A BIOFILTRATION PROCESS

APPROCHE STRATÉGIQUE POUR LIMITER LA FORMATION DE L'AZOTE AMMONIACAL PENDANT L'ÉLECTROCOAGULATION D'UN LIXIVIAT OBTENU APRÈS BIOFILTRATION

Le chapitre 5 adresse la problématique de la réduction électrochimique des ions nitrates en ammonium. Ce phénomène a été constaté dans le cadre de l'étude du scénario 1 lors de l'électrocoagulation du lixiviat bio-filtré. Pour résoudre cette problématique, différentes cathodes ont été expérimentées afin d'identifier sur quelle(s) cathode(s) cette réaction indésirable peut être limitée. Les effets de la surface cathodique et de l'intensité appliquée ont été également étudiés. Ces travaux répondent une partie de l'objectif spécifique #2. Le Chapitre 5 est constitué de l'article suivant:

Dia Oumar; Joseph Stephanie, Drogui Patrick; Buelna Gerardo and Dubé Rino (2017)

Strategical approach to prevent ammonia formation during electrocoagulation of landfill leachate obtained from a biofiltration process. *Journal of Separation and Purification technology.*

5. STRATEGICAL APPROACH TO PREVENT AMMONIA FORMATION DURING ELECTROCOAGULATION OF LANDFILL LEACHATE OBTAINED FROM A BIOFILTRATION PROCESS

5.1. Abstract

Biofiltration followed by electrocoagulation represents an alternative approach to efficiently treat landfill leachates. However, the drawback related to this combination is the formation of ammonium during electrocoagulation used as tertiary treatment. Nitrate can be transformed into ammonium by electro-reduction at the cathode. To overcome this issue, different cathode materials (Fe, Al, SS, Cu, and (Ti/Pt)) were investigated using voltammetry study. Subsequently, electrocoagulation experiments were conducted using landfill leachate pre-treated by biofiltration. The initial concentration of NH_4 in bio-filtrated landfill leachate (BFL) was very low ($< 0.2 \text{ mg N L}^{-1}$), whereas $300 \text{ mg N-NO}_3 \text{ L}^{-1}$ was recorded. During electrocoagulation of BFL, Ti/Pt was more effective to avoid NH_4 formation (1.2 mg N L^{-1}), followed by Cu, Al, SS and Fe ($10.5, 13.7, 21.0$ and 23.5 mg N L^{-1} , respectively). In order to further minimize the residual NH_4 concentration using SS cathode, additional experiments were conducted using different electrode areas ($27.5, 55, 82.5$ and 110 cm^2). For a constant current density of 9.1 mA cm^{-2} , the residual NH_4 concentration could be optimally diminished by reaching the limiting value recommended (10 mg N L^{-1}) and around 61 % of refractory COD could be removed when 55 cm^2 of SS surface was imposed.

5.2. Keywords

Ammonia, nitrate, electro-reduction, electrocoagulation, landfill leachate

5.3. Introduction

Landfill leachate is generated after the percolation of rainwater through a landfill. During this process, pollutants from the biosolids decay are leached and carried by the leachate. As a result, landfill leachate contains significant amount of organic, inorganic and microbial pollutants. In order to prevent the pollution of the surrounding aquatic environment, landfill leachate should be captured and suitably treated before its discharge. Given the complexity of these effluents, it is very difficult to treat them using only one treatment system. The combination of biological and electrocoagulation (EC) processes represents an alternative approach to efficiently treat landfill leachates (Djelal *et al.*, 2014; Oumar *et al.*, 2016). Biological processes can be effective to remove nitrogen and BOD, while EC process is well known for its ability to remove metals, phosphorus, suspended solids, and bio-refractory organic compounds such as humic substances often found in landfill leachate. Physicochemical processes (such as EC process) are often used as tertiary treatment after biological treatment. However, the drawback related to this combination is the formation of ammonium during EC treatment. In fact, during the biological treatment, ammonia is oxidized to nitrate under aerobic condition (nitrification). Thereafter, nitrates are electrochemically reduced to ammonia during the EC treatment. This reaction takes place on the cathode and nitrite is formed as an intermediary product (Equations 5.1 and 5.2) (Koparal and Ögütveren, 2002).



Owing to the increasingly stringent standard of nitrogen on wastewater discharge (Alonso and Camargo, 2003; Scott and Crunkilton, 2000), many existing wastewater treatment plants needed

to be upgraded for removal of nitrogen. For instance, in the province of Québec (Canada), the guideline specifies a limit value of 10 mg N-NH₄ L⁻¹ is recommended for landfill leachate discharge in the receiving waters (MDDELCC, 2009). In order to comply with this strict standard, the formation of ammonia from nitrate reduction should be limited as much as possible. Since it is a reduction reaction, effort should be made on the cathodic side in order to identify the suitable cathodic material to prevent this reaction during EC treatment. Nitrate electro-reduction on different cathodic materials had been widely reported in the literature. Among these cathodes, it is possible to distinguish monometallic cathodes (Fe (Hwang *et al.*, 2011), Al (Polatides and Kyriacou, 2005), Cu (Paidar *et al.*, 2002), Pt (Bouzek *et al.*, 2001), Ni (Reyter *et al.*, 2011) etc.), alloy materials (stainless steel (Newman and Ajjawi, 1986), copper based alloys (Li *et al.*, 2009; Polatides and Kyriacou, 2005; Reyter *et al.*, 2011), Pt/Rh (Da Cunha *et al.*, 2000) etc.), coated cathodes (Ti/Pt (Rutten *et al.*, 1999), Ag/TiO₂ (Zhang *et al.*, 2005), Si/Re (Muñoz *et al.*, 2009) etc.) and non-metallic cathodes (graphite (Ding *et al.*, 2015), diamond film (Tenne *et al.*, 1993) etc.). Generally, nitrate electro-reduction occurs on almost all cathodes. However the reaction rate and the selectivity differ from one cathode to another. Many studies concluded that the final product of nitrate reduction was NH₃ or NH₄⁺ depending on the pH. Some authors attempted to increase the selectivity toward nitrogen gas formation by using specific cathodes. However, a significant amount of ammonia or nitrite was often found after the treatment (Ghodbane *et al.*, 2008; Polatides and Kyriacou, 2005).

The main purpose of this study was to find a way to limit as much as possible ammonia formation from nitrate reduction during EC treatment of a landfill leachate pre-treated by aerobic biofiltration process. Therefore, different types of cathodes (Iron (Fe), aluminum (Al), stainless steel (SS), copper (Cu) and titanium platinized (Ti/Pt)) were tested using successively synthetic

and real landfill leachates. The real landfill leachate was previously treated by a biofiltration process before EC treatment. The effect of current density and surface of cathode material were also evaluated.

5.4. Material and methods

5.4.1. Linear voltammetry

Linear Voltammetry (LV) was conducted in a single compartment cell comprised of three electrodes system: a working electrode (WE), a counter electrode (Pt wire, 1 cm²) and a reference electrode (Ag/AgCl with saturated KCl). The WE tips (Fe, SS, Cu and Pt) were purchased from Radiometer analytical, Villeurbanne, France. With the exception of Al electrode (0.785 cm²), all the WEs had an active surface area of 0.196 cm². Before each LSW run, the WEs were thoroughly cleaned following this procedure: mechanical polishing with BUEHLER MICROCLOTH PSA paper, rinsing with deionized water, dipping in concentrated H₂SO₄ for 10 seconds, second rinsing, second polishing and final rinsing. The 50 ml working solution was de-aerated for at least 10 min with nitrogen gas (Linde Canada, Nitrogen Zero 0.2) to strip the dissolved oxygen. A 0.5 M of sodium perchlorate (NaClO₄) solution was used as supporting electrolyte while sodium nitrate (NaNO₃, 0.1 M) or sodium nitrite (NaNO₂, 0.1 M) was added to the perchlorate solution in order to investigate the reduction of nitrate or nitrite on the different materials. These reagents were purchased from Fisher Scientific Canada and were at least 98% pure. A potentiostat/galvanostat (PGZ402 system, Radiometer analytical) ran by VoltaMaster 4 software (Version 7.8.26338.3, Radiometer analytical) was used. The LV studies were performed with a scan rate of 50 mV s⁻¹ and all the potentials are given *versus* Ag/AgCl.

5.4.2. Electrocoagulation experiments

EC of synthetic solution and bio-filtrated landfill leachate (BFL) were carried out in a parallelepiped batch reactor (Figure 5.1). The working volume and the distance between electrodes were respectively 1 L and 1 cm. Aluminum plate was used as anode electrode while different metals (Fe, Al, SS, Cu and Ti/Pt) were experimented as cathode electrodes. It is worth noting that instead of pure platinum, platinized titanium electrode was used in this experiment. The electrodes were in rectangular shape with 11 cm length and 10 cm width. Before each experiment, the electrodes were mechanically polished using an abrasive paper and then dipped in 5% diluted H_2SO_4 for 30 min before to be thoroughly rinsed by deionized water. A power supplier Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, ON, Canada) was used to apply the desired current intensity. After 30 min of treatment, the suspension was subjected to natural settling and samples were withdrawn from the supernatant for analysis. The samples were acidified under pH 2 and kept at 4°C to avoid stripping of NH_3 .

The synthetic solution was obtained by dissolving 1.82 g of sodium nitrate in 1000 mL of deionized water ($300 \text{ mg N-NO}_3 \text{ L}^{-1}$). The BFL was obtained from the outlet of an aerated biofilter. For more details about the biofilter and the biological treatment of the raw landfill leachate, please consult the following reference (Oumar *et al.*, 2016). The characteristics of the BFL are presented in table 5.1. The nitrate concentration of BFL was adjusted at around 300 mg N L^{-1} using sodium nitrate to have similar concentration with the synthetic solution.

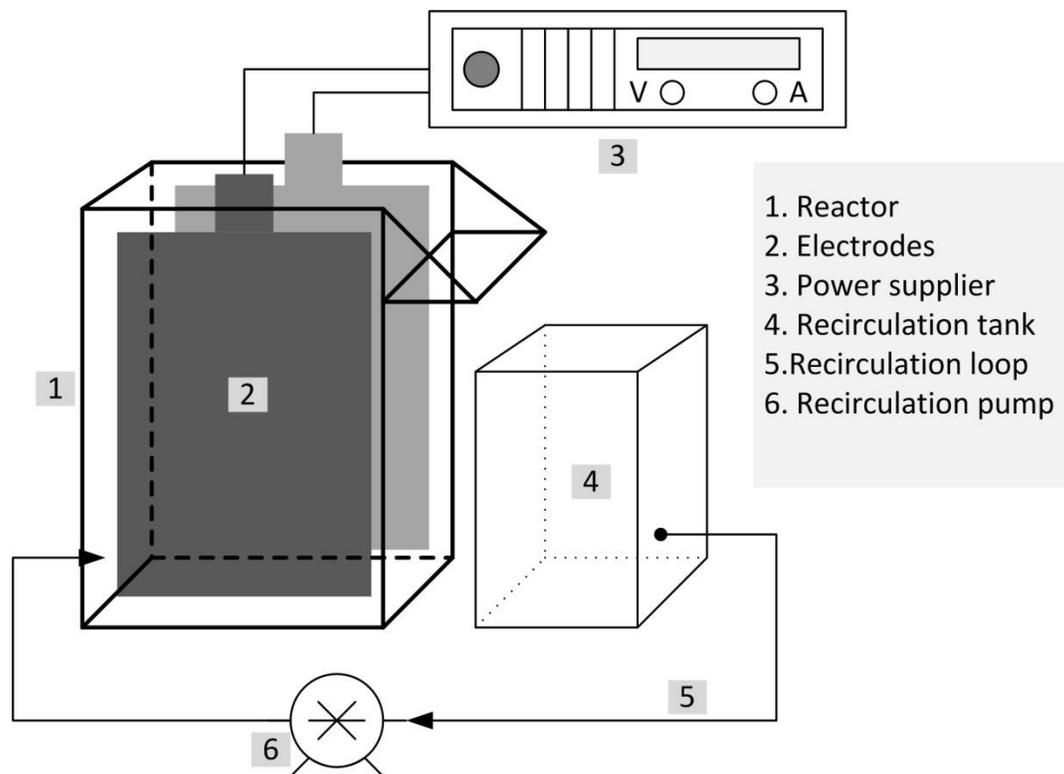


Figure 5-1 Electrocoagulation set-up

Tableau 5-1 Bio-filtrated landfill leachate characteristics

Parameters	Units	values	
		Before Bio-filtration	After Bio-filtration (BFL)
Total COD	mg L ⁻¹	765	650
BOD ₅	mg L ⁻¹	70	< 4
BOD/COD	-	0,09	< 0.01
Turbidity	NTU	107	4.3
Conductivity	mS cm ⁻¹	7.98	6.04
pH	-	8.21	8.6
Alkalinity	mg CaCO ₃ L ⁻¹	2750	590
NH ₄	mg N L ⁻¹	342	< 0.2
NO ₃	mg N L ⁻¹	< 0.64	260
NO ₂	mg N L ⁻¹	< 0.64	< 0.07

5.4.3. Analysis

Ammonium (NH_4^+) was analyzed using the salicylate method approved by USEPA (USEPA, 1979a). Nitrite (NO_2^-) was determined using the sulfanilamide method (USEPA, 1979b). This later method was also used to assess the NO_x ($\text{NO}_3 + \text{NO}_2$) by reducing the nitrate to nitrite using hydrazine sulfate. The difference between the NO_x and the NO_2 gave the nitrate concentration. Chemical oxygen demand (COD) was estimated by the colorimetric method (closed Reflux) (APHA, 1998).

5.5. Results and discussion

5.5.1. Electrochemical behavior of nitrate on different cathodes

Linear Voltammetry (LV) studies were performed for each cathode (Fe, Al, SS, Al and Pt) in order to study their behavior toward nitrate reduction. The voltammograms are obtained in the presence of nitrate sodium (NaNO_3 , 0.1 M) used as supporting electrolyte (Figure 5.2). With the exception of Pt, the addition of nitrate ions significantly changed the trend of the LV curves. In particular, on Cu and Fe, a distinctive peak can be seen at -1.5 V and at -1.7 V, respectively (Figure 5.2a and 5.2d). This peak could correspond to the reduction of nitrate into nitrite or into ammonia (Equations 5.1 and 5.2). For both electrodes (Cu and Fe), nitrate reduction occurred in one step. In order to verify this hypothesis, additional experiments (using Cu and Fe) were carried out by using sodium nitrite (NaNO_2 , 0.1 M) rather than nitrate sodium (NaNO_3 , 0.1 M) (Figure 5.3). In the presence of NO_2 , the LV curves of Cu (Figure 5.3a) and Fe (Figure 5.3b) showed the same trend and the reduction peaks were observed at similar potentials, compared to those measured (-1.5 V and 1.7 V, respectively) in the presence of NO_3 . It is believed that, on Cu

and Fe electrodes, the reduction of NO_3 into NO_2 and the reduction of NO_2 into NH_3 appeared at the same potential.

The nitrate reduction (occurring in one step) determined in the present study was consistent with the results obtained by Soropogui *et al.* (2006) while they continuously monitored nitrate ions in natural water using Cu and Pd as cathode materials. Similar results were also obtained by Szpyrkowicz *et al.* (2006). However, two successive waves of nitrate reduction (a two-step process) were observed by Aouina *et al.* (2010) when they studied the reduction of nitrate ions using Cu electrode in neutral solution. The first wave corresponded to nitrate reduction into nitrite, whereas the second wave corresponded to nitrite reduction into ammonia. The same observations were recorded by Christophe *et al.* (2007). It is worth noting that, the variation of some parameters such as concentration of analyte, type of electrolyte and scan rate might explain the difference observed between the voltammograms from one study to another. For the other cathodes, Al (Figure 5.2b) SS (Figure 5.2c) and Pt (Figure 5.2e), no characteristic peak appeared. Nitrate reduction on these materials was manifested by a background shift and an increase of cathodic current in the presence of nitrate ions. The tested cathodes (Fe, Al, SS, Al and Pt) had different behaviors regarding to the hydrogen overpotential (HOP). If only background voltammograms obtained with the electrolyte (NaClO_4) are considered, the corresponding HOP of Fe, Al, SS, Cu and Pt will be respectively 1.3, 1.75, 1.37, 1.55 and 0.95 V. Notice that Al and Pt show respectively the highest and the lowest HOP potentials. This result is consistent with several studies indicating that Pt is one of the most active metal regarding hydrogen evolution (Quaino *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2013). From the voltammetry results, we might expect to have less ammonia production with the platinum cathode during the electrocoagulation process.

Among all the tested cathodes, platinum seemed to be less electroactive toward nitrate reduction.

This hypothesis will be investigated in the next sections.

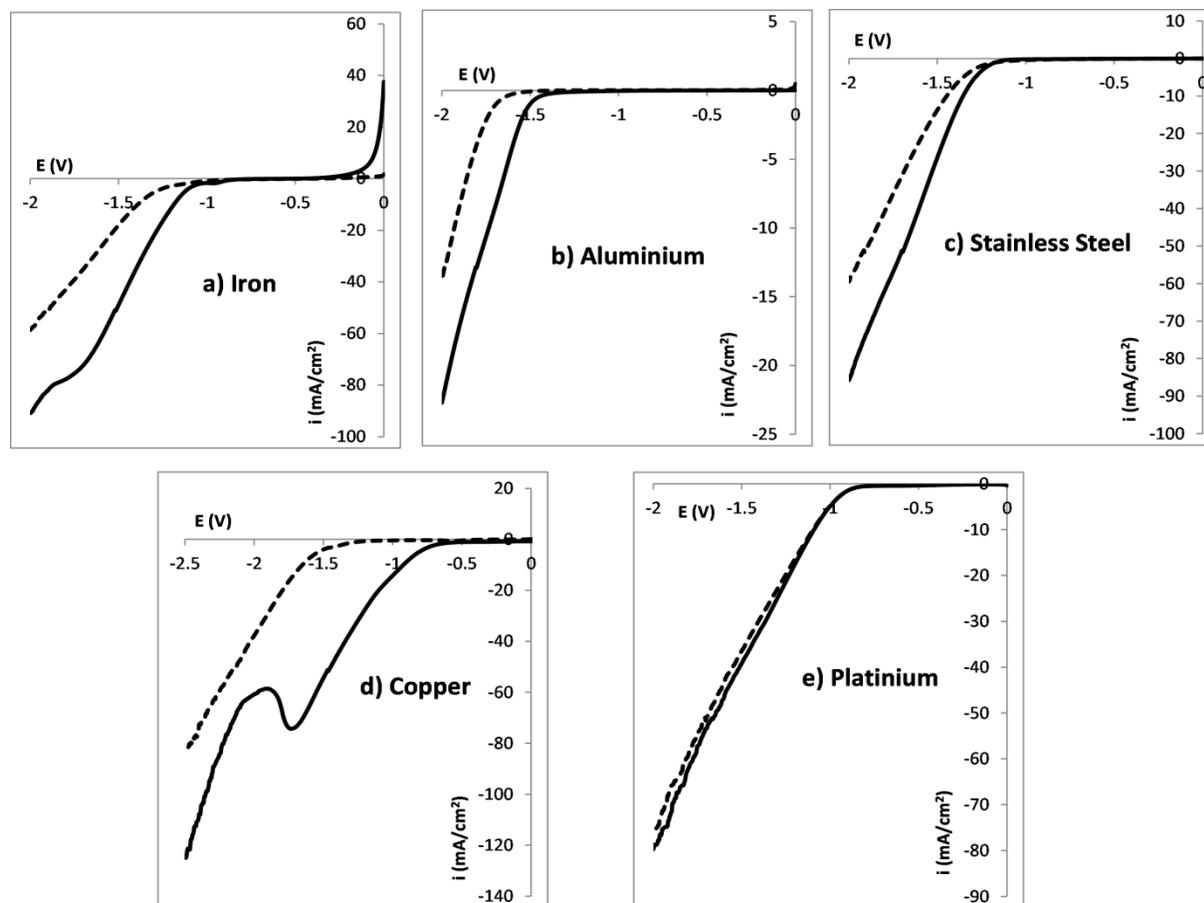


Figure 5-2 Linear voltammograms of a) iron, b) aluminium, c) stainless steel, d) copper, and e) platinum in 0.5 M of NaClO₄ (dashed line) and 0.5 M of NaClO₄ + 0.1 M of NaNO₃ (full line). Room temperature and scan rate: 50 mV s⁻¹.

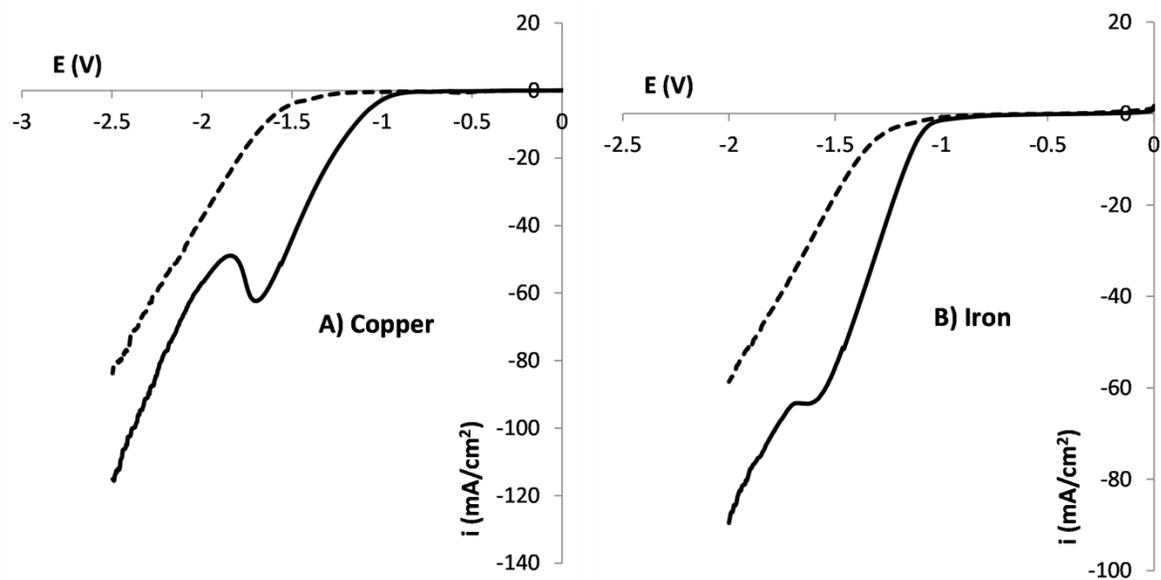


Figure 5-3 Linear voltammograms of a) copper, b) iron in 0.5 M of NaClO_4 (dashed line) and 0.5 M of NaClO_4 + 0.1 M of NaNO_2 (full line). Room temperature and scan rate: 50 mV s^{-1} .

5.5.2. Electrocoagulation of the synthetic solution

The purpose was to investigate the behavior of each cathode regarding ammonia and nitrite formation in a medium containing exclusively nitrate ions. Figures 5.4 and 5.5 show concentrations of ammonia and nitrite on different cathode materials at 1 A and 2 A, respectively. With the exception of Ti/Pt, a significant amount of ammonium concentrations were formed on the electrodes (Fe, Al, SS and Cu). NH_4^+ concentrations recorded on these electrodes were much higher than NO_2^- concentrations. Among all cathodes, Al and Cu appeared to be the more active for ammonia and nitrite formation, respectively. According to figure 5.4, ammonia formation was higher with Al ($51.5 \text{ mg N-NH}_4 \text{ L}^{-1}$) followed by Fe ($33.5 \text{ mg N-NH}_4 \text{ L}^{-1}$). The SS and Cu cathode electrodes generated similar concentrations of ammonia (27 and 25 $\text{mg N-NH}_4 \text{ L}^{-1}$, respectively). However, the Ti/Pt cathode produced only $3.8 \text{ mg N-NH}_4 \text{ L}^{-1}$. This

discrepancy between the cathodes (in term of NH_4 formation) was probably due to the capacity of some cathodes to easily generate hydrogen from water reduction (hydrogen overpotential). Since hydrogen evolution is the main cathodic reaction during electrocoagulation process, it could strongly compete against nitrate reduction. Hence, nitrate reduction will hardly take place on the cathodes having low hydrogen overpotential (high production of hydrogen). Ti/Pt cathode material having the lowest hydrogen overpotential (HOP = 0.95 V) produced less ammonia. By comparison, Al having the highest HOP (1.75 V) produced more ammonia. These results are consistent with those recorded by Dima *et al.* (2005) when they investigated electro-reduction of nitrate on platinum electrode. For the other cathodes (Cu, SS and Fe), their HOP were respectively 1.55, 1.37 and 1.3 V. Similar behaviors were recorded for SS and Fe since their HOP are quite similar (1.37 Vs 1.3 V respectively). This similarity might be justified by the fact that SS is a Fe-based alloy. For Cu electrode, despite a relatively high HOP value (1.55 V), this ammonia formation ($25 \text{ mg N-NH}_4 \text{ L}^{-1}$) was slightly smaller than those obtained with SS and Fe electrodes. Nevertheless, among all cathodes, Cu was the most active in term of nitrite formation. As it can be seen from the figure 5.5, the concentration of NH_4 and NO_2 increased when the current intensity increased. However, some cathodes were more affected by the increase in current intensity. An increase of 5% was recorded using Al, whereas an increase of 83%, 48% and 18% were recorded for SS, Fe and Cu, respectively. The slight increase of ammonia production on the Al electrode might be associated to the competition reaction between the nitrate reduction and Al cathodic corrosion. This competition could probably jeopardize the efficiency of electro-reduction of nitration on Al surface when the current increased. In fact, several previous studies reported the phenomenon of Al cathodic corrosion (Gadd *et al.*, 2010; Moon and Pyun, 1997; Picard *et al.*, 2000; Vik *et al.*, 1984) and some authors have demonstrated

that the corrosion was accelerated for high current intensities (Moon and Pyun, 1997; Picard *et al.*, 2000).

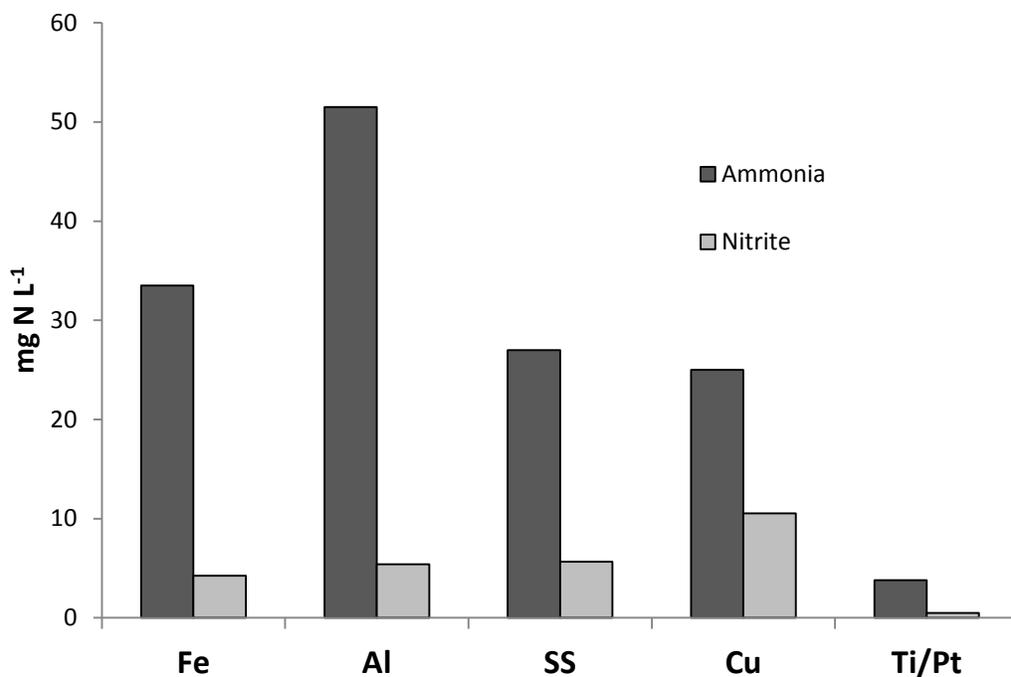


Figure 5-4 Ammonia and nitrite production on different cathodes in synthetic solution of 300 mg N-NO₃ L⁻¹. Conditions: intensity = 1 A and time = 30 min.

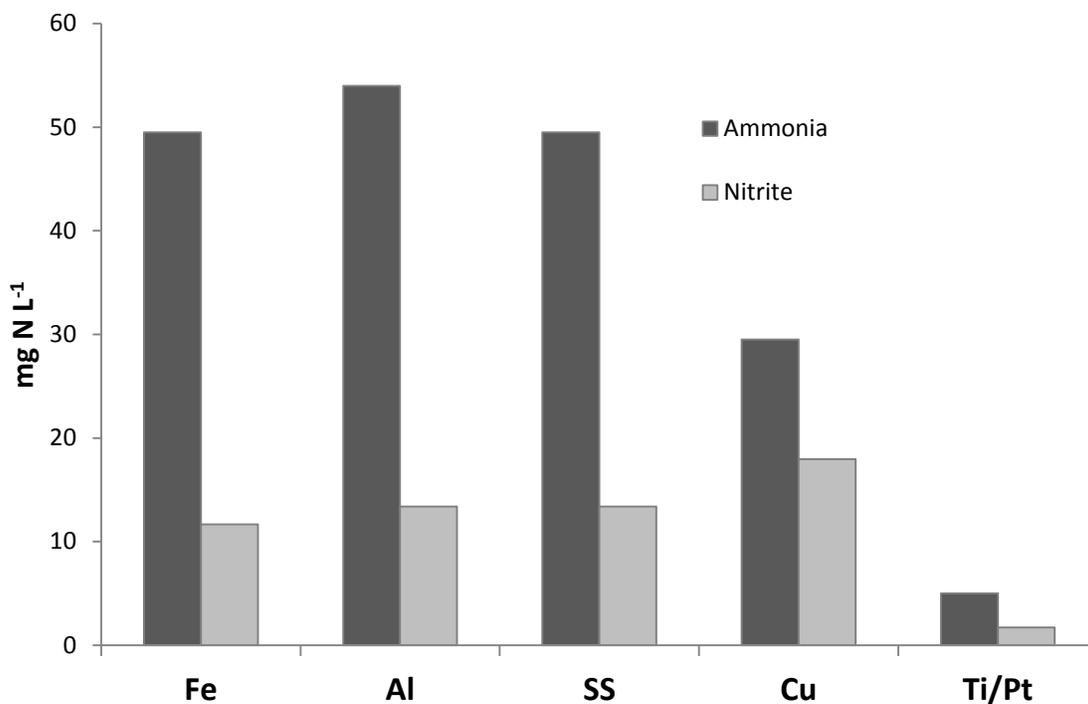


Figure 5-5 Ammonia and nitrite production on different cathodes in synthetic solution of 300 mg N-NO₃ L⁻¹. Conditions: intensity = 2 A and time = 30 min.

5.5.3. Electrocoagulation of the bio-filtrated landfill leachate

After studying the nitrate reduction in synthetic solution, other experiments were conducted using real landfill leachate pre-treated by biofiltration. The objective was to see how nitrate reduction will be affected in such a complex effluent. The bio-filtrated landfill leachate (BFL) contained originally 260 mg N-NO₃ L⁻¹ obtained from the nitrification of ammonia (see Table 5.1) and this concentration was adjusted at around 300 mg N-NO₃ L⁻¹ in order to have a similar concentration with that imposed in synthetic solutions. The concentrations of NH₄ and NO₂ in the BFL were very low (< 0.2 mg N L⁻¹ for NH₄ and < 0.07 mg N L⁻¹ for NO₂). The experiments were conducted in galvanostatic mode at 1 A during 30 min. The results are presented in figure 5.6. As shown in figure 5.6, Ti/Pt was more effective to avoid NH₄ formation

during electrocoagulation of BFL ($[\text{NH}_4] = 2.0 \text{ mg L}^{-1}$), followed by Cu ($[\text{NH}_4] = 10.5 \text{ mg L}^{-1}$), Al ($[\text{NH}_4] = 13.7 \text{ mg L}^{-1}$), SS ($[\text{NH}_4] = 21.2 \text{ mg L}^{-1}$) and Fe ($[\text{NH}_4] = 23.8 \text{ mg L}^{-1}$). As discussed above, NH_4 was formed by NO_3/NO_2 reduction at the cathode electrode. It is worth noting that, with the exception of Ti/Pt, in all cases, the residual NH_4 concentrations were above the limiting values (10 mg L^{-1}) recommended for effluent discharge in the environment. It can be interesting to compare these results obtained using real landfill leachate with those recorded using synthetic landfill leachate. The residual concentrations of ammonia and nitrite in real landfill leachate decreased in comparison with experiments conducted using synthetic landfill leachate (Figure 5.4). It's important to mention that these two experiments were carried out in similar conditions (initial concentration of nitrate and current intensity). The formation of NH_4 decreased by 30, 74, 22, 58 and 68% on the Fe, Al, SS, Cu and Ti/Pt cathodes, respectively. This phenomenon had been reported by other authors. They studied the catalytic reduction of nitrate in real wastewaters (Chaplin *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2014). The decrease of ammonia formation in the BFL could be explained by the competition between the nitrate reduction and the reduction of other compounds presented in the BFL. These compounds could be organic (*e.g.*, humic substances) or inorganic (bicarbonates, chlorides, sulfides, metals etc.) compounds.

Chaplin *et al.* (2006) had demonstrated that the presence of humic acids affected negatively the nitrate removal during catalytic reduction. In their study, the nitrate removal percentage dropped by over 50% in comparison to the synthetic water when 3.3 mg C L^{-1} of humic acids was added in the water. The same phenomenon of humic substances inhibition was reported by other authors (Kim *et al.*, 2012; Ruangchainikom *et al.*, 2006). In our case, the BFL contained high amount of humic substances since the raw leachate was from an old landfill. Because of their

refractory nature, these organic compounds were not bio-degraded after the biological treatment. The fractionation and characterization of the BFL organic matter had revealed that nearly 90% of the total organic carbon was comprised of humic material (humic acids and fulvic acids) (Dia *et al.*, 2017). These molecules contain electrochemically active sites that can be reduced and adsorbed on cathode surface.

Other inorganic ions found in landfill leachate might also compete and hamper nitrate reduction. It is the case for some halides (Cl^- , Br^- and I^-). These compounds are known for their negative effect for nitrate reduction process (Pletcher and Poorabedi, 1979). However, in some reports (Pressley *et al.*, 1972; Reyter *et al.*, 2011; Yu and Kupferle, 2008) chlorides are described to be beneficial for electrochemical reduction of nitrate when an inert anode is used. In fact, chloride can be oxidized into hypochlorite and this latter can oxidize ammonia into nitrogen gas. However, in our experimental conditions, the anodic dissolution (Al^{3+} formation) was the main reaction occurring on Al anode material. Due to the similarity between their ionic structures, bicarbonate ions can be adsorbed on cathode electrodes and slow down the nitrate reduction rate. This inhibitive effect was studied by Pintar and Levec (1998). Even though a high proportion of bicarbonate in the raw landfill leachate was consumed by the autotroph bacteria during the nitrification process, the remaining amount of bicarbonates in the BFL (around 500 mg of $\text{HCO}_3^- \text{ L}^{-1}$) can hinder the nitrate reduction. These observations were consistent with those recorded by Wu *et al.* (2015). They used a catalytic reduction process to remove nitrate from a landfill leachate pre-treated by a membrane bioreactor. Overall, the presence of humic substances and other inorganic salts in the BFL could be beneficial to inhibit ammonia formation.

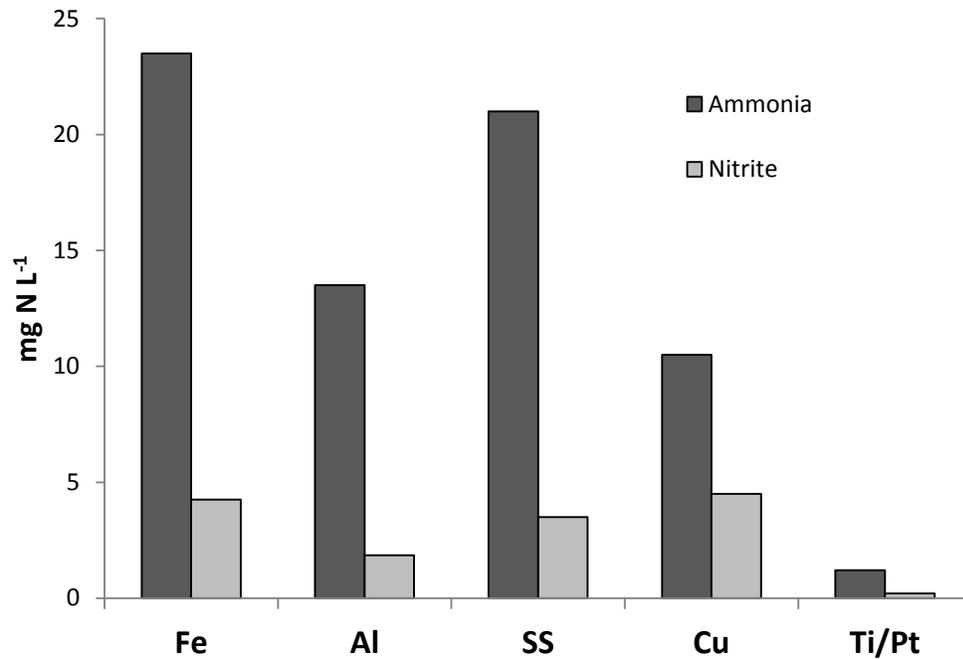


Figure 5-6 Ammonia and nitrite formation on different cathodes with BFL of 300 mg N-NO₃ L⁻¹. Conditions: intensity = 1 A and time = 30 min.

5.5.4. Influence of cathodic area on ammonia formation

In order to further reduce the ammonia formation, the impact of cathodic area on ammonia formation and COD removal were investigated. Al was used as anode material with a constant surface area of 110 cm², whereas SS was used as cathode material with different electrode surfaces. In spite of a relatively high concentration (21 mg N L⁻¹) of ammonia recorded in the previous experiments using SS, this material was chosen for further investigations. SS is often used as cathode in the EC reactors due to its low price and its good resistance to chemical and electrochemical corrosion. Two sets of experiments were carried out using different cathode areas (27.5, 55, 82.5 and 110 cm²). The first set of experiments was carried out by imposing a

constant current intensity of 1.0 A (Figure 5.7), whereas the second set of experiments was conducted by imposing a constant current density of 9.1 mA cm^{-2} (Figure 5.8).

Figure 5.7a shows that the decrease of cathodic area had no significant effect on ammonia formation. Ammonia concentrations passed from 23 to 20.1 mg N L^{-1} when the cathodic surface was reduced by 75%. In fact, for the same current intensity imposed, the decrease of the cathodic surface led to the increase of current density. For the same current intensity imposed, low cathode surface were compensated by high current density so that the ammonia concentrations were quite similar regardless of low cathode surfaces. Similar results were also recorded for COD removal (Figure 5.7b). The average COD removal was around $83.5 \pm 3.8\%$ regardless of cathode surfaces imposed. Since the anodic current intensity (or anodic current density) was constant, a similar amount of metallic hydroxides should be formed according to Faraday's Law. Aluminum hydroxides were formed by anodic dissolution during electrocoagulation and COD was mainly removed by co-precipitation with metallic sludge residues.

Figures 5.8 show results obtained by keeping a constant cathodic current density (9.1 mA cm^{-2}) for the different cathode surfaces. The residual concentration of ammonia decreased when the cathodic surface decreased (Figure 5.8a). The residual NH_4 concentrations were 5.8, 10.1, 16.1, and 23 mg L^{-1} when cathodic surfaces of 27.5, 55, 82.5, and 110 cm^2 were respectively imposed. These results show that, at a given current density, the ammonia formation was directly proportional to the cathodic surface. As expected, the decrease of the cathodic surface induced a decrease of ammonia concentration on SS electrode. However, the decrease of the cathodic surface negatively affected the COD removal (Figure 5.8b). For instance, 85% of COD was removed for a cathodic surface of 82.5 cm^2 , whereas only 25% of COD was removed when the cathodic surface was three times lower (27.5 cm^2). Indeed, the COD change was not related to

the different cathode surfaces, but it was linked to the current intensity applied on the anode material. In order to keep the same cathodic current density, the applied intensity should be lowered when the cathodic surface decreased. Since the anodic surface was constant, the anodic current density decreased with the diminution of the cathodic surface. For instance, the anodic current densities were 9.1, 6.8, 4.5, and 2.3 mA cm⁻² for experiments with cathode surfaces of 110, 82.5, 55, and 27.5 cm² respectively. As a result, more metallic hydroxides were formed with high current density leading to more COD removal.

Finally, the influence of cathodic surface on ammonia formation was not significant when a same current intensity was applied on different cathodic surfaces. However, ammonia formation at the cathode material can be reduced by decreasing the cathodic surface for a same current density applied, but the COD removal will be negatively affected during electrocoagulation process. Nevertheless, the limiting value of 10 mg N-NH₄ L⁻¹ recommended by the province of Québec for landfill leachate discharge in the receiving waters can be achieved with 61% of COD removal with a cathodic surface of 55 cm² and a current density of 9.1 mA cm⁻².

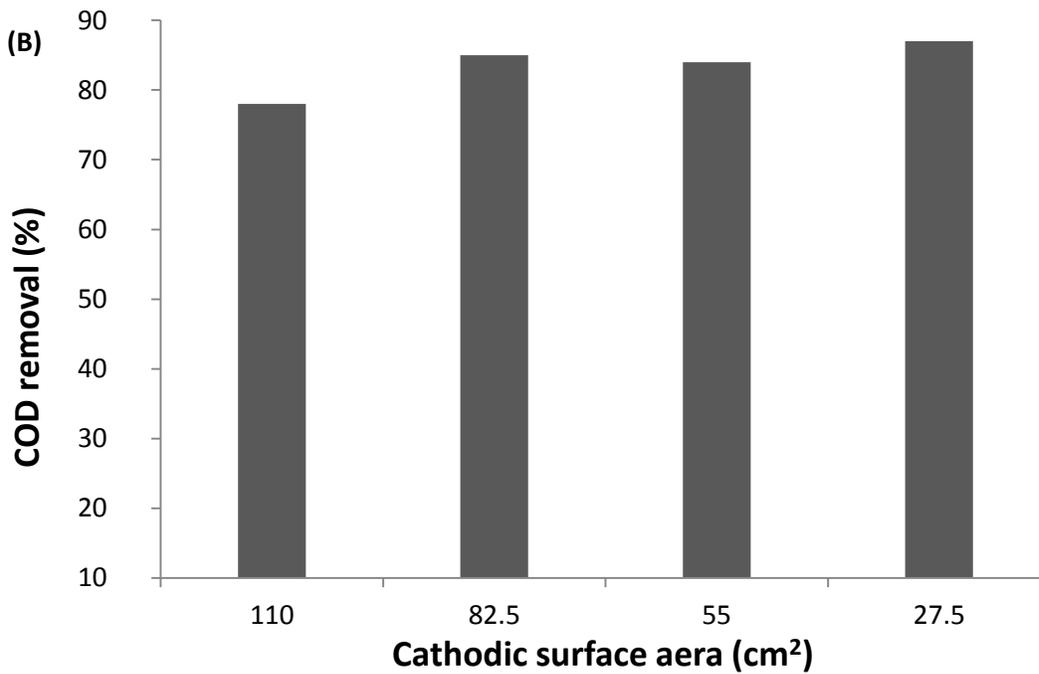
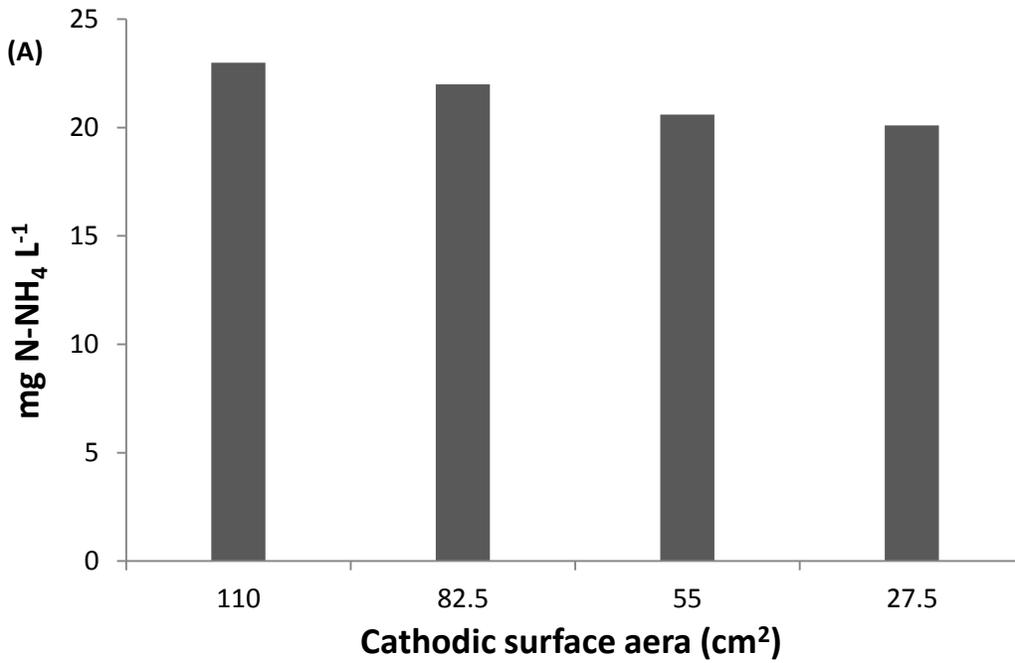


Figure 5-7 Ammonia production (A) and COD removal (B) during EC of BFL with different cathode surface values: Conditions: NO₃ = 300 mg N L⁻¹, I = 1 A, time = 30 min, cathode = SS, anode = Al.

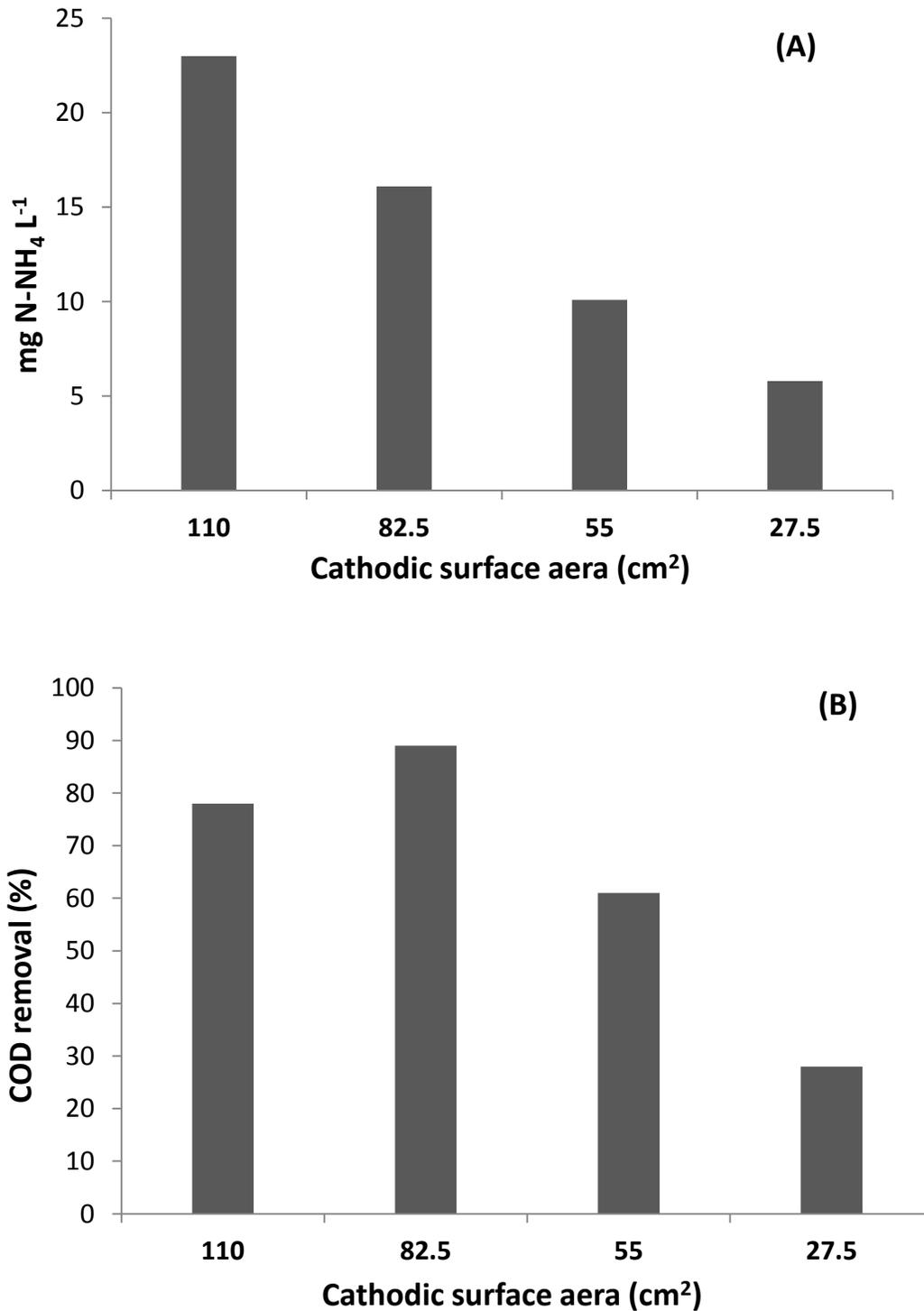


Figure 5-8 Ammonia production (A) and COD removal (B) during EC of BFLl with different cathode surface values: Conditions: NO₃ = 300 mg N L⁻¹, cathodic current density = 9.1 mA cm⁻², time = 30 min, cathode = SS, anode = Al.

5.6. Conclusion

Different cathode materials (Fe, Al, SS, Cu, and Ti/Pt) were investigated to identify the best cathode for which ammonia formation was minimized during electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachates (BFL). The Ti/Pt cathode showed the lowest rate of ammonia formation, followed by Cu, Al, SS and Fe. In order to further minimize the residual NH_4 concentration using SS cathode (often used as cathode in electrocoagulation process), additional experiments were conducted using different electrode areas of SS (27.5, 55, 82.5 and 110 cm^2). For a constant current density of 9.1 mA cm^{-2} , the residual NH_4 concentration could be optimally diminished by reaching the limiting value recommended (10 $\text{mg NH}_4 \text{L}^{-1}$) in the province of Québec and around 60 % of refractory COD could be removed from BFL when 55 cm^2 of SS surface was imposed.

5.7. Acknowledgements

This research project was conducted in collaboration with the research institutes INRS (Institut National de la Recherche Scientifique) and CRIQ (Centre de Recherche Industrielle du Québec) and the companies E2metrix and Gesterra. It received the financial support of MITACS (IT03162).

5.8. References

- Alonso A & Camargo J (2003) Short-term toxicity of ammonia, nitrite, and nitrate to the aquatic snail *Potamopyrgus antipodarum* (Hydrobiidae, Mollusca). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 70(5):1006-1012.
- Aouina N, Cachet H, Debiemme-Chouvy C & Tran TTM (2010) Insight into the electroreduction of nitrate ions at a copper electrode, in neutral solution, after determination of their diffusion coefficient by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* 55(24):7341-7345.
- APHA (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20 th ed., American Public Health Association, Washington, DC, U.S.A, 1998* (APHA)),
- Bouzek K, Paidar M, Sadilkova A & Bergmann H (2001) Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions. *J. Appl. Electrochem.* 31(11):1185-1193.
- Chaplin BP, Roundy E, Guy KA, Shapley JR & Werth CJ (2006) Effects of natural water ions and humic acid on catalytic nitrate reduction kinetics using an alumina supported Pd-Cu catalyst. *Environ. Sci. Technol.* 40(9):3075-3081.
- Christophe J, Tsakova V & Buess-Herman C (2007) Electroreduction of nitrate at copper electrodes and copper-PANI composite layers. *Z. Phys. Chem.* 221(9-10):1123-1136.
- Da Cunha M, De Souza J & Nart F (2000) Reaction pathways for reduction of nitrate ions on platinum, rhodium, and platinum-rhodium alloy electrodes. *Langmuir* 16(2):771-777.

- Dia O, Drogui P, Buelna G, Dubé R & Ihsen BS (2017) Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials. *Chemosphere* 168:1136-1141.
- Dima GE, Beltramo GL & Koper MTM (2005) Nitrate reduction on single-crystal platinum electrodes. *Electrochim. Acta* 50(21):4318-4326.
- Ding J, Li W, Zhao Q-L, Wang K, Zheng Z & Gao Y-Z (2015) Electroreduction of nitrate in water: Role of cathode and cell configuration. *Chem. Eng. J.* 271:252-259.
- Djelal H, Lelievre Y & Ricordel C (2014) Combination of Electro-Coagulation and biological treatment by bioaugmentation for landfill leachate. *Desalin. Water Treat.* 54:2986-2993.
- Gadd AS, Ryan DR, Kavanagh JM & Barton GW (2010) Design development of an electrocoagulation reactor for molasses process wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 61(12):3221-3227.
- Ghodbane O, Sarrazin M, Roué L & Bélanger D (2008) Electrochemical reduction of nitrate on pyrolytic graphite-supported Cu and Pd–Cu electrocatalysts. *J. Electrochem. Soc.* 155(6):F117-F123.
- Hwang Y-H, Kim D-G & Shin H-S (2011) Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *J. Hazard. Mater.* 185(2):1513-1521.
- Kim D-G, Hwang Y-H, Shin H-S & Ko S-O (2012) Humic acid characteristics and effects on the reactivity of nano-scale zero-valent iron particles during nitrate reduction. *Desalin. Water Treat.* 49(1-3):147-156.
- Koparal AS & Ögütveren ÜB (2002) Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 89(1):83-94.

- Li M, Feng C, Zhang Z, Lei X, Chen R, Yang Y & Sugiura N (2009) Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. *J. Hazard. Mater.* 171(1):724-730.
- MDDELCC (2009) *Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles (REIMR)*. <http://www.legisquebec.gouv.qc.ca/fr/ShowDoc/cr/Q-2%20r.%2019>, 2009 (Accessed 24.11.16.),
- Moon S-M & Pyun S-I (1997) The corrosion of pure aluminium during cathodic polarization in aqueous solutions. *Corros. Sci.* 39(2):399-408.
- Muñoz E, Schrebler R, Henríquez R, Heyser C, Verdugo PA & Marotti R (2009) Photoelectrochemical reduction of nitrate on p-Si coated with metallic Re thin films. *Thin Solid Films* 518(1):138-146.
- Newman R & Ajjawi M (1986) A micro-electrode study of the nitrate effect on pitting of stainless steels. *Corros. Sci.* 26(12):1057-1063.
- Oumar D, Patrick D, Gerardo B, Rino D & Ihsen BS (2016) Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate. *J. Environ. Manage.* 181:477-483.
- Paidar M, Bouzek K & Bergmann H (2002) Influence of cell construction on the electrochemical reduction of nitrate. *Chem. Eng. J.* 85(2):99-109.
- Picard T, Cathalifaud-Feuillade G, Mazet M & Vandensteendam C (2000) Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. *J. Environ. Monit.* 2(1):77-80.

- Pintar A & Levec J (1998) Hardness and salt effects on catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions. *J. Catal.* 174(1):72-87.
- Pletcher D & Poorabedi Z (1979) The reduction of nitrate at a copper cathode in aqueous acid. *Electrochim. Acta* 24(12):1253-1256.
- Polatides C & Kyriacou G (2005) Electrochemical reduction of nitrate ion on various cathodes—reaction kinetics on bronze cathode. *J. Appl. Electrochem.* 35(5):421-427.
- Pressley TA, Bishop DF & Roan SG (1972) Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination. *Environ. Sci. Technol.* 6(7):622-628.
- Quaino P, Juarez F, Santos E & Schmickler W (2014) Volcano plots in hydrogen electrocatalysis—uses and abuses. *Beilstein journal of nanotechnology* 5(1):846-854.
- Reyter D, Belanger D & Roue L (2011) Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process. *J. Hazard. Mater.* 192(2):507-513.
- Ruangchainikom C, Liao C-H, Anotai J & Lee M-T (2006) Effects of water characteristics on nitrate reduction by the Fe⁰/CO₂ process. *Chemosphere* 63(2):335-343.
- Rutten O, Van Sandwijk A & Van Weert G (1999) The electrochemical reduction of nitrate in acidic nitrate solutions. *J. Appl. Electrochem.* 29(1):87-92.
- Santos D, Šljukić B, Sequeira C, Macciò D, Saccone A & Figueiredo J (2013) Electrocatalytic approach for the efficiency increase of electrolytic hydrogen production: Proof-of-concept using platinum--dysprosium alloys. *Energy* 50:486-492.

- Scott G & Crunkilton RL (2000) Acute and chronic toxicity of nitrate to fathead minnows (*Pimephales promelas*), *Ceriodaphnia dubia*, and *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* 19(12):2918-2922.
- Soropogui K, Sigaud M & Vittori O (2006) Alert electrodes for continuous monitoring of nitrate ions in natural water. *Electroanalysis* 18(23):2354-2360.
- Szpyrkowicz L, Daniele S, Radaelli M & Specchia S (2006) Removal of NO₃⁻ from water by electrochemical reduction in different reactor configurations. *Appl. Catalysis-B: Environ.* 66(1):40-50.
- Tenne R, Patel K, Hashimoto K & Fujishima A (1993) Efficient electrochemical reduction of nitrate to ammonia using conductive diamond film electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 347(1-2):409-415.
- USEPA (1979a) *Methods for chemical analysis of water and wastes, Method 350.1, 1979.*),
- USEPA (1979b) *Methods for chemical analysis of water and wastes, Method 353.1, 1979.*),
- Vik EA, Carlson DA, Eikum AS & Gjessing ET (1984) Electrocoagulation of potable water. *Water Res.* 18(11):1355-1360.
- Wu L, Chen S, Zhou J, Zhang C, Liu J, Luo J, Song G, Qian G, Song L & Xia M (2015) Simultaneous removal of organic matter and nitrate from bio-treated leachate via iron-carbon internal micro-electrolysis. *RSC Advances* 5(84):68356-68360.
- Yu J & Kupferle MJ (2008) Two-stage Sequential Electrochemical Treatment of Nitrate Brine Wastes. *Water, Air, Soil Pollut. Focus* 8(3):379-385.

Zhang F, Jin R, Chen J, Shao C, Gao W, Li L & Guan N (2005) High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters. *J. Catal.* 232(2):424-431.

Zhang X, Gu L, Ye C, Zhu N, Miao C & Liu S (2014) Nitrate removal from landfill leachate by zerovalent iron (ZVI). *Desalin. Water Treat.* 52(37-39):7270-7276.

CHAPITRE 6

TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE USING A HYBRID PROCESS COMBINING ELECTROCOAGULATION AND BIOFILTRATION

UTILISATION D'UN PROCÉDÉ HYBRIDE COMBINANT L'ÉLECTROCOAGULATION ET LA BIOFILTRATION POUR LE TRAITEMENT DES LIXIVIATS DE SITES D'ENFOUISSEMENT

Le chapitre 6 s'intéresse à l'étude du scénario 2 qui consistait à installer le procédé d'électrocoagulation avant la biofiltration. Lors de cette étude, nous avons pu évaluer l'impact de l'EC sur le traitement biologique ainsi que les performances de chaque procédé en termes d'enlèvement de la matière organique dissoute et particulaire, de l'azote ammoniacal, du phosphore, des métaux etc. Ces travaux sont en lien avec les objectifs spécifiques #1, #2, #3 et #4. Le Chapitre 6 est constitué de l'article suivant:

Dia Oumar; Drogui Patrick; Buelna Gerardo and Dubé Rino (2017) Treatment of landfill leachate using a hybrid process combining electrocoagulation and biofiltration. *Waste Management*.

6. TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE USING A HYBRID PROCESS COMBINING ELECTROCOAGULATION AND BIOFILTRATION

6.1. Abstract

Landfill leachates are known for their high and complex composition of organic, inorganic and microbial pollutants. As a result, it is quite challenging to treat these effluents by using only one treatment process. A combining approach is generally required to treat efficiently these wastewaters and comply with the discharge standards. In this present study, electrocoagulation (EC) and biofiltration (BF) processes were sequentially used to treat landfill leachate. EC process has been able to reduce 37% of the initial total COD. A fractionation of different organic matter fractions showed that EC was particularly efficient to remove insoluble COD and humic acids fraction. In addition, other pollutants such as turbidity, true color, Zn and phosphorus were significantly reduced by EC with 82%, 60%, 95% and 82% of removal respectively. The subsequent treatment by BF process had led to a complete removal of ammonia pollution (> 99% of NH₄ removal) and a partial reduction of the dissolved organic material (42% of COD removal). Surprisingly, the phosphorus deficiency and the residual aluminum ions in the electrocoagulated landfill leachate showed no negative impact on the nitrification process. Overall, it can be concluded that the hybrid process of EC/BF is efficient to remove or reduce organic and inorganic pollutants from a mature landfill leachate.

6.2. Keywords

Landfill leachate, electrocoagulation, biofiltration, humic acids, fulvic acids, aluminum anode

6.3. Introduction

Landfill leachate is generated after the percolation of water (rainfall, melting snow) and solid wastes moisture through a landfill. During this percolation, different types of organic, inorganic and microbial pollutants are extracted out of the biosolids and carried by the leachate (Christensen and Kjeldsen, 1989). Hence, this later should be captured and treated properly to avoid any eventual contamination of the groundwater and surrounding surface water (Raveh and Avnimelech, 1979). Among other factors, the age of the landfill and the nature of the buried biosolids have a significant impact on landfill leachate characteristics (Baig et al., 1999; Lo, 1996; Renou et al., 2008). In the case of sanitary landfill, the leachate can be classified into 3 groups based on the age of the landfill: “young”, “intermediary” and “mature” landfill leachates (Renou et al., 2008). The “young” leachates are generally from landfill which have less than 5 years old and are known for their high concentration of biodegradable organic compounds (Harmsen, 1983). By contrast, “mature” leachates are usually from old landfill with more than 10 years old. These leachates are characterized by moderate concentrations of organic matter with a high proportion of refractory compounds mainly composed of humic substances (Chen, 1996; Ehrig, 1989).

Biological processes (BP) are traditionally used for the treatment of landfill leachate. Their use is mainly justified by their simplicity, a low treatment cost, and a good performance for the removal of biodegradable organic materials and nitrogen (Kurniawan et al., 2006). However, these technologies face some limits when it is come to deal with “mature” leachates with a high

proportion of bio-refractory compounds (Xiao et al., 2013). To overcome this issue, BP can be coupled with other non-biological systems to increase the purification efficiency (Rautenbach and Mellis, 1994). Many combinations had been experimented in recent studies, including: BP and chemical coagulation (Uygur and Kargi, 2004; Zouboulis et al., 2004), BP and membrane technologies (Ahn et al., 2002; Bohdziewicz et al., 2001), BP and advanced oxidative processes (Anfruns et al., 2013; Chemlal et al., 2014), BP and electrochemical processes (Lin and Chang, 2000; Zolfaghari et al., 2016) etc. Among these combinations, electrocoagulation (EC) process could be an interesting approach to support a biological system in a treatment system. The principle of EC consists to generate coagulants agents such as Al^{3+} or Fe^{2+} by applying a current intensity between a cathode and a sacrificial anode. These coagulants can then interact with the colloids by disturbing their stability and leading to the formation of flocs capable to settle down. The main advantages of EC are a low sludge production in comparison to the chemical coagulation, a low or no chemical reagents requirement, short treatment time, and an easy automation (Drogui et al., 2007).

Depending on the treatment needs, the BP can be used as a pretreatment or posttreatment step. In previous study, we did investigate the possibility to treat landfill leachate by using biofiltration (BF) as a pretreatment process and EC, with a magnesium-based anode, as a secondary treatment (Oumar et al., 2016). This configuration showed a very good performance in terms of COD, nitrogen, phosphorus, turbidity, and color removals. However, the main problematic related to this configuration was the electrochemical reduction of nitrate to ammonia during the EC. In fact, nitrate ions produced from the nitrification of ammonia during the BF were transformed back to ammonia during the subsequent EC treatment and raising the ammonia concentration in the treated effluent. This phenomenon of ammonia electro-production can be alleviated by using

a cathode with low hydrogen overpotential such as platinum or titanium platinized (Dima et al., 2005). However, these materials are expensive and their use in EC process might be questionable. Another way to avoid this phenomenon is to reverse the configuration by putting the EC as a pretreatment process before the biological system. Nevertheless, there are also some uncertainties regarding this configuration such as very low phosphorus concentration after the EC and the impact of the residual metallic coagulants on the biological treatment.

The main objective of this research was to investigate the technological uncertainties related to the successive use of EC and BF for mature landfill leachate treatment. To do so, the performance of each process had been evaluated in terms of COD, NH₄, phosphorus and metals removal. A particular attention was paid to the organic matter by making its fractionation in order to know which organic fractions were preferentially removed by each process.

6.4. Material and methods

6.4.1. The raw landfill leachate

The landfill leachate used in this study was sampled from a municipal landfill located in the province of Québec, Canada. This landfill is operated since 2000 and receives about 25,000 tons of biosolids per year. The buried biosolids are mainly composed by household wastes. The leachate was sampled from an unaerated storage tank where the raw landfill leachate was stocked before the treatment. The sampled landfill leachate was then sealed in polypropylene buckets and kept at 4°C before utilization. Table 6.1 shows the characteristics of the raw landfill leachate and the leachate discharge standards established by the province of Québec (MDDELCC, 2009).

Tableau 6-1 Raw landfill leachate characteristics and Québec province discharge standards

Parameters	Units	Raw landfill leachate	Québec regulation	n ¹
Total COD	mg/L	1619	-	3
BOD ₅	mg/L	460	65	1
BOD/COD	-	0.29	-	1
Conductivity	mS/cm	5.29	-	1
pH	-	7.83	6 – 9.5	4
Alkalinity	mg CaCO ₃ /L	4301	-	3
Turbidity	NTU	178.75	-	4
N-NH ₄	mg/L	610	10	4
P-t	mg/L	4.89	-	4
Zn	mg/L	1.46	0.07	4
Fe	mg/L	24.74	-	4

¹: number of analysis

6.4.2. EC setup

The EC experiments were carried out in batch mode using a cylindrical reactor with a capacity of 1.5 L (Figure 6.1). The electrodes were arranged in a concentric manner by using a cylindrical hollow as a cathode and a full cylindrical rod as an anode. The anode was made of pure aluminum metal while the cathode was in stainless steel. The inner diameter and the length of the cathode were respectively 5 and 72 cm, representing an area of 1130 cm². With regard to the anode, this later had a diameter and a length of 1.9 and 79.8 cm respectively; corresponding to an anodic surface of 476 cm². The distance between the electrodes was 1.55 cm. the raw landfill leachate was introduced from the top of the reactor by a conical opening and then recirculated in a closed loop by a mean of centrifugal pump. After the treatment, the leachate was withdrawn out of the reactor *via* a drain valve located at the bottom of the system. This drain valve was also used to sample the leachate when the system was running. The EC cell was operated under

galvanostatic mode by using a DC power supplier, Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, ON, Canada) to apply the desired current intensity. The EC cell was cleaned by recirculating tap water in the reactor after each experiment. A more rigorous cleaning with 5% sulfuric acid was conducted after each set of five experiments. The anodic rod was mechanically polished with sandpaper before each experiment. At the end of the experiment, the effluent was naturally settled down for at least one hour before to sample the supernatant. The samples were analyzed at the same day or kept at 4°C for later analysis.

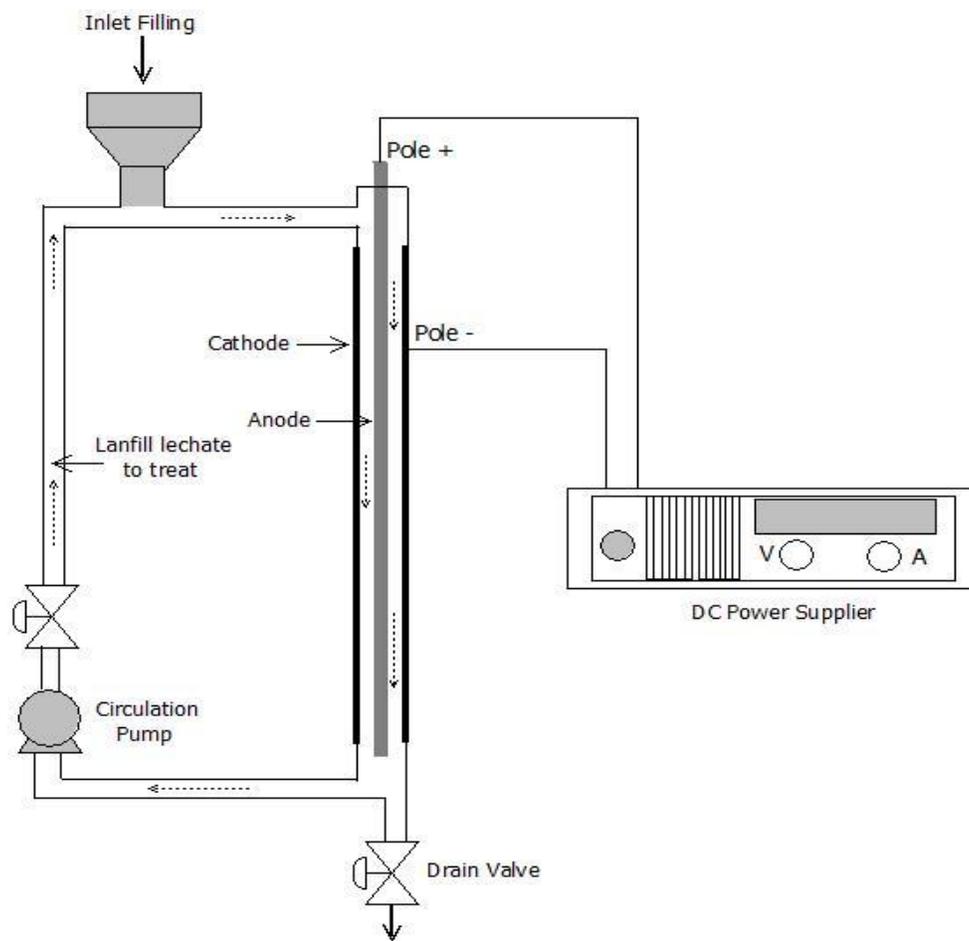


Figure 6-1 Electrocoagulation set-up

6.4.3. Biofiltration unit

The biological treatment was performed using an aerated BF column garnished with a mixture of peat and wood chips. The PVC column was 7.6 cm in diameter and 70 cm height. The composition of the biofilter media was (from the top to the bottom): 3.12 cm (wood chips), 9.37 cm (80% of wood chips + 20% of peat), 9.37 cm (wood chips), 28.12 cm (80% of wood chips + 20% of peat). Note that the given percentages are expressed as volumetric percentages. The biofilter was operated in countercurrent mode: the landfill leachate was introduced at the top of the column while the air was injected from the bottom. A peristaltic pump was used to feed the biofilter with the electro-coagulated landfill leachate (ECLL). Given the low values of BOD, ammonia was chosen as the critical parameter during the biological treatment. Hence, the feeding flow rate was set at a specific value, depending to the inlet ammonia concentration, in order to respect a nitrogen load of $0.055 \text{ kg of N-NH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. The biofilter was aerated with a compressed air at a flow rate of 0.4 L min^{-1} corresponding to a superficial velocity of 5.33 m h^{-1} . The biomass acclimation was carried out using the raw landfill leachate as inoculum. The BF unit was operated at room temperature at around $22 \pm 2^\circ\text{C}$ and its clogging was controlled by measuring the inlet and outlet flow rate every four days.

6.4.4. Analytical methods

All the reagents used were analytical grade with at least 97% purity. The Chemical Oxygen Demand (COD) was measured using the colorimetric method (closed reflux) (APHA, 1998). Ammonia (NH_4^+) and nitrate (NO_3^-) were respectively measured by the salicylate and atrazine methods approved by USEPA (USEPA, 1979a, b). BOD₅ samples were frozen and sent to an accredited external laboratory (AGAT laboratoires, Québec, Canada) and the analysis was

performed using an electrometric method (APHA, 2012). The pH was measured with a pH meter (Accumet Excel XL25, Fisher Scientific Co) connected to a Cole-Palmer double junction electrode (Ag/AgCl reference). The conductivity was determined using a Mettler Toledo conductivity meter (S230 SevenCompact™ Conductivity,) connected to a Mettler Toledo Inlab® 731-2m conductivity electrode. A 2100 N HACH turbidity meter was used to measure the turbidity. The total alkalinity was determined by a colorimetric titration using a 0.02 N sulfuric acid and methyl-orange as titrating agent and color indicator respectively. The true color of the samples was analyzed according to the platinum-cobalt method (APHA, 2005). To avoid any interference with the suspended particles, samples were centrifuged at 15,000 g during 15 min before color measurement. Metallic ions, including phosphorus, were measured using a mass spectrophotometry technique (ICP Optical Emission Spectrometer, VARIAN 725-ES). Before the metals analysis, samples were digested at 95°C for two hours in a mixture of nitric acid (10% v/v) and hydrogen peroxide (15% v/v). Total Organic Carbon (TOC) was estimated using a Shimadzu TOC 5000A analyzer (Shimadzu Scientific Instruments Inc).

The organic matter (OM) was fractionated based on the method described by Van Zomeren and Comans (2007). The Figure 6.2 shows the different step of the OM fractionation. The OM was separated into three groups: humic acids (HA), fulvic acids (FA) and hydrophilic compounds (Hyl). The HA fraction was extracted by centrifugation after precipitation under $\text{pH} < 2$. The supernatant (FA and Hyl) was then mixed with a non-ionic and slightly polar resin (Supelite™ DAX-8, Sigma-Aldrich Co) in order to adsorb the FA onto the resin surface while the Hyl fraction remained in the supernatant. After separating the resin from the slurry, the FA was desorbed using a 0.1 N sodium hydroxide solution. COD and TOC analysis were performed on each organic fraction.

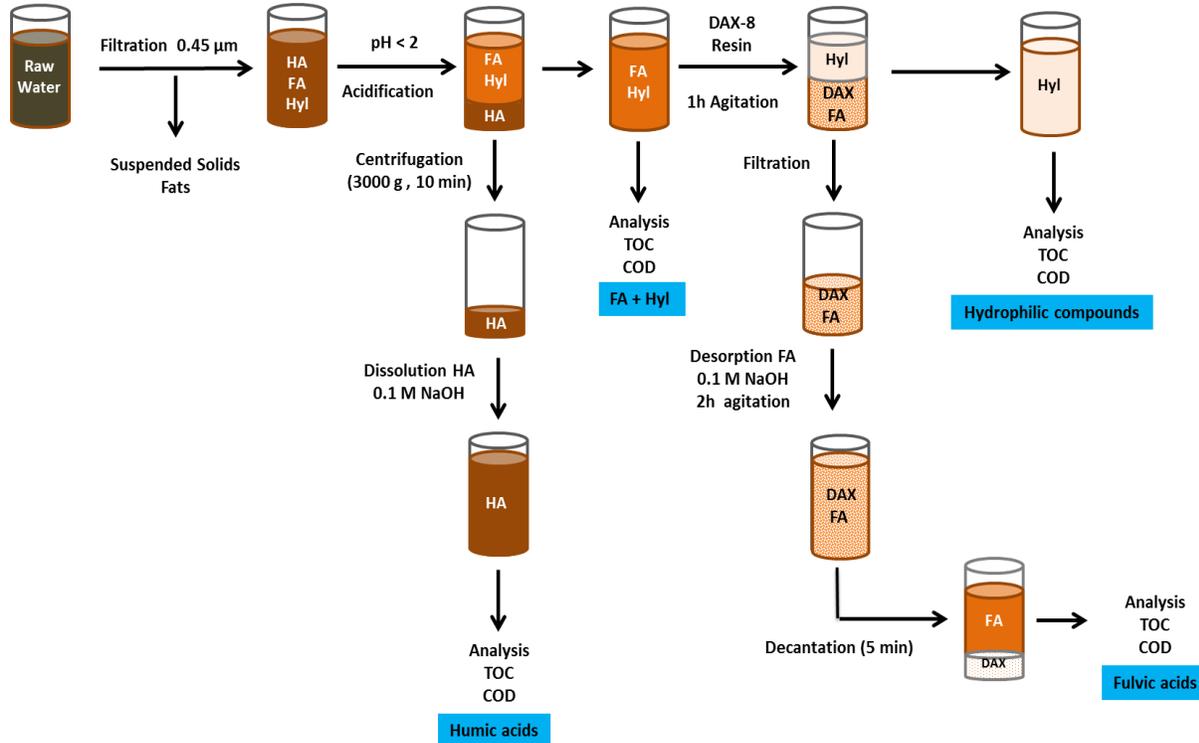


Figure 6-2 Different steps of organic matter fractionation

6.5. Results and discussion

6.5.1. Electrocoagulation of raw landfill leachate

6.5.1.1. Influence of current density and treatment time

Current intensity and treatment time are the most important parameters of EC process. These two parameters define the amount of coagulant (Al^{3+}) introduced in the reactor. In order to determine the best conditions for COD removal in terms of current density and treatment time, different values of these two parameters had been applied on the raw landfill leachate. The obtained results are presented in the Figure 6.3. From this figure, it can be noticed that, for the low current densities (3 to 5 mA cm⁻²), the COD elimination increased when the current density and the

treatment time were increased. However, no significant COD removal was achieved when the current density was increased in the range of 5 to 15 mA cm⁻². Nonetheless, a current density of 8 mA cm⁻² and a treatment time of 20 min had been chosen as the best conditions for COD removal. This choice was justified by the lowest residual COD concentration at 20 min. The concentration of COD continued to decrease slowly after 20 min of treatment; therefore, a treatment time of 20 min was selected in order to minimize the energy consumption. Under these conditions, 37% removal of the initial COD was achieved. The corresponding amount of electrical charge and theoretical dissolved aluminum were 3040 A.s L⁻¹ and 0.28 g of Al L⁻¹ respectively. It is worth noting that the most important part of the total COD removal (82%) was achieved within the first 15 min of the experiment. This kinetic behavior could be explained by the presence of some organic fractions that were preferentially removed by the EC process than others. A fractionation of the organic matter was conducted before and after EC in order to assess the efficiency of EC process on each organic fraction.

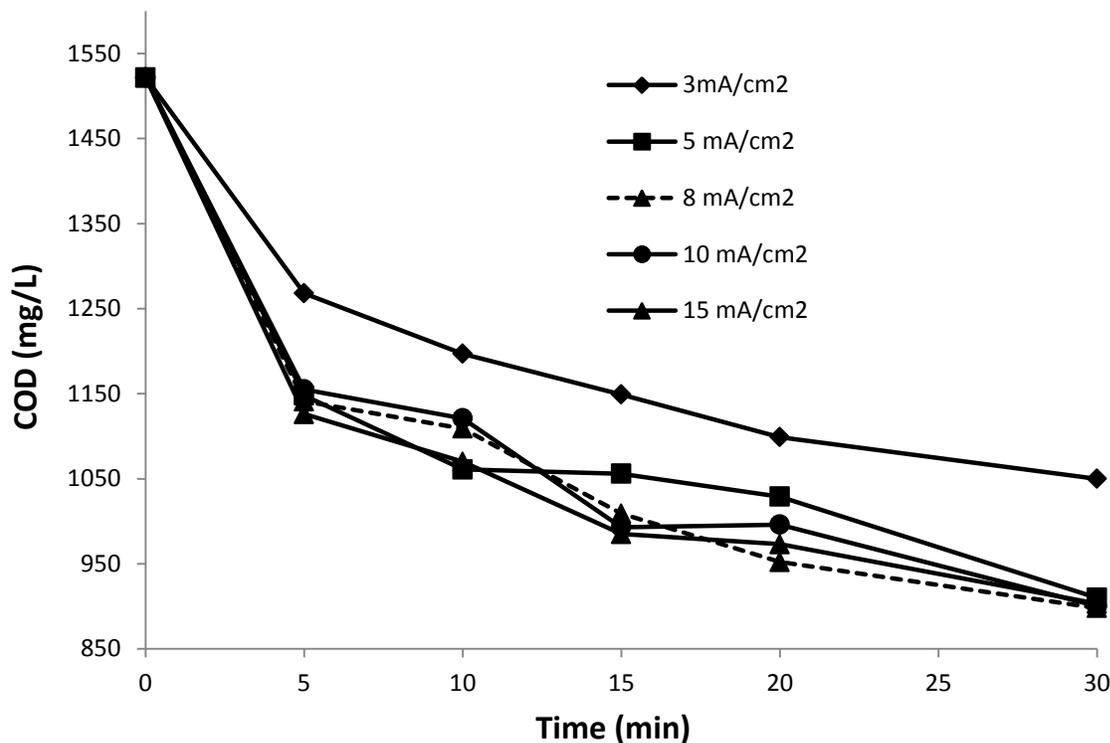


Figure 6-3 Influence of current densities and treatment time on COD removal

6.5.1.2. Dissolved Organic matter fractionation

In order to investigate the efficiency of the EC process for different organic fractions, the landfill leachate was fractionated into three groups based on their polarity properties (HA, FA and Hyl). The fractionation was carried out before and after EC treatment. TOC and COD measurements were carried out for different fractions. The results for TOC and COD are presented in Figures 6.4 and 6.5 respectively.

Regarding the raw landfill leachate, the total dissolved TOC was composed by 5% of HA, 35% of Hyl and, 46% of FA (Figure 6.4). After EC treatment, only 15% of dissolved TOC was removed. Even though the HA fraction represented a small percentage of the TOC (5%), it was effectively removed by EC (removal of 71% of HA). However, Hyl and FA fractions were not

effectively removed. Only 4% of Hyl and 13% FA were respectively removed. This discrepancy in removing HA, FA and Hyl fractions was reported by some authors while using EC or chemical coagulation for the treatment of effluents containing high concentration of humic materials (Hall and Packham, 1965; Labanowski et al., 2010; Wu et al., 2011). The relatively high removal rate of humic acids could be explained by the fact that this organic fraction presents a high molecular weight (10-100 KDa (Stevenson, 1994)) and a negatively charged surface which can interact and co-precipitate with the positively charged metallic hydroxides formed during coagulation process. On the other hand, Hyl and FA fractions having lower molecular weights (< 500 Da for Hyl and 1-10 KDa for HA) showed less interactions with the metallic hydroxides and tend to remain in the solution.

The COD analysis of the three organic fractions is shown in Figure 6.5. The organic composition of the raw landfill leachate, in terms of COD concentrations was 11% of HA, 27.3% of Hyl and 41% of FA. These proportions are slightly different with those obtained with TOC measurements. For example, the HA fraction had increased by 6%, whereas Hyl fraction decreased by 7.7% in comparison to TOC percentages. This could be explained by the difference of molecular structure between these two organic fractions. In fact, HA molecular structures contain a limited amount of oxygen and many aromatic rings (Huo et al., 2008). Hence, more chemical oxidants were required to oxidize these molecules and this led to the increase of COD. By contrast, the Hyl fraction, comprised of small molecular weight compounds, is easier to oxidize. According to Fig.5, the overall removal of dissolved COD was 23.5%. This was mainly attributed to HA removal (77% of HA removed), a small fraction of FA (5% of HA removed) and probably, the hydrophobic compounds which were not take account in this study. It is worth mentioning that the removal of dissolved COD (23.5%) was quite lower than the total COD

removal (37%) (Figure 6.3). This difference can be attributed to the insoluble COD which was efficiently removed during the treatment. This insoluble organic matter was mainly comprised of humin which is the humic substances fraction insoluble in water at any pH. Overall, it can be concluded that the HA fraction and the insoluble organic matter were preferentially removed during the EC of the raw landfill leachate. Other organic fractions such as FA and Hyl compounds were poorly removed.

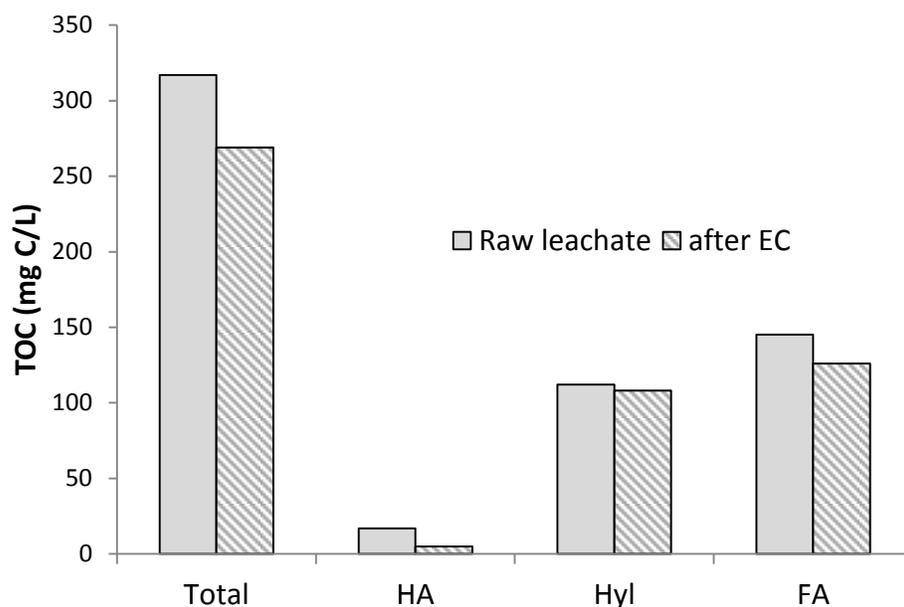


Figure 6-4 TOC of different organic fractions before and after EC: Conditions: Anode = Al, $j = 8 \text{ mA/cm}^2$ and $t = 20 \text{ min}$

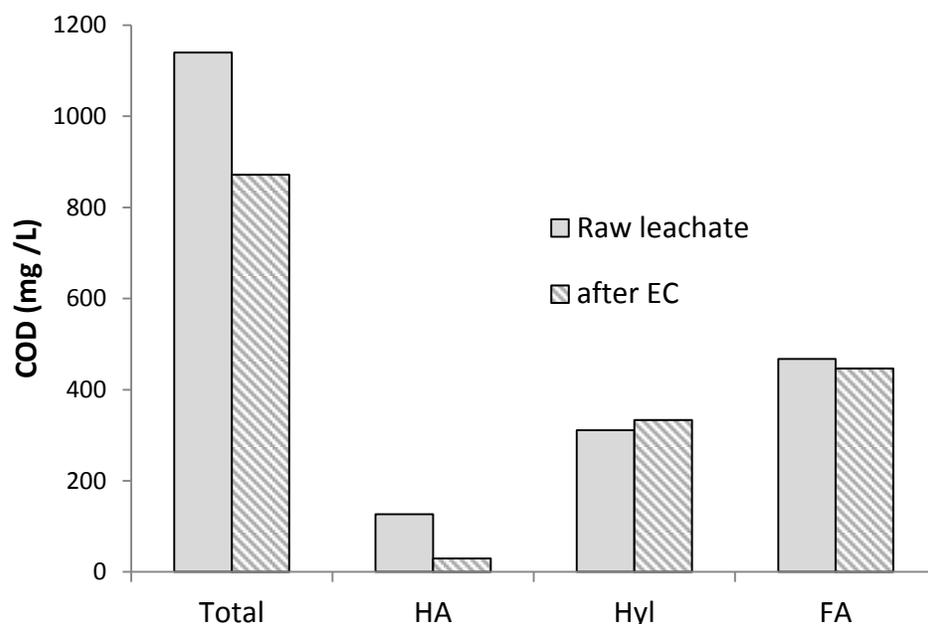


Figure 6-5 COD of different organic fractions before and after EC: Conditions: Anode = Al, $j = 8 \text{ mA/cm}^2$ and $t = 20 \text{ min}$

6.5.1.3. Performances of EC on other pollutants

Table 6.2 summarizes the performances of EC for the removal of other pollutants under the best operating conditions ($j = 8 \text{ mA cm}^{-2}$ and $t = 20 \text{ min}$). It is important to mention that the values given in this table were the average values obtained from the analysis of electro-coagulated landfill leachate (ECLL) intended to feed the biofilter unit. It can be seen that the ammonia removal was insignificant. This was expected because it is well known that EC has low efficiency for ammonia removal. Other studies have also reported low ammonia removal using such process to treat landfill leachate (Bouhezila et al., 2011; Ilhan et al., 2008; Poveda et al., 2016). Turbidity, color, and metals were effectively removed after the EC treatment. 60% of true color was removed and this was probably due humic acids removal. In fact, humic acids have a high coloring capacity in spite of its low portion in the raw landfill leachate. Among other

metals, zinc and iron were efficiently removed (95% of Zn removed and 95% of Fe removed). The good removal of metals by EC process could be attributed to precipitation, co-precipitation and cathodic electrodeposition (Drogui et al., 2007). However, because of the use of aluminum as a sacrificial anode, aluminum ions concentration increased after the treatment. Finally, the total phosphorus concentration was reduced by 82%. This can be explained the chemisorption reaction of phosphorus into aluminum hydroxides positively charged surface (Smoczyński et al., 2014).

Tableau 6-2 Performances of EC for the treatment of raw landfill leachate. Conditions: Anode = Al, $j = 8 \text{ mA/cm}^2$ and $t = 20 \text{ min}$

	Units	Before EC	After EC	Removal
COD	mg/L	1619	1018	37%
TOC	mg/L	317	269	15%
N-NH₄	mg/L	610	595	2%
Color	TCU	1620	644	60%
Alkalinity	mg CaCO ₃ /L	4301	3606	16%
Turbidity	NTU	178.75	31.66	82%
pH	-	7.83	8.42	-
Phosphorus	mg/L	4.89	0.88	82%
Aluminum	mg/L	0.64	1.25	-95%
Zinc	mg/L	1.46	0.07	95%
Iron	mg/L	24.7	1.22	95%

6.5.2. Biofiltration

After an acclimation period of 40 days, the biofiltration unit was then fed with the ECLL obtained previously. In order to respect the nitrogen load ($0.055 \text{ kg N-NH}_4/\text{m}^2/\text{d}$), the BF unit was operated during 120 days with an inlet average flow rate of 365 mL/d.

6.5.2.1. Organic matter removal

The performances of the biological treatment in term of COD removal are shown in the Figure 6.6. An average COD removal of 42% was recorded. By comparison, BOD₅ was totally removed after the biological treatment (data no shown). The relatively low COD removal can be explained by the presence of refractory organic matter in the ECLL. In fact, the FA and Hyl compounds contained in the ECLL represented respectively 47% and 40% of TOC. After the treatment, 31.7% and 46.3% of the TOC_{FA} and TOC_{Hyl} were respectively removed (Figure 6.7). This means that the Hyl fraction having smaller molecular weight than FA fraction was preferentially removed during the biological treatment. Similar observations were reported by Liu et al. (2015) using a Sequencing Batch Reactor (SBR) to treat landfill leachate pretreated by Fenton process. Huo et al. (2009) also observed a good removal rate of Hyl fraction and insignificant removal rate of humic substances (HA and FA) after biological treatment of landfill leachate.

However, in this study, an increase of HA fraction was recorded after biofiltration treatment. This increase was likely caused by the leaching of HA from the filtration media that was comprised of a mixture of peat and wood chips.

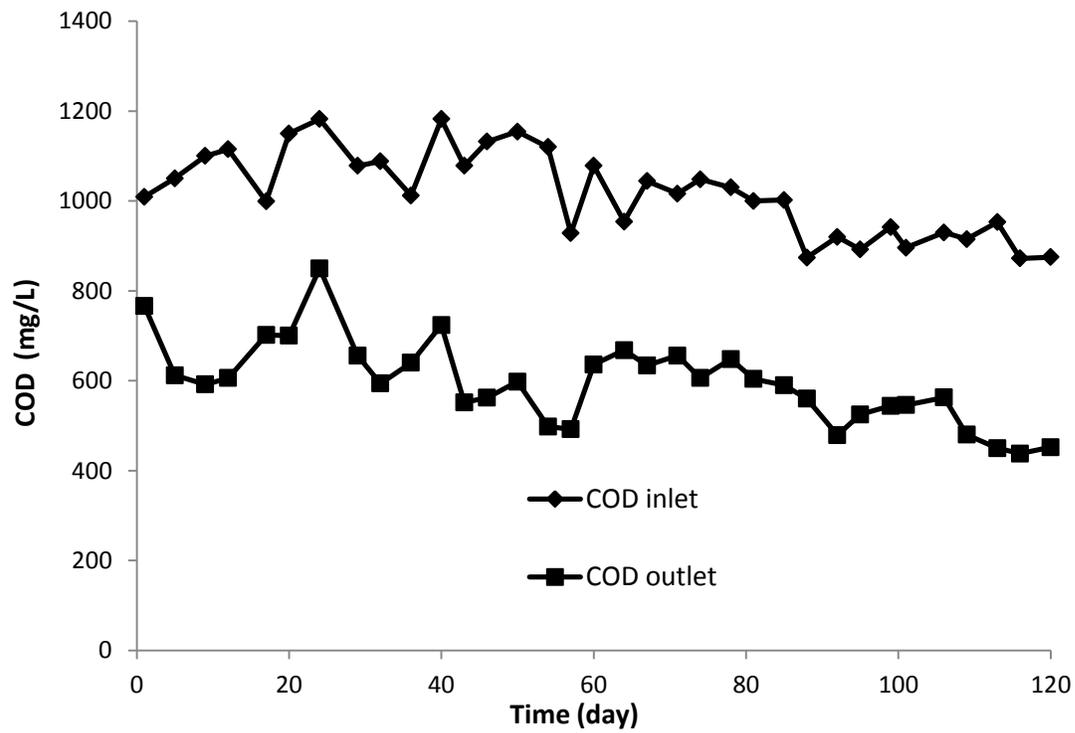


Figure 6-6 COD concentrations before and after biofiltration of the electro-coagulated landfill leachate. Conditions: Hydraulic load = $0.08 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$, temperature = 22°C , air flowrate = $0.4 \text{ L}/\text{min}$

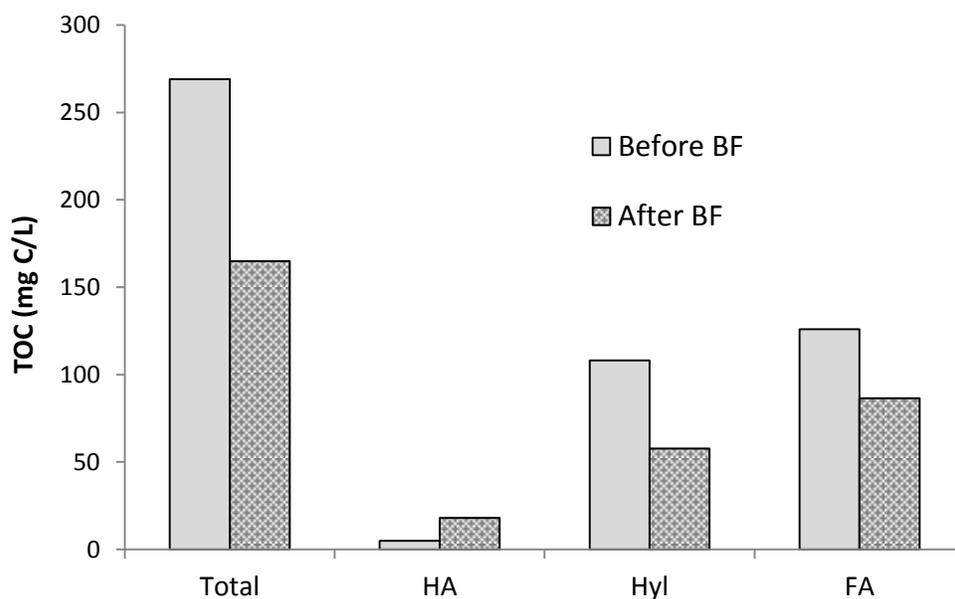


Figure 6-7 Fractionation of the dissolved organic matter before and after biofiltration of the electro-coagulated landfill leachate. Conditions: Hydraulic load = 0.08 m³/m²/d, temperature = 22°C, air flowrate = 0.4 L/min

6.5.2.2. Ammonia removal

As mentioned earlier, the removal of ammonia was very low during the electrochemical treatment. So, the main challenge of the biological treatment was to treat efficiently the ammonia pollution. The BF column was fed with an inlet average flow rate of 365 mL d⁻¹ in order to respect the nitrogen load (0.05 Kg N-NH₄.m⁻².d⁻¹). The variations of nitrogen forms during the biological treatment are shown in Figure 6. 8. It can be seen that the ammonia was almost completely removed after BF. The average ammonia concentration in the outlet was 1.84 mg N L⁻¹ that was far below the standard value set by the province of Québec (10 mg N-NH₄ L⁻¹) (MDDELCC, 2009). The concentrations of nitrate in the BF effluent were also monitored. It had been found that, in average, 78% of the ammonia was transformed into nitrate. It is worth mentioning that the nitrate concentration in the affluent was negligible. These results showed that

nitrification was the main mechanism for ammonia removal in the biofilter. However, other biological and physico-chemical phenomena such as NH_3 stripping, assimilation, denitrification, and adsorption might also occur in biofilter column (Garzón-Zúñiga et al., 2005).

The nitrification process was very efficient in spite of low phosphorus concentration and the significant amount of residual aluminum ions obtained after the EC treatment. Given the sensitivity of the nitrifying bacteria, there were some concerns about the inhibition of the nitrification process caused by these critical parameters. With respect to phosphorus, the suitable dose required for the microorganisms is a controversial subject. The traditional ratio C/N/P: 100/5/1 is generally accepted for a suitable biological treatment. However, several authors reported good nitrogen removal rates in spite of a phosphorus deficiency in the affluent (Aubry, 2008; Nordeidet et al., 1994; Philips et al., 2003; Vanhooren, 2002). Vanhooren (2002) explained the low phosphorus requirement by a possible recycling of phosphorus inside the biofilm from the biomass decay. Regarding the effect of the residual aluminum, no negative impact on the nitrifying bacteria had been found. This was in contradiction with some studies which supported that residual aluminum ions from chemical coagulation had negative impact on the biological treatment (Iversen et al., 2009; Lees et al., 2001; Snyman et al., 1996). In fact, metals ions can form bond and inactive complexes with some bacteria enzymes and induce an inhibition of their biological functions (Lees et al., 2001). Also, it had been reported that microorganisms are more sensitive to metal toxicity when these metals are in the form of free ion (Tyagi and Couillard, 1988). By contrast, the toxicity of metals decreases when they are chelated by some organic ligands such as humic substances (Koukal et al., 2003). This can explain the insignificant impact of metal on nitrification process since the landfill leachate used

in this study contained significant amount of humic substances known for their excellent chelating capacity.

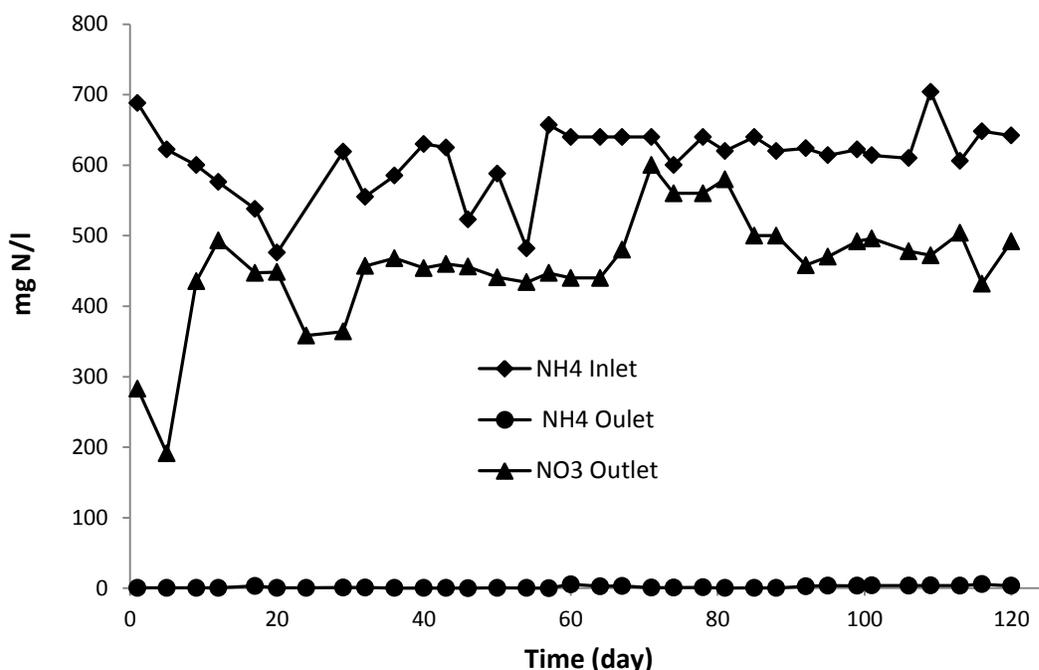


Figure 6-8 Nitrogen species concentrations before and after biofiltration of the electro-coagulated landfill leachate. Conditions: Ammonia load = 0.055 Kg of N-NH₄/m²/d, temperature = 22°C, air flowrate = 0.4 L/min

6.5.2.3. Performance of BF on other pollutants

Table 6.3 summarizes the performance of the biological treatment for the other pollutants. The very low BOD concentration at the outlet indicates that all the biodegradable organic matter was removed. High alkalinity removal (92%) was related to the use of the inorganic carbon by the autotroph nitrifying bacteria during the nitrification process. The true color had increased by 32% after the treatment; this was probably linked to the leaching of humic acids from the peat-based media. Despite an increase of residual aluminum after the EC, this metal had been

significantly reduced in the BF effluent with 70.5% removal. Iron was moderately removed at 29%. However, against all odds, the average concentrations of phosphorus and zinc in the BF outlet were higher than in the inlet. The total phosphorus had slightly increased by 17% while the zinc increased by a factor of 6. The increase of Zn was alarming because this metal is used by the Québec province regulation as indicator of metals pollution. In order to understand the reason of such increase in Zn concentration, further investigation had been performed focusing on the biofiltration media (BFM) components. Zn from the mixture of peat and wood chips were then extracted by acid leaching and analyzed. It had been found that the Zn concentration in the BFM was higher after utilization than before use (0.23 g Zn/Kg of BFM before utilization Vs 1.06 g Zn/Kg of BFM after utilization). These results were not consistent with the hypothesis of Zn release during the filtration. However, Zn accumulation in the BFM might occur during the acclimation period (40 days) when the biofilter was fed with the raw landfill leachate that contained an average Zn concentration of 1.4 mg L^{-1} . Thereafter, when it was come to treat the ECLL with low Zn concentration (0.07 mg L^{-1}), the accumulated Zn was then released causing higher Zn concentration at the outlet. The release of Zn might be also explained by the phenomenon of cations exchange during the filtration. According to Tipping (1998), the complexes formed by Zn^{2+} with the humic substances are less stable than those formed by Al^{3+} or Fe^{3+} . The complexes stability constants ($\text{Log } K_{\text{MA}}$) of Zn^{2+} , Al^{3+} and, Fe^{3+} with fulvic acids are 1.6, 2.5 and, 2.4 respectively. In addition, Kerndorff and Schnitzer (1980) investigated the competitive sorption of 11 metals on humic acids and found that the adsorption of Zn^{2+} was lower than adsorption of Al^{3+} or Fe^{3+} . As a result, the adsorbed zinc might be substituted by the aluminum and iron ions which have stronger affinity with the peat mainly constituted by humic

substances. This can also explain why Fe and Al, despite their high concentration, were better removed than Zn.

Tableau 6-3 Performances of the biofiltration treatment: Ammonia load = 0.055 Kg of N-NH₄/m²/d, Hydraulic load = 0.08 m³/m²/d, temperature = 22°C, air flowrate = 5 L/min

	Units	BF Inlet	BF Outlet	Removal
COD	mg/L	1018	595	42%
BOD₅	mg/L	150	< 5	>97%
TOC	mg/L	269	165	37%
N-NH₄	mg/L	595	1.84	>99%
N-NO₃	mg/L	< 1	462	-
Color	TCU	644	851	+32%
Alkalinity	mg CaCO ₃ /L	3606	289	92%
Turbidity	NTU	31.66	8.1	74%
pH	-	8.42	8.26	-
Phosphorus	mg/L	0.88	1.03	+17%
Aluminum	mg/L	1.25	0.39	70.5%
Zinc	mg/L	0.07	0.44	+528%
Iron	mg/L	1.22	0.87	29%

6.6. Conclusion

The feasibility of treating landfill leachate by using successively EC and BF processes had been investigated. The pretreatment by EC process had allowed to remove 37% of the total COD. After performing the fractionation of the organic matter, it had been founded that the removed COD was mainly related to the insoluble COD and the HA fraction. However, the removal of other dissolved organic fractions such as FA and Hyl compounds was insignificant. Furthermore, other pollutants like turbidity, true color, zinc, and phosphorus were successfully reduced with

82%, 60%, 95%, and 82% of-removal respectively. The subsequent biological treatment had allowed removing the ammonia pollution as well as a partial fraction of the dissolved organic matter. Over 99% of the initial NH_4 had been removed and nitrate was the main nitrogen by-product formed from the nitrification process. Surprisingly, the phosphorus deficiency and the residual aluminum ions in the electro-coagulated landfill leachate showed no negative impact on the nitrification process. The average COD and BOD removal after the biofiltration was 42% and 97% respectively. The TOC removal of the FA and Hyl fractions, after biological treatment, was 31.7% and 46.3% respectively. However, a slight increase of HA fraction had been recorded after BF and this was probably linked to a leaching of humic acids from the peat-based filtration media. The residual aluminum concentration of 1.25 mg L^{-1} obtained after EC was reduced at 70.5% while an increase of Zn concentration was observed at the biofilter outlet.

6.7. Acknowledges

This research project was conducted in collaboration with the research institutes INRS (Institut National de la Recherche Scientifique) and CRIQ (Centre de Recherche Industrielle du Québec) and the companies E2metrix and Gesterra. It also received the financial support of MITACS (IT03162).

6.8. References

- Ahn, W.Y., Kang, M.S., Yim, S.K., Choi, K.H., 2002. Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process. *Desalination* 149, 109-114.
- Anfruns, A., Gabarró, J., Gonzalez-Olmos, R., Puig, S., Balaguer, M.D., Colprim, J., 2013. Coupling anammox and advanced oxidation-based technologies for mature landfill leachate treatment. *J. Hazard. Mater.* 258-259, 27-34.
- APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th ed. American Public Health Association (APHA), Washington, DC, U.S.A.
- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21th ed. American Public Health Association (APHA), Washington, DC, U.S.A.
- APHA, 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th ed. American Public Health Association (APHA), Washington, DC, U.S.A.
- Aubry, G., 2008. Étude du comportement de l'azote dans un biofiltre à lit ruisselant traitant du lisier de porc, Département Génie civil, Faculté des sciences et de génie. Université Laval, Québec, Canada.
- Baig, S., Coulomb, I., Courant, P., Liechti, P., 1999. Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and Satrod case studies. *Ozone: Science & Engineering* 21, 1-22.
- Bohdziewicz, J., Bodzek, M., Górska, J., 2001. Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate. *Process Biochem.* 36, 641-646.
- Bouhezila, F., Hariti, M., Lounici, H., Mameri, N., 2011. Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor. *Desalination* 280, 347-353.

- Chemlal, R., Azzouz, L., Kernani, R., Abdi, N., Lounici, H., Grib, H., Mameri, N., Drouiche, N., 2014. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. *Ecol. Eng.* 73, 281-289.
- Chen, P.H., 1996. Assessment of leachates from sanitary landfills: Impact of age, rainfall, and treatment. *Environ. Int.* 22, 225-237.
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., 1989. Basic biochemical processes in landfills. IN: Sanitary Landfilling: Process, Technology, and Environmental Impact. Academic Press, New York. 1989. p 29-49, 9 fig, 3 tab, 34 ref.
- Dima, G.E., Beltramo, G.L., Koper, M.T.M., 2005. Nitrate reduction on single-crystal platinum electrodes. *Electrochim. Acta* 50, 4318-4326.
- Drogui, P., Blais, J.-F., Mercier, G., 2007. Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Pat. Eng.* 1, 257-272.
- Ehrig, H.-J., 1989. Water and Element Balances of Landfills, in: Baccini, P. (Ed.), The Landfill. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Germany, pp. 83-115.
- Garzón-Zúñiga, M., Lessard, P., Aubry, G., Buelna, G., 2005. Nitrogen elimination mechanisms in an organic media aerated biofilter treating pig manure. *Environ. Technol.* 26, 361-372.
- Hall, E.S., Packham, R.F., 1965. Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants. *J. Am. Water Works. Ass.* 57, 1149-1166.
- Harmsen, J., 1983. Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. *Water Res.* 17, 699-705.

- Huo, S., Xi, B., Yu, H., He, L., Fan, S., Liu, H., 2008. Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. *J. Environ. Sci.* 20, 492-498.
- Huo, S.L., Xi, B.D., Yu, H.C., Liu, H.L., 2009. Dissolved organic matter in leachate from different treatment processes. *Water and Environment Journal* 23, 15-22.
- Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., Gonullu, M.T., 2008. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *J. Hazard. Mater.* 154, 381-389.
- Iversen, V., Koseoglu, H., Yigit, N.O., Drews, A., Kitis, M., Lesjean, B., Kraume, M., 2009. Impacts of membrane flux enhancers on activated sludge respiration and nutrient removal in MBRs. *Water Res.* 43, 822-830.
- Kerndorff, H., Schnitzer, M., 1980. Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1701-1708.
- Koukal, B., Gueguen, C., Pardos, M., Dominik, J., 2003. Influence of humic substances on the toxic effects of cadmium and zinc to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Chemosphere* 53, 953-961.
- Kurniawan, T.A., Lo, W.H., Chan, G.Y., 2006. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 129, 80-100.
- Labanowski, J., Pallier, V., Feuillade-Cathalifaud, G., 2010. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: application to a stabilized landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 179, 166-172.
- Lees, E.J., Noble, B., Hewitt, R., Parsons, S.A., 2001. The Impact of Residual Coagulant on the Respiration Rate and Sludge Characteristics of an Activated Microbial Biomass. *Process Saf. Environ. Prot.* 79, 283-290.

- Lin, S.H., Chang, C.C., 2000. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Res.* 34, 4243-4249.
- Liu, Z., Wu, W., Shi, P., Guo, J., Cheng, J., 2015. Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. *Waste Manage.* 41, 111-118.
- Lo, I.M.C., 1996. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. *Environ. Int.* 22, 433-442.
- MDDELCC, 2009. Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles (REIMR), art. 53, Gazette officielle du Québec <http://www.legisquebec.gouv.qc.ca/fr/ShowDoc/cr/Q-2%20r.%2019> (Accessed 24.11.16).
- Nordeidet, B., Rusten, B., Ødegaard, H., 1994. Phosphorus requirements for tertiary nitrification in a biofilm. *Water Sci. Technol.* 29, 77-82.
- Oumar, D., Patrick, D., Gerardo, B., Rino, D., Ihsen, B.S., 2016. Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate. *J. Environ. Manage.* 181, 477-483.
- Philips, S., Rabaey, K., Verstraete, W., 2003. Impact of iron salts on activated sludge and interaction with nitrite or nitrate. *Bioresource Technol.* 88, 229-239.
- Poveda, M., Yuan, Q., Oleszkiewicz, J., 2016. The Effectiveness of Pretreatment Methods on COD and Ammonia Removal from Landfill Leachate. *International Journal of Environmental Science and Development* 7, 257.

- Rautenbach, R., Mellis, R., 1994. Waste water treatment by a combination of bioreactor and nanofiltration. *Desalination* 95, 171-188.
- Raveh, A., Avnimelech, Y., 1979. Leaching of pollutants from sanitary landfill models. *Journal (Water Pollution Control Federation)* 51, 2705-2716.
- Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., 2008. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* 150, 468-493.
- Smoczyński, L., Muńska, K.T., Kosobucka, M., Pierożyński, B., 2014. Phosphorus and COD removal from chemically and electrochemically coagulated wastewater. *Environment Protection Engineering* 40.
- Snyman, H.G., Rössle, W., Thompson, A., 1996. The effect of contaminating aluminum sulphate in wastewater sludge production and microbial activity. Biennial Conference and Exhibition of the Water Institute of Southern Africa, 4-7 May, Cape Town, 1A 1-8.
- Stevenson, F.J., 1994. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons.
- Tipping, E., 1998. Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances. *Aquatic Geochemistry* 4, 3-47.
- Tyagi, R., Couillard, D., 1988. Toxic effects of inhibitors in biological wastewater treatment processes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 66, 97-106.
- USEPA, 1979a. Methods for chemical analysis of water and wastes, Method 350.1.
- USEPA, 1979b. Methods for chemical analysis of water and wastes, Method 353.1.
- Uygur, A., Kargi, F., 2004. Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor. *J. Environ. Manage.* 71, 9-14.

- Van Zomeren, A., Comans, R.N., 2007. Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6755-6761.
- Vanhooren, H., 2002. Modelling for optimisation of biofilm wastewater treatment processes: a complexity compromise. PhD Thesis. Universiteit Gent, Belgium.
- Wu, Y., Zhou, S., Ye, X., Chen, D., Zheng, K., Qin, F., 2011. Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter technology. *Process Saf. Environ. Prot.* 89, 112-120.
- Xiao, S., Peng, J., Song, Y., Zhang, D., Liu, R., Zeng, P., 2013. Degradation of biologically treated landfill leachate by using electrochemical process combined with UV irradiation. *Sep. Purif. Technol.* 117, 24-29.
- Zolfaghari, M., Jardak, K., Drogui, P., Brar, S.K., Buelna, G., Dubé, R., 2016. Landfill leachate treatment by sequential membrane bioreactor and electro-oxidation processes. *J. Environ. Manage.* 184, 318-326.
- Zouboulis, A.I., Chai, X.L., Katsoyiannis, I.A., 2004. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *J. Environ. Manage.* 70, 35-41.

7. ANNEXES

Annexe 1 : Bilan partiel d'azote lors de la biofiltration du lixiviat brut (Scénario 1)

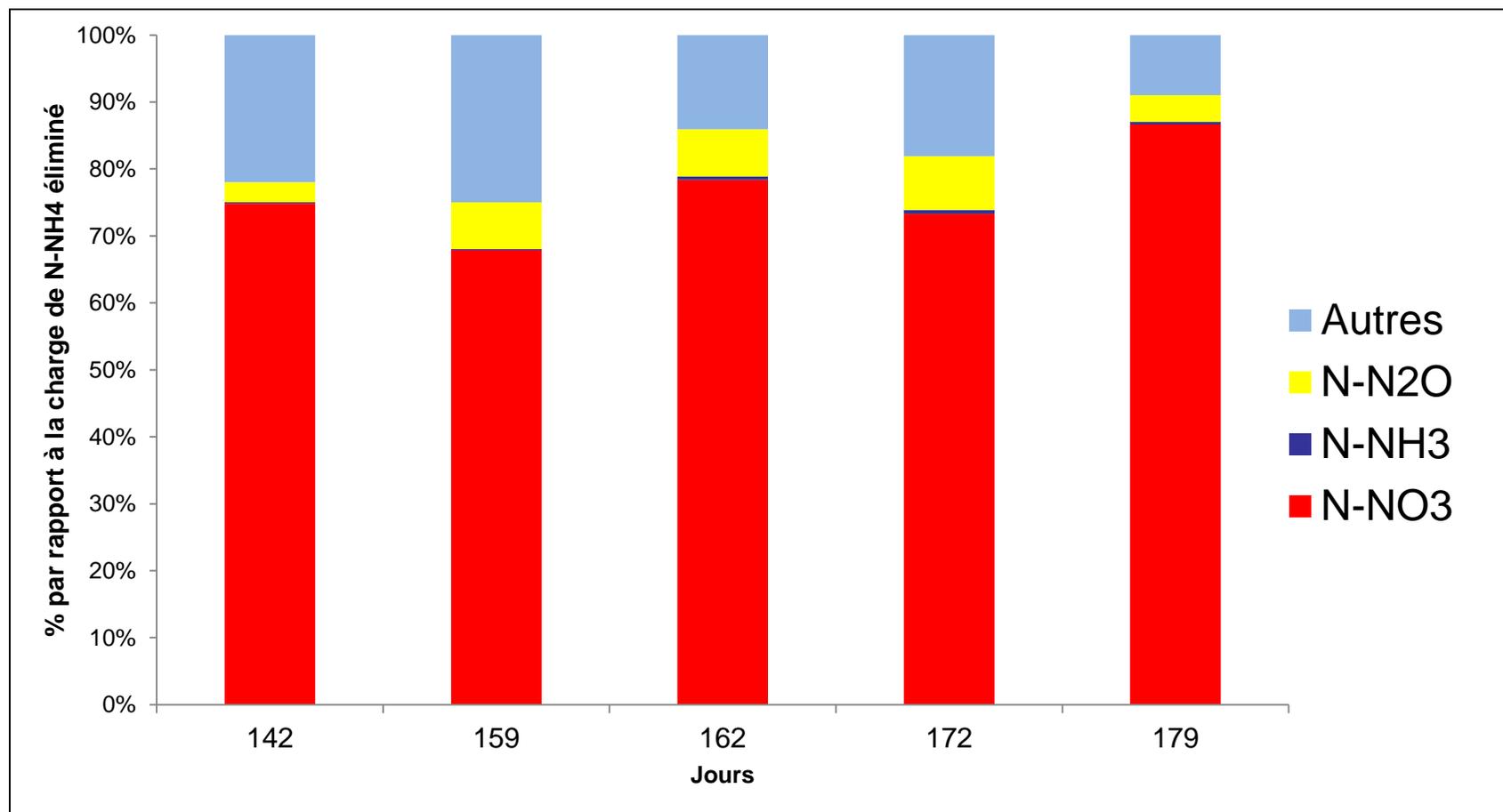
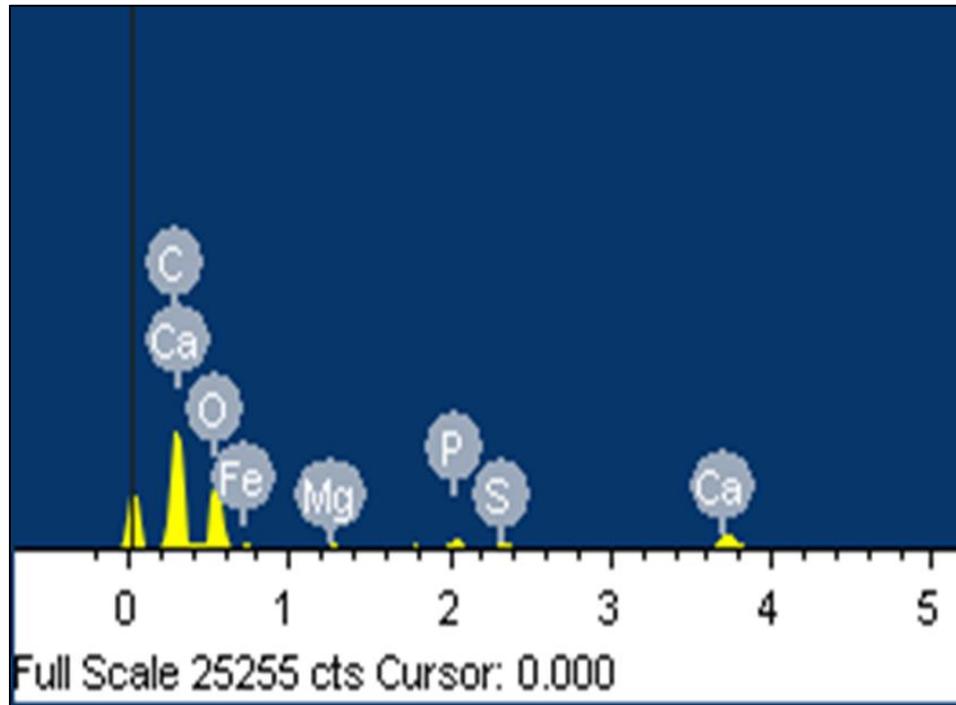


Figure 7-1 Bilan partiel d'azote lors de l'étude du scénario 1

Annexe 2 : Analyse au MEB des cristaux formés à la surface du biofiltre



Element	Weight %	Atomic %
C	40.65	54.95
O	34.74	35.26
Mg	0.54	0.36
P	0.95	0.50
S	0.59	0.30
Ca	18.23	7.38
Fe	4.30	1.25
Totals	100.00	100.00

Figure 7-2 Composition élémentaire des cristaux formés à la surface du biofiltre

Annexe 3 : Comparaison des performances des scénarios 1 et 2 sur le même type de lixiviat (LES 2)

Scénario 1				
	[] initiale (mg/L)	Abattement BF (%)	Abattement EC (%)	Abattement Global (%)
DCO	1480 ± 405	51% ± 12	84% ± 3,9	92%
NH₄	560 ± 152	95% ± 7	-	95%
Zn	1,3 ± 0,5	23% ± 7	95% ± 3%	97%

Scénario 2				
	[] initiale (mg/L)	Abattement EC (%)	Abattement BF (%)	Abattement Global (%)
DCO	1568 ± 49	35% ± 2	42% ± 7	62%
NH₄	653 ± 37	6% ± 5	99% ± 0	99%
Zn	1,46 ± 0,63	95% ± 2	796% ± 425%	70%

Tableau 7-1 Comparaison des performances des scénarios 1 et 2

Annexe 4 : Bilan d'azote suite aux expériences de réduction électrochimique des nitrates

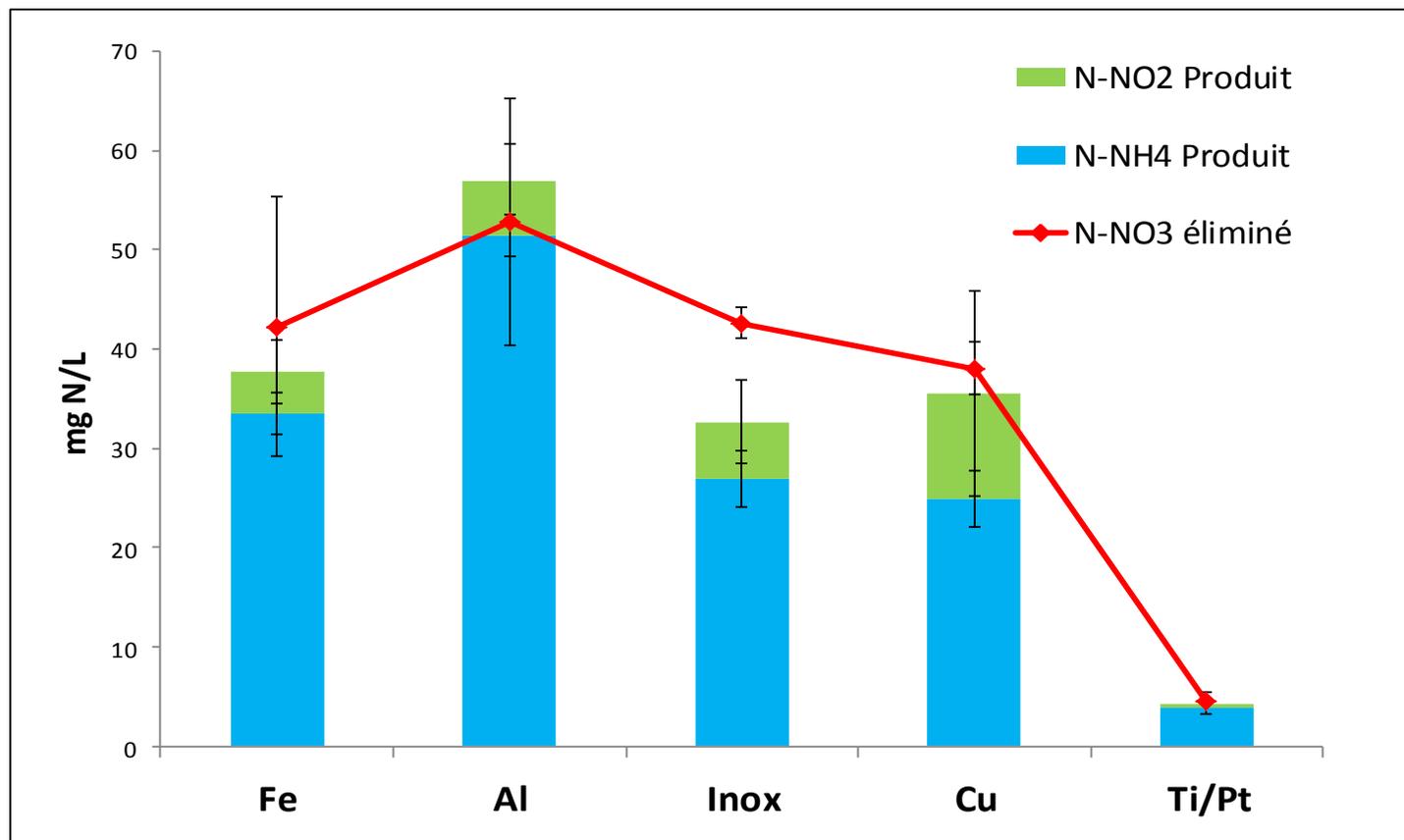


Figure 7-3 Bilan partiel d'azote avec les différentes cathodes utilisées

Conditions : [Nitrate]₀ = 300 mg N/L, intensité = 1 A, temps de traitement = 30 min, Anode = Al

