

Université du Québec  
INRS-Eau, Terre et Environnement

**ENLÈVEMENT PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE DES MÉTAUX DE BOUES  
D'ÉPURATION BIOLOGIQUES MUNICIPALES**

Par  
Isabel Beauchesne

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

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur externe	Paul Lessard Université Laval
Examineur externe	Maria Elektorowicz Université Concordia
Examineur interne	Rajeshwar D. Tyagi INRS-Eau, Terre et Environnement
Directeur de recherche	Jean-François Blais INRS-Eau, Terre et Environnement
Codirecteurs de recherche	Guy Mercier INRS-Eau, Terre et Environnement
	Patrick Drogui INRS-Eau, Terre et Environnement



## **AVANT-PROPOS**

Ces études doctorales ont été entamées il y a quelques années, dans un désir d'aller au bout des choses. Je désirais en effet surpasser mes travaux de maîtrise et contribuer significativement au développement de solutions à la gestion des matières résiduelles fertilisantes contaminées, en promouvant leur valorisation grâce à une décontamination efficace. Il ne s'agit pas ici d'effectuer des recherches fondamentales et mécanistiques, mais plutôt de développer des solutions appliquées, efficaces et efficaces, à des problématiques environnementales actuelles.

Une recherche de niveau doctoral est un travail de longue haleine. Comme le disait si bien l'un de mes co-directeurs, M. Patrick Drogui, au tout premier jour de mon doctorat, les études doctorales sont comme « une traversée du désert ». En effet, le cheminement est long et parsemé d'embûches; parfois le succès est entrevu, mais n'est qu'un mirage... jusqu'à ce qu'il arrive enfin, quelques années plus tard.

Toutefois, avec du recul, je m'aperçois que ces études m'ont apportées bien plus que je ne l'espérais : des connaissances, de l'expérience, des résultats probants et un petit bout-de-choux admirable... Je me rends compte aussi que la traversée ne s'accomplit pas seule, le désert étant bien moins vide qu'il n'y paraît. En effet, des gens compétents, biens intentionnés et serviables accompagnent et guident notre route tout au cours de notre cheminement. Ce travail aurait donc été accompli bien péniblement sans des interventions humaines de qualité.

Je souhaite donc d'abord souligner la participation de toute l'équipe de Plastiver Inc. qui a contribué activement au succès de mes études doctorales en construisant chacune des cellules que nous avons imaginées. L'application au travail de tous les membres et leur compétence a permis d'améliorer nos modèles et d'obtenir d'excellents résultats. Ils ont aussi fréquemment adapté les cellules en réponse aux problèmes observés au laboratoire, et ce, en un temps record, sans préavis, et sans délais, même lorsqu'il s'agissait de détruire des éléments leur ayant demandé de longues heures de travail.

La réalisation de mes études doctorales n'aurait évidemment pas pu être faite sans l'accueil et le soutien de mon directeur de recherche, Jean-François Blais. Ses idées, ses arguments et sa présence d'esprit lors de nos réunions ont grandement contribué à l'avancement de la recherche. La contribution de mes co-directeurs, messieurs Guy Mercier et Patrick Drogui, est aussi à soulignée. J'aimerais porter une attention particulière à mon conjoint, Simon Barnabé, pour son soutien moral, son aide salutaire et ses conseils judicieux, et à notre petit Damien pour sa joie de vivre communicative. Tous mes confrères et consœurs de l'INRS-ETE sont également à remercier pour leurs encouragements, leurs avis, leur aide appréciée et leur amitié, ainsi que le personnel, toujours disponible pour répondre aux questions et bien patient pour résoudre les problèmes analytiques. Finalement, je remercie le FQRNT et l'INRS-ETE pour leur soutien financier.



## RÉSUMÉ

Les boues d'épuration sont des matières résiduelles fertilisantes. En ce sens, elles peuvent constituer d'excellents amendements organiques et engrais pour des sols dégradés ou encore des terres cultivées. Elles ont aussi le potentiel d'être utilisées comme matière première économique pour la production de dérivés microbiens d'intérêt commercial. Toutefois, leur contenu souvent trop élevé en contaminants, tels les métaux toxiques et les pathogènes, restreint leur valorisation.

Le présent travail vise l'élaboration d'un procédé électrochimique de traitement de boues d'épuration municipales contaminées principalement par des métaux. Plus précisément, le traitement permet d'éliminer les contaminants réglementés pour leur épandage, par lixiviation en milieu acide et électrodéposition simultanées, tout en préservant leurs propriétés fertilisantes, et ce, à un coût abordable. Un tel procédé permet que la neutralisation de la boue soit effectuée avant l'étape de séparation solide/liquide, ce qui améliore la déshydratabilité de la boue comparativement à un procédé de décontamination par lixiviation chimique. Cela permet aussi d'obtenir directement un effluent et une boue de qualité environnementale élevée, sans aucune production de résidus contaminés.

Différents essais ont été réalisés en variant principalement la surface active des électrodes, la distance interélectrode, la densité de courant et le pH du milieu. Aussi, la possibilité d'ajouter des électrolytes pour améliorer la conductivité du milieu a été envisagée. Des essais ont été réalisés en utilisant des cellules électrochimiques cylindriques, à électrodes concentriques, et des cellules parallélépipédiques. Le contenu en Cu dans les phases solides et liquides des boues, avant et après traitement, était le principal paramètre suivi. L'électrodéposition du Cu sur les électrodes était aussi calculée.

Il s'est avéré que la configuration des électrodes, planes ou cylindriques, n'a pas d'impact majeur sur les rendements du procédé. En effet, tant et autant que les paramètres électriques de cellule optimisés sont maintenus (surface anodique de  $39 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ , surface cathodique de  $168 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ , distance interélectrodes de 2 cm), ainsi qu'une certaine turbulence dans le milieu, la configuration importe peu. Toutefois, une efficacité et une efficacité légèrement supérieure ont été constatées en utilisant une configuration cylindrique à l'échelle pilote.

Différents matériaux d'électrodes ont été utilisés. Les anodes étaient en métal déployé afin d'assurer une meilleure agitation et une certaine turbulence. Différents revêtements déposés sur du titane ont été étudiés (oxyde de ruthénium ou Ti/RuO<sub>2</sub>, oxyde d'iridium ou Ti/IrO<sub>2</sub>, et platine ou Ti/Pt). Les cathodes utilisées devaient idéalement être des matériaux conventionnels, non nobles. En effet, le procédé vise non seulement la lixiviation des métaux des boues, mais aussi une décontamination simultanée du lixiviat par électrodéposition. En ce sens, le matériau de cathode devrait pouvoir être remplacé à faible coût lorsque cette dernière sera surchargée de métaux. Des électrodes pleines d'acier roulé à froid (matériau très peu dispendieux), d'acier roulé à chaud (possède une finition moins lisse, donc potentiellement plus propre au placage), d'aluminium (léger et très conducteur,

mais son oxyde ne l'est que peu) et de cuivre (plus dispendieux, mais possède le meilleur potentiel de retour à l'industrie) ont été utilisées.

Au niveau des paramètres de cellule, le titane recouvert d'oxyde d'iridium a été sélectionné comme matériau d'anode le plus adéquat. De plus, bien que l'acier ait été sélectionné comme matériau de cathode afin d'optimiser le traitement, les travaux ont démontré que le cuivre, quoique plus dispendieux, pourrait aussi être utilisé, particulièrement dans une perspective de valorisation de la cathode (retour à l'industrie) lorsqu'une boue est essentiellement contaminée en cuivre.

L'objectif principal de la présente recherche a été atteint : un procédé électrochimique de décontamination de boue d'épuration municipale a été développé. Un traitement électrochimique d'une durée de 6 h exécuté à pH 1,8 s'est avéré efficace pour éliminer Cu de la boue et obtenir une concentration suffisante pour atteindre la norme C2. Une concentration résiduelle de 750 mg Cu/kg BS a en effet été obtenue à l'échelle pilote, à un coût d'environ 30 \$/TBS (incluant l'acide sulfurique et l'énergie). Une boue de classe C1 a été obtenue suite à l'application du traitement, soit une concentration résiduelle de  $(300 \pm 80)$  mg Cu/kg BS, mais à un coût énergétique élevé, soit  $(1\ 000 \pm 700)$  \$/TBS.

Pour atteindre la norme C1, le procédé combiné chimique/électrochimique a donc dû être appliqué en agitant 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS et 25 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS pendant une période de 2 h avant l'activation du générateur de courant. Une densité de courant de 15 mA/cm<sup>2</sup> a été suffisante pour assurer la décontamination. Une concentration résiduelle de  $(200 \pm 100)$  mg Cu/kg BS a alors été obtenue. Le procédé combiné chimique/électrochimique s'est aussi avéré efficace pour réduire la présence d'organismes pathogènes dans la boue et la concentration de certains polluants organiques. Les coûts de traitement associés à l'application du procédé combiné chimique/électrochimique sont de 17 \$/TBS d'acide sulfurique, de 24 \$/TBS de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 16 \$/TBS de FeCl<sub>3</sub> lorsqu'utilisés, puis de  $(30 \pm 2)$  \$/TBS d'énergie pour une boue contenant 27,5 g ST/kg.

La démonstration à l'échelle pilote a été exécutée avec succès. L'application des paramètres optimaux déterminés à l'échelle de laboratoire a permis d'obtenir une boue de qualité environnementale C1-P1, ce qui démontre la faisabilité de l'échelle pilote. De même, l'applicabilité du procédé en mode continu a été démontrée. La chaîne de traitement est largement simplifiée en comparaison à un procédé de lixiviation chimique puisqu'aucun résidu de procédé n'est produit et que la boue, et l'effluent de procédé, sont de qualité environnementale élevée. De plus, la boue traitée, après neutralisation, présente de meilleures caractéristiques de déshydratabilité (environ 5 points de siccité). Il en résulte une quantité inférieure de boues à gérer et des économies pour la station d'épuration.

Finalement, le procédé développé s'est avéré efficace pour éliminer de nombreux éléments indésirables pouvant être présents dans une boue d'épuration municipale, à maintenir la valeur fertilisante de la boue et cela à un coût acceptable dans la conjoncture actuelle. Bien que des recherches systématiques soient requises sur les autres éléments indésirables, les résultats obtenus sont forts prometteurs.

---

Isabel Beauchesne  
Étudiante

---

Jean-François Blais  
Directeur de Recherche

# **TABLE DES MATIÈRES**

<b>AVANT-PROPOS</b> .....	<b>III</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>V</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>VII</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>XIII</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>XVII</b>
<b>LISTE DES ÉQUATIONS</b> .....	<b>XXI</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES</b> .....	<b>XXIII</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 VALORISATION DES BOUES D'ÉPURATION MUNICIPALES</b> .....	<b>3</b>
1.1    STATUT DE MATIÈRE RÉSIDUELLE FERTILISANTE .....	5
1.1.1 <i>Indice multiple de valorisation</i> .....	5
1.1.2 <i>Tests agronomiques</i> .....	6
1.2    QUALITÉ ENVIRONNEMENTALE.....	7
1.3    DÉCONTAMINATION DES BOUES.....	10
1.3.1 <i>Lixiviation des boues</i> .....	11
1.3.1.1    Traitement par séquestration .....	12
1.3.1.2    Traitement par acidification .....	12
1.3.1.3    Traitement par oxydation .....	14
1.3.1.4    Combinaison de traitements .....	14
1.3.2 <i>Décontamination de lixiviat</i> .....	16
1.3.2.1    Précipitation chimique.....	17
1.3.2.2    Adsorption.....	17
1.3.2.3    Échange ionique .....	18
1.3.2.4    Récupération électrolytique.....	18
1.3.2.5    Qualité de l'eau de procédé .....	19
1.3.3 <i>Récapitulation et discussion</i> .....	20
<b>CHAPITRE 2 ÉLECTROCHIMIE ET ENVIRONNEMENT</b> .....	<b>25</b>
2.1    COURANT ÉLECTRIQUE ET CONVENTIONS .....	26
2.2    RÉACTIONS CATHODIQUES.....	30
2.3    RÉACTIONS ANODIQUES.....	37
2.3.1 <i>Oxydation du matériau d'anode</i> .....	38

2.3.2	<i>Oxydation de l'eau</i> .....	38
2.3.3	<i>Oxydation d'espèces dissoutes</i> .....	39
2.3.3.1	Dégradation de la matière organique .....	40
2.3.3.2	Production d'agents oxydant.....	40
2.4	APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES .....	42
2.4.1	<i>Traitement des effluents riches en matière organique</i> .....	42
2.4.2	<i>Élimination des composés soufrés, nitrites et nitrates d'effluents</i> .....	45
2.4.3	<i>Traitement des effluents riches en métaux</i> .....	45
2.4.4	<i>Traitement des milieux humides</i> .....	46
<b>CHAPITRE 3 CONCEPTION ET MISE AU POINT D'UNE CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE ....</b>		<b>51</b>
3.1	CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.....	51
3.2	RENDEMENT CHIMIQUE ET FARADIQUE .....	52
3.2.1	<i>Densité de courant</i> .....	53
3.2.2	<i>Surface active et volume traité</i> .....	54
3.2.3	<i>Consommation énergétique</i> .....	55
3.3	MATÉRIAUX D'ÉLECTRODE ET CORROSION .....	57
3.3.1	<i>Matériaux de cathode</i> .....	59
3.3.1.1	Aciers et aluminium .....	60
3.3.1.2	Alliages de cuivre .....	60
3.3.1.3	Alliages de titane .....	61
3.3.2	<i>Matériaux d'anode</i> .....	62
3.3.2.1	Carbone et graphite.....	62
3.3.2.2	Plomb.....	62
3.3.2.3	Matériaux nobles et revêtements catalytiques.....	63
3.4	STRUCTURE DES ÉLECTRODES EMPLOYÉES.....	64
3.4.1	<i>Géométrie des électrodes</i> .....	64
3.4.2	<i>Connexions électriques</i> .....	65
3.5	RÉCAPITULATION .....	66
<b>CHAPITRE 4 HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS DE RECHERCHE.....</b>		<b>67</b>
<b>CHAPITRE 5 CHEMINEMENT EXPÉRIMENTAL ET MÉTHODOLOGIE.....</b>		<b>71</b>
5.1	BOUE D'ÉPURATION MUNICIPALE.....	71
5.1.1	<i>Critères de sélection des boues échantillonnées</i> .....	71
5.1.2	<i>Échantillonnage des boues</i> .....	73
5.1.3	<i>Composition des boues</i> .....	73



---

5.2	PROCÉDÉ ÉLECTROCHIMIQUE.....	77
5.2.1	<i>Conception de la cellule électrochimique</i> .....	79
5.2.1.1	Forme de cellules .....	79
5.2.1.1.1	HéliCyl.....	79
5.2.1.1.2	HéliRect .....	80
5.2.1.1.3	PériRect.....	81
5.2.1.1.4	Homo-PériRect .....	82
5.2.1.2	Choix des matériaux.....	84
5.2.2	<i>Ajout d'électrolytes</i> .....	86
5.2.3	<i>Propriétés physiques des électrodes et propriétés électriques</i> .....	88
5.2.3.1	Positionnement des électrodes.....	88
5.2.3.2	Type de surface .....	89
5.2.3.3	Surface d'électrodes, distance inter-électrodes et volume utile.....	90
5.2.3.4	Densité de courant et durée d'application du courant.....	91
5.2.3.4.1	Utilisation de la Cellule HéliCyl .....	91
5.2.3.4.2	Utilisation de la Cellule HéliRect.....	92
5.2.3.4.3	Utilisation de la Cellule PériRect.....	93
5.2.3.4.4	Utilisation de la Cellule Homo-PériRect.....	93
5.3	PROCÉDÉ COMBINÉ CHIMIQUE/ÉLECTROCHIMIQUE .....	93
5.3.1	<i>Ajout de peroxyde d'hydrogène seul</i> .....	95
5.3.1.1	Impact sur l'efficacité du procédé .....	95
5.3.1.2	Paramètres physiques et électriques .....	95
5.3.1.2.1	Densité de courant et durée d'imposition du courant.....	96
5.3.1.2.2	Volume traité .....	96
5.3.2	<i>Ajout combiné de peroxyde d'hydrogène et de chlorure ferrique</i> .....	96
5.3.3	<i>Évaluation de la fiabilité du procédé combiné</i> .....	97
5.3.3.1	Reproductibilité du procédé .....	97
5.3.3.2	Variation du pH.....	97
5.3.3.3	Diminution de la densité de courant .....	97
5.3.3.4	Variation dans les ST de la boue .....	98
5.3.3.5	Variation de la température .....	98
5.3.4	<i>Évaluation de la portée du procédé combiné</i> .....	98
5.3.4.1	Essais sur une boue fortifiée.....	99
5.3.4.2	Essais en milieu synthétique.....	100
5.3.5	<i>Prototype préindustriel</i> .....	101
5.3.5.1	Conception du prototype préindustriel .....	102
5.3.5.2	Modifications apportées au prototype préindustriel .....	104
5.3.5.3	Essais en mode cuvée.....	106
5.3.5.4	Essais en mode continu .....	108

5.4	PROTOCOLES ET ANALYSES .....	110
5.4.1	<i>Réalisation des essais de traitement des boues et réactifs utilisés</i> .....	110
5.4.1.1	Étape 1: Échantillonnage des boues initiales.....	112
5.4.1.2	Étape 2: Ajout de réactif et lixiviation chimique.....	112
5.4.1.3	Étape 3: Traitement électrochimique .....	113
5.4.1.4	Étape 4: Neutralisation.....	114
5.4.1.5	Étape 5: Conditionnement.....	115
5.4.1.6	Étape 6: Déshydratation .....	116
5.4.2	<i>Analyses effectuées</i> .....	116
5.4.2.1	Agents oxydants en solution .....	116
5.4.2.2	Analyses microbiologiques .....	117
5.4.2.3	Composés organiques toxiques .....	117
5.4.2.4	Conductivité.....	118
5.4.2.5	Éléments inorganiques dissous et totaux.....	119
5.4.2.6	Matières en suspension .....	119
5.4.2.7	pH et POR.....	120
5.4.2.8	ST .....	120
<b>CHAPITRE 6 CONFIGURATION, EFFICACITÉ ET LIMITES DU PROCÉDÉ</b>		
<b>ÉLECTROCHIMIQUE PROPOSÉ.....</b>		<b>121</b>
6.1	PROTOTYPE HÉLICYL ET RÉSULTATS EXPLORATOIRES.....	122
6.2	CONCEPTION DE LA CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE .....	126
6.2.1	<i>Forme de cellule</i> .....	126
6.2.1.1	Contrôle de la mousse.....	127
6.2.1.2	Agitation .....	132
6.2.1.2.1	Par hélice .....	132
6.2.1.2.2	Par circulation d'air .....	132
6.2.1.2.3	Par circulation de la boue.....	134
6.2.1.2.4	Par circulation des boues avec cuve d'homogénéisation .....	135
6.2.2	<i>Choix des matériaux</i> .....	135
6.2.2.1	Choix du matériau de cathode.....	136
6.2.2.2	Choix du matériau d'anode.....	138
6.3	AJOUT D'ÉLECTROLYTES.....	140
6.3.1	<i>Impact sur la consommation en énergie</i> .....	141
6.3.1.1	Ajout de NaCl .....	141
6.3.1.2	Ajout de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	143
6.3.2	<i>Impact sur les réactions électrochimiques</i> .....	144
6.3.2.1	Chlorure et sulfate de Na .....	144
6.3.2.2	Acide sulfurique.....	146

6.4	PARAMÈTRES PHYSIQUES DES ÉLECTRODES .....	148	
6.4.1	<i>Géométrie des électrodes</i> .....	149	
6.4.2	<i>Positionnement des électrodes</i> .....	149	
6.4.3	<i>Surface d'électrodes, distance interélectrode et volume utile</i> .....	150	
6.5	PARAMÈTRES ÉLECTRIQUES DE CELLULE .....	156	
6.6	RENDEMENTS ET APPLICABILITÉ .....	163	
<b>CHAPITRE 7 ÉLABORATION ET CONFIGURATION DU PROCÉDÉ COMBINÉ</b>			
<b>CHIMIQUE/ÉLECTROCHIMIQUE PROPOSÉ .....</b>			<b>171</b>
7.1	AJOUT DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE .....	171	
7.1.1	<i>Procédé en une étape</i> .....	171	
7.1.2	<i>Procédé en deux étapes</i> .....	173	
7.1.2.1	Densité de courant et durée d'imposition du courant .....	174	
7.1.2.2	Volume traité .....	176	
7.2	AJOUT SIMULTANÉ DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ET DE FeCl <sub>3</sub> .....	177	
7.2.1	<i>Concentration des réactifs</i> .....	177	
7.2.2	<i>Durée d'imposition du courant</i> .....	179	
7.2.3	<i>Surface d'électrodes</i> .....	179	
<b>CHAPITRE 8 VALIDATION DU PROCÉDÉ COMBINÉ .....</b>			<b>183</b>
8.1	REPRODUCTIBILITÉ DU PROCÉDÉ .....	183	
8.1.1	<i>Caractéristiques de la boue</i> .....	183	
8.1.2	<i>Réactifs chimiques utilisés et demande énergétique</i> .....	185	
8.1.3	<i>Éléments inorganiques réglementés</i> .....	186	
8.1.4	<i>Éléments inorganiques non réglementés</i> .....	189	
8.1.5	<i>Éléments organiques indésirables</i> .....	192	
8.1.6	<i>Micro-organismes</i> .....	193	
8.2	ROBUSTESSE DU PROCÉDÉ .....	194	
8.2.1	<i>pH</i> .....	194	
8.2.2	<i>Diminution de densité de courant</i> .....	196	
8.2.3	<i>Autres considérations</i> .....	198	
8.2.3.1	Contenu en ST .....	198	
8.2.3.2	Température .....	199	
8.2.3.3	Durée de l'agitation .....	200	
8.3	PORTÉE DU PROCÉDÉ .....	201	
8.3.1	<i>Décontamination de boue fortifiée</i> .....	201	
8.3.2	<i>Décontamination de milieu synthétique</i> .....	202	

8.4	DÉMONSTRATION À L'ÉCHELLE PILOTE .....	205
8.4.1	<i>Démonstration d'efficacité</i> .....	205
8.4.2	<i>Opération en mode continu</i> .....	207
	<b>DISCUSSION GÉNÉRALE</b> .....	<b>209</b>
	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>215</b>
	<b>RECOMMANDATIONS</b> .....	<b>217</b>
	<b>RÉFÉRENCES</b> .....	<b>219</b>
	<b>ANNEXE I</b> .....	<b>233</b>
	<b>ANNEXE II</b> .....	<b>241</b>
	<b>ANNEXE III</b> .....	<b>247</b>
	<b>ANNEXE IV</b> .....	<b>253</b>
	<b>ANNEXE V</b> .....	<b>259</b>
	<b>ANNEXE VI</b> .....	<b>265</b>
	<b>ANNEXE VII</b> .....	<b>273</b>
	<b>ANNEXE VIII</b> .....	<b>277</b>
	<b>ANNEXE IX</b> .....	<b>283</b>
	<b>ANNEXE X</b> .....	<b>291</b>
	<b>ANNEXE XI</b> .....	<b>295</b>
	<b>APPENDICE A</b> .....	<b>299</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Distribution des métaux dans les boues selon sept fractions. Espèces majoritaires (leur somme > 50%; ●), moyennement présentes (leur somme = 20 à 30%; ○), faiblement présentes (leur somme ≤ 15%; ◐) ou très faiblement présentes (leur somme < 5%; -). Les données entre parenthèses indiquent une seconde possibilité fréquemment observée.....	8
Tableau 2	Concentrations (mg/kg BS, ou équivalents toxiques internationaux, ÉQT, dans le cas des dioxines et furannes) limites pour l'épandage agricole des boues municipales au Québec [Environnement Québec 2004].....	9
Tableau 3	Concentration moyenne mensuelle acceptable ( $C_{moy}$ ) et concentration maximale acceptable dans un échantillon instantané ( $C_{max}$ ) de divers éléments présents dans un effluent rejeté en milieu naturel.....	19
Tableau 4	Teneurs maximales permises à la ville de Québec pour les paramètres réglementé lors de rejets dans le réseau d'égout pluvial ou en milieu naturel, et dans le réseau d'égout sanitaire.....	20
Tableau 5	Paramètres à considérer lors du design d'une cellule électrochimique.....	51
Tableau 6	Conductivité de quelques ions à dilution infinie et à 25°C.....	56
Tableau 7	Matériaux d'électrodes en milieu aqueux et leur domaine d'utilisation [Conway et al. 2001].....	58
Tableau 8	Coût au pied carré (p.c.) et résistance électrique de quelques matériaux de cathodes (Rodrigue Métal Ltée, Québec, Canada, 2003-2005).....	59
Tableau 9	Concentration totale (mg/kg BS) des éléments réglementés contenus dans les boues échantillonnées.....	75
Tableau 10	Concentration (mg/l) des éléments réglementés contenus dans la fraction liquide des boues échantillonnées.....	75
Tableau 11	Concentration totale (mg/kg BS) des éléments non réglementés contenus dans les boues échantillonnées.....	76
Tableau 12	Concentration (mg/l) des éléments non réglementés contenus dans la fraction liquide boues échantillonnées.....	76
Tableau 13	Propriétés des sels utilisés afin de constituer les milieux fortifiés et synthétiques (masse molaire du sel, masse molaire de l'élément et concentration de l'élément).....	98
Tableau 14	Concentration de sels ajoutés lors des essais en milieu fortifié (mg sel/4 l) et concentration équivalente de l'élément ( $mg_M/kg_{BS}$ ).....	99
Tableau 15	Concentration de sels ajoutés lors des essais en milieu synthétique (mg sel/3,5 l).....	100

Tableau 16	Composition du milieu synthétique ( $\text{mg}_M/\text{l}$ ) et concentration équivalente de l'élément ( $\text{mg}_M/\text{kg BS}$ ) .....	101
Tableau 17	Propriétés des anodes du prototype préindustriel .....	104
Tableau 18	Propriétés des cathodes du prototype préindustriel .....	104
Tableau 19	Analyses de composés organiques toxiques effectuées par Bodycote Essais de matériaux Canada Inc.....	118
Tableau 20	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués dans le prototype à électrodes cylindriques.....	122
Tableau 21	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors d'un essai témoin (cellule HéliRect seule) et de l'essai effectué avec la cellule HéliRect reliée à une cuve agitée.....	128
Tableau 22	Résultats de l'essai effectué avec la cellule HéliRect reliée à une cuve agitée en comparaison avec l'essai témoin (HéliRect seule).....	129
Tableau 23	Caractéristiques de la cellule PériRect et paramètres opératoires lors des essais réalisés avec agitation par injection d'air .....	133
Tableau 24	Résultats des essais (E) agités par injection d'air en comparaison avec leur essai témoin respectif (T), dans la cellule PériRect.....	133
Tableau 25	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués lors de la sélection des matériaux d'électrodes dans la cellule HéliRect .....	136
Tableau 26	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de l'ajout de NaCl .....	142
Tableau 27	Coût en électrolyte (NaCl), coût énergétique et coût total d'un traitement effectué à $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , d'une durée de 2 h.....	142
Tableau 28	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de l'ajout de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	143
Tableau 29	Coût énergétique et de l'acide sulfurique d'un traitement effectué à diverses densités de courant, d'une durée de 2 h à différents pH.....	144
Tableau 30	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de l'ajout de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et de NaCl .....	145
Tableau 31	Résultats des essais effectués pour évaluer l'impact de l'ajout de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et de NaCl sur la génération d'agent oxydant (oxy) .....	145
Tableau 32	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de l'ajout de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	147
Tableau 33	Résultats de l'essai effectué avec la cellule HéliRect reliée à une cuve agitée en comparaison avec l'essai témoin (HéliRect seule) pour évaluer l'impact de l'ajout de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	147

Tableau 34	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact du positionnement des électrodes.....	150
Tableau 35	Résultats de l'essai effectué avec la cellule HéliRect reliée à une cuve agitée en comparaison avec l'essai témoin (HéliRect seule) .....	150
Tableau 36	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de la distance interélectrode ou la surface d'électrodes .....	151
Tableau 37	Concentration en Cu et coût énergétique pour différentes configurations de réacteur. ....	152
Tableau 38	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact du nombre d'électrode et de la distance séparatrice.....	153
Tableau 39	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact du ratio surface d'électrodes / volume traité.....	155
Tableau 40	Concentration en Cu et coût énergétique pour différents volumes utiles...	156
Tableau 41	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de la durée de traitement.....	157
Tableau 42	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de la dure de traitement .....	160
Tableau 43	Caractéristiques de cellule Homo-PériRect et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de la durée de traitement.....	162
Tableau 44	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais permettant de répondre aux exigences de la norme C1 .....	166
Tableau 45	Concentration en Cu et coût énergétique pour les essais permettant de répondre aux exigences de la norme C1 .....	166
Tableau 46	Caractéristiques de cellule Homo Péri-Rect et paramètres opératoires lors des essais évaluant l'impact de l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur le procédé électrochimique .....	172
Tableau 47	Caractéristiques de cellule Homo Péri-Rect et paramètres opératoires lors des essais évaluant l'impact de la densité de courant et du temps suite à l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	174
Tableau 48	Caractéristiques de cellule Homo PériRect et paramètres opératoires lors des essais évaluant l'impact du volume traité suite à l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	176
Tableau 49	Concentration en Cu et coût énergétique pour les essais évaluant l'impact du volume traité suite à l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	177
Tableau 50	Caractéristiques de cellule Homo PériRect et paramètres opératoires lors des essais évaluant l'impact de l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> combiné au FeCl <sub>3</sub> .....	177

Tableau 51	Concentration en Cu et coût énergétique pour les essais évaluant l'impact de l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> combiné au FeCl <sub>3</sub> .....	178
Tableau 52	Caractéristiques de cellule Homo PériRect et paramètres opératoires lors des essais évaluant l'impact de la prolongation de la durée d'application du courant.....	179
Tableau 53	Concentration en Cu et coût énergétique pour les essais évaluant l'impact de la prolongation de la durée d'application du courant.....	179
Tableau 54	Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais évaluant l'impact de l'augmentation de la surface d'électrodes.....	180
Tableau 55	Concentration en Cu et coût énergétique lors des essais évaluant l'impact de l'augmentation de la surface d'électrodes.....	180
Tableau 56	Propriétés de la boue en termes de ST (ST), matières en suspension (MES), conductivité ( $\chi$ ), pH et potentiel d'oxydoréduction (POR) après les différentes étapes du procédé .....	184
Tableau 57	Concentrations initiales et concentrations après traitement mesurées dans les boues fortifiées .....	202
Tableau 58	Concentrations initiales et concentrations après traitement mesurées dans des milieux synthétiques .....	203



## **LISTE DES FIGURES**

Figure 1	Chaîne de procédé pour la décontamination par lixiviation.....	21
Figure 2	Représentation schématique de a) une pile et b) une cellule électrochimique.....	27
Figure 3	Diagramme d'équilibre potentiel-pH de l'eau.....	28
Figure 4	Potentiels standards et énergie libre pour quelques couples oxydant/réducteur.....	29
Figure 5	Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Al .....	31
Figure 5	Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Cd.....	32
Figure 6	Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Cr .....	32
Figure 7	Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Cu.....	32
Figure 8	Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Fe .....	33
Figure 8	Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Hg.....	33
Figure 9	Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Mo.....	33
Figure 12	Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Ni .....	34
Figure 11	Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Pb .....	34
Figure 12	Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Zn .....	34
Figure 13	Diagramme d'équilibre potentiel-pH du Cu à différentes concentrations [Barral 2007] .....	36
Figure 14	Diagramme d'équilibre potentiel-pH pour le chlore [Barral 2007] .....	42
Figure 15	Arrangement des cellules et correspondance électrique. A) Monopolaire. B) Monopolaire en série. C) Monopolaire en parallèle. D) Bipolaire.....	66
Figure 16	Cheminement expérimental suivi lors du développement du procédé électrochimique .....	78
Figure 17	Cellule électrochimique à électrodes concentriques (HéliCyl).....	80
Figure 18	Réacteur ouvert à électrodes planes et hélice agitatrice. A) Réacteur d'origine. B) Réacteur avec prolongement anti-éclaboussures.....	81
Figure 19	Réacteur avec couvercle et pompe péristaltique. A) Schéma du réacteur agité. B) Couvercle, vue du dessus. C) Couvercle, vue latérale.....	82
Figure 20	Configuration à deux bacs reliés entre eux par un tube. Le transfert des boues d'un bac à l'autre est assuré par le principe du siphon et une pompe péristaltique retourne les boues vers le premier bac.....	83

Figure 21	Configuration à deux bacs utilisant le péristaltisme pour effectuer la recirculation .....	84
Figure 22	Cathode utilisée dans le réacteur à électrodes planes .....	85
Figure 23	Anode utilisée dans le réacteur à électrodes planes .....	86
Figure 24	Disposition des électrodes lors de deux essais illustrée par une vue de côté du réacteur. Les entrées/sorties de la pompe péristaltique sont identifiées par les cercles. A) électrodes disposées de façon centrées par rapport au réacteur. B) électrodes en position décentrée .....	89
Figure 25	Cheminement expérimental suivi lors du développement du procédé combiné chimique/électrochimique .....	94
Figure 26	Schéma de spécifications du prototype préindustriel.....	103
Figure 27	Prototype préindustriel : vue du dessus après modifications .....	105
Figure 28	Prototype préindustriel : vue du de l'hélice double .....	105
Figure 29	Prototype préindustriel : vue du socle. A) socle avant modifications, B) socle et position des électrodes avant modifications et C) socle après modifications.....	106
Figure 30	Procédé en mode cuvée. A) schéma de fonctionnement et B) Photo de la cellule électrochimique et de la cuve agitée .....	107
Figure 31	Schéma de procédé en mode continu.....	109
Figure 32	Montage photo de procédé en mode continu .....	109
Figure 33	Schéma des étapes, échantillonnages et analyses effectuées lors des essais de reproductibilité.....	111
Figure 34	Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction du temps à diverses densité de courant dans la cellule HéliCyl.....	123
Figure 35	Présence de mousse dans les cellules A) HéliCyl et B) HéliRect.....	128
Figure 36	Photo de la cellule Homo-PériRect en fonction.....	131
Figure 37	Agitation du réacteur par pompage.....	134
Figure 38	Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction de la densité de courant en utilisant différents matériaux à la cathode dans la cellule HéliRect .....	138
Figure 39	Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction de la densité de courant en utilisant différents matériaux à l'anode dans la cellule HéliRect .....	139

Figure 40	Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction du nombre d'électrodes et de la distance inter-électrodes dans la cellule PériRect .....154
Figure 41	Concentration de Cu et coût en énergie en fonction de la durée de traitement dans la cellule HéliRect.....159
Figure 42	Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction du temps et de la densité de courant dans la cellule PériRect .....161
Figure 43	Concentration de Cu et coût en énergie en fonction de la durée de traitement dans la cellule Homo-PériRect.....163
Figure 44	Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction du temps dans la cellule Homo-PériRect avec et sans ajout de de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....173
Figure 45	Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction du temps suite à l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> au temps -120 min, soit avant l'activation du générateur de courant (temps 0) .....175
Figure 46	Agrégats obtenus suite au conditionnement effectué dans les conditions optimales d'opération du procédé combiné .....185
Figure 47	Distribution des coûts de traitement pour le procédé combiné chimique/électrochimique appliqué dans les conditions optimales .....186
Figure 48	Concentration totale d'éléments inorganiques réglementés dans la boue et concentration en phase solide à différentes étapes du traitement. A) Cu, B) Zn et C) Ni .....187
Figure 49	Concentration totale d'éléments inorganiques non réglementés dans la boue et concentration en phase solide à différentes étapes du traitement. A) P, B) K, C) Mg, D) Ca et E) Na .....190
Figure 50	Concentration de Cu dans la boue, en solution et totale, en fonction du pH de procédé.....195
Figure 51	Concentration de Cu dans la boue, en solution et totale, en fonction de la densité de courant appliquée .....197
Figure 52	Chaîne de traitement pour une décontamination électrochimique .....209



## LISTE DES ÉQUATIONS

[1]:	INDICE MULTIPLE DE VALORISATION .....	5
[2]:	POUVOIR NEUTRALISANT .....	6
[3]:	RÉDUCTION DES MOLÉCULES D'EAU .....	27
[4]:	RÉDUCTION DES MOLÉCULES D'EAU EN MILIEU ACIDE .....	28
[5]:	OXYDATION DES MOLÉCULES D'EAU .....	28
[6]:	RÉDUCTION CATHODIQUE .....	30
[7]:	SOLUBILISATION ANODIQUE .....	38
[8]:	PRODUCTION ANODIQUE D'OXYGÈNE .....	39
[9]:	GÉNÉRATION DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE À PARTIR D'OXYGÈNE DISSOUS....	41
[10]:	TENSION APPLIQUÉE AUX BORNES DE LA CELLULE .....	55
[11]:	CALCUL DE LA TENSION DE CELLULE .....	55
[12]:	ÉLECTROGÉNÉRATION D'OZONE .....	63
[13]:	RÉDUCTION CATHODIQUE DE $\text{Cu}^+$ .....	124
[14]:	RÉDUCTION CATHODIQUE DE $\text{Cu}^{2+}$ .....	124
[15]:	RÉDUCTION CATHODIQUE DE $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	124
[16]:	RÉDUCTION CATHODIQUE DE $\text{CuO}$ .....	124



## **LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES**

ATAD	Digestion aérobie autochauffée
BHAA	Bactéries hétérotrophes aérobies
BS	Boue sèche
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
DBO	Demande biochimique en oxygène (mg O <sub>2</sub> /l)
DCO	Demande chimique en oxygène (mg O <sub>2</sub> /l)
DSA	Dimensionally stable anode
ÉCC	Équivalent carbonate de calcium
EDTA	Éthylène-diamine-tétraacétate
EQT	Équivalent toxique internationaux
ERH	Électrode réversible à hydrogène
I	Courant circulant dans la cellule électrochimique (A)
i	Densité de courant circulant dans la cellule électrochimique, soit le rapport entre le courant (mA) et la surface d'électrode (cm <sup>2</sup> ). La notation $i^+$ identifie la densité de courant anodique et $i^-$ la densité de courant cathodique
ICP-AES	Spectrophotométrie d'absorption atomique à émission de plasma induit
IMV	Indice multiple de valorisation
MDDEP	Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec

MES	Matières en suspension
MRF	Matière résiduelle fertilisante
NPP	Nombre le plus probable
NTA	Nitriloacétate
NTK	Azote Kjeldahl
[Oxy]	Concentration d'agents oxydant
PN	Pouvoir neutralisant
POR	Potentiel d'oxydoréduction (mV)
PPG	Polypropylène Glycol
Ratio A/V	Rapport entre la surface d'électrode d'une cellule électrochimique (cm <sup>2</sup> ) et le volume traité (dm <sup>3</sup> ). Le ratio est noté A <sup>+</sup> /V lorsqu'il s'agit de la surface anodique et A <sup>-</sup> /V pour la surface cathodique
RPM	Rotations par minute
S/L	Solide/liquide
ST	Solides totaux
T ou t	Tonnes (1 000 kg)
TBS ou tbs	Tonne de boues sèches
USEPA	United States Environmental Protection Agency



# **INTRODUCTION**

Les procédés électrochimiques d'application environnementale peuvent être retracés dès 1903 [Koren et Syversen 1995]. Le premier procédé répertorié consistait en un traitement de l'eau de condensation des machines à vapeur à l'aide d'électrodes de fer. En 1904, le principe d'électroflottation a été énoncé pour la première fois, mais la consommation énergétique était très élevée. En 1911, le traitement des égouts a été réalisé par voie électrochimique, mais l'efficacité diminuait avec le temps d'opération. Le procédé de traitement de l'eau de condensation des machines à vapeur de 1903 a ensuite évolué pour traiter des effluents huileux industriels en 1980. Aujourd'hui, l'électrochimie permet de traiter de nombreux effluents industriels par oxydation de la matière organique, électrocoagulation, électroflottation et par placage des ions, mais aussi de traiter les sols contaminés par des procédés électrocinétiques.

Malgré toutes les applications actuelles, il n'y a encore que peu de traitements électrochimiques des boues d'épuration, et aucun ne représente une solution à la problématique actuelle de la gestion de ces boues. En effet, les boues d'épuration qui sont aussi des matières résiduelles fertilisantes, de par leur contenu en matière organique et en éléments nutritifs, peuvent constituer d'excellents amendements organiques et/ou engrais pour des sols dégradés ou encore des terres cultivées. Elles ont aussi le potentiel d'être utilisées comme matière première économique pour la production de dérivés microbiens d'intérêt commercial. Toutefois, leur contenu souvent trop élevé en contaminants, tels les métaux toxiques et les pathogènes, restreint leur valorisation.

Le présent travail vise donc l'élaboration d'un procédé électrochimique de traitement de boues d'épuration municipales contaminées principalement par des métaux. Le chapitre 1 dresse un bref portrait de la gestion des boues d'épuration municipales au Québec, déjà largement documentée. Le chapitre 2 discute des différents procédés électrochimiques modernes à visée environnementale et des possibilités à envisager. Ensuite, les différents éléments à considérer lors de la conception d'un réacteur électrochimique sont présentés

dans le chapitre 3 avant d'aborder la description précise de la recherche effectuée. Le chapitre 4 présente les hypothèses et objectifs de recherche. Le cheminement suivi est ensuite décrit dans le chapitre 5.

La présentation des résultats est divisée dans les chapitres 6, 7 et 8. Le développement d'un procédé électrochimique n'utilisant que de l'acide sulfurique comme réactif est présenté dans le chapitre 6. Ensuite, afin de maximiser l'efficacité du procédé développé, un procédé combiné chimique/électrochimique est décrit dans le chapitre 7. Il consiste en l'ajout de réactifs chimiques facilitant la solubilisation des éléments inorganiques indésirables dans le procédé décrit au chapitre 6.

La validation du procédé combiné chimique et électrochimique est ensuite effectuée dans le chapitre 8, incluant l'évaluation de la reproductibilité du procédé, sa robustesse et sa mise à l'échelle. Finalement, une discussion générale des différents aspects du procédé développé est présentée.

## *Chapitre 1*

### **Valorisation des boues d'épuration municipales**

À l'heure actuelle, les traitements des eaux usées constituent des procédés efficaces d'un point de vue physique, chimique et biologique. En contrepartie, l'amélioration constante des systèmes d'épuration génère des boues plus concentrées en contaminants et leur élimination sécuritaire devient de plus en plus problématique. Pour disposer des boues produites, l'incinération et l'enfouissement sanitaire sont couramment utilisés. Cependant, les sites d'enfouissement sanitaire se raréfient alors que l'incinération est onéreuse et ne tire pas profit du potentiel fertilisant des boues. La réduction des résidus destinés à l'élimination permet d'économiser de l'espace dans les lieux d'enfouissement, prolongeant ainsi leur durée de vie utile et restreignant le besoin d'en créer de nouveaux. Elle permet aussi de réduire les coûts occasionnés par l'incinération et de diminuer l'émission de gaz à effet de serre.

Le traitement et l'élimination des boues représentent la moitié du budget d'une station d'épuration des eaux municipales, et la quantité de ces boues ne cesse d'augmenter [Blais et Sasseville 1997]. Des efforts sont faits pour favoriser les méthodes d'élimination plus profitables d'un point de vue économique et environnemental. L'épandage, la réhabilitation de sites et le compostage sont quelques exemples [Degrémont 1989; RECYQ-QUÉBEC 2000; Charbonneau et al. 2000].

Dans le cadre des programmes gouvernementaux, la valorisation des boues est privilégiée comme méthode d'élimination. Elle présente à la fois un intérêt agronomique et économique [Charbonneau et al. 2000] en mettant à la disposition des agriculteurs des engrais biologiques performants à moindre coût. Pour les municipalités, elle diminue les coûts de gestion et présente un avantage environnemental en minimisant les déchets acheminés au dépotoir [RECYQ-QUÉBEC 2000]. Au Québec, la *Politique Québécoise de gestion des matières résiduelles 1998-2008* prévoit l'atteinte d'un taux de récupération de

65% des matières résiduelles en général et un objectif spécifique de récupération de 60% des matières putrescibles [Hébert 1998; RECYQ-QUÉBEC 2000]. En 2004, le taux de récupération général se situait à 49%, soit 16 points sous l'objectif 2008 [RECYC-QUÉBEC 2006]. Toutefois, la récupération de résidus compostables a diminué de 9%, soit un taux de valorisation de seulement 6%, équivalent à 75 kilotonnes (kt) récupérées sur un total de 1 287 kt/an. En ce qui concerne la gestion de boues d'épuration municipales, des 215 000 t produites, 84 000 t ont été incinérées, 114 000 t ont été enfouies et 22 000 t ont été récupérées en 2004. En comparaison, ces chiffres s'élevaient respectivement à 91 000, 101 000 et 23 000 en 2002 (pour un total de 200 000 t sèches). Le pourcentage de récupération des boues d'épuration municipales est donc passé de 11% à 10%.

Selon la *Politique Québécoise de gestion des matières résiduelles 1998-2008* [RECYQ-QUÉBEC 2000], les municipalités régionales doivent élaborer et mettre en application un plan de gestion des matières résiduelles. RECYC-QC (organisme gouvernemental du Québec, Canada) rapporte qu'en mars 2007, 90% des 90 municipalités régionales (soit 81 municipalités régionales) étaient dotées d'un plan de gestion des matières résiduelles en vigueur [RECYC-QUÉBEC 2006]. Dans le plan de gestion des matières résiduelles de la ville de Québec, la production de boues d'épuration municipales est évaluée à 62 000 t en 2008, ce qui équivaut à 18 771 t sèches. En incluant les écumes, les résidus de dessablage et les boues de fosses septiques, la gestion des boues municipales devrait être distribuée comme suit (à 93,7% de siccité) : 1 589 t à composter, 6 575 t séchées et valorisées, 14 480 t séchées et incinérées, et 1 948 t éliminées.

Il y a donc encore relativement peu de valorisation de boues d'épuration municipales effectuée au Québec. Pourtant, son statut de matière résiduelle fertilisante (MRF) est largement reconnu. En fait, ce serait plutôt la qualité environnementale de la boue qui limiterait sa valorisation et susciterait des inquiétudes chez le public. Par conséquent, des solutions pour décontaminer les boues ont été envisagées. Ces différents points sont présentés dans les prochaines sections.

## 1.1 Statut de matière résiduelle fertilisante

Les boues d'épuration municipales ont un fort contenu en matière organique et en éléments nutritifs tels N, P, K, Mg, Ca et Na [Charbonneau et al. 2000]. Leur composition varie grandement en fonction de leur origine (domestique, commerciale, industrielle) et du type de traitement subi à l'usine d'épuration des eaux. Généralement, P et N se retrouvent dans la fraction insoluble alors que K, Ca et Na sont principalement sous des formes solubles.

Les boues digérées contiennent de 15 à 50% de matière organique, jusqu'à 5% de N et 6% de P. Les particules sont principalement de nature organique (environ 80%), alors que la fraction soluble est majoritairement inorganique (environ 70%) [Hunter et Heukelekian 1965; Kiff et Brown 1981; Yoshizaki et Tomida 2000].

Selon le *Guide de valorisation des matières résiduelles fertilisantes* du Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) [Environnement Québec 2004], différents critères permettent d'attribuer le statut de MRF à une matière résiduelle. Les boues municipales détiennent ce statut. Dans ces critères, l'indice multiple de valorisation (IMV) permet de quantifier le caractère fertilisant d'une matière résiduelle. Aussi, la réalisation de tests agronomiques permet de valider ce caractère fertilisant. Ces deux critères sont décrits dans les prochaines sous-sections.

### 1.1.1 Indice multiple de valorisation

L'IMV est l'outil utilisé pour quantifier le caractère fertilisant d'une matière résiduelle et est défini par l'équation 1 [Environnement Québec 2004].

$$IMV = \frac{ST(\%)}{100} \times \left[ \frac{MatièreOrganique(\%b.s.)}{15} + \frac{PN(\%ÉCCb.s.)}{25} + \frac{N + P_2O_5 + K_2O(\%b.s.)}{2} \right] \quad [1]$$

Où ST = ST (contenu en matière sèche); PN = pouvoir neutralisant;  $P_2O_5 = [P] \times 2,29$ ;  $K_2O = [K] \times 1,2$ .

Quant au pouvoir neutralisant requis pour l'équation 1, il se calcule par l'équation 2 [Environnement Québec 2004]. Une valeur supérieure à 25% ÉCC (Équivalent carbonate de calcium) accorde automatiquement le statut de matière résiduelle fertilisante.

$$PN(\%ÉCC.) = (\%Ca \times 2,5) + (\%Mg \times 4,17) + (\%K \times 1,28) \quad [2]$$

### 1.1.2 Tests agronomiques

Diverses études agronomiques, effectuées aux États-Unis, en Ontario et au Québec [RECYQ-QUÉBEC 2000] ont mis en évidence que les boues sont des substituts viables pour la fertilisation des cultures, pour l'apport de matière organique sur les sols pauvres ou de source d'azote sur les sols productifs [Bates et Environnement Canada 1972; Couillard et Chouinard 1995] et pour l'amendement des sols dégradés, forestiers et agricoles [NBMA 1997a; NBMA 1997b; NBMA 1997c; Illera et al. 1999; Whicherek et al. 2001]. D'un point de vue environnemental, il est préférable d'utiliser des MRF, telles les boues d'épuration, comme substituts aux engrais chimiques. Cela permet de réduire les coûts de production pour les entreprises agricoles tout en ayant un effet positif sur les sols [Hébert 1998].

Des études ont également démontré que, lorsque l'application de boues n'étaient pas immédiatement suivie d'une forte pluie, les pertes en pathogènes, N, P et en métaux n'étaient pas différentes de celles observées avec les contrôles utilisant un engrais minéral [Cohen et al. 1978; Bates et al. 1978; NBMA 1997b]. Il semble que même si l'utilisation de boues d'épuration municipales comme amendement organique accroît la teneur en métaux du sol et leur biodisponibilité théorique, un accroissement des micronutriments dans les tissus de plante n'est pas toujours observé [Kidd et al. 2007]. Des impacts très positifs ont d'ailleurs été obtenus suite à leur épandage en culture de sapins de Noël au niveau de la croissance et de la qualité esthétique des plantations [Couillard et Chouinard 1995].

Les micronutriments (Cu, Zn et Mn) présents dans les boues sont potentiellement toxiques [Bates et Environnement Canada 1972] et leur présence dans les boues est indésirable. Ils sont donc traités en tant que métaux lourds au même titre que les métaux n'ayant pas de fonctions biologiques reconnues (Ni, Cr hexavalent, Cd et Pb) lorsque la qualité environnementale d'une boue est évaluée.

## 1.2 Qualité environnementale

Si la valorisation des boues d'épuration semble une solution adéquate au problème de la dégradation des sols grâce à son contenu en matière organique, elle est restreinte par des réglementations strictes sur le contenu en métaux lourds et en pathogènes. La décontamination est souvent nécessaire, mais il est primordial de conserver les caractéristiques nutritives des boues. À ce sujet, le type de constituants et leur spéciation prennent une importance capitale puisque les éléments nutritifs, métaux et pathogènes peuvent s'adsorber ou faire partie intégrante de certains types de matière organique.

Dans les boues d'épuration municipales, la teneur en métaux est élevée puisqu'ils s'adsorbent sur les particules solides, la matière organique et les débris cellulaires [Charbonneau et al. 2000]. La spéciation des métaux a une influence majeure sur leur mobilité, leur disponibilité biologique et la norme législative [Scancar et al. 2000]. Le tableau 1 présente une synthèse de la distribution typique des métaux dans les boues [Ball et al. 1980; Ball et al. 1980; Campanella et al. 1985; Irwin 1997a; Irwin 1997b; Irwin 1997c; Irwin 1997d; Irwin 1997e; Irwin 1997f; Olsson 1998; McBride 1998; Scancar et al. 2000; Cheung 2000; Scancar et al. 2001; Zorpas et al. 2001; Naoum et al. 2001; Lombardi et al. 2001; Bergeron 2001; Obrador et al. 2001; Pasian 2005; Babel et del Mundo Dacera 2006]. Dans cette distribution, les métaux présents dans les fractions ions métalliques, carbonates métalliques et formes échangeables, sont mobiles. Pour les autres fractions, la mobilité est réduite et dépendra des conditions de l'environnement. Par exemple, les éléments présents en association avec la matière organique deviendront mobiles lors de sa dégradation. Alors, ils deviendront plus accessibles aux micro-organismes, plantes et animaux qui se retrouvent dans le même environnement.

**Tableau 1 Distribution des métaux dans les boues selon sept fractions. Espèces majoritaires (leur somme > 50%; ●), moyennement présentes (leur somme = 20 à 30%; ●), faiblement présentes (leur somme ≤ 15%; ○) ou très faiblement présentes (leur somme < 5%; -). Les données entre parenthèses indiquent une seconde possibilité fréquemment observée**

Métaux	Matière organique	Sulfures métalliques	Matière réductible	Matière résiduelle	Formes échangeables	Carbonates métalliques	Ions métalliques
Cu	●	●	●	●	-	-	-
Zn	● (●)	(●)	●			○	
Ni	○		●	○ (●)	○	●	
Cr	● (○)	● (○)	● (○)		-	-	-
Cd			●		○	○	○
Pb	●		●	●	-	-	-
Mn	○		●		●		

La plupart des pays industrialisés ont établi une législation pour restreindre l'épandage des boues contaminées, et plus de 50% des boues municipales du Québec [Vasseur et al. 1999] et d'ailleurs [Lester 1983; Wong et Henry 1984; Tjell 1986] ne peuvent être épandues. Les directives régissent les teneurs en métaux et pathogènes ainsi que le niveau d'odeur. L'épandage des boues d'épuration municipales conformément aux législations gouvernementales et aux bonnes pratiques agro-environnementales ne présente aucun danger pour l'environnement et la santé publique.

Le *Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes* du MDDEP utilise une classification C-P-O pour les matières résiduelles fertilisantes. Il exige l'analyse de paramètres chimiques (catégorie C), incluant des analyses agroenvironnementales (exemples : N et P), agronomiques (exemple : K) et environnementale (exemples : Cu et Cd); l'analyse de paramètres microbiologiques (catégorie P) dont des micro-organismes pathogènes, indicateurs de microorganismes pathogènes (exemple : salmonelles et *E. coli*) et indicateurs de stabilisation; et l'évaluation des caractéristiques d'odeur (catégorie O).

Le MDDEP et l'Agence de protection environnementale des États-unis (USEPA) proposent une norme d'excellence en qualité environnementale sous laquelle les



contraintes sont minimales (classe C1) ainsi qu'une teneur maximale de contaminants pour laquelle un dépassement interdit l'épandage (classe C2). Le tableau 2 montre les normes régissant l'épandage agricole au Québec [Charbonneau et al. 2001; Environnement Québec 2004]. En plus de ces normes, lorsque du fer est utilisé dans le traitement des eaux usées, le contenu en fer doit être inférieur à 25 000 mg/kg de boues sèches (BS) afin d'éviter des analyses de sol. L'épandage d'une boue de classe C2 est limité à 22 TBS/ha/5 ans.

**Tableau 2 Concentrations (mg/kg BS, ou équivalents toxiques internationaux, ÉQT, dans le cas des dioxines et furannes) limites pour l'épandage agricole des boues municipales au Québec [Environnement Québec 2004]**

Classe	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn <sup>a</sup>	Dioxines et Furannes <sup>b</sup>
C1	13	3	34	210	400	0,8	5	62	150	2	700	17 x 10 <sup>-6</sup>
C2	40	10	150	1 060	1 000 <sup>c</sup>	5	20	180	300	14	1 850	50 x 10 <sup>-6</sup>

<sup>a</sup> si PN/Zn > 0,027 ou PN/Cd > 0,025, la boue est considérée C2

<sup>b</sup> La valorisation non agricole est permise pour des teneurs entre 51 x 10<sup>-6</sup> et 100 x 10<sup>-6</sup> mg EQT/kg BS

<sup>c</sup> 1 500 mg/kg BS si P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > 2,5%

Les éléments présentés ci-haut ne sont pas les seuls éléments nuisant à la valorisation des boues d'épuration municipales. La présence de pathogènes comme des coliformes fécaux et des salmonelles, des particules infectieuses (virus entériques) et des protozoaires (œufs d'helminthe) [Straub et al. 1993] est aussi réglementée. La concentration en coliformes totaux et fécaux ainsi qu'en salmonelles peut limiter l'épandage des boues [Charbonneau et al. 2000]. La classe P1 [Environnement Québec 2004] est définie par une teneur maximale de 1 000 NPP/g pour *E. coli*, 3 NPP/4 g pour les salmonelles, un séchage à 80°C et une siccité supérieure à 90%. Si un traitement différent est appliqué, il doit absolument inclure 1) des analyses au moment de la valorisation ou 2) la démonstration de la réduction des virus entériques et des oeufs d'helminthe, suite à l'application du procédé de traitement. Certains procédés sont actuellement reconnus pour obtenir la classification P1. La liste de ces procédés est présentée à l'APPENDICE A. De plus, la MRF doit être stabilisée. Des classes P2 et P3 sont aussi établies sous réserve de contraintes d'épandage : il ne peut être effectué que pour la culture destinée à l'alimentation animale ou la sylviculture.

Les résidus organiques malodorants font aussi l'objet de contraintes [NBMA 1997b; Environnement Québec 2002]. Ils sont soit peu odorants (O1), malodorants (O2) ou fortement malodorants (O3). Les boues d'épuration municipales sont généralement O2 (étangs, boue traitée à la chaux et boue séchée) ou O3 (boue issue de procédé biologique). Les MRF de classe O2 et O3 ne peuvent être valorisées comme paillis, pour l'hydroensemencement ou pour des aménagements en bordure de route.

Au Québec, une MRF dite d'excellente qualité lorsqu'elle est de classe C1-P1-O1 et non valorisable dès qu'un critère excède C2-P3-O3. Toutes les autres combinaisons possibles de classes C-P-O qualifient une matière résiduelle de bonne qualité, mais son utilisation bénéfique est soumise à des contraintes sévères [Hébert 1998; Charbonneau et al. 2000].

Selon le suivi des ouvrages municipaux d'assainissement des eaux (SOMAE), près de 90% du débit traité par les stations d'épuration mécanisées du Québec produisent des boues contaminées en cuivre. Cet élément est d'ailleurs le critère de dépassement des exigences C2 le plus fréquent, sa concentration pouvant atteindre 4930 mg/kg BS, soit près de 5 fois la concentration permise pour la valorisation agricole (MAMR 2007). Le cuivre n'a d'ailleurs jamais été absent d'échantillons de boue analysés entre 2001 et 2006 au Québec. Il s'agit donc de la principale préoccupation lors de la décontamination des boues d'épuration au Québec.

### **1.3 Décontamination des boues**

Diverses techniques de décontamination des eaux usées et des boues d'épuration industrielles sont actuellement utilisées. L'adaptation de ces méthodes à la décontamination des boues d'épuration municipales est d'intérêt car elles contiennent une panoplie de contaminants (pathogènes, virus, métaux lourds, composés organiques toxiques, etc.). Leurs concentrations fluctuent selon la variabilité saisonnière des charges organiques et inorganiques des affluents et les charges d'effluents industriels à traiter ainsi que l'âge des boues et leurs conditions d'entreposage et de manipulations. Cependant, seulement quelques techniques de décontamination existantes peuvent être appliquées et

aucun procédé économique et efficace n'a été implanté à échelle industrielle en raison de l'aspect économique, du respect des objectifs de valorisation ou encore de la complexité du milieu. Cette section dresse une liste concise des procédés publiés ou brevetés et met l'accent sur les méthodes utilisées pour retirer les métaux lourds présents dans les boues d'épuration.

Bien qu'elles ne soient pas implantées à l'échelle industrielle, diverses techniques ont été étudiées pour l'enlèvement des métaux dans les boues : séparation des métaux par centrifugation [Fronk et al. 1985; El-Aasar et al. 1998], extraction des métaux par un procédé magnétique et de résine échangeuse d'ions [Becker et al. 1989; AlEnezi et al. 2004]; digestion aérobie autochauffée (ATAD) [Jewell 1991], décontamination par une solution lixivante (US Pat. No. 5,505,925 [Fristad 1996]), traitement à l'acide chaud [Scott 1975; Ried 1988; Jewell 1991], chélation [Mourato et Lang 1994; Vandevivere et al. 2001; Hong et al. 2002], utilisation de ligands organiques naturels obtenus de matières résiduelles de la production alimentaire (US Pat. No. 5,849,567 [Fisher et al. 1998]) ou utilisation de biosurfactants [Mulligan et al. 2001], élévation du potentiel d'oxydoréduction, de l'acidité et de la température (US Pat. No. 4,370,233 [Hayes et al. 1983], U.S. Pat. No. 5,051,191 [Rasmussen et Rockandel 1992; Ito et al. 2000]), élévation du POR et de l'acidité ([Tyagi et al. 1995; Tyagi et al. 1995; Henry et Prasad 2000; Meunier et al. 2002a; Tyagi et al. 2004; Blais et al. 2005; Beauchesne et al. 2007]), utilisation d'une solution d'acide phosphorique (US Pat. No. 6,027,543 [Yoshizaki et Tomida 2000]), et un procédé biologique de décontamination de milieux solides (US Pat. No. 5,840,191 [Eccles 1998]). Les sous-sections suivantes décrivent brièvement les principales techniques utilisées en fonction de leur capacité à lixivier les éléments de la boue ou à décontaminer uniquement la fraction soluble du milieu.

### **1.3.1 Lixiviation des boues**

La lixiviation chimique est l'opération qui consiste à extraire une substance soluble de corps solides. Il s'agit donc du procédé à employer pour éliminer les éléments inorganiques réglementés de la boue alors qu'ils sont principalement associés à la phase

solide. La lixiviation s'effectue par dissolution des métaux lourds et, en milieu très acide, par décomposition de la matière organique et dissolution des métaux retenus [Hatziconstantinou et al. 1996; Andreasen et al. 1997; Martinez et al. 2001].

Divers types de traitement de lixiviation peuvent être appliqués. Les traitements par séquestration, par acidification et par oxydation résument les différentes possibilités [U.S. Environmental Protection Agency 1991]. Aussi, une combinaison de ces types de traitement est possible.

#### **1.3.1.1 Traitement par séquestration**

Un des meilleurs agents chélateurs pour lixivier les métaux est l'éthylène-diamine-tétraacétate (EDTA). Le nitriloacétate (NTA) peut aussi être utilisé [Babel et del Mundo Dacera 2006]. Il est efficace pour retirer Cd, Pb et Cu alors qu'il l'est moins pour Fe, Ni et Cr. Comme il s'agit d'un ligand puissant, sa rémanence dans le milieu pourrait occasionner des problèmes environnementaux [Couillard et al. 1987]. Un traitement de boues d'épuration municipale d'une durée d'une heure a permis d'éliminer 37% de Pb, 8% de Cu, 89% de Fe, 45% de Zn, 53% de Ni et 33% de Cr [Babel et del Mundo Dacera 2006].

#### **1.3.1.2 Traitement par acidification**

La lixiviation des métaux par modification du pH est possible. Les carbonates, hydroxydes métalliques et métaux présents à la surface des micro-organismes se solubilisent en milieu acide, mais ceux liés à la matière organique, aux sulfures et aux sulfates restent adsorbés [Yoshizaki et Tomida 2000]. Ainsi, le Cu est l'élément le plus difficile à solubiliser dans la boue, suivi du Cd et du Pb [Babel et del Mundo Dacera 2006].

Les acides chlorhydrique et nitrique ont été étudiés et sont efficaces pour Cu et Zn [Ball et al. 1980]. D'autres acides ont été étudiés : les acides organiques s'avèrent trop faibles pour être efficaces [Ried 1988] alors que les acides citrique et phosphorique sont inefficaces [Naoum et al. 2001].

L'acide sulfurique est recommandé pour ses ions sulfates non néfastes et son faible coût. Il est efficace sous pH 2 pour solubiliser P, Fe, Al, Mg, Ni, Mn et Zn [U.S. Environmental Protection Agency 1980; Kiff et Brown 1981], une telle acidification augmentant cependant les difficultés de déshydratation [Ried 1988]. Une autre étude confirme que plusieurs métaux sont efficacement solubilisés à pH 2 avec un temps de contact de 24 h [Babel et del Mundo Dacera 2006] : 70% ou plus de Cd, Cr, Fe, Ni et Zn étaient alors solubilisés, pour seulement 13% de Pb. Une quantité de 500 kg/TBS d'acide était nécessaire pour atteindre 50% de solubilisation dans le cas de Cd.

La solubilisation des éléments inorganiques par acidification à l'acide chlorhydrique a montré une augmentation de l'efficacité avec le temps, jusqu'à un maximum de 12 h, avec l'acidification et la diminution du contenu en ST [Babel et del Mundo Dacera 2006]. L'auteur précise qu'environ 15% de Ni et de Cr était solubilisé immédiatement après l'acidification, indiquant la solubilisation de précipités inorganiques. Un traitement à l'acide chlorhydrique (pH 2) a permis de solubiliser 100% de Zn, 92,5% de Cd, 88% de Ni, 73% de Cu, 65% de Pb et 24% de Cr.

L'utilisation d'acides organiques est aussi envisagée [Babel et del Mundo Dacera 2006]. L'utilisation d'acide oxalique ou citrique a d'ailleurs permis une solubilisation de 60-70% de Cu et 70-90% de Zn à un pH entre 3 et 4, comparativement à une solubilisation de 38% de Cu et 65% de Zn à pH 1,5-2 en utilisant de l'acide nitrique. L'utilisation d'acide organique, principalement l'acide citrique, pourrait donc permettre d'éliminer une fraction considérable de métaux dans des conditions moins agressives comparativement aux acides inorganiques. De plus, ces acides sont biodégradables. D'excellents rendements en termes d'extraction des métaux peuvent donc être obtenus suite à des temps de contacts de l'ordre de quelques jours [del Mundo Dacera et Babel 2006].

Toutefois, aucun acide n'est suffisamment efficace pour solubiliser les métaux plus difficiles à extraire (ex. : Cu) qui requièrent un traitement oxydant.

### 1.3.1.3 Traitement par oxydation

Les traitements oxydants haussent le POR du milieu, occasionnant une dégradation partielle de la matière organique et une solubilisation des sulfures métalliques (oxydés en sulfates solubles). Les métaux présents en association avec la matière organique ou sous forme de sulfures sont alors libérés en solution. L'oxydation d'une boue d'épuration municipale permet donc de solubiliser des composés autrement peu influencés par l'acidification (Cd, Cu, Pb, Ni et Zn) [Jewell 1991; Lombardi et Garcia 1999; Yoshizaki et Tomida 2000].

L'utilisation de chlorure ferrique pour un traitement d'une durée de 4-7 jours à pH 3 a permis la solubilisation de 65-92% de Zn, 30% de Cu, 59% de Mn et 51% de Ni [Babel et del Mundo Dacera 2006].

Parmi les agents oxydants, le peroxyde d'hydrogène présente l'avantage de former des radicaux très réactifs et non sélectifs en milieu acide (pH inférieur à 3,5) et en présence d'ions de métaux de transition, d'air humide, d'ozone ou de rayons UV [Jeworski et Heinzle 2000] : il en résulte une oxydation de composés réfractaires, augmentant la biodégradabilité des boues [Kim et Huh 1997] et favorisant la libération des métaux attachés à la fraction organique [Naoum et al. 2001]. Il y a donc avantage à combiner les traitements acide et oxydant.

### 1.3.1.4 Combinaison de traitements

Les lixiviations par acidification et par oxydation sont donc les deux types les plus appropriés pour effectuer la décontamination de boues municipales. Chacun étant insuffisant lorsque appliqué seul, leur combinaison permet de solubiliser une importante proportion des éléments inorganiques réglementés [Beauchesne et al. 2007]. Cette lixiviation peut être effectuée par simple ajout de réactifs chimiques, ou par voie biologique : la biolixiviation.

La biolixiviation est la solubilisation des métaux catalysée par l'activité de bactéries pouvant proliférer dans des conditions d'acidité élevée et survivre à des teneurs élevées en ions métalliques. Cette solubilisation peut se produire par différents mécanismes: oxydation des sulfures métalliques en sulfates solubles (mécanisme direct), solubilisation par action du fer ferrique, agent oxydant puissant en milieu acide produit par oxydation bactérienne du fer ferreux (mécanisme indirect), ou encore par action de l'acide sulfurique produit lors de l'oxydation bactérienne ou chimique du soufre élémentaire [EPA 1991].

Des traitements de biolixiviation à 25°C pour une période de 8 jours ont permis de solubiliser 80-85% de Cd, 66-80% de Cu, 70-78% de Ni, 84-90% de Zn et 0-9% de Pb [Babel et del Mundo Dacera 2006]. Des rendements maximaux de 96% pour Zn, 75% pour Cu, 55% pour Pb et 50% pour Cd ont été obtenus après 10-12 jours de traitement.

Généralement efficace, la présence de composés réfractaires ou toxiques limite l'utilisation de la biolixiviation [Lombardi et al. 2001]. Plusieurs paramètres opérationnels des procédés de biolixiviation (par des bactéries ferroxydantes et thiooxydantes) ont été étudiés. La plupart nécessite l'addition de sulfate ferreux [Wong et al. 2002; Lombardi et Garcia 2002; Drogui et al. 2005b]. Des études ont été réalisées afin de déterminer l'influence de la concentration en sulfate ferreux [Wong et al. 2004], de la concentration en solides [Tyagi et al. 1997; Cho et al. 2002; Chan et al. 2003] et du pH initial [Wong et al. 2002; Ryu et al. 2003]. L'identification de substances inhibitrices de *Acidithiobacillus ferrooxidans* a aussi été réalisée [Gu et Wong 2004]. Certains procédés ont même été évalués à l'échelle pilote [Mercier et al. 2006].

Dans le même ordre d'idée, des procédés performants en terme de coût et d'efficacité ont été développés à l'INRS-Eau (maintenant le Centre Eau, Terre et Environnement de l'INRS) : METIX-BS (biolixiviation des métaux avec soufre élémentaire; US Pat. No. 5,454,948 [Tyagi et al. 1995; Blais et al. 2004]; CA Pat. No. 215859 [Tyagi et al. 2004]), METIX-BF (biolixiviation des métaux avec sulfate ferreux), METIX-AC (lixiviation chimique [Beauchesne 2002; Mercier et al. 2002; Meunier et al. 2002a]) et METIX-BC [Drogui et al. 2005a] (combinaison technologique de METIX-BF et METIX-AC; US Pat.

No. 6 855 256 B2 [Blais et al. 2005]). Dérivé du procédé breveté METIX-BS [Tyagi et al. 1995], un procédé de solubilisation biologique des métaux a été développé (US Pat. No. 6,066,256 [Henry et Prasad 2000]). Ces procédés ont été largement étudiés et ont fait l'objet de nombreuses publications scientifiques.

Dernièrement, l'étude approfondie de l'impact des conditions d'opération du procédé chimique a été effectuée en considérant l'ensemble des critères de performance : solubilisation des éléments inorganiques réglementés, maintien de la valeur fertilisante de la boue, déshydradabilité et coûts [Beauchesne et al. 2007]. De même, une analyse multi-critères a été réalisée pour déterminer les conditions optimales de traitement et un modèle a été proposé pour faciliter l'application industrielle du procédé [Beauchesne et al. 2007]. Le procédé a aussi été étudié à l'échelle pilote [Blais et al. 2004].

Quant aux procédés biologiques développés, l'utilisation de différentes souches bactériennes a été étudiée [Blais et al. 1992; Blais et al. 1993b; Gamache et al. 2001; Picher et al. 2002] ainsi que la cinétique de croissance bactérienne [Blais et al. 1993a]. Finalement, une comparaison des différents procédés a été faite et une étude technico-économique a été présentée [Blais et Sasseville 1997].

Les procédés qui combinent la lixiviation par acidification à la lixiviation par oxydation, sont efficaces pour solubiliser les éléments inorganiques réglementés présents dans les boues municipales. Des technologies doivent aussi être développées pour éliminer les métaux solubilisés de la phase liquide.

### **1.3.2 Décontamination de lixiviat**

Lors de la décontamination d'une boue d'épuration municipale par lixiviation, l'ensemble des éléments lixiviés se retrouvent dans la phase soluble après le traitement. Il doit donc y avoir une séparation solide/liquide (S/L) afin de séparer les deux phases et récupérer la phase liquide pour la décontaminer. Différentes techniques de décontamination de la phase



liquide peuvent être envisagées (précipitation chimique, échange ionique, récupération électrolytique), à la suite desquelles la qualité de l'eau de procédé peut être évaluée.

### 1.3.2.1 Précipitation chimique

Cette technique consiste en l'ajout de produits chimiques pour précipiter certains éléments, altérant l'état physique de la matière dissoute ou en suspension de façon à en faciliter la sédimentation [U.S. Environmental Protection Agency 1991]. Lors de la décontamination des boues d'épuration municipales, la précipitation chimique peut permettre de maintenir certains éléments apportant une valeur fertilisante dans la boue. Par exemple, le choix du fer ferrique comme agent oxydant précipite P solubilisé sous forme de phosphate ferrique.

Aussi, la précipitation chimique est utilisée suite à la décontamination, après séparation des phases liquides et solides. À ce moment, son application vise à précipiter les éléments inorganiques en solution afin d'obtenir une eau de qualité. La boue traitée étant acide, cette précipitation est généralement faite par neutralisation. Alors, un hydroxyde est ajouté et provoque la précipitation et la coprécipitation de nombreux éléments.

### 1.3.2.2 Adsorption

À l'instar de la coprécipitation qui permet d'éliminer du milieu certains contaminants, certains composés peuvent être ajoutés au lixiviat afin d'adsorber les contaminants présents. Cette technique a l'avantage de diminuer la quantité de résidus produits. L'utilisation de différents matériaux a été envisagée et l'emphase est mise sur les matériaux naturels qui constituent des matières résiduelles. Par exemple, l'utilisation de mousse de sphaigne pour décontaminer un lixiviat de chaux usées d'incinérateur, contaminé en Pb et Zn, a été envisagée [Blais et al. 2002]. Aussi, des coquilles d'huîtres, des copeaux de cèdre, de la vermiculite, des écailles de cacao, du bois de pin, des avelines de maïs, de la mousse de sphaigne et de la perlite ont été comparés entre eux [Blais et al. 2003]. En milieu acide, l'adsorption était plus efficace dans l'ordre suivant :  $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Al^{3+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} \gg Ca^{2+}, Mg^{2+}$ . Différentes études ont d'ailleurs porté sur le sujet [Meunier et al. 2002b; 2003; 2004].

### 1.3.2.3 Échange ionique

L'échange ionique est applicable pour les métaux ioniques (solubilisés), les anions non métalliques (sulfates, halogénures, nitrates, cyanures) et les composés organiques solubles (acide carboxylique, sulfoné, phénols, amines). Il s'agit d'un procédé réversible de substitution, ce procédé ne pouvant s'appliquer qu'à la fraction liquide du milieu. Il est efficace pour l'enlèvement de Ba, Cd, Cr(VI), Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag et Zn [EPA 1991].

### 1.3.2.4 Récupération électrolytique

Des réactions d'oxydation (à l'anode, chargée positivement) et de réduction (à la cathode, chargée négativement) prennent place dans les cellules électrochimiques. La récupération électrolytique consiste à appliquer une différence de potentiel entre les électrodes, ce qui crée un gradient de potentiel électrique. Un courant électrique provoque alors la migration des constituants polarisables et des constituants chargés, soit l'eau (transport des particules dissoutes ou en suspension) et les ions (incluant les complexes chargés), vers l'une des électrodes [Wittle et Pamucku 1997]. Plus efficace à pH acide (conductivité électrique augmentée), la récupération électrolytique inclut principalement l'électrophorèse (déplacement des particules) et l'électroosmose (déplacement de l'eau intersticielle ou déplacement de la couche d'hydratation d'une particule chargée) [Zagury et al. 1999].

Suite à leur migration, les composés peuvent être isolés du reste du milieu à l'aide de membranes sélectives ou encore être transformés, par réaction aux électrodes. Par exemple, certains éléments inorganiques comme Cu peuvent être réduits à la cathode et ainsi subir une électrodéposition. Cette réaction permet alors d'éliminer l'élément du milieu, ce dernier se retrouvant fixé sur la surface de l'électrode. Les procédés d'application environnementale faisant appel à cette technique sont décrits au chapitre 2. Les principales réactions et considérations associées au développement de procédés électrochimiques seront abordées au chapitre 3. Pour des raisons économiques, cette technique est principalement utilisée pour récupérer les métaux précieux [U.S. Environmental Protection Agency 1991]. L'application de cette technique pour traiter les boues d'épuration municipales est applicable lorsque les métaux sont en solution [Ried 1988].

### 1.3.2.5 Qualité de l'eau de procédé

Le MDDEP a élaboré la directive 019 sur l'industrie minière [Développement durable 2005], applicable pour les projets assujettis à la procédure d'évaluation et d'examen des impacts sur l'environnement. Cette directive détermine la concentration de contaminant maximale permise lors d'un déversement d'un effluent en milieu naturel. Cette directive ne s'applique pas directement à la valorisation agricole d'une boue d'épuration municipale ni à leur décontamination. En effet, la valorisation est assujettie à des normes précises et l'effluent obtenu lors d'une décontamination serait plutôt redirigé en tête de la chaîne de traitement, comme eau de procédé, plutôt que rejeté avec l'effluent. Toutefois, les concentrations maximales identifiées par la directive, présentées au tableau 3 peuvent être utilisées afin d'évaluer la « propreté » de la fraction liquide des boues d'épuration avant et après leur décontamination en prévision d'un rejet éventuel à l'effluent ou pour éviter une contamination élevée de l'eau de procédé, voire même une accumulation des contaminants à l'intérieur de la station au fil du temps.

**Tableau 3** Concentration moyenne mensuelle acceptable ( $C_{\text{moy}}$ ) et concentration maximale acceptable dans un échantillon instantané ( $C_{\text{max}}$ ) de divers éléments présents dans un effluent rejeté en milieu naturel

Paramètre	$C_{\text{moy}}$ (mg/l)	$C_{\text{max}}$ (mg/l)
As	0,200	0,400
Cu	0,300	0,600
Fe	3,000	6,000
Ni	0,500	1,000
Pb	0,200	0,400
Zn	0,500	1,000
Cyanures totaux	1,000	2,000
Hydrocarbures ( $C_{10}$ - $C_{50}$ )	N/A	2,000
MES	15,000	30,000

De même, chaque ville émet des normes en ce qui concerne le rejet d'effluents dans le réseau d'égout sanitaire et dans l'égout pluvial ou en milieu naturel. Les normes effectives à la ville de Québec sont présentées au tableau 4 [Ville de Québec 2004]. Encore une fois, ces normes sont fournies à titre indicatif, uniquement pour évaluer l'efficacité de la décontamination de l'eau de procédé.

**Tableau 4 Teneurs maximales permises à la ville de Québec pour les paramètres réglementé lors de rejets dans le réseau d'égout pluvial ou en milieu naturel, et dans le réseau d'égout sanitaire**

Paramètre	Égout pluvial ou cours d'eau (mg/l)	Égout sanitaire (mg/l)
As	1	1
Ba	1	-
Cd	0,1	2
Cr	1	5
Cu	1	5
Sn	1	5
Fe	17	-
Hg	0,001	0,05
Ni	1	5
P	1	-
Pb	0,1	2
Zn	1	10
Total (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn)	-	10
MES	30	600
Sulfates	1 500	-
Sulfures (exprimé en S)	1	5
Chlorures (exprimé en Cl)	1 500	-
Hydrocarbures C <sub>10</sub> -C <sub>50</sub>	3,5	20
Huiles et graisses (variable selon la source)	15	100-200
Composés phénoliques	0,02	1
Cyanures oxydables par chloration	-	2
Cyanures totaux	0,1	10
Benzène	0,5	0,5
Éthylbenzène	0,4	0,5
Toluène	0,5	0,5
Xylènes	0,5	0,5
DBO <sub>5</sub>	15	500

### 1.3.3 Récapitulation et discussion

En somme, les travaux effectués sur les procédés de lixiviation indiquent que peu d'entre eux sont transposables à grande échelle et/ou permettent l'élimination suffisante des métaux. La plupart ne parviennent pas à produire des boues de classe C1 en regard des critères du Guide de valorisation des MRF du MDDEP (2004). La lixiviation acide étant insuffisante pour solubiliser une grande proportion de l'ensemble des métaux, l'augmentation du potentiel d'oxydoréduction est essentielle (comme dans les procédés METIX) et permet de récupérer les métaux plus difficiles à extraire (par exemple, Cu).

Ce type de procédés, qui provoquent une hausse du potentiel d'oxydoréduction en milieu acide, sont des plus prometteurs à l'heure actuelle et permettent aussi de préserver

efficacement les propriétés fertilisantes des boues. Plus précisément, la littérature indique qu'un pH inférieur à 2,5 est nécessaire pour une lixiviation efficace, et que l'augmentation du potentiel d'oxydoréduction au-dessus de 400 mV est adéquate pour décontaminer les boues et obtenir une boue de classe C1, ou du moins C2.

Toutefois, le traitement post-lixiviation est complexe. En effet, les boues décontaminées sont conditionnées, déshydratées, puis neutralisées alors que le lixiviât acide contaminé est neutralisé. Le résidu métallique ainsi précipité doit être décanté, déshydraté puis séché avant d'être acheminé vers les sites de produits dangereux. La chaîne de traitement des boues par lixiviation est illustrée à la figure 1.

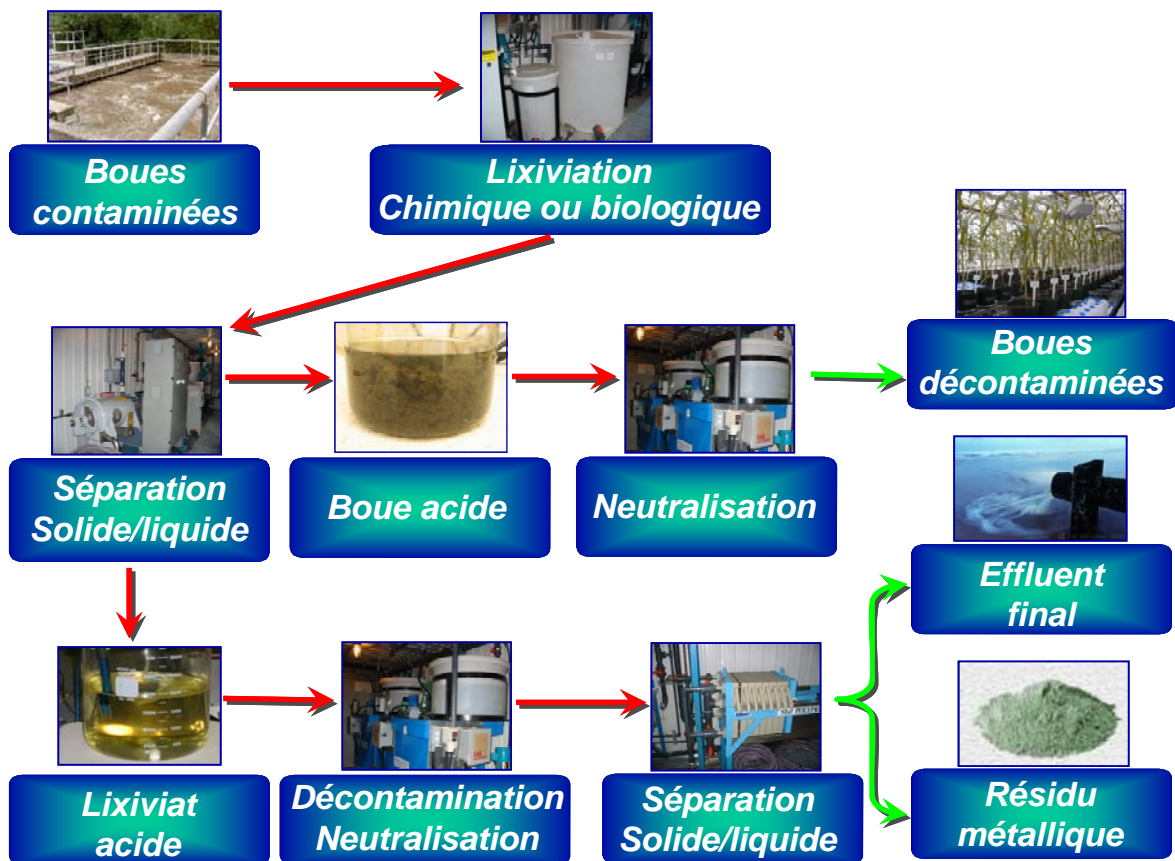


Figure 1 Chaîne de procédé pour la décontamination par lixiviation

Cette chaîne de traitement illustre la complexité de la décontamination par lixiviation. De plus, certaines difficultés opératoires émergent de la faible qualité des agglomérats formés lors d'un conditionnement et d'une floculation en milieu acide, ce qui rend délicat et peu prévisible le succès de l'étape de séparation S/L. La production d'un résidu métallique constitue un autre obstacle à l'application des procédés de lixiviation actuellement développés. En effet, un tel résidu doit être géré en tant que produit dangereux, ce qui occasionne des frais de gestion considérables. Les rendements d'enlèvement des métaux sont, de plus, parfois insuffisants, ce qui compromet l'émergence commerciale de ces techniques.

Lorsque le traitement de lixiviation est un processus physico-chimique, il a l'avantage d'être bref. Toutefois, il requiert une quantité importante de réactifs afin de maximiser l'enlèvement des éléments inorganiques réglementés, qui se traduit par une perte de propriétés fertilisantes. Afin de limiter cette diminution, des agents oxydants tels le chlorure ferrique sont utilisés puisqu'ils permettent de maintenir le P dans la boue, sous forme de phosphate ferrique (insoluble). Toutefois, il en résulte une contamination de la boue par le Fe, ce qui peut nuire à sa valorisation subséquente.

En ce qui concerne les procédés biologiques, ils sont généralement moins coûteux que les procédés physicochimiques [Blais et Sasseville 1997], mais requièrent habituellement des temps de rétention plus élevés, de l'ordre de quelques jours [Blais et al. 1993a]. Il en résulte une augmentation du volume du réacteur. Cela constitue un obstacle important au développement industriel de ces procédés. Aussi, des difficultés d'applications à grande échelle sont anticipées alors que les conditions optimales de croissance microbienne seront plus difficiles à maintenir et que le procédé serait essentiellement efficace pour de faibles teneurs en ST [Babel et del Mundo Dacera 2006].

Les autorités environnementales préconisent l'utilisation bénéfique des boues. Toutefois, elles sont préoccupées par les métaux présents dans les boues municipales et elles imposent des réglementations strictes pour contrôler leur teneur. Des procédés efficaces ont été développés au cours des dernières années, mais leur application à l'échelle

industrielle est limitée par différents obstacles, dont la réticence des municipalités à modifier leurs technologies et procédés existants. Le développement d'une technologie suffisamment prometteuse pour surmonter ces obstacles pourrait permettre d'offrir une solution efficace et efficiente à la problématique de gestion des boues d'épuration.

Une telle technologie devrait donc présenter suffisamment d'avantages afin de permettre sa mise en marché. Elle devra principalement éviter la détérioration de la déshydratabilité de la boue traitée et la production de résidu métallique. Alors, l'application d'une technologie de récupération électrolytique devrait être envisagée. En effet, l'utilisation d'une telle technique pourrait permettre l'élimination des éléments inorganiques par électrodéposition, ce qui permettrait d'effectuer la déshydratation de la boue après la neutralisation plutôt qu'en milieu acide (la déshydratabilité d'une boue étant généralement inférieure en milieu acide). De plus, l'application de techniques électrochimiques pourrait permettre de faciliter la lixiviation des métaux par les réactions d'oxydation anodiques.

Selon la littérature consultée, résumée au chapitre 2, l'électrochimie n'est actuellement pas utilisée pour éliminer et récupérer les métaux dans les boues d'épuration municipales. Les métaux adsorbés ou piégés dans des particules représentent certainement un défi pour les technologues car ils sont normalement en phase liquide lorsqu'un traitement électrochimique est appliqué. Il est important de bien connaître le processus électrochimique et de connaître les matériaux à la portée pour exploiter le plein potentiel de l'électrochimie dans ce type de matrice. Cela permettrait de faire des choix judicieux quant aux matériaux utilisés et d'espérer d'excellents rendements en élimination et récupération des métaux. C'est pour cette raison que le chapitre 3 porte spécialement sur la conception et les matériaux d'une cellule électrochimique.





## *Chapitre 2*

# **Électrochimie et environnement**

L'électrochimie et les processus électrochimiques trouvent des applications dans plusieurs secteurs de la vie quotidienne : batteries, corrosion, produits chimiques d'usage généraux, métallurgie, électroplacage, etc. [Rajeshwar et Ibanez 1997]. Son efficacité éprouvée dans ces secteurs lui a permis d'intégrer l'industrie de l'environnement. Les technologies électrochimiques environnementales permettent de contrôler la pollution (ex. électrosynthèse), de recycler des matériaux (ex. placage de métaux précieux), d'effectuer la réhabilitation de sites (électrodialyse), la surveillance (moniteurs et senseurs de gaz et liquides), la conversion efficace de l'énergie, la prévention de la corrosion, l'élimination de contaminants et la désinfection de l'eau [Walsh 2001].

L'intérêt de l'application environnementale des procédés électrochimiques réside principalement dans leur aspect peu polluant et dans la facilité d'automatisation. Ces technologies présentent en effet plusieurs avantages [Walsh 2001] :

- Réactifs non polluants (électrons)
- Contrôle efficace des réactions
- Mesure aisée des conditions expérimentales
- Arrêt rapide du procédé au besoin
- Utilisation possible à température et pression ambiantes

Toutefois, les procédés électrochimiques nécessitent des installations électriques à haute tension et de niveau technologique élevé. Leur efficacité et leur rentabilité dépendent donc largement des coûts liés à l'utilisation de l'électricité. De plus, les caractéristiques non polluantes du procédé dépendent non seulement des réactifs non polluants (électrons), mais aussi de l'absence de génération de composés toxiques et du caractère non polluant de la source d'électricité. Ces procédés deviennent donc particulièrement avantageux si

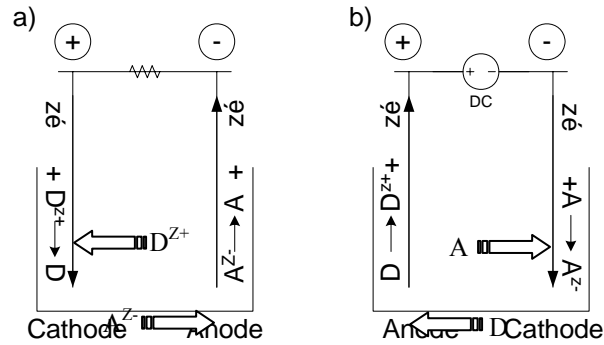
l'utilisation de sources d'énergie renouvelable est faite. Dans tous les cas, une étude technico-économique est nécessaire afin de valider l'applicabilité du procédé.

Les procédés électrochimiques peuvent donc être efficaces et économiques, lorsqu'ils sont bien conçus, et ils s'intègrent alors de façon harmonieuse à l'industrie de l'environnement. Ces procédés requièrent des installations compactes et peuvent ainsi s'intégrer dans les chaînes de traitement de rejets municipaux et industriels existantes. Ce chapitre décrit les principes de base en électrochimie, indique les réactions (anodiques et cathodiques) se déroulant au voisinage des électrodes puis énonce quelques procédés électrochimiques d'applications environnementales.

## 2.1 Courant électrique et conventions

Une réaction d'oxydoréduction, comme celles utilisées en électrochimie, implique l'échange d'électrons entre deux espèces chimiques. Cette réaction est donc composée de deux demi-réactions : l'oxydation et la réduction. Par définition, l'oxydation est la réaction par laquelle un composé libère des électrons alors que la réduction est celle par laquelle un composé reçoit des électrons [Dorlot et al. 1999]. Cet échange d'électrons peut alors être effectué de façon homogène (transfert direct d'électrons entre les deux composés) ou hétérogène (les deux demi-réactions se produisent à des sites différents).

Les réactions électrochimiques sont dites hétérogènes car chaque demi-réaction se produit sur une électrode différente dans la cellule. Il y a alors oxydation anodique et réduction cathodique (figure 2). Dans la cellule, le transport des espèces réactives vers la surface des électrodes peut être effectué selon trois processus : 1) la migration des espèces sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, 2) la diffusion des espèces sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique (déplacement d'un milieu plus concentré vers un milieu moins concentré) et 3) la convection observée sous l'effet d'un gradient de température, de pression ou d'agitation mécanique. L'espèce ainsi transportée à la surface de l'électrode est alors réduite ou oxydée. Les électrons libérés par les réactions d'oxydations sont transférés d'un site à l'autre par transport dans le circuit électrique externe à la cellule.



**Figure 2** Représentation schématique de a) une pile et b) une cellule électrochimique

Les réactions électrochimiques peuvent être spontanées ou non spontanées. Dans le cas d'une pile ou d'un générateur, l'énergie électrique est produite par une réaction chimique spontanée (variation négative d'enthalpie libre). Cela signifie qu'aucune source d'énergie n'est nécessaire afin d'observer l'échange d'électrons. Dans le cas des cellules électrochimiques, les réactions impliquées ne sont pas spontanées et une source de courant externe doit fournir une source d'énergie électrique pour permettre des réactions d'oxydoréduction ayant une variation d'enthalpie libre positive (réactions non spontanées). Ainsi, l'anode est la borne négative d'une pile et la borne positive d'une cellule électrochimique [Wendt et Kreysa 2001].

Dans une cellule électrochimique, l'anode est la borne positive et des réactions d'oxydation y prennent place : oxydation d'espèces dissoutes, de l'eau ou du matériau d'électrode. La cathode, soit la borne négative de la cellule électrochimique, est le lieu de réactions de réduction : réduction de molécules d'eau et réduction d'espèces dissoutes.

En milieu aqueux, l'eau est le composé majoritairement présent. Les molécules d'eau peuvent donc être réduites (cathode) ou oxydées (anode) par l'action des électrodes. La réduction des molécules d'eau s'effectue en milieu alcalin selon l'équation 3 [Wendt et Kreysa 2001]. Le potentiel standard de la réaction ( $E^0$ ) est de  $-0,83$  V [Tonneau 2000].



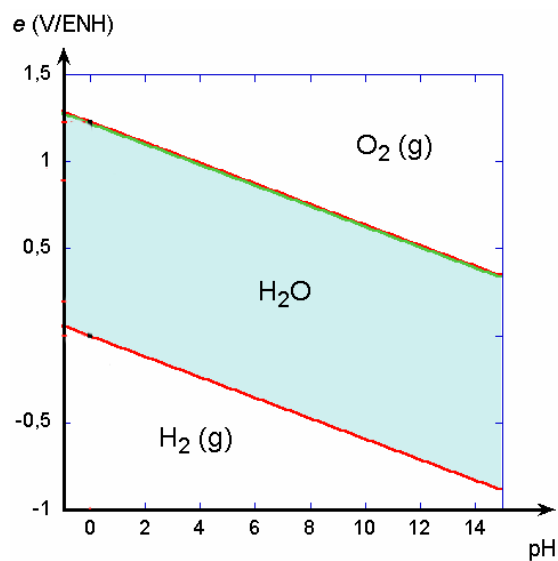
La réduction des molécules d'eau est aussi possible en milieu acide, où elle s'effectue plutôt selon l'équation 4 [Wendt et Kreysa 2001]. Le potentiel standard de la réaction ( $E^0$ ) est de 0 V [Tonneau 2000].



De même, l'oxydation des molécules d'eau s'effectue selon l'équation 5 [Wendt et Kreysa 2001]. Le potentiel standard de la réaction ( $E^0$ ) est de -1,23 V [Tonneau 2000].



Le potentiel non positif de ces réactions indique qu'elles ne seront pas spontanées et que la cellule électrochimique devra fournir suffisamment d'énergie pour qu'elles soient observées. De plus, la quantité d'énergie requise pour effectuer ces réactions dépend du pH du milieu, tel qu'illustré par le diagramme d'équilibre potentiel-pH de l'eau (figure 3; [Lower 2007]).



**Figure 3** Diagramme d'équilibre potentiel-pH de l'eau

Ce diagramme met en évidence le domaine de stabilité de l'eau, soit la gamme de potentiel à l'intérieur de laquelle l'eau ne sera ni oxydée, ni réduite. Tel qu'observé sur ce diagramme, l'oxydation de l'eau est plus facile lorsque le pH augmente alors que sa réduction requiert plus d'énergie.

Les réactions observées dans les cellules électrochimiques en milieu aqueux sont donc essentiellement celles qui pourront se dérouler dans ce domaine de stabilité de l'eau. Il faut toutefois préciser que le domaine de stabilité de l'eau présenté sur le diagramme (figure 3) est obtenu dans des conditions standards (25°C et 101 kPa) et selon des calculs thermodynamiques. Certains facteurs de l'environnement et caractéristiques de la cellule électrochimique peuvent l'élargir et permettre une plus grande variété de réactions. Ces facteurs seront abordés au chapitre 3 (conception et mise au point d'une cellule électrochimique). La figure 4 situe quelques couples oxydant/réducteur communs par rapport au domaine de stabilité de l'eau [Lower 2007].

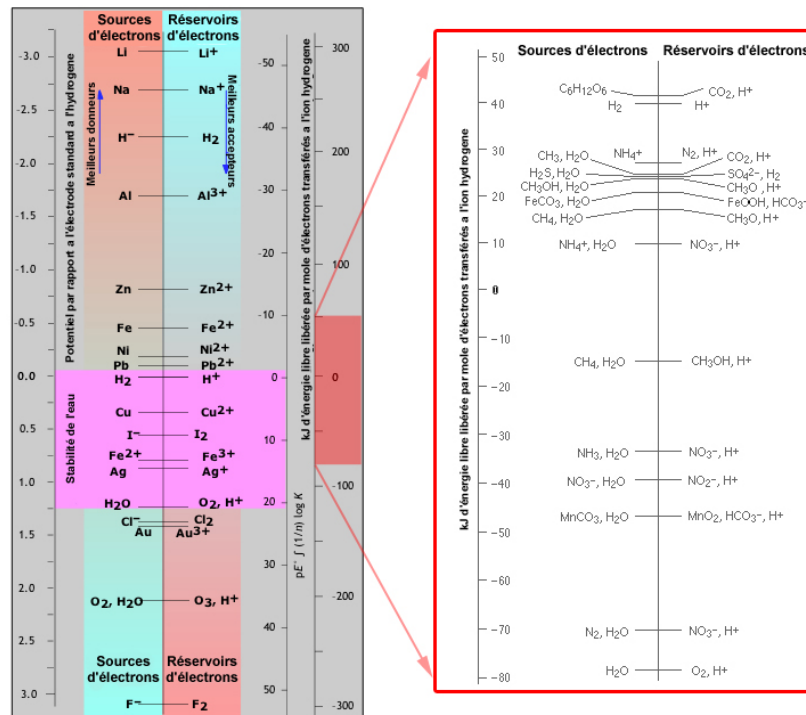


Figure 4 Potentiels standards et énergie libre pour quelques couples oxydant/réducteur

La position des couples oxydant/réducteur sur l'échelle de potentiel, par rapport au domaine de stabilité de l'eau, permet d'évaluer si une réaction nécessitera des conditions particulières pour avoir lieu ou si elle s'exécutera avec un minimum d'énergie. Ces réactions, qui sont effectuées au voisinage des électrodes, sont divisées en deux types : les réactions cathodiques et les réactions anodiques.

## 2.2 Réactions cathodiques

Les réactions cathodiques sont des réductions, tel que présenté à la figure 2, section 2.1. Bien entendu, elles peuvent être des réductions des molécules de solvant, l'eau, ce qui occasionne la libération d'hydrogène gazeux (équations 3 et 4, section 2.1). Ces réactions seront observées si le potentiel est suffisamment élevé pour fournir l'énergie nécessaire et s'il n'y a pas suffisamment d'espèces plus réactives en solution.

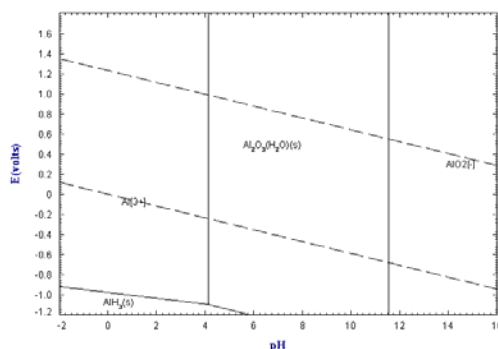
Autrement, d'un point de vue thermodynamique, une réaction se produira à la cathode de la cellule électrochimique si le potentiel standard de réaction est supérieur à celui de la réduction de l'eau. À ce moment, il peut s'agir d'une réaction avec des gaz dissous. Par exemple, une réduction de l'oxygène dissous pour produire des radicaux hydroxyles est possible [Ford et al. 2002], mais elle nécessite un revêtement catalytique complexe.

Généralement, la réaction désirée est la réduction d'ions métalliques qui engendre une électrodéposition du métal, selon l'équation 6 [De Francesco et Costamagna 2004], ou la formation d'hydroxydes dans le cas des procédés d'électrocoagulation (équation 3, section 2.1).



L'efficacité du placage des métaux est observée selon la tendance indiquée par le potentiel rédox du couple métal/ion étudié (figure 4). Alors, d'un point de vue thermodynamique, plus le potentiel standard d'un couple oxydant/réducteur est élevé, plus facile sera la réaction de réduction et donc moins d'énergie devra être fournie pour qu'elle se produise.

Tout comme dans le cas de l'eau, le potentiel standard peut être dépendant du pH. Les diagrammes d'équilibre potentiel-pH pour Al (figure 6), Cd (figure 6), Cr (figure 7), Cu (figure 8), Fe (figure 9), Hg (figure 10), Mo (figure 11), Ni (figure 12), Pb (figure 13) et Zn (figure 14) permettent donc d'évaluer les réactions qui sont favorisées d'un point de vue thermodynamique dans la cellule électrochimique en fonction du potentiel et du pH [Barral 2007; Lower 2007]. Évidemment, puisqu'il s'agit de potentiels standards, ils sont plutôt des indicateurs de la possibilité d'observer une réaction sous certaines conditions expérimentales, et non une garantie que la réaction prendra place ou non. En effet, d'autres facteurs peuvent influencer les réactions électrochimiques; la cinétique et la concentration des éléments sont deux exemples. De plus, les diagrammes tels que présentés ne tiennent compte que d'une espèce en solution aqueuse, sans tenir compte des interactions possibles avec d'autres espèces. En pratique, lors de l'étude de milieux complexe, les diagrammes des différents éléments présents se superposent et de nouvelles lignes se tracent afin d'identifier les produits de réaction possibles. Toutefois, particulièrement lorsque la composition du milieu n'est pas connue avec précision, l'utilisation de diagrammes des éléments individuels permet d'obtenir aisément l'information concernant leur réactivité et permet d'évaluer les principales réactions possibles dans le milieu.



**Figure 5** Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Al

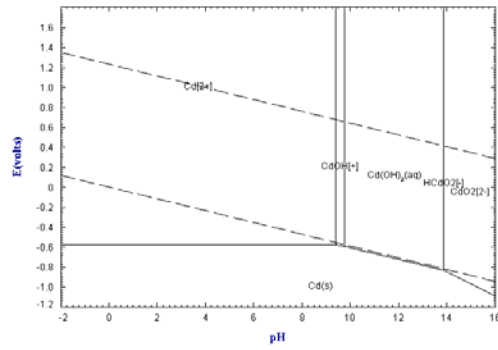


Figure 6 Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Cd

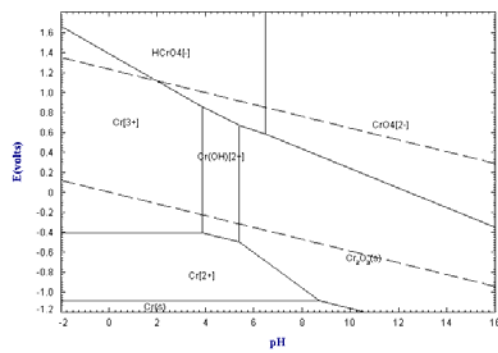


Figure 7 Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Cr

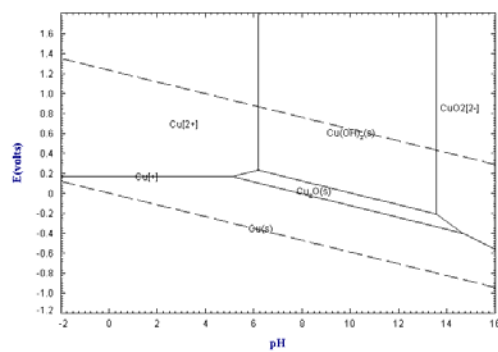


Figure 8 Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Cu



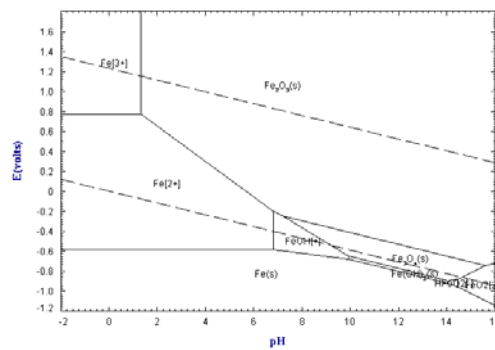


Figure 9 Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Fe

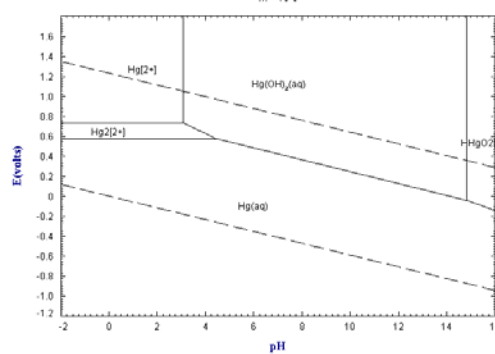


Figure 10 Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Hg

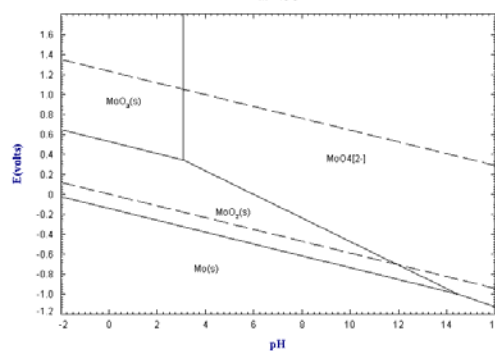


Figure 11 Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Mo

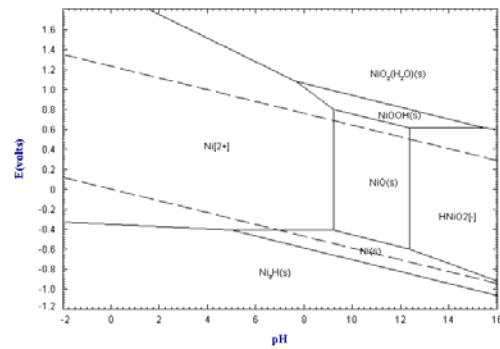


Figure 12 Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Ni

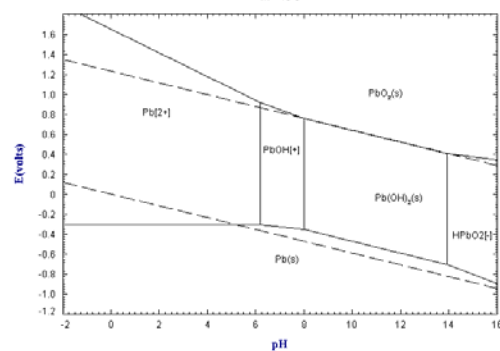


Figure 13 Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Pb

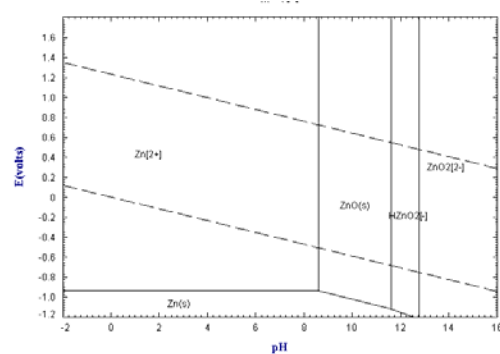


Figure 14 Diagramme d'équilibre potentiel-pH de Zn

Selon ces diagrammes, la thermodynamique n'est favorable qu'à l'électrodéposition de  $\text{Cu}(\text{s})$  puisque les états élémentaires solides de Cd, Cr, Ni, Pb et Zn, se trouvent à l'extérieur du domaine de stabilité de l'eau.

Ainsi, les réactions d'électrodéposition des autres éléments s'effectueront en compétition avec la réaction d'hydrolyse de l'eau et des critères autres que la thermodynamique doivent être pris en compte, tels la cinétique de réaction et la concentration de l'élément.

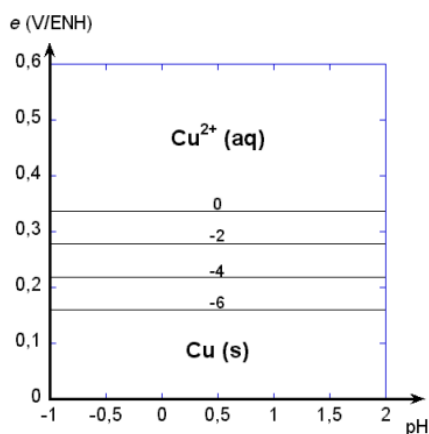
Par exemple, en tenant compte de la contrainte cinétique associée à l'électrolyse de l'eau, en considérant l'énergie d'activation nécessaire à effectuer la réaction, le domaine de stabilité de l'eau est étendu d'environ 0,6 V. Alors, les états élémentaires de Cd, Ni et Pb se retrouvent dans ce domaine de stabilité et ces éléments pourront être électrodéposés. Il n'y a que l'électrodéposition de Cr et l'électrodéposition de Zn qui ne sont pas favorisées par la thermodynamique. L'électrodéposition de ces deux éléments doit donc reposer sur d'autres considérations.

De plus, ces diagrammes indiquent que le pH du milieu a un grand impact sur les réactions électrochimiques qui s'y déroulent. Une étude réalisée sur un effluent synthétique contaminé en Cu, Pb, Cd et Zn a d'ailleurs montré qu'un pH de 2,08 était optimal pour la récupération électrolytique de ces métaux [Juang et Wang 2000]. Toutefois, selon les diagrammes potentiel-pH, le pH ne devrait pas influencer les réactions d'électrodéposition sous pH 4. Les auteurs expliquent leurs résultats par la réaction d'évolution de H<sub>2</sub> qui est favorisée lorsque le pH diminue. Alors, à des pH inférieurs à 2, la réaction d'évolution de H<sub>2</sub> requière peu d'énergie et s'effectue au détriment de l'électrodéposition.

Le pH n'est donc pas le seul facteur qui influence les réactions électrochimiques. La cinétique des réactions joue aussi un rôle important. En ce sens, si deux réactions sont possibles dans un milieu et que l'une est favorisée d'un point de vue thermodynamique, mais a une cinétique plutôt lente, alors que l'autre présente une cinétique plus rapide tout en étant défavorisée d'un point de vue thermodynamique, la seconde pourra être majoritairement observée si l'énergie fournie au système est suffisante.

La concentration des diverses espèces en solution a aussi un impact important. De fait, les réactions électrochimiques tendent à obéir au principe des équilibres chimiques de Le Châtelier. Ainsi, plus la concentration de Cu en solution est élevée, plus sa réduction en Cu solide sera favorisée. Ce principe peut être illustré sur les diagrammes d'équilibre

potentiel-pH selon l'activité de l'espèce en solution (figure 15). Plus la concentration (activité) de l'ion en solution est faible, plus le potentiel standard de réduction l'est aussi [Barral 2007; Lower 2007].



**Figure 15** Diagramme d'équilibre potentiel-pH du Cu à différentes concentrations [Barral 2007]

Alors, lorsque la concentration des espèces en solution est plus faible, les réactions électrochimiques désirées doivent être favorisées par d'autres moyens. Il a d'ailleurs été constaté que, pour des concentrations inférieures à 1 000 mg/l, l'électrodéposition des ions métalliques est limitée par le transfert de masse aux électrodes. Le réacteur doit donc favoriser le transfert de masse à la surface cathodique ou encore présenter une forte surface cathodique afin d'augmenter le taux de production métallique [Walsh 2001; Montiel et Sabater 2004]. Le métal peut être déposé sur une plaque de large surface volumique ou encore en flocons sur une cathode mobile (rotation ou vibration) [Conway et al. 2001; Walsh 2001]. De plus, des promoteurs de turbulence peuvent être ajoutés [Jüttner et al. 2000]. Tous ces éléments permettent de favoriser les réactions d'électrodéposition au détriment de l'évolution d'hydrogène.

Lorsqu'un système contient plusieurs éléments qui peuvent être réduits, des interactions sont possibles entre les différentes espèces. Ainsi, l'élimination de Zn peut être observée en présence de Cu [Meunier et al. 2004] alors qu'elle n'est pas favorisée d'un point de vue thermodynamique. L'influence de la présence d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  lors de l'électrodéposition de Cu

en milieu sulfate a été étudiée au niveau microscopique [Muresan et al. 1999]. Bien que les auteurs concluent que les deux ions ne puissent être électrodéposés simultanément, ils ont constaté que la présence de  $Zn^{2+}$  en solution modifiait la rugosité microscopique des dépôts de Cu en affectant la morphologie des dépôts. Il est donc possible que les ions  $Zn^{2+}$  aient la possibilité de s'adsorber à l'électrode, ce qui constituerait le mécanisme d'élimination de Zn, plutôt que son électrodéposition propre.

En somme, les réactions cathodiques sont très importantes pour les procédés électrochimiques, spécialement quand l'enlèvement des métaux comme Cu est recherché. Ces derniers ne sont toutefois pas limités aux réactions de réduction cathodique des espèces en solution. Plusieurs procédés tirent profit des réactions d'oxydation anodique.

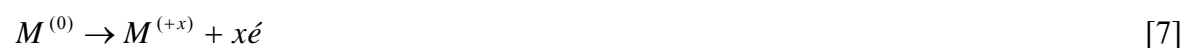
## 2.3 Réactions anodiques

Les réactions anodiques sont des oxydations, tel que présenté à la figure 2, section 2.1. Les principes thermodynamiques évoqués pour les réactions de réductions cathodiques s'appliquent aussi aux réactions anodiques. De même, l'influence du pH et de la concentration des espèces est similaire. La principale différence entre les réactions cathodiques et anodiques est donc le type de réaction en tant que tel. De plus, d'un point de vue thermodynamique, à l'inverse des réactions de réduction, les réactions d'oxydation sont favorisées lorsque le potentiel standard du couple oxydant/réducteur est plus faible. Le système électrochimique doit alors fournir moins d'énergie pour permettre la réaction.

L'anode est reliée à la borne positive du générateur de courant et oxyde des éléments du milieu afin de fournir les électrons nécessaires au passage du courant. Le contact entre l'anode et le milieu traité permet de réaliser une oxydation directe de petites molécules organiques ou minérales ainsi que de certains ions. Aussi, le traitement électrochimique peut avoir un effet indirect en oxydant des composés qui forment alors des agents oxydants capables de réagir avec le milieu traité : hypochlorite, peroxydes, ozone, réactifs de Fenton, peroxodisulfate [Jüttner et al. 2000].

### 2.3.1 Oxydation du matériau d'anode

Les traitements électrochimiques doivent prendre en considération la dissolution de l'électrode. Lorsque l'anode est composée de matériaux facilement oxydables, tels l'acier ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ :  $E^0 = -0,44 \text{ V}$ ), le cuivre ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ :  $E^0 = 0,34 \text{ V}$ ) et l'aluminium ( $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$ :  $E^0 = -1,67 \text{ V}$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}^0$ :  $-2,30 \text{ V}$ ), la principale réaction d'oxydation observée est la dissolution de l'anode selon l'équation générale suivante (équation 7), dans laquelle «  $x$  » représente la valence de l'ion métallique.



Cette dégradation de l'électrode est à la base des procédés d'électrocoagulation. Ces procédés tirent en effet profit de la solubilisation du matériau d'électrode pour provoquer leur précipitation. Par exemple, l'utilisation d'une anode d'acier à pH supérieur à 2 occasionnera la précipitation d'hydroxyde de fer (figure 9). C'est pourquoi différents composés présents en solution copécipiteront et pourront ainsi être retirés du milieu. Toutefois, la dissolution du matériau d'électrode n'est pas toujours souhaitable et un choix judicieux du matériau d'anode s'impose lors du développement d'un traitement électrochimique.

### 2.3.2 Oxydation de l'eau

Lorsque la dissolution de l'anode n'est pas souhaitée, il est possible d'utiliser un type d'électrodes qui résistent à l'oxydation. Généralement, il s'agit d'électrodes recouvertes d'un film d'oxyde. Les électrodes les plus stables sont munies d'un revêtement de platine, d'oxyde(s) de métaux nobles, particulièrement les platinoïdes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ) ou d'oxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) [Wendt et Kreysa 2001]. La réaction s'effectue alors sur certains éléments du milieu. En milieu aqueux, l'eau est la plus abondante des molécules et peut être oxydée par une réaction anodique si l'énergie du système est suffisante ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ :  $E^0 = 0,82$  à pH 7,  $E^0 = 1,23$  à pH 0). Les oxydes de métaux nobles étant des revêtements catalytiques efficaces, favorisant la production d'oxygène par hydrolyse de l'eau, cette

réaction est donc fréquemment observée (équation 8). Cette réaction produit des bulles d'oxygène gazeux qui peuvent être adsorbés à la surface des colloïdes, phénomène responsable de l'électroflottation [Persin et Rumeau 1989].



Il est généralement admis que les électrodes catalytiques peuvent adsorber sur leur surface les espèces qu'elles oxydent. Elles jouent alors un rôle catalytique en permettant à ces espèces de réagir avec d'autres en solution. Par exemple, le mécanisme d'oxydation à la surface anodique consiste en l'adsorption d'un radical hydroxyle à la surface de l'électrode. Ce radical très réactif peut alors réagir avec une molécule d'eau pour libérer une molécule d'oxygène gazeux. [Savall 1995; Simond et al. 1997; Jüttner et al. 2000; De Francesco et Costamagna 2004]. La réaction d'évolution d'oxygène à la surface anodique est toutefois défavorisée d'un point de vue cinétique, malgré l'utilisation d'électrodes catalytiques. Le domaine de stabilité de l'eau établi en considérant les données thermodynamiques (diagramme d'équilibre potentiel-pH, figure 3) est alors élargi lorsque l'aspect cinétique est considéré, ce qui permet d'effectuer différentes réactions qui apparaissent thermodynamiquement défavorisée.

Alors, le radical hydroxyle formé et adsorbé à la surface de l'électrode peut réagir avec différentes espèces dissoutes. Lors du traitement électrochimique d'une matrice contaminée, de tels radicaux peuvent, par exemple, réagir avec différents polluants organiques et les dégrader.

### 2.3.3 Oxydation d'espèces dissoutes

Lorsque le milieu contient des espèces dissoutes, l'oxydation peut être réalisée sur ces composés plutôt que sur le matériau d'électrode ou le solvant. Ainsi, il peut y avoir une oxydation des ions en solution, une dégradation de la matière organique (partielle ou totale) et la production d'agents oxydants.

### 2.3.3.1 Dégradation de la matière organique

En présence de matière organique oxydable, une dégradation partielle est généralement observée et donne lieu à des molécules oxydées. La dégradation totale de certaines molécules organiques est aussi possible, occasionnant alors leur transformation en dioxyde de carbone et la libération de ce gaz.

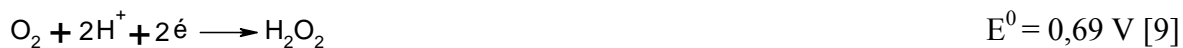
Cette dégradation de la matière organique requiert une forte concentration de radicaux adsorbée à la surface de l'anode. Elle est aussi influencée par la présence de groupes fonctionnels électroattracteurs (ex.  $-\text{NO}_2$ ) qui ralentissent l'oxydation de la matière organique alors que les groupes électrodonneurs (ex.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) la favorise. La cinétique des réactions d'oxydation peut être améliorée par une hausse de température, de la densité de courant, un pH inférieur et la présence d'ions ferriques [Israilides et al. 1997]. Toutefois, l'auteur précise que l'oxydation totale de toute la matière organique présente dans un milieu nécessite trop d'énergie pour être rentable. Les procédés électrochimiques peuvent donc être utilisés afin de réduire la quantité de matière organique présente dans un milieu ou la rendre plus facilement biodégradable.

### 2.3.3.2 Production d'agents oxydant

En plus de l'action directe de l'électrode qui permet d'effectuer l'oxydation du matériau d'électrode, l'oxydation du solvant ou l'oxydation de la matière organique, une action indirecte peut être observée par la génération *in situ* d'agents oxydants tels le fer ferrique, le bichromate, l'hypochlorite, le chlore et le peroxyde d'hydrogène [Wendt et Kreysa 2001]. Ces agents oxydants sont principalement libérés en solution par oxydation anodique, quoique quelques mécanismes de réduction cathodiques soient aussi observés.

Par exemple, la production de peroxyde peut être réalisée à partir d'oxygène dissous (équation 9). Toutefois, étant donné la faible solubilité de l'oxygène dans l'eau (40,3 mg/l d'oxygène pur, 8,4 mg/l pour l'oxygène de l'air ambiant; à 25°C et 101 kPa), cette réaction de production de peroxyde d'hydrogène est généralement faible [Wendt et Kreysa 2001].

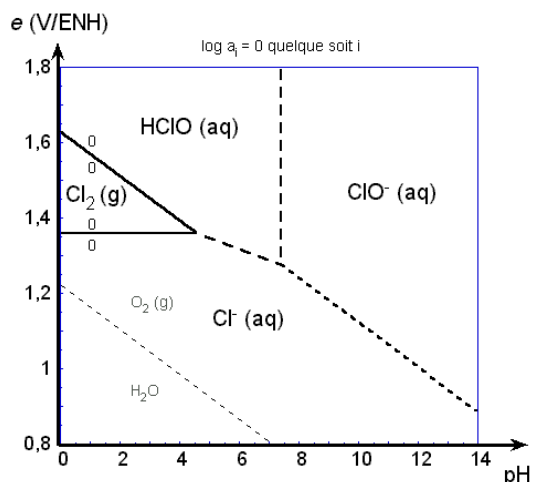




Le peroxyde d'hydrogène peut aussi être généré en milieu d'acide sulfurique, mécanisme favorisé sous pH 3 ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  :  $E^0 = 1,76 \text{ V}$ ) [Saracco et al. 2000]. Le peroxyde peut ensuite former des radicaux hydroxyles de très fort pouvoir oxydant ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ) de durée de vie très courte [Saracco et al. 2000]. Ces radicaux résultent d'une coupure homolytique de la liaison O-O occasionnée par une irradiation de faible longueur d'onde (UV, rayons-X...) ou lorsque  $\text{H}_2\text{O}_2$  est en présence de fer ferreux ou ferrique (réactifs de Fenton) [Tsuneda et al. 2002].

La libération de chlore gazeux ou d'hypochlorite comme agent oxydant du milieu est aussi possible [Paul 1996; Panizza et al. 2000]; une concentration de 30 mg/l de chlorures est apparue suffisante pour assurer la désinfection d'une rivière turbide naturelle [Paul 1996]. Cette libération, catalysée par un revêtement anodique d'oxyde de métaux nobles, est généralement représentée en trois étapes [Ferrigno 1998]. Il y a d'abord une oxydation des sites métalliques de l'anode et l'adsorption subséquente d'ions chlorure, ce qui permet la présence de molécules d'hypochlorite ( $\text{OCl}^-$ ) adsorbés à la surface anodique. La réaction avec un second ion chlorure libère du chlore gazeux. Toutefois, le principal problème associé à cette production de chlore est qu'il peut être réduit à la cathode [Ferrigno 98].

Le diagramme potentiel-pH pour le chlore (figure 16) permet d'identifier les différentes espèces chlorées pouvant être observées. En effet, le chlore gazeux libéré par oxydation des chlorures peut être hydrolysé en acide hypochloreux ( $\text{HClO}_{\text{aq}}$ ), un acide faible pouvant se dissocier en ion hypochlorite ( $\text{OCl}^-$ ). Le diagramme met aussi en évidence l'énergie nécessaire afin d'effectuer l'électrogénération de chlore gazeux, d'hypochlorite ou d'acide hypochloreux. Le potentiel requis étant au-delà du domaine de stabilité de l'eau, l'aspect thermodynamique ne favorise pas l'électrogénération des agents oxydants. Toutefois, la cinétique de la réaction d'évolution de l'oxygène étant lente, si l'énergie requise est suffisante, cette électrogénération d'agents oxydants chlorés sera observée.



**Figure 16** Diagramme d'équilibre potentiel-pH pour le chlore [Barral 2007]

Différentes réactions d'oxydation et de réduction peuvent donc prendre place dans une cellule électrochimique. Ces réactions ont permis de développer plusieurs procédés ayant des applications environnementales.

## 2.4 Applications environnementales

Les méthodes électrochimiques sont fréquemment utilisées pour le traitement des effluents afin de diminuer leur teneur en matière organique, en composés inorganiques soufrés et azotés, ou en métaux nocifs pour l'environnement. Les prochaines sections décrivent brièvement les traitements développés dans ces secteurs.

### 2.4.1 Traitement des effluents riches en matière organique

La charge organique d'un effluent industriel ou municipal est l'une des préoccupations majeures à considérer lors de son rejet. Pour éliminer la matière organique, divers procédés d'électroflottation/électrocoagulation ont été développés [Matis 1980; Costaz et al. 1983; Do et Chen 1994; Paul 1996; Lin et al. 1998; Ibanez et al. 1998; Chen et al. 1999; Khoufi et al. 2007]. L'électrocoagulation est efficace à pH entre 6,5 et 7,5 alors qu'elle est inefficace à pH < 5 et pH > 9 [Paul 1996]. Des intensités de 3 à 8 mA/cm<sup>2</sup> ont permis

d'éliminer plus de 94% des huiles et des graisses d'effluents avec des électrodes d'aluminium [Chen et al. 1999]. L'aluminium est d'ailleurs privilégié à l'acier car l'effluent devient plus clair et stable. L'ajout de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), jusqu'à 60 mg/l favorise la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) ainsi que la formation de flocs [Lin et al. 1998]. Des électrodes de fer feutré ont permis d'éliminer 56% de la DCO et 84% de la demande biochimique en oxygène (DBO) des eaux usées de l'industrie du tabac, sous un courant de 11 mA/cm<sup>2</sup> pendant 5 h [Bejankiwar 2002].

L'oxydation de la matière organique a aussi été étudiée. L'oxydation indirecte des eaux usées, par la formation de chlore *in situ* résultant de l'oxydation des chlorures présents ou ajoutés, ainsi que l'oxydation directe ont été étudiées à l'aide d'anodes de titane recouvertes de Pt et/ou de Ir [Szpyrkowicz et al. 2001; Vlyssides et al. 2002]. La dégradation du 4-chlorophénol et de la benzoquinone a été obtenue à 270 mA/cm<sup>2</sup> sur des électrodes de platine à 95°C [Johnson et al. 2000]. La destruction du 1,2-dichloroéthane a aussi été effectuée, sur des électrodes d'acier inoxydable et à une densité de courant de 5,21 mA/cm<sup>2</sup> pendant quelques heures [Bejankiwar et al. 2005]. L'élimination de 94% des alkylbenzènes sulfonates a été observée suite à l'application d'une densité de courant de 15 mA/cm<sup>2</sup>, soit une consommation énergétique de 11,32 kWh/g [Koparal et al. 2006]. La réduction de 100% de l'azote ammoniacal et de 56% du carbone organique dissous (COD) d'un effluent a été obtenue par application d'une densité de courant de 100 mA/cm<sup>2</sup> et l'utilisation d'anodes de titane recouvertes d'oxydes mixtes de titane, d'iridium et de ruthénium [Shao et al. 2006].

L'oxydation de perturbateurs endocriniens (4-*tert*-octylphénol, nonylphénol, 16 $\alpha$  hydroxyestrone, bisphénol A, estrone, 17 $\beta$ -estradiol) a été effectuée en utilisant des électrodes de graphite et de titane [Jiang et al. 2005]. Un rendement chimique de 99,9% a été obtenu pour le bisphénol A, l'estrone et le 17 $\beta$ -estradiol. Des densités de courant de 6 à 118 A/m<sup>2</sup> ont été appliquées. Toutefois, la minéralisation des composés n'a pas été observée.

La destruction de composés organiques polycycliques a été réalisée à une densité de courant anodique de  $50 \text{ mA/cm}^2$  [Panizza et al. 2000]. Les auteurs ont observé qu'une anode de Ti/Pt était plus efficace pour éliminer les composés organiques par oxydation directe (40% d'enlèvement la demande chimique en oxygène), en comparaison à des électrodes de carbone et de Ti/Ru;Sn;SbO<sub>2</sub>, mais que l'ajout de NaCl améliorait l'efficacité par formation d'hypochlorite en solution. La destruction de composés organiques polycycliques est efficace particulièrement pour les molécules à trois cycles (62% d'enlèvement), mais pas pour les composés à cinq cycles [Zheng et al. 2007].

Un traitement de lixiviat de sites d'enfouissement sanitaire a aussi été étudié [Lin et Chang 2000]. Après 30 min, plus de 85% de la DCO ont été éliminés par ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et en utilisant des électrodes de fer. Des procédés pour traiter des effluents de l'industrie du textile par ajout de composés chlorés en présence et en absence d'un biofilm [Lin et Peng 1994; Lin et Peng 1996; Kim et al. 2002] ont été développés. Un procédé de peroxydation électrochimique des effluents a aussi été développé (US Pat. No. 6,045,707 [Scrudato et Chiarenzelli 2000]). Il utilise du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> chauffé et du fer sous un courant alternatif.

Finalement, de nouveaux types d'électrodes plus efficaces sont documentés. L'utilisation d'une cathode composée d'un complexe métallique de polyphosphate, pyrophosphates, bisphosphonates, polyaminocaboxylates, citrates, éthylène amine ou autres dérivés qui permettent la formation de radicaux hydroxyle pour l'oxydation de la matière organique a été brevetée (US Pat. No. 6,673,229, [Ford et al. 2004]). Des électrodes de céramiques sont aussi développées pour remplacer les anodes de Pb et d'Ag dans les bains d'électroréclamation de Zn. Elles permettent de diminuer les coûts et présente des avantages environnementaux tels l'absence de Pb dans les effluents et de la poussière de Pb dans les installations [Smith et al. 1998]. Les auteurs décrivent aussi la possibilité d'utiliser un lit de particules de céramique recouvertes de SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme électrodes pour la destruction de la matière organique d'effluents. Cette application pourrait être avantageuse en environnement marin, en aviation, en transport ferroviaire et dans les régions polaires pour traiter les eaux sanitaires.

## 2.4.2 Élimination des composés soufrés, nitrites et nitrates d'effluents

Les composés soufrés sont responsables des odeurs de plusieurs effluents alors que les nitrites et les nitrates provoquent, entre autres, la méthémoglobinémie chez l'humain. Le traitement des effluents vise donc à réduire leurs teneurs. Un réacteur divisé à électrodes planes permet de réduire les nitrites et nitrates contenus dans des effluents, spécialement ceux générés par traitement des déchets nucléaires [JHA et Weidner 1999]. Aussi, un traitement d'électrosorption ionique sur des feutres de carbone de surfaces spécifiques élevées [Ayranci et Conway 2001] a été développé et est efficace pour éliminer les ions soufrés en solution (ex.  $\text{SCN}^-$  et  $\text{S}^{2-}$ ). Finalement, Enpar Technologies Inc. a développé une technologie d'échange ionique pour éliminer 93% de l'ammoniaque d'effluents, ce dernier étant ensuite oxydé en  $\text{N}$  gazeux par voie électrochimique [Seed et al. 2003].

## 2.4.3 Traitement des effluents riches en métaux

Les effluents contaminés en métaux peuvent susciter des problèmes environnementaux importants au niveau de l'écosystème et la santé humaine. Un procédé d'oxydation électrochimique du fer ferreux en fer ferrique dans un réacteur non compartimenté muni d'électrodes concentriques de titane platiné a été développé [Bisang 2000]. Il permet de récupérer sous forme d'oxyde ferrique le fer de solutions de drainage minier, pour lesquels la récupération par oxydation chimique (par l'oxygène, l'ozone ou le chlore) est inefficace.

Un traitement d'effluents par oxydation anodique et élimination des ions métalliques a été développé [Jüttner et al. 2000]. L'utilisation de mousse de Ni réticulé-RNiF a été étudiée pour l'élimination de Zn, Cd et Cu de solutions de sulfate [Sobral 1999].

Des chercheurs ont étudié le traitement d'une solution chlorée contaminée en métaux (Cu, Pb, Cd et Zn) et issue des cendres volantes secondaires d'un procédé thermique par électrodéposition sélective [Doulakas et al. 2000]. Un procédé de placage de Cu en cellule à électrodes planes fonctionne à des densités de courant de  $25 \text{ mA/cm}^2$  pour une durée de 3 h [Muresan et al. 1999].

La récupération de métaux et d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) de lixiviats synthétiques de sols contaminés a été étudiée dans une cellule électrochimique munie d'une membrane échangeuse de cations [Juang et Wang 2000]. À  $18,5 \text{ mA/cm}^2$ , avec des anodes de  $\text{Ti/IrO}_2$  et des cathodes d'acier inoxydable, un traitement de 80 min a permis de récupérer plus de 96% de Cu et Pb, et plus de 50% de Cd.

Enfin, le traitement du lixiviat acide de boues d'épuration municipales et de sols a été testé avec des électrodes monopolaires et bipolaires d'acier, d'aluminium, de graphite, et d'acier inoxydable [Meunier et al. 2004; 2006]. L'utilisation d'électrodes d'acier a permis d'éliminer plus de 90% de Cu et Zn. Une recherche similaire a été effectuée pour décontaminer le lixiviat de chaux usées d'un incinérateur [Beauchesne et al. 2005]. Les résultats montrent qu'un procédé d'électrocoagulation appliqué au lixiviat neutralisé peut être très efficace pour réduire la concentration de Pb du lixiviat. En effet, un traitement de 5 min a été suffisant pour éliminer 98,8% de Pb, ce qui engendrerait des coûts de 1,66 \$/TBS, en incluant la consommation énergétique et la disposition du résidu formé.

#### **2.4.4 Traitement des milieux humides**

L'électrochimie est non seulement appliquée sur des eaux usées, mais aussi sur des sols contaminés, des résidus d'incinération ou des boues d'épuration des eaux usées de l'industrie métallurgique. La décontamination des sols par l'électrochimie est explorée par plusieurs chercheurs. En fait, une humidité relative du sol de 10% est suffisante pour permettre la migration des ions [Smith et al. 1998]. Ainsi, il suffit d'intégrer les électrodes dans le sol pour réduire la concentration en ions indésirables à des niveaux acceptables. Toutefois, les traitements électrocinétiques permettent l'extraction des composés chargés et particules colloïdales, sans éliminer les complexes neutres, solubles, présents dans la matrice ou adsorbés sur des particules plus grosses. Une vitesse de  $0,08\text{-}0,16 \text{ m/jr}$  est habituellement obtenue à une densité de courant typique de  $0,2$  à  $0,8 \text{ mA/cm}^2$ . Cette faible densité est requise pour limiter l'effet joule qui provoque un assèchement du sol. Ce traitement est compétitif (excepté en comparaison avec la tolérance et l'enfouissement), les coûts étant approximativement de  $100\text{-}800 \text{ kWh/m}^3$  ( $6\text{-}48 \text{ \$/m}^3$ ).

L'acidification de boues industrielles, de sols, de déchets nucléaires (US Pat. No. 5,614,077 [Wittle et Pamucku 1997]) et de résidus d'incinération [Zagury et al. 1999] donnent de faibles rendements d'extraction. Un bioprocédé de digestion de la matière organique, facilité par l'application d'un courant électrique, a été développé (US Pat. No. 5,846,393 [Scancar et al. 2000]). Ce procédé permet de récupérer des contaminants ioniques et des composés organiques volatilisés par application d'un vide au-dessus du sol traité et par ajout d'éléments nutritifs pour la flore microbienne. Un procédé d'électrobiolixiviation sélective de minerais sulfureux en présence de *thiobacillus ferrooxidans* a été étudié [Natarajan 1992]. Un traitement électrochimique de résidus solides (bois, cendres volantes de combustion de paille et de résidus d'incinération municipale) utilisant une membrane échangeuse d'ions a été exploré [Ottosen et al. 2003]. Des traitements de 7 à 24 jours ont permis d'éliminer 31% de Zn, 6% de Pb, 53-80% de Cu et 62-66% de Cd, à des densités de courant entre 0,8 et 5,6 mA/cm<sup>2</sup>. Pour traiter des boues de chromate, un traitement en sel fondu à 1 550°C, en milieu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;SiO<sub>2</sub>;CaO;MgO, a permis la production d'oxygène à l'anode et la réduction de Cr hexavalent et de Fe, ce qui représente un avantage environnemental par rapport à la lixiviation chimique qui utilise de fortes quantités d'eau pour des résultats incertains [Sadoway 1995]. Un traitement électrochimique des boues d'épuration des eaux usées de procédés galvaniques a été développé [Stanisavljevic et Krstic 2001].

Malgré une documentation importante sur le traitement électrochimique des eaux usées, des sols et des quelques boues industrielles, la littérature ne fait pas état de traitements efficaces des matières résiduelles fertilisantes, telles les boues d'épuration municipales. Très peu de traitements électrochimiques de boues d'épuration municipales sont décrits dans la littérature. Une séparation des métaux de boues compostées a été réalisée avec succès [Ciba et al. 1999]. La spéciation des métaux n'est cependant pas représentative de celle observée dans les boues seules. À 10 mA/cm<sup>2</sup> avec des électrodes de Ti/Pt, un traitement de 72 h à pH 2,5 a permis d'éliminer 34% de Cu, 47% de Cd, 3,6% de Ni, 57,3% de Pb, 19,1% de Zn, 2,5% de Co et 3,7% de Mn.

Un traitement électrochimique ( $0,8 \text{ mA/cm}^2$ ) d'une durée de deux semaines a permis d'éliminer 70% de Cd (concentration initiale de  $2,37 \text{ mg/kg BS}$ ) d'une suspension de boues d'épuration municipales décongelées exposées à l'air [Jakobsen et al. 2004].

Un traitement électrocinétique d'une durée de sept jours appliqué sur une boue préalablement traitée à l'acide nitrique pendant 24 h a été réalisé et a démontré des résultats prometteurs [Wang et al. 2005]. Ce traitement utilise un réacteur compartimenté muni de membranes qui isolent les anodes et cathodes des boues. L'enlèvement des métaux repose uniquement sur l'acidification. Il a permis une réduction de 95% de Zn, 96% de Cu, 90% de Ni, 68% de Cr, 31% d'As et 19% de Pb. Ce procédé ne fait toutefois aucunement mention de la consommation énergétique nécessaire. De plus, la composition initiale de la boue démontrait une contamination très élevée, ce qui a pour effet d'accélérer les réactions électrochimiques et d'augmenter les rendements apparents. Par exemple, la concentration de Cu était au-delà des  $7\,000 \text{ mg/kg BS}$  et celle de Zn au-delà des  $18\,000 \text{ mg/kg BS}$ . Ainsi, un rendement de 96% d'enlèvement de Cu indique une concentration résiduelle de  $334 \text{ mg/kg BS}$ . Finalement, un tel procédé ne sera efficace que si le traitement acide permet une solubilisation suffisante des métaux.

Un traitement électrocinétique d'une boue d'épuration municipale a été appliqué pendant 47 jours, à une densité de courant de  $3 \text{ mA/cm}^2$  suite à une acidification à l'acide nitrique (pH 4,5) [Babel et del Mundo Dacera 2006]. Une élimination de 5,6% de Zn, 13,7% de Cr, 14,1% de Ni, 12,2% de Cu, 25,8% de Mn et 23,4% de Fe a été obtenue. Une consommation énergétique entre 60 et  $200 \text{ kWh/m}^3$  à un coût évalué à 100 \$US/TBS est suggérée pour le traitement électrocinétique d'une boue d'épuration municipale, mais la consommation énergétique peut s'élever à  $1\,241 \text{ kWh/m}^3$ .

Ces traitements ne traitent toutefois qu'une seule facette de la problématique des boues d'épuration municipales en tentant d'éliminer un ou des composés inorganiques présents dans la phase liquide par voie électrocinétique. En fait, lors du traitement de matières fertilisantes telles les boues d'épuration municipales, les contaminants doivent être solubilisés, puis éliminés, tout en maintenant les propriétés fertilisantes des boues.



Les différents procédés développés montrent toutefois l'efficacité des traitements électrochimiques pour effectuer l'oxydation de la matière organique et de différents autres composés, et l'électrodéposition de composés inorganiques. Il serait donc intéressant d'évaluer la possibilité d'appliquer un procédé qui devrait permettre l'oxydation partielle de la matière organique, pour améliorer la biodisponibilité des nutriments (C, N, P), accroître la biodégradabilité de composés réfractaires et solubiliser les composés inorganiques néfastes pour l'environnement, ainsi que d'éliminer les composés inorganiques libérés.

À la lumière des travaux sur les technologies électrochimiques environnementales, l'électrochimie a le potentiel d'assurer à la fois l'innocuité et le maintien des caractéristiques fertilisantes des boues d'épuration municipales. Le développement d'un tel procédé électrochimique de traitement des boues d'épuration municipales nécessite toutefois l'étude approfondie des considérations liées à la conception et à la mise au point d'une cellule électrolytique. Ces considérations sont présentées au prochain chapitre.



## Chapitre 3

# Conception et mise au point d'une cellule électrochimique

Afin de concevoir un procédé électrochimique, il est important de bien comprendre les réactions aux électrodes (réactions anodiques, cathodiques, densité de courant et potentiel). Il est aussi important de sélectionner les paramètres généraux de fonctionnement de la cellule, de maximiser les rendements chimique et faradique, de sélectionner des matériaux d'électrodes adéquats pour le travail à effectuer ainsi que de choisir la structure de ces électrodes (géométrie et connexions), et de la cellule par le fait même (parallélépipédique ou cylindrique).

### 3.1 Considérations générales

Lors du design d'une cellule électrochimique, plusieurs considérations relatives au fonctionnement de la cellule doivent être prises en compte [Rajeshwar et Ibanez 1997]. Elles sont présentées au tableau 5.

**Tableau 5 Paramètres à considérer lors du design d'une cellule électrochimique**

Paramètre à considérer	Première possibilité		Seconde possibilité
Mode d'opération :	Cuvée	ou	Continu
Nombre de paires d'électrodes :	Unique	ou	Multiple
Géométrie des électrodes :	Bidimensionnelles	ou	Tridimensionnelles
Mouvement des électrodes :	Statique	ou	Mouvante
Connexions des électrodes :	Monopolaires	ou	Bipolaires
Espace interélectrodes :	Capillaire	ou	Modéré
Circulation de l'électrolyte :	Interne	ou	Externe
Division de la cellule :	Non divisée	ou	Divisée
Couvercle de la cellule :	Ouverte	ou	Fermée

D'autres aspects sont à considérer. Par exemple, la distribution de la densité de courant et du potentiel d'électrodes doit être uniforme, le taux de transfert de masse aux électrodes doit être élevé pour favoriser les réactions et la cellule doit être en mesure de gérer les

produits obtenus, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux. De plus, la conception de la cellule doit être la plus simple possible, les matériaux d'électrodes et de membranes doivent être accessibles, les coûts en capitaux et de fonctionnement doivent être raisonnables, et le procédé doit pouvoir s'intégrer aisément aux autres étapes de traitement ou de production.

Quant à elle, l'électrode doit avoir une large surface spécifique, un fort taux de transfert de masse à l'électrode, des coûts, durée de vie et facilité de manipulation/remplacement acceptables, ainsi qu'une bonne conductivité, une facilité de connexion et une faible chute de potentiel. L'efficacité de l'électrosorption dépend de différents facteurs tels la charge ionique, la taille et la forme de l'électrode qui jouent un rôle crucial au niveau de la sphère d'hydratation [Ayranci et Conway 2001]. La sélection du type d'anode et de cathode, et la densité de courant sont des facteurs clés pour réussir une réaction électrochimique et maximiser les rendements en solubilisation et récupération des métaux. Si la matrice traitée est une MRF, il serait aussi souhaitable de sélectionner des électrodes qui permettraient l'oxydation partielle de la matière organique afin d'améliorer la biodégradabilité du milieu.

Les prochaines sous-sections traitent donc des principaux facteurs clés devant être considérés et optimisés lors du développement d'un procédé électrochimique, soient les rendements chimique et faradique, les matériaux d'électrodes et la géométrie des électrodes.

## **3.2 Rendement chimique et faradique**

La performance d'un procédé électrochimique peut s'évaluer à l'aide de plusieurs critères. Les rendements chimique et électrique sont les principaux critères. Le rendement chimique est la quantité de produit désiré obtenu par rapport à la quantité maximale qui pourrait théoriquement l'être en considérant que tout le substrat réagit [Goodridge et Scott 1995]. Dans le cas de l'électrodéposition de métaux, le rendement chimique correspond donc à l'élimination du métal du milieu, généralement exprimé en pourcentage (pourcentage de métal déposé).

Toutefois, plusieurs réactions peuvent avoir lieu simultanément dans la cellule électrochimique. D'ailleurs, tout dépendant de la cinétique et du potentiel des électrodes, il est fort probable que la réaction d'hydrolyse de l'eau soit majoritaire relativement aux réactions d'électrodéposition [Persin et Rumeau 1989]. Alors, la notion de rendement électrique permet de décrire le système. Ce rendement, aussi appelé rendement Faradique, est relié à la quantité de produit désiré obtenu par rapport à la quantité totale de produits générés par le procédé [Goodridge et Scott 1995]. Il s'agit donc d'une mesure de l'efficacité énergétique qui donne un aperçu de la proportion d'énergie utilisée à la réaction désirée (exemple : électrodéposition) par rapport aux réactions secondaires (exemple : évolution d'hydrogène).

Ces rendements sont largement influencés par la densité de courant, la surface active des électrodes et le volume traité, et les différents autres facteurs qui affectent la consommation énergétique du système.

### 3.2.1 Densité de courant

Il a été précisé que la réalisation de réactions électrochimiques dépend du potentiel d'électrode. Toutefois, la mesure du potentiel d'électrode peut être sujette à des interférences, particulièrement dans un milieu tel les boues d'épuration municipales. Alors, la densité de courant est plutôt utilisée afin de caractériser les réactions électrochimiques. En effet, la densité de courant correspond au taux de transfert des électrons à la surface des électrodes et est directement reliée au potentiel d'électrode. Cette valeur se calcule en divisant le courant total circulant dans la cellule par la surface active des électrodes de même polarité. La densité de courant s'exprime donc dans une unité, telle que mA/cm<sup>2</sup> et se divisent en deux classes : densité de courant anodique et densité de courant cathodique.

En augmentant la différence de potentiel aux bornes de la cellule, le potentiel des électrodes est augmenté, ainsi que le courant total et la densité de courant, selon la conductivité du milieu. La densité de courant est alors utilisée pour caractériser un procédé électrochimique, et pour le mettre à l'échelle, puisqu'elle est facile à mesurer et

indépendante de l'échelle de procédé. Par opposition, le courant et la différence de potentiel mesurés ne sont pas caractéristiques d'un procédé puisqu'ils dépendent des propriétés physiques spécifiques de la cellule (surface des électrodes, distance interélectrodes, caractéristiques du circuit électrique externe...) et qu'ils sont par conséquent variables.

Les électrons étant les principaux réactifs impliqués dans les réactions électrochimiques, la vitesse des réactions électrochimiques est proportionnelle à la densité de courant appliquée. Ainsi, l'augmentation du courant circulant dans la cellule, et par le fait même de la densité de courant, augmente généralement le rendement chimique (exemple : récupération des métaux) en accélérant les échanges d'électrons entre les électrodes et le milieu. Toutefois, cette augmentation du courant peut favoriser d'autres réactions, ce qui a pour conséquence de diminuer le rendement faradique. En effet, les réactions secondaires, principalement l'évolution de  $H_2$  sont alors augmentées [Juang et Wang 2000].

### **3.2.2 Surface active et volume traité**

La densité de courant optimale n'est pas l'unique paramètre nécessaire à la caractérisation d'un réacteur électrochimique. Il est aussi important de déterminer la surface active d'électrodes par unité de volume de matrice traitée. En effet, lorsque les rendements chimiques et faradiques sont optimisés pour un procédé à une certaine densité de courant, et que le rendement est insuffisant, il devient nécessaire d'augmenter la surface spécifique des électrodes. Cette remarque s'applique à l'anode et à la cathode et dépend des réactions désirées dans le procédé. Afin de maximiser cette surface dans un même volume, des électrodes poreuses ou tridimensionnelles peuvent être utilisées [Jüttner et al. 2000].

Toutefois, l'augmentation de la surface spécifique augmente le courant total de la cellule pour conserver une densité de courant constante, ce qui occasionne une hausse des coûts énergétiques ainsi que la production de boue anodique en forte quantité (lors de l'utilisation d'électrodes solubles). C'est pourquoi l'augmentation de la cinétique réactionnelle doit être suffisante pour compenser l'augmentation de la consommation

énergétique. Une étude réalisée sur des eaux usées de l'industrie du tabac [Bejankiwar 2002] a d'ailleurs montré que l'augmentation de la surface spécifique anodique permettait de diminuer suffisamment le temps de traitement pour diminuer la consommation énergétique.

### 3.2.3 Consommation énergétique

À ce sujet, les coûts énergétiques sont obtenus en fonction de la tension (différence de potentiel) nécessaire pour la circulation du courant désiré dans la cellule. Cette différence de potentiel est déterminée par la somme des résistances présentes dans le circuit électrique, tel que présenté dans l'équation 10 : 1) le potentiel associé à la résistance des conducteurs solides ( $V_{CS}$ ), soit le circuit électrique externe et les électrodes, 2) le potentiel des électrodes ( $E_A$  et  $E_C$ ), soit le travail nécessaire pour échanger des électrons entre le milieu et les surfaces d'électrode (en valeur absolue) et 3) le potentiel associé à la chute ohmique provoquée par la résistance de la solution ( $V_R$ ) [Goodridge et Scott 1995].

$$V = V_{CS} + E_A + V_R + |E_C| \quad [10]$$

Toutefois, la résistance des électrodes et du circuit électrique externe est généralement négligeable, particulièrement à l'échelle de laboratoire. La principale résistance offerte au courant électrique est due à la résistance de la solution. Cette dernière dépend essentiellement de la distance interélectrodes et de la conductivité du milieu. Une approximation de la tension de cellule peut alors être calculée (équation 11) [Pretorius et al. 1991].

$$V = \frac{i \times d}{\kappa} \quad [11]$$

où  $V$  est la tension de la cellule en Volts;  $i$ , la densité de courant ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ );  $d$ , la distance interélectrodes (cm) et  $\kappa$  la conductivité ( $\text{mS}/\text{cm}$ ).

Selon cette équation, les principaux facteurs qui affecteront la consommation énergétique d'un procédé sont la densité de courant appliquée, la distance interélectrodes et la conductivité du milieu. La densité de courant est optimisée afin d'obtenir les rendements chimiques et faradiques optimaux. La distance interélectrode, quant à elle, est établie selon les contraintes du milieu (un milieu contenant des particules, tout comme la réversibilité des réactions sur l'électrode opposée, limite le rapprochement possible des électrodes). L'amélioration de la conductivité du milieu est donc fréquemment réalisée par ajout d'électrolytes. Ces derniers doivent être choisis pour leur compatibilité chimique dans la solution et pour le procédé, leur faible coût et leur conductivité électrique. À titre de référence, la conductivité de quelques ions est présentée au tableau 6 [Goodridge et Scott 1995].

**Tableau 6 Conductivité de quelques ions à dilution infinie et à 25°C**

Cation	Conductivité ( $\text{cm}^2 \cdot \Omega \cdot \text{val}^{-1}$ )	Anion	Conductivité ( $\text{cm}^2 \cdot \Omega \cdot \text{val}^{-1}$ )
$\text{Ca}^{2+}$	59,5	$\text{Cl}^-$	76,4
$\text{Cu}^{2+}$	55,0	$\text{CO}_3^{2-}$	69,3
$\text{Fe}^{2+}$	53,5	$\text{HCO}_3^-$	44,5
$\text{Fe}^{3+}$	68,0	$\text{NO}_3^-$	71,4
$\text{H}^+$	349,8	$\text{OH}^-$	198,3
$\text{Na}^+$	50,1	$\text{SO}_4^{2-}$	80,0

Si le chlorure de Na est couramment utilisé afin d'améliorer la conductivité du milieu, principalement pour son faible coût, l'utilisation d'autres sels permettrait une meilleure amélioration de la conductivité. Ainsi, les sulfates et les hydroxydes seraient d'excellents choix, de même que les composés de Fe(III), de Ca et les acides.

L'ajout de sel pour augmenter la conductivité de l'électrolyte peut donc permettre d'améliorer le rendement d'un traitement électrochimique en diminuant les coûts et/ou en favorisant l'électrogénération d'un agent actif. Toutefois, une étude réalisée sur un effluent synthétique a démontré que, lors de la récupération électrochimique de Cu, de Pb, de Zn et de Cd, l'ajout de NaCl ou/et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  amélioreraient de façon significative le rendement seulement pour Cd et Pb [Juang et Wang 2000].



### 3.3 Matériaux d'électrode et corrosion

Un obstacle majeur au développement des techniques électrochimiques est la disponibilité des matériaux d'anode non toxiques, peu dispendieux et résistants, particulièrement dans le traitement de solutions acides [Scancar et al. 2000]. Les matériaux d'électrodes doivent être très résistants à la corrosion et avoir une conductivité intrinsèque ainsi qu'une résistance mécanique élevée [Wendt et Kreysa 2001].

Le choix du matériau d'électrode dépend des conditions de l'électrolyte et du procédé visé. Dans le cas de procédés d'électrocoagulation ou d'électroflottation, l'électrode doit se solubiliser en cours de traitement. Cela n'est pas le cas pour les autres applications où les électrodes demeurent stables. Dans tous les cas, la résistance de l'anode doit être maximisée.

Les électrodes sont effectivement sujettes à la corrosion. Les matériaux insolubles résistants à la corrosion sont limités puisque la plupart des métaux et des alliages ne résistent pas aux ions chlorures [Hine 1985]. Les métaux peuvent cependant être passivés dans des domaines de pH et de potentiels précis, selon leur diagramme potentiel-pH. Il y a alors formation d'un film d'oxyde dense et compact, ou d'un film d'oxyde hydraté de faible solubilité. La dureté du film doit être suffisamment élevée pour résister à l'abrasion mécanique [Wendt et Kreysa 2001]. Les types de corrosion les plus observés sont les suivants :

- Corrosion généralisée : ce type de corrosion correspond à la dissolution de l'électrode (*weightloss corrosion, wall thinning*). Elle se répand de façon régulière sur la surface de l'électrode [de Waard 2003].
- Corrosion par piqûre : la corrosion par piqûre se produit principalement par attaque des ions chlorure sur la couche d'oxyde d'une électrode d'acier inoxydable ou d'alliage passivé. Cette corrosion est amplifiée en milieu oxydant. La présence de Mo, Cr et Ni minimise ce type de corrosion [de Waard 2003].
- Corrosion d'érosion : ce type de corrosion est provoqué par l'érosion de la couche protectrice de l'électrode. Il y a alors la formation d'une nouvelle couche, ce qui provoque une dégradation accrue de l'électrode [de Waard 2003].

Les matériaux utilisés à l'anode sont très sujets à la corrosion et doivent être choisis pour leur résistance à la corrosion en fonction des propriétés de l'électrolyte utilisé. Le matériau idéal est celui qui permet la formation d'un oxyde en surface, ce dernier devant être conducteur et résistant. L'oxyde peut former une pellicule protectrice sur le métal qui ne subit plus d'oxydation ultérieure (cas d'Al, Ni et Cr) ou encore une couche d'oxyde poreuse (cas de Fe) qui n'offre pas de protection particulière. À la cathode, l'électrode est protégée de la corrosion par courant imposé (le potentiel d'électrode est plus négatif que le potentiel de corrosion en général), excepté lors de l'arrêt de l'électrolyseur (le séchage de l'électrode permet alors de limiter la corrosion). Toutefois, il faut porter attention à la surtension d'hydrogène et à la formation d'hydrures fragiles [Hine 1985].

Le Tableau 7 présente le potentiel utilitaire des matériaux d'électrodes couramment employés en électrochimie (les valeurs indiquées sont des valeurs relatives à l'électrode de référence réversible à hydrogène ou ERH). Ces potentiels limites sont dus à l'hydrolyse du milieu qui provoque la libération de dihydrogène (cathode) et de dioxygène (anode).

**Tableau 7 Matériaux d'électrodes en milieu aqueux et leur domaine d'utilisation [Conway et al. 2001]**

	<b>Matériau</b>	<b>Type de milieu</b>	<b>Tension de fonctionnement /ERH</b>
<b>Anodes</b>	PbO <sub>2</sub>	Acide	Inférieure à 2,5V
	RuO <sub>2</sub>	Acide	Inférieure à 1,6V
	NiO.OH/NiO <sub>2</sub>	Alcalin	Inférieure à 1,6V
	Pt ou Pt/RuO <sub>2</sub>	Acide ou alcalin	Inférieure à 2,2V
	Carbone, graphite	Acide ou alcalin	Inférieure à 1,5V
	Ag/AgO	Alcalin	Inférieure à 1,8V
<b>Cathodes</b>	Ni de Raney	-	Supérieure à - 0,5V
	Alliage de Ni/Fe	-	Supérieure à - 0,5V
	Composés de Ni/Mo	-	Supérieure à - 0,4V
	Composés platinisés (carbone et platine)	-	Supérieure à - 0,3V
	Pb, Hg	-	Supérieure à - 1,2V
	Hydrures métalliques (LaNi <sub>5</sub> , Pd, Ag/Pd)	-	Entre - 0,2 et - 0,3V

Tel qu'il peut être constaté dans ce tableau, la surtension d'évolution de l'oxygène est largement supérieure à celle de l'évolution de l'hydrogène. Ce phénomène est relié à la cinétique lente de réaction d'évolution d'oxygène, tel que mentionné précédemment. Ainsi, certaines anodes ont la capacité de catalyser certaines réactions au détriment de l'évolution

de l'oxygène, ce qui déplace le potentiel d'évolution d'oxygène à des tensions supérieures par rapport au potentiel standard, d'où l'appellation de surtension.

L'évolution d'hydrogène n'étant pas limitée d'un point de vue cinétique, les électrodes présentent généralement une surtension d'hydrogène plutôt faible comparativement aux surtensions d'oxygène observées.

Le choix du matériau adéquat dépend aussi de son coût et de sa résistance électrique. Les coûts de quelques matériaux communs ainsi que leurs résistances électriques respectives sont présentés au tableau 8.

**Tableau 8 Coût au pied carré (p.c.) et résistance électrique de quelques matériaux de cathodes (Rodrigue Métal Ltée, Québec, Canada, 2003-2005)**

Matériau	Coût (\$/p.c.)	Résistance électrique $\times 10^{-8} \Omega m$
Cuivre	6,00	1,69
Aluminium	2,40	2,67
Acier	1,60	11,5-20
Acier inoxydable	3,75	70-78
Titane	-	39-42

La prochaine sous-section décrit les principaux matériaux utilisés dans les procédés électrochimiques et qui pourraient être envisagés dans le cadre d'un traitement électrochimique de boue.

### 3.3.1 Matériaux de cathode

Les matériaux de cathodes envisagés pour des traitements de matières résiduelles doivent permettre une électrodéposition adéquate des métaux, être peu coûteux et faciles d'accès. Il s'agit principalement des aciers, de l'aluminium, des alliages de cuivre et, dans une moindre mesure, du titane.

### 3.3.1.1 Aciers et aluminium

Lorsque les aciers et les alliages d'aluminium sont utilisés à l'anode, l'oxydation du matériau d'électrode (acier ou aluminium) permet des procédés d'électroprécipitation et d'électrocoagulation. Les électrodes d'acier et d'aluminium sont alors appropriées puisqu'elles produisent des ions trivalents très efficaces [Koren et Syversen 1995]. Les électrodes d'acier inoxydable génèrent toutefois moins d'hydrogène gazeux que l'aluminium [Picard et al. 2000].

Lorsqu'utilisés à la cathode, la situation est différente puisque la polarisation de l'électrode la protège de l'oxydation. Toutefois, le fer est tout de même graduellement attaqué en milieu alcalin à température ambiante [Hine 1985]. La présence de 12% de Cr (ex : AISI 420) inhibe pratiquement toute corrosion par la formation d'une couche très fine d'oxyde de Cr à la surface de l'acier. L'ajout de Cr de 15 à 20% combiné à 8-10% de Ni permet d'assurer la stabilité de la structure austénitique à température ambiante et la présence de 2-3% de Mo permet une meilleure (ex : AISI 316) résistance à la corrosion par piqûre [de Waard 2003].

Ce type d'électrode est déconseillé pour les électrolytes d'acide sulfurique [Hine 1985]. Les aciers non alliés ne peuvent être utilisés qu'aux contacts d'électrolytes faiblement ou moyennement basiques ne comprenant pas d'ions halogénures, nitrates, sulfates ou carboxylates [Wendt et Kreysa 2001]. Ils sont alors protégés pour des surtensions d'hydrogène d'au moins 200 mV/ERH et deviennent passifs lors de l'arrêt de l'électrolyseur. Les revêtements de Cd permettent de diminuer la surtension d'hydrogène (la rendre plus négative) [Wendt et Kreysa 2001].

### 3.3.1.2 Alliages de cuivre

Le cuivre est fréquemment utilisé dans les tuyauteries et dans le milieu marin pour ses propriétés bactéricides ainsi que pour sa grande résistance à la corrosion et à l'encrassement biologique (*biological fouling*). Les laitons sont cependant sensibles à la corrosion par érosion lorsque la vitesse de la phase liquide dépasse 1 m/s. Zn a aussi

tendance à se solubiliser préférentiellement, ce qui laisse une électrode fragile de Cu. Cette corrosion peut cependant être empêchée par un alliage contenant 0,1% d'As. Les alliages de Cu sont extrêmement sensibles à la corrosion par crevasse en présence d'ammoniaque. Les alliages 90/10 Cu/Ni sont souvent un bon choix dans des circonstances sévères [de Waard 2003]. L'anode de Cu se dissout efficacement et ce type d'électrode est donc déconseillé pour les électrolytes d'acide sulfurique [Hine 1985].

Pour une utilisation à la cathode, le cuivre est un bon conducteur d'électricité, mais est plus dispendieux que d'autres matériaux tels l'acier ou l'aluminium. Par contre, dans le cas d'un procédé d'électrodéposition de Cu, il peut être avantageux d'utiliser ce type de matériau dans le but de retourner l'électrode à l'industrie métallurgique une fois utilisée.

### **3.3.1.3 Alliages de titane**

Le titane est un métal extrêmement réactif, mais qui demeure inerte sous toute condition, excepté en conditions réductrices [de Waard 2003; Wendt et Kreysa 2001]. Les alliages sont très utilisés en milieu marin, mais il est sujet à la corrosion dû à l'évolution d'hydrogène [de Waard 2003].

Les électrodes de titane sont d'ailleurs généralement peu recommandées à la cathode car bien qu'elles résistent de façon générale à la corrosion, la formation d'hydrure est très facile à des potentiels négatifs, malgré la présence de film d'oxyde. Pour les utiliser comme cathode, les travaux doivent s'effectuer à des potentiels peu négatifs afin d'éviter le dégagement d'hydrogène [Hine 1985; Wendt et Kreysa 2001].

Cet inconvénient peut toutefois être pallié par la présence d'agents oxydants dans l'électrolyte et par son alliage à du palladium, ce qui a pour effet de diminuer la surtension (la rendre plus négative) d'évolution d'hydrogène [Wendt et Kreysa 2001].

### 3.3.2 Matériaux d'anode

Les matériaux d'anode pour des traitements de MRF doivent être résistants à la corrosion afin d'éviter l'ajout de métaux dans la boue traitée. Ainsi, les principales possibilités sont l'utilisation de carbone, de plomb et de métaux nobles ou de revêtements catalytiques.

#### 3.3.2.1 Carbone et graphite

L'anode de graphite est entièrement durable en milieu HCl concentré (plus de 3 M). Toutefois, en milieu dilué, les réactions de libération d'oxygène et de formation de chlore sont simultanées et l'anode se dégrade [Hine 1985].

Ce type d'électrode est déconseillé pour les électrolytes d'acide sulfurique puisque la vitesse de corrosion du carbone/graphite augmente avec la concentration d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , étant doublée à environ 15 g  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$  [Hine 1985]. De plus, le graphite est graduellement attaqué par les agents oxydants du milieu.

Le coût des électrodes est assez élevé et elles sont dures, fragiles, peu aisées à manipuler et peu résistantes à la corrosion, ce qui limite leur utilisation dans les procédés à électrolytes aqueux. Aussi, la dégradation de la matière organique (diminution du carbone organique total) est très lente et conduit à des intermédiaires toxiques : des quinones [Savall 1995]. De plus, l'auteur mentionne que l'utilisation de forts potentiels occasionne une corrosion des anodes. Toutefois, l'utilisation de ces anodes pour la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (équation 9), un agent oxydant peu polluant, est l'une des meilleures méthodes.

#### 3.3.2.2 Plomb

Les électrodes de plomb sont recommandées en milieu d'acide sulfurique puisqu'elles forment un film dense et peu soluble d'oxyde conducteur [Hine 1985; Wendt et Kreysa 2001]. Cependant, ce type d'électrode se corrode sérieusement en présence d'ions chlorure. Elles sont couramment utilisées comme anodes dans les réacteur d'électroréclamation de Cu, Ni et Zn [Hine 1985].

Toutefois, le revêtement de l'électrode est partiellement soluble (dissolution lente, concentration aqueuse de l'ordre de 5 mg/l maximum à 20°C) et la fraction soluble est réduite à la cathode et oxydée en PbO<sub>2</sub> à l'anode, ce qui peut contaminer la matrice traitée [Wendt et Kreysa 2001]. Les électrodes non alliées sont utilisées pour l'oxydation de certains composés organiques et couples rédox inorganiques servant de médiateurs anodiques (Mn III/II, Ce IV/III, Cr VI/III) en évitant le dégagement d'oxygène. Elles sont fréquemment alliées à de l'Ag afin de diminuer la surtension d'oxygène dans les procédés de production des métaux par électrolyse dans des solutions d'acide sulfurique. Les électrodes de β-PbO<sub>2</sub> ont été développées pour permettre l'électrogénération d'ozone [Savall 1995]. En effet, sur d'autres matériaux d'anodes, la surtension de production de l'oxygène (équation 8, E°=1,23 V) n'est pas suffisamment élevée et la production d'ozone est quasi inexistante (équation 12, E°=1,51 V).



### 3.3.2.3 Matériaux nobles et revêtements catalytiques

Des revêtements d'oxydes de métaux nobles sont généralement utilisés pour obtenir des électrodes catalytiques stables (DSA : Dimensionally stable anode). À ce sujet, les revêtements de RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> améliorent la production de chlore par rapport à des électrodes de platine ou de carbone [Ferrigno 98] et plus de radicaux hydroxyles sont formés à leur surface [Feng et al. 2003]. Ils sont d'ailleurs fréquemment utilisés dans l'industrie de production de chlore/soude.

Le recouvrement d'oxyde de ruthénium permet de diminuer la surtension de chlore et d'oxygène, en catalysant préférentiellement la réaction d'émanation du chlore. Le titane étant un métal très résistant à la corrosion, il est fréquemment employé comme substrat à l'anode. Moins dispendieux que le niobium et le tantale, sa couche de protection est toutefois plus fragile et a un potentiel limite de rupture d'environ 12 V.

Les revêtement d'IrO<sub>2</sub> ont cependant un potentiel d'évolution de l'oxygène plus élevé que ceux de RuO<sub>2</sub> [Ramachandran et al. 2004]. Ils permettent donc une opération sur une gamme de potentiel d'électrode plus vaste. Ils sont plus fréquemment utilisés en milieu acide puisqu'ils ont une durée de vie supérieure. Des électrodes de diamant dopées au bore permettent d'éviter la décomposition de l'eau sur une gamme encore plus large de potentiel [Tröster et al. 2002]. Elles permettent une oxydation directe très efficace ainsi que la formation de radicaux hydroxyles avec peu de réactions secondaires.

Pour ce qui est de la dégradation de la matière organique, les revêtements d'oxyde de Sn (SnO<sub>2</sub>) ont une forte surtension d'oxygène et favorisent une dégradation complète de la matière organique alors que les revêtements d'oxyde d'Ir (IrO<sub>2</sub>) et de Pt ont une plus grande sélectivité [Savall 1995; Jüttner et al. 2000]. Elles permettent effectivement une catalyse efficace des réactions de transfert d'oxygène à leur surface. Sur cette dernière, l'auteur précise que la dégradation des phénols peut atteindre un taux de minéralisation de 60% [Savall 1995]. Toutefois, l'utilisation d'électrodes de titane recouvertes de Pt, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> ou PbO<sub>2</sub> conduit à des efficacités énergétiques assez faibles (14-18%), dû à la libération d'oxygène sur ces oxydes.

## 3.4 Structure des électrodes employées

### 3.4.1 Géométrie des électrodes

La cellule électrochimique la plus simple est constituée d'électrodes planes verticales, pleines ou encore en métal déployé. Cette dernière configuration permet une meilleure turbulence dans le milieu. La turbulence est aussi améliorée par injection d'air ou par un lit fluidisé (petites particules de remplissage isolantes), en plus du pompage de l'électrolyte [Scott 1995]. L'utilisation d'une cellule à électrodes concentrique est aussi possible et est généralement appliquée à la récupération de métaux précieux à petite échelle. Le métal est alors récupéré par simple grattage. Une autre possibilité est l'utilisation d'une cathode rotative. Ce système permet une élimination efficace des métaux, mais de tels systèmes provoquent des dépôts de poudre métallique plutôt qu'un réel placage.



Quant à la structure même du matériau d'électrode, dans la réduction électrochimique des nitrates et nitrites en azote gazeux et ammoniacque, des chercheurs ont remarqué que l'utilisation de cathodes poreuses permettait de diminuer au tiers les coûts de traitement pour un taux de destruction de 95%, à  $250 \text{ mA/cm}^2$  [JHA et Weidner 1999]. À  $400 \text{ mA/cm}^2$ , les coûts sont réduits d'un ordre de grandeur. Une cellule comprenant une cathode poreuse tubulaire de fibres de carbone a d'ailleurs été brevetée (US patent No. 5,690,806 [Sunderland et Dalrymple 1997]).

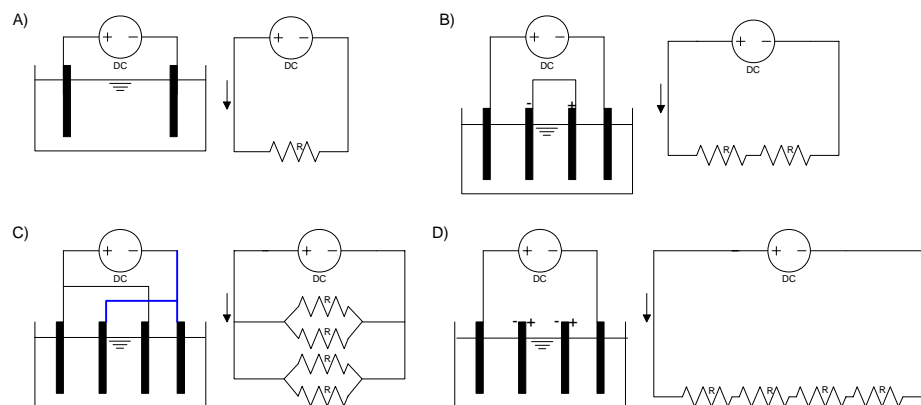
### 3.4.2 Connexions électriques

Différents types de connexion peuvent être utilisées dans les cellules électrochimiques [Pretorius et al. 1991]. Les électrodes peuvent être monopolaires branchées en série ou en parallèle, ou encore bipolaires branchées en série.

L'arrangement en série nécessite une plus forte tension de cellule dû à la plus grande résistance que doit traverser le courant. Toutefois, le même courant traverse toutes les électrodes. En arrangement parallèle, le courant est divisé entre les différentes séries d'électrodes. Le potentiel de cellule pour la circulation d'un courant donné correspond donc à la résistance d'un seul couple d'électrodes.

En pratique, les arrangements en série sont préférables puisqu'ils permettent d'utiliser un plus faible courant et une forte différence de potentiel. En effet, il est plus économique de convertir le courant alternatif du réseau en forte tension et faible courant qu'en faible tension et fort courant. De plus, de forts courants occasionnent de forts champs magnétiques, néfastes dans l'environnement du travailleur [Rajeshwar et Ibanez 1997].

Les différentes possibilités de connexion sont illustrées à la figure 17.



**Figure 17** Arrangement des cellules et correspondance électrique. A) Monopolaire. B) Monopolaire en série. C) Monopolaire en parallèle. D) Bipolaire

### 3.5 Récapitulation

La documentation consultée indique clairement que les réactions anodiques sont aptes à réaliser une oxydation directe ou indirecte de la matière organique. De plus, elle répertorie des procédés permettant d'éliminer les métaux par placage, particulièrement le Cu. Toutefois, les paramètres d'opération du réacteur (densité de courant, ratio surface/volume, distance inter-électrodes, pH) ont une influence capitale sur les rendements énergétiques obtenus. De plus, les matériaux d'électrode utilisés doivent être sélectionnés de façon judicieuse pour traiter avec efficacité différentes matrices.

Dans une matrice comme les boues d'épuration, une étude soignée des paramètres d'opération du réacteur permettrait de mettre au point une cellule électrochimique capable d'utiliser simultanément le potentiel des deux électrodes afin de solubiliser les métaux puis de les éliminer. En explorant diverses possibilités de géométrie et paramètres opérationnels, le rendement pourrait être maximisé. L'électrochimie aurait alors sa place dans le traitement des boues d'épuration et perpétuera l'instauration de technologies propres dans l'industrie de l'environnement.

## *Chapitre 4*

### **Hypothèses et objectifs de recherche**

Ce projet a pour but de développer un traitement électrochimique des boues d'épuration municipales permettant d'éliminer les contaminants réglementés en vue de leur épandage, tout en préservant leurs propriétés fertilisantes, et ce, à un coût abordable.

Les hypothèses suivantes sont à l'origine de ce travail :

1. Une dégradation partielle de la matière organique, suffisante pour libérer les éléments inorganiques, pourrait être réalisée par oxydation directe à la surface d'une anode catalytique à forte surtension d'oxygène et/ou par la production *in situ* d'agents oxydants, sans ajout de réactifs.
2. Les éléments inorganiques libérés en phase liquide, principalement Cu, pourraient être déposés sur une cathode de matériau commun (acier, aluminium, cuivre), sans utiliser une cellule à membranes.
3. Les deux éléments précédents pourraient être réalisés simultanément dans un réacteur agité.
4. En appliquant les trois éléments précédents, le traitement électrochimique des boues d'épuration peut s'effectuer à des coûts acceptables pour les municipalités.

Ce travail comporte les objectifs suivants :

1. Concevoir une cellule électrochimique pouvant effectuer le traitement électrochimique de boues municipales;

2. Abaisser la concentration des contaminants inorganiques dans la boue sous les exigences prescrites par le *Guide de valorisation des matières résiduelles fertilisantes* du MDDEP;
3. Éviter la perte en éléments nutritifs des boues;
4. Éliminer les contaminants libérés dans la fraction liquide lors de l'accomplissement du premier objectif;
5. Parvenir à réaliser les trois premiers objectifs en évitant une chaîne de traitement du lixiviat;
6. Réaliser les quatre premiers objectifs à des coûts énergétiques et de produits chimiques acceptables (< 200 \$/TBS);
7. Évaluer les rendements obtenus à l'échelle de laboratoire et à l'échelle pilote;
8. Caractériser au mieux du possible, en fonction de l'équipement disponible, les phénomènes chimiques se déroulant dans la cellule.

Étant donné que les deux demi-réactions d'oxydoréduction (oxydation du milieu et récupération des métaux) sont importantes dans le cas présent, la complexité du problème est grandement accrue. Aucun travail similaire n'est répertorié dans la littérature où les traitements électrochimiques ne sont utilisés que pour traiter les milieux liquides à l'exception des traitements électrocinétiques. En effet, aucun procédé effectuant la lixiviation électrochimique d'un milieu complexe comme une boue d'épuration, afin d'en libérer des contaminants, n'est documenté.

La complexité et l'originalité proviennent aussi du fait que le procédé développé dans le cadre du présent travail l'a été de façon à ce qu'il soit applicable. La contrainte supplémentaire d'obtenir un traitement à très faible coût et nécessitant des installations minimales rend donc le défi encore plus grand. Ainsi, il n'y a pas de membranes

permettant de concentrer la contamination au voisinage des électrodes, membranes qui nécessiteraient un entretien exigeant dû à la présence de colloïdes dans les boues. Aussi, le fait de considérer que les coûts énergétiques associés au traitement doivent être similaires à ceux encourus lors de l'élimination de la boue limite grandement les possibilités, tout en rendant la situation plus réaliste. Il n'y a actuellement que peu de procédés développés dans cette optique.

Finalement, l'originalité du présent travail réside essentiellement dans la réalisation d'une décontamination en une seule étape, sans production de lixiviat acide contaminé ni de résidus dangereux. En effet, les procédés de décontamination des boues d'épuration municipales nécessitent habituellement une chaîne de traitement largement complexe : production d'un lixiviat acide contaminé, séparation en milieu acide, neutralisation des deux fractions, traitement du lixiviat contaminé et gestion du résidu dangereux produit. La combinaison d'une lixiviation électrochimique ou chimique à un processus d'électrodéposition *in situ*, en une seule étape n'a jamais été documentée et permettrait de décontaminer une boue d'épuration sans générer de résidus dangereux.

Ce travail contribuera donc à élargir les applications de l'électrochimie dans l'industrie de l'environnement afin qu'elle soit équipée davantage de technologies propres et économiquement viables.



## *Chapitre 5*

### **Cheminement expérimental et méthodologie**

Afin de développer un procédé de traitement électrochimique des boues d'épuration municipales, des boues ont été échantillonnées puis traitées avec différentes configurations de réacteur. Un prototype de cellule cylindrique disponible au laboratoire a d'abord été utilisé afin de vérifier la faisabilité d'un tel procédé. Suite aux résultats obtenus, les différents paramètres physiques et électriques caractérisant une cellule électrochimique ont été étudiés à l'aide de différentes cellules parallélépipédiques rectangulaires afin de déterminer les conditions optimales de traitement. Finalement, pour pallier aux faiblesses du procédé électrochimique, un procédé combiné chimique/électrochimique a été développé et optimisé. Les sections suivantes décrivent en détails le cheminement expérimental et la méthodologie suivis.

#### **5.1 Boue d'épuration municipale**

##### **5.1.1 Critères de sélection des boues échantillonnées**

Les boues d'épuration municipales du Québec sont issues d'une variété de traitements qui produisent différentes boues. La sélection de la station d'échantillonnage a été faite selon les cinq principaux critères suivants.

1) Si un grand nombre d'ouvrages municipaux d'assainissement des eaux utilisent des traitements de types « étangs », d'autres sont mécanisés. Les procédés tels celui développé dans le cadre de la présente recherche s'appliquent essentiellement aux ouvrages dits mécanisés. En effet, l'échantillonnage et l'implantation des procédés s'y intègrent plus aisément. La station sélectionnée pour l'échantillonnage devait donc être de type mécanisé.

2) Un second critère à considérer est la contamination de la boue qui doit être suffisante pour interdire sa valorisation (exigence C2). À ce sujet, au Québec, des 87 stations mécanisées répertoriées, 41 fournissent des données au Bureau Municipal qui effectue un suivi par le biais du SOMAE, le suivi des ouvrages municipaux d'assainissement des eaux.

3) Un rapport sur l'ensemble des données recueillies par le SOMAE indique que le cuivre est le critère le plus fréquent de dépassement de l'exigence C2 pour la valorisation agricole [MAMR 2007]. Les concentrations enregistrées varient entre 13,1 mg/kg BS et 4930 mg/kg BS. Il s'agit d'ailleurs du seul élément réglementé qui n'est jamais absent des échantillons analysés. Selon les données consultées au Bureau Municipale, disponibles au SOMAE, un seul ouvrage dont les boues ne peuvent être valorisées ne présente pas une concentration en cuivre excédant les exigences. De plus, en incluant les ouvrages pour lesquels la valorisation des boues est permise avec restrictions (exigences C2 respectées, exigences C1 excédées), ainsi que la station d'épuration de Montréal, près de 90% du débit traité par les stations mécanisées produisent des boues contaminées en cuivre (surpassant les exigences C1). La station sélectionnée pour l'échantillonnage devait donc au moins présenter une contamination en cuivre. Idéalement, cette concentration devrait être présente en tout temps et excéder suffisamment l'exigence C2 pour pouvoir évaluer l'efficacité du procédé.

4) Les boues produites par différents traitements présentent généralement des caractéristiques similaires selon que leur traitement est dit physico-chimique ou biologique. Ces deux grandes catégories de traitement des boues d'épuration municipales sont utilisées au Québec. La très grande majorité des stations québécoises applique cependant un traitement biologique. En effet, seulement 13 ouvrages d'assainissement appliquent un traitement physicochimique et parmi les ouvrages suivis, aucun ne génère des boues excédent la norme C2 de façon régulière. Il a donc été décidé de développer le procédé sur une boue issue d'un traitement biologique. Parmi les traitements biologiques, de nombreuses configurations existent : réacteur biologique séquentiel (RBS), biofiltres, biodisques, boues activées. Toutefois, leur fonctionnement repose sur un même principe, soit que le traitement est effectué par une biomasse, fixe ou mobile. Par conséquent, les



propriétés principales des boues produites par les différents traitements biologiques sont fort similaires et le choix n'a donc pas été axé sur le type de traitement biologique spécifique appliqué, mais plutôt en considérant les autres critères présentés.

5) Pour les stations qui correspondaient aux quatre critères précédents, la station qui traite le plus grand débit quotidien a été retenue. En effet, l'application du procédé à cette station aura donc plus d'impacts positifs sur l'environnement.

### **5.1.2 Échantillonnage des boues**

Les boues d'épuration utilisées dans ce travail proviennent de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Thedford Mines, à Black Lake (Québec, Canada). Ce sont des boues secondaires générées par des réacteurs biologiques séquentiels. Ces boues ont été sélectionnées pour leur accessibilité, leurs caractéristiques physico-chimiques peu variables et la présence de métaux en concentration excédant les normes C2 (Cu).

Les caractéristiques de la boue produite à cette station correspondent à tous les critères de sélection : 1) le traitement est de type RBS, soit un procédé mécanisé, 2) la boue excède les exigences C2, 3) la concentration de Cu excède C2, sans toutefois se rapprocher des extrêmes répertoriés 4) le traitement est de type biologique et 5) il s'agit de la station répondant aux quatre critères précédents qui traite le plus grand débit quotidien.

Les boues ont été échantillonnées dans des bidons de 20 l et ont été conservées à 4°C pendant un maximum de 4 semaines.

### **5.1.3 Composition des boues**

Un échantillon de boues fraîches a été récolté et analysé après chaque échantillonnage, pour chaque bidon utilisé, et avant chaque essai au banc de laboratoire. Les analyses suivantes ont été effectuées sur chaque échantillon de boue : solides totaux (ST) et éléments inorganiques totaux et dissous. Les protocoles d'analyse sont décrits à la section 5.4.

Les boues échantillonnées avaient un pH près de la neutralité (entre 6,7 et 7,2), un POR indiquant un milieu fortement réducteur (entre -60 et -200 mV) et une conductivité entre 1 et 2 mS/cm.

Le contenu moyen des boues en éléments inorganiques réglementés pour l'épandage agricole au Québec, calculé pour chaque échantillonnage, est présenté au tableau 9 (concentration totale) et au tableau 10 (fraction soluble).

Le contenu des boues en matière sèche (ST) et en éléments inorganiques non réglementés est présenté au tableau 11 (concentration totale) et au tableau 12 (fraction soluble).

Les valeurs présentées indiquent que la plupart des éléments réglementés sont présents en concentration respectant la norme C1. Seule la concentration de Cu excède la norme C2 en tout temps. Ni est généralement présent en concentration inférieure à la norme C2 mais supérieure à la norme C1 (excepté une occurrence où il excède la norme C2).

Les résultats préliminaires présentés dans les prochaines sections mettent donc l'emphase sur Cu, soit l'élément le plus problématique.

**Tableau 9** Concentration totale (mg/kg BS) des éléments réglementés contenus dans les boues échantillonnées

Date	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
15 septembre 2003	<LDM	1,3	100	1 600	160	70	410
26 janvier 2004	<LDM	2,4	130	1 300	120	60	350
24 mars 2004	3	1,4	90	1 200	150	70	290
03 mai 2004	6	1,6	110	1 200	200	70	370
08 juin 2004	<LDM	1,8	100	1 300	220	70	410
05 juillet 2004	9	2,0	90	1 400	190	70	440
23 janvier 2005	7	2,2	70	1 600	140	60	400
24 mars 2005	8	1,2	60	1 000	120	40	290
26 mai 2005	<LDM	0,7	80	1 200	160	50	320
04 juillet 2005	5	1,0	70	1 400	170	60	420
25 juillet 2005	6	<LDM	90	1 500	190	70	490
23 mai 2006	3	1,2	80	1 300	200	140	350
19 juin 2006	4	1,9	90	1 200	210	50	370
<b>Moyenne</b>	<b>6</b>	<b>2</b>	<b>90</b>	<b>1 300</b>	<b>170</b>	<b>70</b>	<b>380</b>
<b>Écart type</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>20</b>	<b>200</b>	<b>30</b>	<b>20</b>	<b>60</b>
<i>Exigence C1</i>	<i>13</i>	<i>3,0</i>	<i>210</i>	<i>400</i>	<i>62</i>	<i>150</i>	<i>700</i>
<i>Exigence C2</i>	<i>40</i>	<i>10,0</i>	<i>1 060</i>	<i>1 000</i>	<i>180</i>	<i>300</i>	<i>1 850</i>

**Tableau 10** Concentration (mg/l) des éléments réglementés contenus dans la fraction liquide des boues échantillonnées

Date	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
15 septembre 2003	0,00	<LDM	0,007	0,01	0,01	<LDM	0,07
26 janvier 2004	0,00	<LDM	0,015	0,03	0,05	0,01	0,06
24 mars 2004	0,00	<LDM	<LDM	0,02	0,02	0,03	0,02
03 mai 2004	0,00	<LDM	0,003	0,05	0,05	0,02	0,03
08 juin 2004	0,00	<LDM	<LDM	<LDM	0,01	<LDM	0,03
05 juillet 2004	0,03	<LDM	<LDM	0,03	0,03	<LDM	0,04
23 janvier 2005	<LDM	<LDM	<LDM	0,03	0,03	<LDM	0,01
24 mars 2005	0,02	<LDM	0,003	0,02	0,01	<LDM	0,03
26 mai 2005	0,03	<LDM	0,010	0,02	0,04	0,04	0,04
04 juillet 2005	<LDM	<LDM	<LDM	0,03	0,03	<LDM	0,02
25 juillet 2005	<LDM	<LDM	0,006	0,06	<LDM	<LDM	0,01
23 mai 2006	<LDM	<LDM	<LDM	0,10	0,10	<LDM	0,50
19 juin 2006	<LDM	<LDM	<LDM	0,27	0,00	0,06	0,14
<b>Moyenne</b>	<b>0,01</b>	<b>&lt;LDM</b>	<b>0,007</b>	<b>0,06</b>	<b>0,03</b>	<b>0,03</b>	<b>0,1</b>
<b>Écart type</b>	<b>0,01</b>	<b>&lt;LDM</b>	<b>0,005</b>	<b>0,07</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,1</b>

**Tableau 11 Concentration totale (mg/kg BS) des éléments non réglementés contenus dans les boues échantillonnées**

Date	ST	Ca	K	Mg	Na	P	S
15 septembre 2003	13 000	13 000	5 000	18 000	3 100	21 000	7 000
26 janvier 2004	19 000	9 000	4 300	12 000	2 000	22 000	10 000
24 mars 2004	21 000	12 000	6 500	15 000	5 600	20 000	14 000
03 mai 2004	15 000	11 000	5 600	23 000	4 800	18 000	6 000
08 juin 2004	17 000	12 000	5 000	25 000	3 600	20 000	6 000
05 juillet 2004	13 000	12 000	5 100	22 000	3 300	20 000	9 000
23 janvier 2005	8 000	12 000	4 000	17 000	4 300	24 000	8 000
24 mars 2005	15 000	9 000	3 900	12 000	3 800	18 000	8 000
26 mai 2005	15 000	10 000	4 100	18 000	3 400	18 000	6 000
04 juillet 2005	12 000	11 000	5 300	20 000	4 100	19 000	6 000
25 juillet 2005	18 000	13 000	6 200	20 000	3 800	23 000	7 000
23 mai 2006	26 000	10 000	4 000	19 000	2 000	17 000	4 000
19 juin 2006	29 000	25 000	3 000	21 000	12 000	19 000	17 000
<b>Moyenne</b>	<b>17 000</b>	<b>12 000</b>	<b>5 000</b>	<b>19 000</b>	<b>4 000</b>	<b>20 000</b>	<b>8 000</b>
<b>Écart type</b>	<b>6 000</b>	<b>4 000</b>	<b>1 000</b>	<b>4 000</b>	<b>3 000</b>	<b>2 000</b>	<b>4 000</b>

**Tableau 12 Concentration (mg/l) des éléments non réglementés contenus dans la fraction liquide boues échantillonnées**

Date	Ca	K	Mg	Na	P	S
<b>15 septembre 2003</b>	38	22	31	30	0,9	4
<b>26 janvier 2004</b>	59	37	44	40	2,0	12
<b>24 mars 2004</b>	47	22	37	70	2,8	33
<b>03 mai 2004</b>	48	16	49	50	1,3	21
<b>08 juin 2004</b>	36	21	56	50	3,6	11
<b>05 juillet 2004</b>	27	18	46	43	7,0	11
<b>23 janvier 2005</b>	49	41	30	80	8,0	13
<b>24 mars 2005</b>	54	29	41	52	3,5	22
<b>26 mai 2005</b>	57	35	43	49	4,5	11
<b>04 juillet 2005</b>	43	26	43	49	4,3	14
<b>25 juillet 2005</b>	32	30	41	50	0,7	12
<b>23 mai 2006</b>	54	55	60	434	10	145
<b>19 juin 2006</b>	160	52	84	443	7	133
<b>Moyenne</b>	50	30	50	100	4	30
<b>Écart type</b>	30	10	10	150	3	50

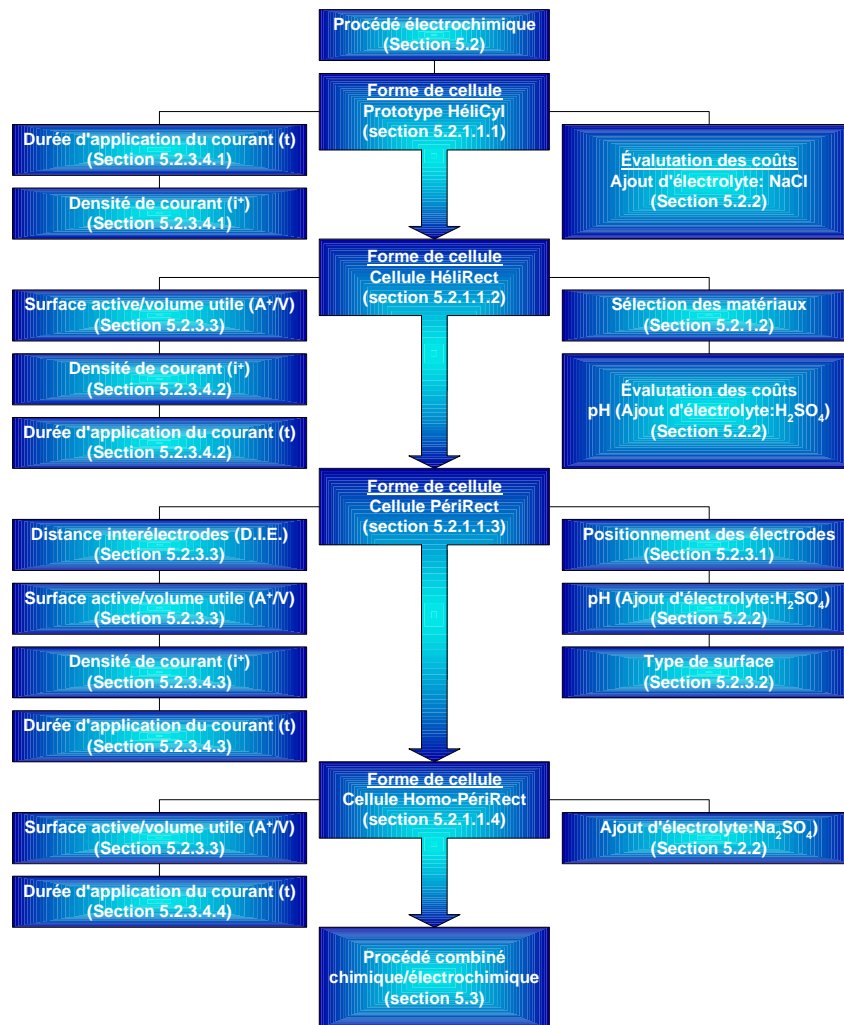
## 5.2 Procédé électrochimique

Lors du développement d'un procédé électrochimique, les principaux aspects à définir sont : (i) la conception de la cellule électrochimique; (ii) le choix des réactifs incluant l'ajout ou non d'électrolytes; (iii) les propriétés physiques des constituants de la cellule et les propriétés électriques appliqués lors du traitement.

Le cheminement expérimental suivi est illustré à la figure 18. Afin de mettre en évidence les différentes valeurs étudiées pour chaque paramètre, les caractéristiques précises des essais réalisés sont présentées dans les sections suivantes, regroupés selon le paramètre étudié. Ce regroupement permet une meilleure interprétation des résultats et une identification claire des différents paramètres étudiés. Toutefois, alors que certains paramètres sont étudiés à plusieurs reprises dans différentes cellules et différentes conditions expérimentales, la justification des conditions expérimentales appliquées est moins évidente.

Globalement, lorsqu'il s'agit d'essais comparatifs (sélection du matériau, impact des électrolytes), le temps de traitement est plus court. Afin d'atteindre les exigences C2 ou C1, le temps de traitement doit être prolongé. En ce qui concerne la densité de courant, elle était limitée à  $30 \text{ mA/cm}^2$  dans la cellule HéliCyl (dû à la résistance électrique du système et à la puissance maximale du générateur de courant). Lors de l'utilisation d'autres cellules, la densité de courant devait être plus élevée pour assurer la lixiviation alors qu'elle pouvait être plus faible lorsque l'électrodéposition était principalement visée.

Le cheminement expérimental suivi est illustré à la. Les caractéristiques précises des essais réalisés sont présentées dans les sections suivantes, regroupés selon le paramètre étudié.



**Figure 18** Cheminement expérimental suivi lors du développement du procédé électrochimique

Ainsi, la conception de la cellule électrochimique est d'abord présentée (forme de cellule, matériaux et additifs), puis l'impact de l'ajout d'électrolytes est décrit (impact sur les coûts et pH). Finalement, les propriétés à optimiser, physiques (positionnement, type de surface, distance interélectrodes, surface active et volume utile) et électriques (durée d'imposition du courant et densité de courant), sont présentées.

## 5.2.1 Conception de la cellule électrochimique

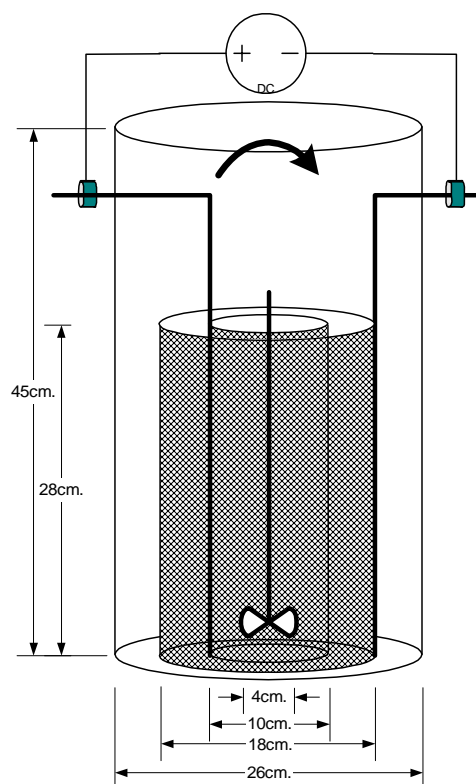
La conception de la cellule électrochimique implique la sélection de : (i) la forme et le mode d'agitation appropriés; (ii) les matériaux à utiliser; et (iii) les additifs potentiels (ex. pour le contrôle de la mousse).

### 5.2.1.1 Forme de cellules

La forme de cellule électrochimique est généralement de conception cylindrique ou parallélépipédique rectangulaire. Les électrodes sont concentriques (cylindriques) ou parallèles (planes). Dans le cadre du présent projet, des essais préliminaires ont été réalisés dans un prototype de cellule électrochimique cylindrique. Cette cellule, étant agitée par une hélice et étant de forme cylindrique, a été nommée HéliCyl. Ensuite, une configuration parallélépipédique rectangulaire a été utilisée (les cellules HéliRect, PériRect et Homo-PériRect). Sous cette configuration, trois cellules ont été conçues appliquant des modes d'agitation différents: 1) agitation effectuée à l'aide d'une hélice agitatrice (HéliRect), 2) recirculation par péristaltisme seul (PériRect) ainsi que 3) recirculation par péristaltisme couplée à une homogénéisation en cuve agitée (Homo-PériRect). Les sections suivantes décrivent brièvement chacune des cellules utilisées.

#### 5.2.1.1.1 HéliCyl

La cellule HéliCyl est un prototype de réacteur électrochimique déjà disponible au laboratoire qui a été utilisé pour évaluer la faisabilité du procédé. Cette cellule est un réacteur à électrodes cylindriques concentriques dont le volume utile est de 15 l (figure 19) et qui a été conçu par Plastiver Inc. (Québec, Canada). L'anode était de titane déployé (2 mm d'épaisseur, motifs en diamant de 3 mm de large et 8 mm de long) recouvert d'oxyde de ruthénium. La cathode était de titane déployé. L'anode et la cathode ont été fournies par Electrolytica (Amherst, États-Unis). L'agitation dans la cellule était assurée par un moteur à vitesse variable de type Caframo RZR 50 rotor (Cole-Parmer Canada Inc., Anjou, Canada) relié à une hélice agitatrice d'un diamètre de 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> pouces (44,5 mm).

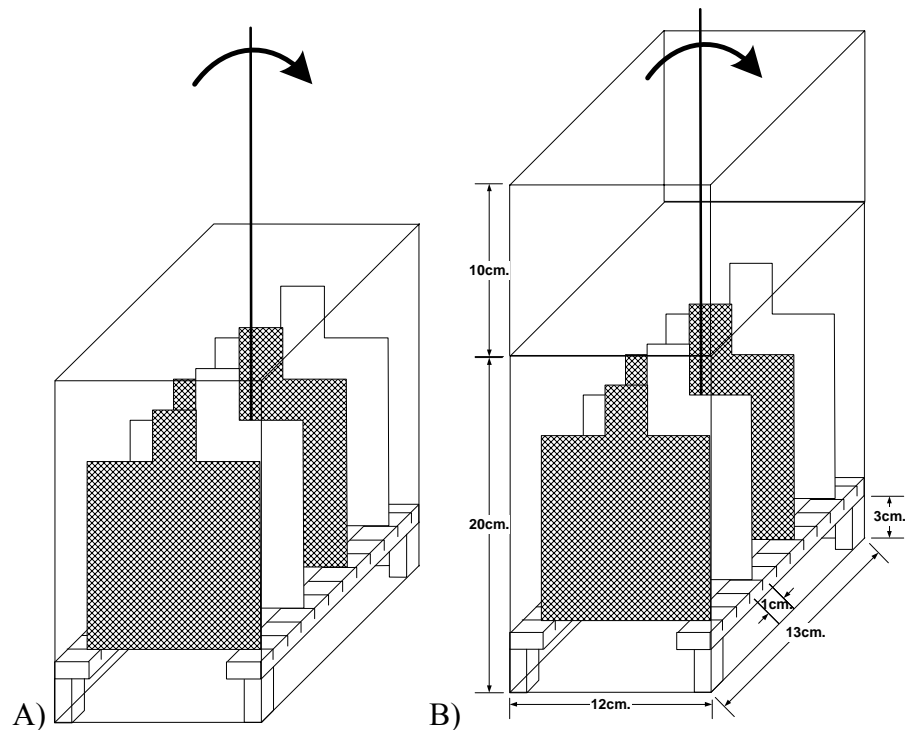


**Figure 19** Cellule électrochimique à électrodes concentriques (HéliCyl)

### 5.2.1.1.2 HéliRect

La configuration de la cellule HéliRect est présentée à la Figure 20 A. Comparativement à HéliCyl, HéliRect permet une plus grande flexibilité dans l'application des conditions opératoires (matériau, nombre et positionnement des électrodes) et une plus grande facilité d'acquisition des composantes (aucune restriction quant à la taille du réacteur, aucune mise en forme particulière des électrodes, coût inférieur des électrodes). Il s'agit d'une cellule parallélépipédique rectangulaire à électrodes planes d'un volume utile de 2,1 l. Le socle est muni de fentes d'insertion des électrodes à tous les centimètres, ce qui permet d'utiliser un nombre variable d'électrodes à différentes distances interélectrodes. L'agitation dans la cellule était assurée par un moteur à vitesse variable de type Caframo RZR 50 rotor (Cole-Parmer Inc., Montréal, Canada) relié à une hélice agitatrice d'un diamètre de 44,5 mm. Un prolongement d'une hauteur de 10 cm a été ajouté afin d'éviter éclaboussures et débordements (Figure 20 B).





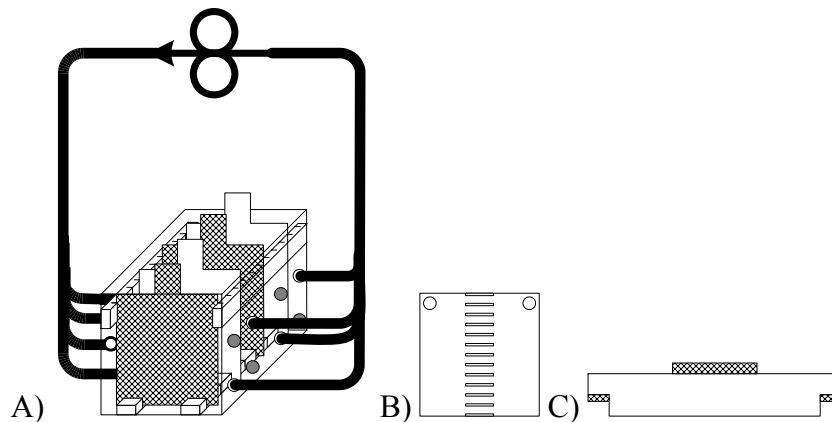
**Figure 20 Réacteur ouvert à électrodes planes et hélice agitatrice. A) Réacteur d'origine. B) Réacteur avec prolongement anti-éclaboussures**

### 5.2.1.1.3 PériRect

La cellule précédente ne permettant pas une gestion efficace de la mousse, une nouvelle configuration a été proposée et étudiée. Cette configuration a aussi subi quelques modifications afin de permettre un développement efficace du procédé. Afin de contrôler les émissions de mousse, une cellule étanche au liquide a été conçue (Figure 21). Il s'agit d'une cellule cubique à électrodes planes de 12 cm de section munie de 8 orifices d'entrée/sortie de chaque côté du réacteur, agitée par péristaltisme à l'aide d'unités de pompage Masterflex L/S, modèle 7523-40 (10-600 rotations par minute (RPM)) (Cole-Parmer, Montréal, Canada). Le volume utile de la cellule est de 1,7 l.

Le socle était muni de fentes d'insertion des électrodes à tous les centimètres, ce qui permettait d'utiliser un nombre variable d'électrodes à différentes distances inter-électrodes. Pour éviter le débordement et la corrosion des connexions électriques, un couvercle amovible a été installé sur la cellule (Figure 21A, B et C). Ce couvercle était

muni de fentes laissant traverser les tiges de connexion des électrodes et doublé de caoutchouc pour assurer l'étanchéité au niveau du passage des connexions et du joint entre la cellule et le couvercle. Il était aussi muni de cheminées d'évacuation (non illustrées), lesquelles étaient équipées de filtre perméable au gaz.



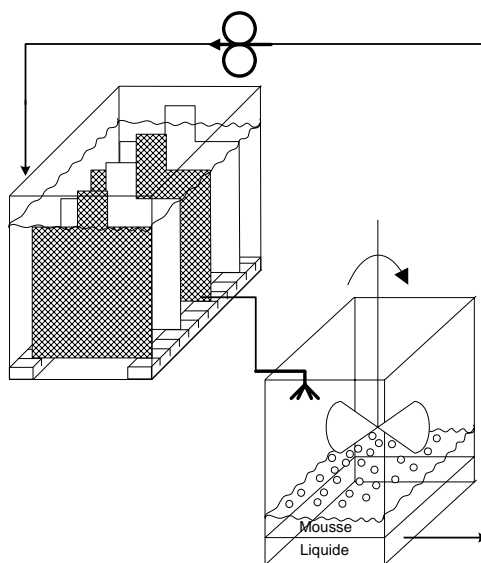
**Figure 21** Réacteur avec couvercle et pompe péristaltique. A) Schéma du réacteur agité. B) Couvercle, vue du dessus. C) Couvercle, vue latérale

Les différents branchements possibles des unités de pompes et différents débits (0,4 à 5,8 l/min) ont été évalués afin de déterminer la configuration permettant une agitation et une turbulence suffisantes. Ces essais incluaient l'agitation par recirculation d'air plutôt que par recirculation de boues. Ainsi, des essais ont été réalisés en diminuant légèrement le niveau de boues dans le réacteur afin que la pompe péristaltique injecte de l'air au travers des boues circulées. Des essais d'une durée de 2 h à pH 2,2 ont été réalisés à 45, 60 et 75 mA/cm<sup>2</sup> pour vérifier l'impact de l'injection d'air. Pour chaque essai, des échantillons ont été prélevés en début et fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

#### 5.2.1.1.4 Homo-PériRect

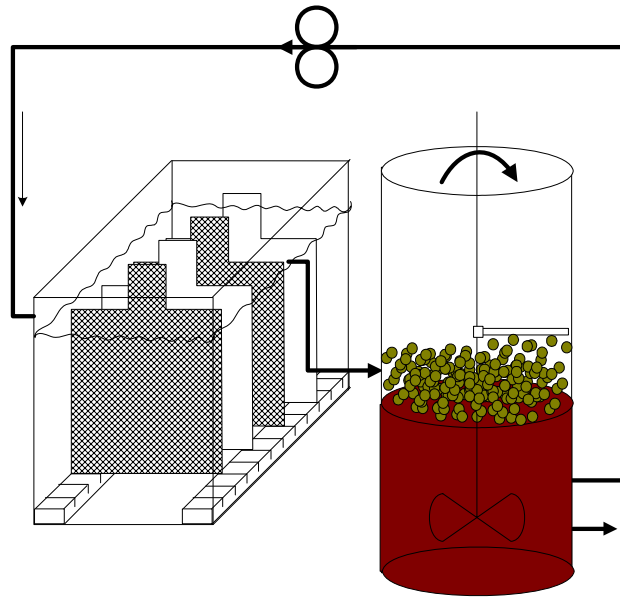
Afin de gérer les débordements de mousse, une technique a été développée dans la cellule HéliRect. L'utilisation d'un bac contenant un volume supplémentaire de boues (volume total : 2,1 l) a permis d'éliminer le surplus de mousse. Les deux bacs sont reliés entre eux

par un tube MasterFlex #36 (Figure 22) positionné à la base des bacs. Le second bac est muni d'une hélice coupe-mousse et doit être parfaitement positionné afin qu'il se remplisse par un effet de siphon. La pompe fait circuler la boue du second bac vers le premier.



**Figure 22** Configuration à deux bacs reliés entre eux par un tube. Le transfert des boues d'un bac à l'autre est assuré par le principe du siphon et une pompe péristaltique retourne les boues vers le premier bac

Les résultats prometteurs obtenus sous cette configuration ont permis le développement de la cellule Homo-PériRect. Il s'agit donc d'une cuve agitée reliée au réacteur électrochimique. Sans affecter directement le transfert de masse au voisinage des électrodes, cette stratégie permet d'assurer l'homogénéité du milieu et donc une meilleure efficacité des réactions électrochimiques. Cette stratégie permet aussi d'augmenter le volume de boues traitées, diminuant ainsi les coûts de traitement par tonne de boues, et permet l'installation d'un réacteur électrochimique de plus faible dimension. Peu d'essais avaient été effectués en utilisant cette configuration (2 bacs; transfert par siphon) puisque le transfert des boues d'un bac à l'autre en utilisant le principe du siphon n'était pas pratique. En effet, il était particulièrement difficile d'ajuster le débit de transfert pour que les niveaux de boues restent constants au cours de l'expérience. Dans la cellule Homo-PériRect, le transfert se fait par débordement (figure 23), et non par effet de siphon.

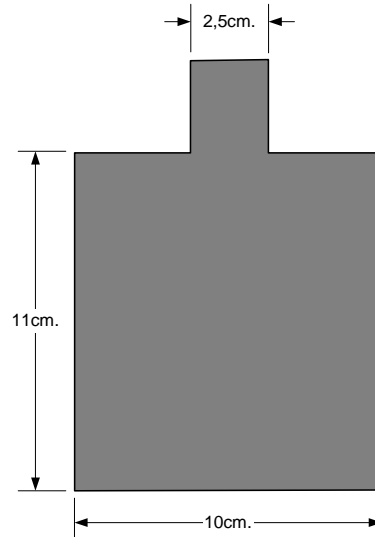


**Figure 23** Configuration à deux bacs utilisant le péristaltisme pour effectuer la recirculation

### 5.2.1.2 Choix des matériaux

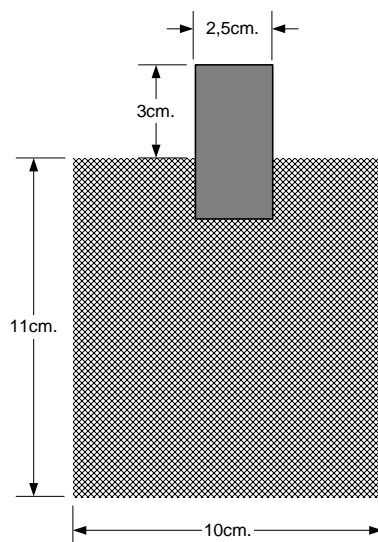
Les cellules électrochimiques utilisées étaient fabriquées à partir d'acrylique moulé (« cast ») qui est très résistant aux attaques chimiques. Les matériaux d'électrodes ont été sélectionnés à l'aide de la cellule HéliRect. Des électrodes de différents matériaux ont été utilisées afin de sélectionner le matériau le plus adéquat. À la cathode, des matériaux facilement accessibles à peu de frais doivent être utilisés puisqu'une fois le placage effectué, elle devra être éliminée (ou encore recyclée, si possible). Idéalement, un matériau d'une densité la plus faible possible devrait être utilisée afin de minimiser les frais de transport et d'en faciliter la manutention.

Des cathodes d'acier roulé à froid et roulé à chaud (1,60 \$/p.c.), d'aluminium (2,40 \$/p.c.) et de cuivre (6,00 \$/p.c.) ont été utilisées. Il s'agit de plaques de 10 x 11 cm de calibre 22, munies d'une tige de connexion de 2,5 cm de large par 3,0 cm de haut centrée sur le plus petit côté de l'électrode (figure 24). Les cathodes étaient fournies par Rodrigue Métal Ltée (Québec, Canada).



**Figure 24** Cathode utilisée dans le réacteur à électrodes planes

À l'anode, le matériau choisi doit être résistant à la corrosion et particulièrement durable afin de minimiser les coûts et la fréquence de remplacement. Aussi, le matériau doit être le meilleur conducteur possible et idéalement permettre une oxydation directe des boues. Des électrodes de titane déployé (0,8 mm d'épaisseur, motifs en diamant de 3 mm de large et 8 mm de long) recouvertes d'oxyde de ruthénium (12 \$US/anode), d'oxyde d'iridium (20 \$US/anode) et de platine (50 \$US/anode) ont été étudiées (Fournies par De Nora North America, Somerset, États-Unis). Il s'agit de plaques de 10 cm X 11 cm, de 1,5 mm d'épaisseur. Elles sont munies d'une tige de connexion de 2,5 cm de large par 5,0 cm de haut (dont deux centimètres sont soudés à l'électrode) et centrée sur le plus petit côté de l'électrode (figure 25).



**Figure 25** Anode utilisée dans le réacteur à électrodes planes

Tous les essais ont été réalisés avec quatre électrodes (ratio  $A^+/V$  de  $66 \text{ cm}^2/\text{dm}^3$  ratio  $A^-/V$  de  $188 \text{ cm}^2/\text{dm}^3$ ). La distance inter-électrodes était constamment de 3 cm et les 1,5 l de boues utilisées étaient acidifiées à un pH de 2,2 par ajout d'acide sulfurique concentré 36N de Fisher Scientific (A.S.C. 95,0-98,0%). Des essais d'une durée de 2 h ont été réalisés à des densités de courant entre 0 et  $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Pour les essais de sélection du matériau de cathode, deux anodes de titane recouvertes d'oxyde de ruthénium étaient utilisées. Pour les essais de sélection du matériau d'anode, deux anodes d'acier roulé à froid étaient utilisées. Pour chaque essai, des échantillons ont été prélevés en début et en fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2. Ces essais ont permis de sélectionner les matériaux d'électrode les plus propices pour le traitement désiré.

### 5.2.2 Ajout d'électrolytes

La possibilité d'ajouter un électrolyte au milieu afin d'en augmenter la conductivité a été évaluée. Le chlorure de Na a été sélectionné pour son faible coût (88 \$/t) et sa grande conductivité. Une évaluation des coûts de traitement, incluant l'ajout d'électrolyte, a été faite dans la cellule HéliCyl pour des ajouts de 0 à 776 kg NaCl/TBS et pour une densité de courant de 0 à  $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , soit la valeur maximale possible dans la cellule (dû à la

distance interélectrode de 4cm qui augmente la résistance du milieu), pendant 2 h. Pour chaque essai, des échantillons ont été prélevés en début et fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

La diminution du pH initial pourrait aussi permettre d'augmenter la conductivité du milieu ( $H^+$  est l'ion le plus conducteur), sans toutefois augmenter substantiellement les coûts de traitement. Il pourrait s'agir d'une solution de rechange à l'ajout de sel. Afin de déterminer l'importance de l'effet du pH initial sur les coûts de traitement, des courbes illustrant le coût de traitement (coût d'acidification et coût énergétique) en fonction du pH initial de l'essai ont été tracées en utilisant la cellule HéliRect. Pour ce faire, 1,5 l de boues ont été acidifiés au pH désiré par ajout d'acide sulfurique concentré. Pour chaque pH (2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5), la consommation énergétique était notée à des densités de courant variant entre 0 et 50 mA/cm<sup>2</sup>. Une plus large plage de valeur de densité de courant a été étudiée afin de mieux évaluer l'impact de l'acidification. De plus, l'augmentation de la conductivité et la diminution des coûts attendus devraient être suffisantes pour permettre de travailler à des densités de courant plus élevées. Les courbes ont été tracées avec un assemblage monopolaire de quatre électrodes de différents matériaux. Toutes les cathodes disponibles (acier roulé à chaud, acier roulé à froid, aluminium et cuivre) ont été comparées entre elles avec du titane recouvert d'oxyde de ruthénium comme matériau d'anode (puisque'il s'agit du matériau utilisé dans le prototype HéliCyl). Les différentes anodes ont ensuite été comparées entre elles avec de l'acier roulé à froid comme matériau de cathode. Pour chaque essai, des échantillons ont été prélevés en début et en fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

Le pH peut aussi avoir un impact sur le placage et la solubilisation des métaux. Bien qu'un pH d'environ 2,2-2,3 soit adéquat, il est important de vérifier si une légère variation du pH initial pourrait améliorer le rendement ou l'efficacité du procédé. Dans la cellule PériRect, un essai a donc été réalisé à pH 2,2, un à pH 2,0 et un à pH 1,8 avec trois électrodes (deux cathodes et une anode) à 30 mA/cm<sup>2</sup>. Cette densité de courant est suffisamment élevée pour permettre la lixiviation, mais suffisamment basse pour limiter la production de H<sub>2</sub> qui occasionne mousse et débordements. À titre de comparaison, un essai a été réalisé en

utilisant des cathodes en acier déployé à pH 2,0 et 2,2 pour vérifier que les tendances observées soient justes (autant pour l'effet de l'utilisation de cathodes déployées que pour l'effet du pH même, se référer à la section 5.2.3.2). Il est attendu que le pH optimal soit de 2,0 environ suite aux données fournies par la littérature [Juang et Wang 2000]. Pour chaque essai, des échantillons ont été prélevés en début et fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

Finalement, l'ajout de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a aussi été étudié afin d'améliorer la conductivité du milieu, sans générer des composés organochlorés, et de possiblement favoriser l'électrogénération d'agent oxydant tel l'acide persulfurique. Ainsi, 10 g sel/l a été ajouté à 3,5 l de boue acidifiée à pH 2,0. Un traitement électrochimique d'une durée de 2 h a été effectué à  $60 \text{ mA/cm}^2$  dans la cellule Homo-PériRect. La densité de courant supérieure a été appliquée afin d'assurer l'efficacité de la lixiviation, particulièrement en raison du plus grand volume à traiter qui requière une plus grande quantité de réactifs, les électrons.

### **5.2.3 Propriétés physiques des électrodes et propriétés électriques**

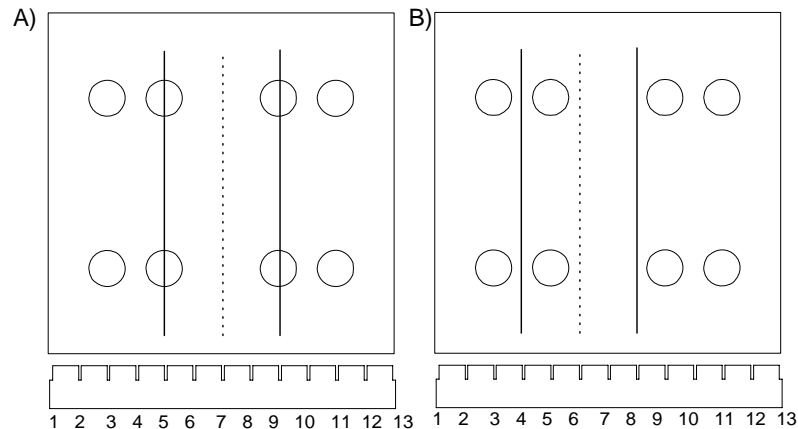
Les propriétés physiques des électrodes et les propriétés électriques de fonctionnement sont reliés à : (i) leur positionnement; (ii) au choix du type de surface; (iii) à la surface totale disponible pour effectuer des réactions; (iv) au volume traité par cette surface d'électrode; (v) à la distance entre les électrodes; (vi) à la densité de courant circulant lors du traitement; et (vii) à la durée d'application du courant. Les essais réalisés pour étudier ces propriétés sont présentés dans les prochaines sections.

#### **5.2.3.1 Positionnement des électrodes**

L'efficacité du traitement électrochimique est largement influencée par les propriétés physiques de la cellule, telles la turbulence et le transfert de masse. Ainsi, deux essais ont été réalisés dans la cellule PériRect, tel qu'illustré à la figure 26, afin d'évaluer l'impact du positionnement des électrodes sur les rendements de solubilisation et d'électrodéposition. Le premier essai a été réalisé en positionnant trois électrodes (deux cathodes et une anode),



centrées dans le réacteur (positions no.5, 7 et 9). Dans le deuxième cas, les électrodes sont décentrées (positions no.4, 6 et 8). Pour chaque essai, des échantillons ont été prélevés en début et fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2.



**Figure 26** Disposition des électrodes lors de deux essais illustrée par une vue de côté du réacteur. Les entrées/sorties de la pompe péristaltique sont identifiées par les cercles. A) électrodes disposées de façon centrées par rapport au réacteur. B) électrodes en position décentrée

### 5.2.3.2 Type de surface

L'utilisation d'électrodes déployées permet d'améliorer le transfert de masse aux électrodes. Les anodes étant déjà en métal déployé, l'utilisation de cathodes déployées est aussi à envisager (mais diminue la surface de déposition). Ce type de cathodes permet en effet d'améliorer l'agitation du milieu tout en créant des zones de turbulences au voisinage des électrodes. Deux essais comparatifs ont donc été effectués dans la cellule PériRect à  $30 \text{ mA/cm}^2$  et trois électrodes (2 cathodes et 1 anode). Afin d'avoir une meilleure fiabilité de la tendance observée, des essais ont aussi été réalisés à différents pH (voir la description de ces essais à la section 5.2.2). Pour chaque essai, des échantillons ont été prélevés en début et fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

### 5.2.3.3 Surface d'électrodes, distance inter-électrodes et volume utile

Dans la cellule PériRect, différentes combinaisons d'électrodes ont été utilisées afin d'évaluer la surface optimale ainsi que la distance interélectrode optimale. Ainsi, avec les matériaux d'électrodes préalablement sélectionnés (Ti/IrO<sub>2</sub> à l'anode et acier à la cathode), à la densité de courant optimale obtenue avec le réacteur HéliRect (30 mA/cm<sup>2</sup>), tel que décrit à la section 5.2.4, et pour un temps de rétention de 2 h, 5 (2 anodes; 3 cathodes; ratio A<sup>+</sup>/V de 80 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup> ratio A<sup>-</sup>/V de 346 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup>), 4 (2 anodes; 2 cathodes; ratio A<sup>+</sup>/V de 80 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup> ratio A<sup>-</sup>/V de 231 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup>), 3 (1 anode; 2 cathodes; ratio A<sup>+</sup>/V de 40 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup> ratio A<sup>-</sup>/V de 231 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup>), et 2 (1 anode; 1 cathode; ratio A<sup>+</sup>/V de 40 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup> ratio A<sup>-</sup>/V de 115 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup>) électrodes ont été utilisées. Des distances interélectrodes de 4, 3 et 2 cm ont été appliquées pour chaque configuration. Pour chaque essai, des échantillons ont été prélevés en début et fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

Des essais ont aussi été réalisés afin de déterminer le volume optimal de traitement. Des essais ont été réalisés à l'aide de la cellule HéliRect remplie à sa capacité maximale (voir section 5.2.3.4.2), puis reliée à une cuve agitée. Ce dernier a été effectué à 30 mA/cm<sup>2</sup>, pendant 2 h, à pH 2,2, avec 2 cathodes et 1 anode, une distance inter-électrode de 3 cm et un volume de boues 2,1 l. Il s'agit de la reproduction exacte d'un essai effectué dans la cellule HéliRect sans cuve agitée, exception faite du volume de boues traitées qui était alors de 1,7 l. Pour chaque essai, des échantillons ont été prélevés en début et fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

Ensuite, l'optimisation du volume a été effectuée avec la cellule Homo-PériRect afin de vérifier si l'utilisation d'un second bac pourrait réellement améliorer l'efficacité du procédé.

Suite aux résultats obtenus à l'aide de la cellule PériRect (décrits à la section 5.2.4), une densité de courant de 60 mA/cm<sup>2</sup> a d'abord été utilisée. Une durée de traitement de 2 h semblait insuffisante pour permettre le placage des métaux. C'est pourquoi les premiers essais ont été effectués sur une durée de 4 h.

L'impact d'une variation du volume de boues traité sur l'efficacité du procédé a été évalué. Des essais ont donc été effectués à des volumes entre 2 l (essai contrôle, sans cuve agitée) et 8 l (cuve agitée à son volume utile maximal).

Une fois le volume optimal déterminé, des essais supplémentaires ont été effectués pour étudier l'effet de la densité de courant et du temps dans cette configuration de cellule (décrits à la section 5.2.3.4.4). Puisque cette cellule permet une gestion efficace de la mousse, il est possible d'appliquer de plus fortes valeurs de densité de courant sans qu'il n'y ait débordement. Ces valeurs supérieures pourraient être nécessaires à l'obtention d'une lixiviation efficace, particulièrement en considérant le volume supérieur de boues à traiter dans cette configuration.

Les valeurs précises de densité de courant (entre 15 et 90 mA/cm<sup>2</sup>) et de durée de traitement (entre 2 et 6 h) seront déterminées suite aux résultats obtenus (section 5.2.3.4.4). Pour chaque essai, des échantillons ont été prélevés en début et fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

#### **5.2.3.4 Densité de courant et durée d'application du courant**

L'efficacité du procédé est étroitement reliée à la densité de courant circulant dans la cellule (favorisant les réactions anodiques ou cathodiques) ainsi qu'à la durée du traitement. Ces paramètres ont donc été étudiés dans chaque cellule électrochimique utilisée.

##### **5.2.3.4.1 Utilisation de la Cellule HéliCyl**

Les essais réalisés dans la cellule HéliCyl ont été les premiers essais à être effectués dans le cadre de ce travail. Ils ont été effectués sur les boues préalablement acidifiées à un pH de 2,3. Ce pH a été déterminé comme optimal pour effectuer la lixiviation chimique des métaux lors de d'autres travaux [Beauchesne 2002]. Il s'agit aussi d'un pH compatible avec l'électrodéposition de Cu, d'un point de vue thermodynamique (section 2.2).

Un volume de 5 l de boues a été inséré dans la cellule. La hauteur d'électrode active était alors de 12 cm. Pour ce volume, l'aire utile des électrodes a été évaluée à 655 cm<sup>2</sup> pour l'anode (ratio A<sup>+</sup>/V de 131 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup>) et 1 181 cm<sup>2</sup> pour la cathode (ratio A<sup>-</sup>/V de 236 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup>).

Des essais d'une durée de 4 h ont été réalisés à 5 A (7,6 mA/cm<sup>2</sup>), 10 A (15 mA/cm<sup>2</sup>), 15 A (23 mA/cm<sup>2</sup>) et 20 A (30 mA/cm<sup>2</sup>), soit à la puissance maximale du générateur. Un échantillon d'environ 200 ml était récolté après 30, 60, 90, 120 et 240 min et a été traité tel qu'indiqué à la section 5.4.2. En plus, une fraction de chaque échantillon était préparée pour la détermination du contenu en agent oxydant.

#### **5.2.3.4.2 Utilisation de la Cellule HéliRect**

Des essais ont été réalisés dans la cellule HéliRect à 10, 20 et 30 mA/cm<sup>2</sup>, soit la valeur maximale possible sans observer de débordements de mousse. Ces essais étaient réalisés avec 1,5 l de boues préacidifiées en utilisant deux anodes et trois cathodes (ratio A<sup>+</sup>/V de 66 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup> ratio A<sup>-</sup>/V de 282 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup>). Cette configuration offre une surface supérieure pour l'électrodéposition et une différence de potentiel appliquée plus faible. De plus, des essais ont été réalisés avec quatre électrodes à 20 mA/cm<sup>2</sup> et 30 mA/cm<sup>2</sup> en remplissant la cellule HéliRect à sa capacité maximale (2,1 l; ratio A<sup>+</sup>/V de 119 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup> ratio A<sup>-</sup>/V de 134 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup>) afin d'évaluer son efficacité maximale. Il est à noter que cette configuration oblige l'installation d'un coupe-mousse mécanique (attache à câble placée sur le bras de l'hélice) qui ne prévient pas les débordements à 40 mA/cm<sup>2</sup>.

Finalement, des essais ont été réalisés pour évaluer l'effet de la durée de traitement sur le rendement du procédé dans la cellule HéliRect. Des temps de 0 à 6 h ont été étudiés à 30 mA/cm<sup>2</sup> avec 1,5 l de boues préacidifiées en utilisant deux anodes de Ti/IrO<sub>2</sub> et deux cathodes d'acier roulé à froid. Pour chaque essai, des échantillons ont été prélevés en début et fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

#### **5.2.3.4.3 Utilisation de la Cellule PériRect**

Des essais d'une durée de 2, 3, 4, 5 et 6 h ont été effectués à des densités de courant de 30, 45, 60, 75, et 90 mA/cm<sup>2</sup>, avec ajout de PPG dans la cellule PériRect. Ces essais ont été réalisés à des densités de courant supérieures puisque la lixiviation n'était pas suffisante pour répondre aux exigences C1. L'ajout de PPG a permis d'atteindre ces densités de courant sans débordement.

Des échantillons ont été prélevés en début et fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

#### **5.2.3.4.4 Utilisation de la Cellule Homo-PériRect**

Dans la cellule Homo-PériRect, des essais ont été réalisés à 60 mA/cm<sup>2</sup> pour des durées de 1, 2, 3 et 4 h afin d'évaluer l'efficacité de l'utilisation de deux bacs. Cette configuration est celle déterminée comme optimale lors de l'utilisation de la cellule PériRect et celle qui sera utilisée lors du développement du procédé chimique/électrochimique combiné.

Des échantillons ont été prélevés en début et fin de traitement et ont été traités tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

### **5.3 Procédé combiné chimique/électrochimique**

Le procédé combiné chimique/électrochimique a été développé entièrement dans la cellule Homo-PériRect dans le but d'améliorer l'efficacité du procédé électrochimique développé. Il consiste donc en l'ajout d'agent oxydant en début de traitement afin d'accélérer la mise en solution des éléments inorganiques indésirables et ainsi de permettre à l'électrodéposition d'être efficace dès que le générateur de courant est activé. Le cheminement expérimental est présenté à la figure 27.

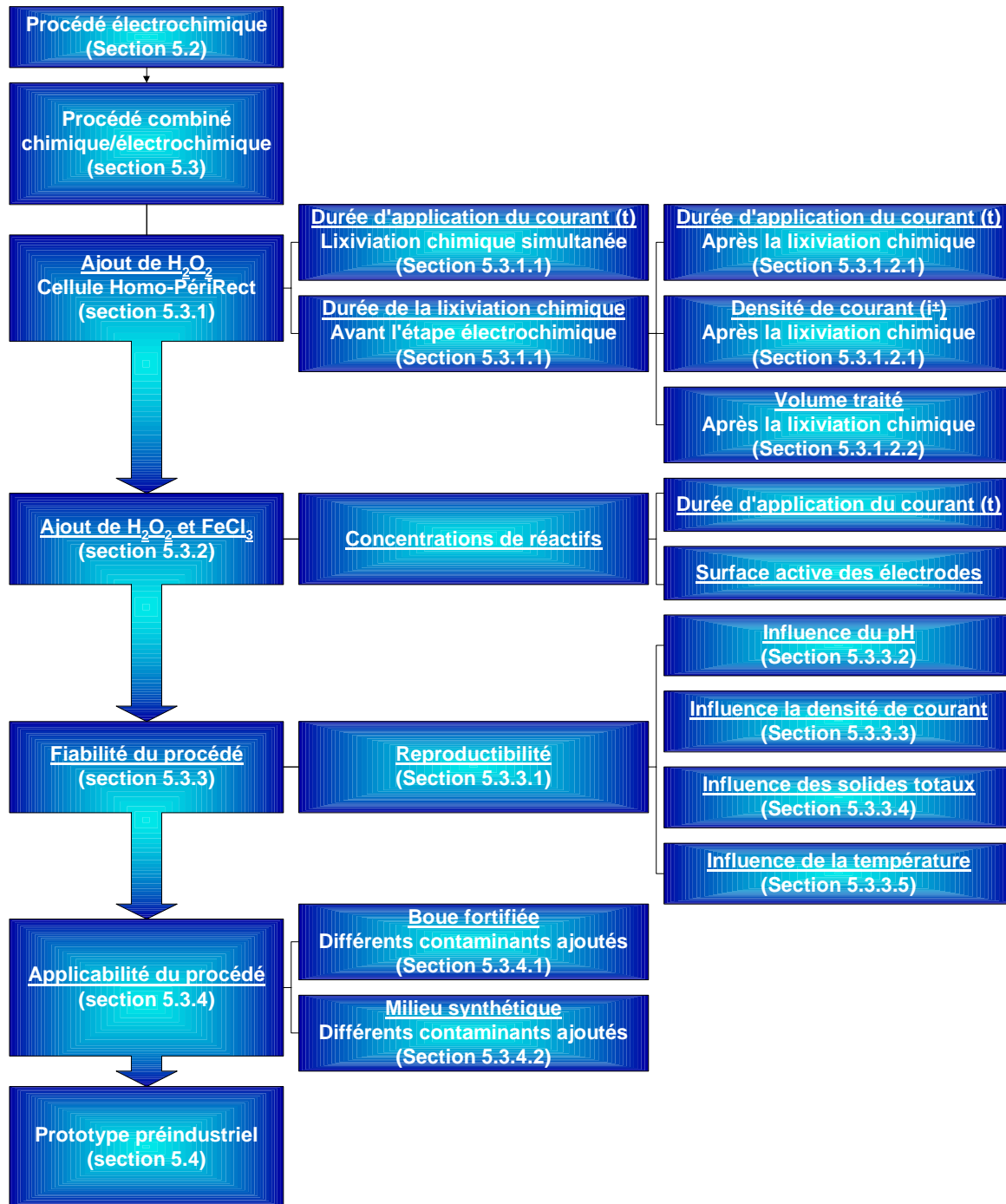


Figure 27 Cheminement expérimental suivi lors du développement du procédé combiné chimique/électrochimique

### **5.3.1 Ajout de peroxyde d'hydrogène seul**

Tout d'abord, l'ajout d'un seul agent oxydant a été considéré. Le peroxyde d'hydrogène a été choisi pour son pouvoir désinfectant et désodorisant, et parce qu'il ne produit aucun composé de dégradation néfaste. L'impact de son addition en début de traitement a d'abord été évalué, puis une durée de préagitation a été déterminée afin d'améliorer son efficacité. Enfin, les paramètres physiques et électriques de la cellule ont été optimisés sous ces conditions d'addition et de préagitation.

#### **5.3.1.1 Impact sur l'efficacité du procédé**

Des essais ont été réalisés en imposant une densité de courant de  $60 \text{ mA/cm}^2$ , soit la valeur optimale déterminée lors de l'utilisation des cellules PériRect et Homo-PériRect. La durée de traitement était de 1, 2, 3 et 4 h sur des boues acidifiées à pH 2,0, sans ajout de peroxyde d'hydrogène et avec un ajout de 15 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène. Les échantillons ont été récoltés en début et fin de traitement et analysés tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

À titre de témoin et pour établir la durée de préagitation optimale, si nécessaire, une cuve contenant des boues acidifiées à pH 2,0 et 15 kg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /TBS a été agitée pendant une durée de 4 h, et échantillonnées toutes les 15 min. Les échantillons ainsi récoltés ont été analysés tel qu'indiqué à la section 5.4.2, excepté que la mesure de ST et du contenu en éléments inorganique total n'ont pas été effectuées.

#### **5.3.1.2 Paramètres physiques et électriques**

Suite à la détermination du temps d'agitation du peroxyde d'hydrogène dans les boues préalable à la mise sous tension du générateur de courant (section 5.3.1.1), les paramètres suivants ont été étudiés : (i) densité de courant à imposer; (ii) durée de traitement; et (iii) volume traité ont été réalisées.

### **5.3.1.2.1 Densité de courant et durée d'imposition du courant**

Des essais ont été réalisés pour des durées de 1, 2, 3 et 4 h à des densités de courant de 15, 30, 45 et 60 mA/cm<sup>2</sup> suite à l'ajout de 15 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène dans 3,5 l de boue. L'ajout a été fait 2 h avant l'imposition du courant, soit la valeur optimale déterminée lors des essais décrits à la section 5.3.1.1. Les échantillons ont été récoltés en début et fin de traitement et analysés tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

### **5.3.1.2.2 Volume traité**

Des essais ont été réalisés afin de vérifier si une diminution de volume traité permettrait une amélioration suffisante des rendements obtenus. Ainsi, une densité de courant de 15 mA/cm<sup>2</sup> a été appliquée à 2,0, 2,5, 3,0 et 3,5 l de boue acidifiée à pH 2,0, suite à l'ajout de 15 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène. Les échantillons ont été récoltés en début et fin de traitement et analysés tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

## **5.3.2 Ajout combiné de peroxyde d'hydrogène et de chlorure ferrique**

Le peroxyde d'hydrogène ne s'avérant pas suffisamment efficace lorsqu'utilisé seul, il a été décidé de le combiner au chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>). Il s'agit en effet des deux réactifs utilisés lors de l'application du procédé METIX-AC de traitement de boue d'épuration municipale par lixiviation chimique [Beauchesne 2002]. Des essais ont donc été réalisés sur 3,5 l de boue acidifiée à pH 2,0, à 15 mA/cm<sup>2</sup> pour une durée de 4 h suite à l'ajout de 0, 15 et 30 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS combiné à 0, 25 et 50 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS. Les échantillons ont été récoltés en début et fin de traitement et analysés tel qu'indiqué à la section 5.4.2.

Ensuite, des essais ont été réalisés sur 3,5 l de boue acidifiée à pH 2,0 en appliquant 15 mA/cm<sup>2</sup> pendant 6 h, sans aucun autre réactif, avec 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS et avec 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS combiné à 25 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS, les réactifs étant agités pendant 2 h avant l'imposition du courant. Cette même série d'essai a aussi été reprise en doublant la surface d'électrode utilisée. Les échantillons ont été récoltés en début et fin de traitement et analysés tel qu'indiqué à la section 5.4.2.



### **5.3.3 Évaluation de la fiabilité du procédé combiné**

La fiabilité du procédé combiné a été évaluée en répétant un même essai puis en étudiant son efficacité lorsque les paramètres opérationnels sont légèrement modifiés. Ainsi, des essais ont évalué l'impact d'une variation de pH, de densité de courant, de ST et de température.

#### **5.3.3.1 Reproductibilité du procédé**

La reproductibilité du procédé a été évaluée en répétant le procédé dans ses conditions optimales trois fois supplémentaires. Des essais ont donc été réalisés suite à l'acidification de 3,5 l de boue et à l'ajout de 15 kg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TBS}$  combiné à 25 kg  $\text{Fe}^{3+}/\text{TBS}$ . Le pH résultant était de 1,8. Le milieu était agité pendant 2 h, puis une densité de courant de 15 mA/cm<sup>2</sup> était appliqué pendant une durée de 6 h. Lors de ces essais, des échantillons étaient prélevés à chaque étape de traitement et analysés tel qu'illustré à la figure 35, section 5.4.

#### **5.3.3.2 Variation du pH**

Afin d'évaluer l'effet d'une variation de pH sur les rendements obtenus, des essais ont été réalisés suite à l'acidification de 3,5 l de boue et à l'ajout de 15 kg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TBS}$  combiné à 25 kg  $\text{Fe}^{3+}/\text{TBS}$ , agité pendant 2 h, puis en appliquant 15 mA/cm<sup>2</sup> pendant une durée de 6 h. Les essais ont été réalisés à des pH de 1,8, 2,0, 2,2 ou 2,4.

#### **5.3.3.3 Diminution de la densité de courant**

Afin d'évaluer l'effet d'une variation de la densité de courant sur les rendements obtenus, des essais ont été réalisés suite à l'acidification de 3,5 l de boue à pH 1,8 et à l'ajout de 15 kg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TBS}$  combiné à 25 kg  $\text{Fe}^{3+}/\text{TBS}$ , agité pendant 2 h, puis en appliquant 4, 7, 11 et 15 mA/cm<sup>2</sup> pendant une durée de 6 h.

### 5.3.3.4 Variation dans les ST de la boue

Afin d'évaluer l'effet d'une variation du contenu en ST sur les rendements obtenus, des essais ont été réalisés suite à l'acidification à pH 1,8 de 3,5 l de boue, dont les ST ont été ajustés à 1, 2 et 3%, et à l'ajout de 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS combiné à 25 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS, agité pendant 2 h, puis en appliquant 15 mA/cm<sup>2</sup> pendant une durée de 6 h.

### 5.3.3.5 Variation de la température

Afin d'évaluer l'effet d'une variation de température sur les rendements obtenus, des essais ont été réalisés à 10°C (montage expérimental placé au réfrigérateur) et à température ambiante (boue ayant passé quelques heures à environ 22°C avant l'essai), suite à l'acidification de 3,5 l de boue à pH 1,8 et à l'ajout de 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS combiné à 25 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS, agité pendant 2 h, puis en appliquant 15 mA/cm<sup>2</sup> pendant une durée de 6 h.

## 5.3.4 Évaluation de la portée du procédé combiné

Afin d'évaluer la portée du procédé combiné, soit son applicabilité à d'autres problématiques, des essais ont été réalisés sur une boue fortifiée et en milieu synthétique. Pour préparer ces milieux, divers sels ont été utilisés, sels fournis par le service des laboratoires de l'INRS et dont les propriétés sont présentées au tableau 13.

**Tableau 13 Propriétés des sels utilisés afin de constituer les milieux fortifiés et synthétiques (masse molaire du sel, masse molaire de l'élément et concentration de l'élément)**

Sel utilisé	M (g/mol)	M <sub>M</sub> (g/mol)	[M] (%)
CuSO <sub>4</sub>	159,61	63,55	39,8
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	287,54	65,39	22,7
3CdSO <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O	769,51	337,23	43,8
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	262,86	58,69	22,3
AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O	474,39	26,98	5,7
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	471,56	111,7	23,7
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	278,02	55,85	20,1
NaCl	58,44	35,453	60,7

### 5.3.4.1 Essais sur une boue fortifiée

Un volume de boue a d'abord été traité en tant que témoin dans les conditions optimales : acidification à pH 1,8 de 3,5 l de boue et ajout de 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS combiné à 25 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS, agité pendant deux heures, puis en appliquant 15 mA/cm<sup>2</sup> pendant 6 h.

Ensuite, le même essai a été répété en ajoutant un ou des sels à 4 l de boue afin d'obtenir une boue se rapprochant des concentrations obtenues pour une boue contaminée par Cu, Cd, Zn et Ni à des concentrations équivalentes 1,5 à 5 fois la norme C1, ainsi que pour une boue contaminée par Cu, Cd, Zn ou Ni à une concentration équivalente à 5 fois la norme C1. Les ajouts effectués lors des sept essais réalisés sont décrits au tableau 14.

**Tableau 14** Concentration de sels ajoutés lors des essais en milieu fortifié (mg sel/4 l) et concentration équivalente de l'élément (mg<sub>M</sub>/kg BS)

Essai	Cu		Zn		Cd		Ni	
	(mg/l)	(mg/kg BS)	(mg/l)	(mg/kg BS)	(ml/l)	(mg/kg BS)	(mg/l)	(mg/kg BS)
1	0	0	210	664	2,5	9	28	86
2	0	0	342	1 080	5,9	21	5	16
3	177	977	660	2 090	9,8	15	44	137
4	179	990	0	0	0	0	0	0
5	0	0	659	2 080	0	0	0	0
6	0	0	0	0	4,3	15	0	0
7	0	0	0	0	0	0	47	146

La boue fortifiée a alors été agitée pendant une période de 24 h afin d'atteindre un certain équilibre chimique et que la spéciation résultante ressemble à celle d'une boue contaminée [Renoux et al. 2007].

La boue était ensuite acidifiée à pH 1,8 et 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS combiné à 25 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS ont été ajoutés. Suite à une agitation de 2 h une densité de courant de 15 mA/cm<sup>2</sup> a été appliquée pendant 6 h. Les échantillons prélevés en début et en fin de traitement ont été analysés tel que décrit à la section 5.4.2.

### 5.3.4.2 Essais en milieu synthétique

Afin de réaliser des essais en milieu synthétique, différents sels ont été ajoutés à 4 l d'eau distillée. Un volume de 0,5 l a été conservé pour effectuer des analyses initiales alors que 3,5 l ont été traités dans la cellule Homo-PériRect sous un courant de 15 mA/cm<sup>2</sup> pendant 6 h. Pour rendre le milieu plus représentatif des boues d'épuration municipales traitées, il a été acidifié à pH 1,8 et tous les sels utilisés étaient des sulfates afin d'obtenir une concentration approximativement équivalente de l'ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. De même, l'équivalent de 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS combiné à 25 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS a été ajouté au milieu (calculs effectués en considérant 1,8% de matière sèche).

Les autres sels ont été ajoutés en concentrations présentées au tableau 15, afin de réaliser des essais équivalents à ceux effectués en milieu fortifié ou aux problématiques les plus fréquentes observées dans les boues d'épuration municipales. En plus, l'équivalent de 7 640 mg Al/kg BS et de 40 000 mg Fe/kg BS ont été ajoutés pour effectuer un essai comparatif puisqu'ils se retrouvent en concentration importante dans les boues et pourraient donc influencer les rendements du procédé. Aussi, un essai a été réalisé pour obtenir des concentrations équivalentes à celles retrouvées dans les boues étudiées (essai #8). Finalement, afin de vérifier la capacité du procédé à générer un agent oxydant, l'essai #8 a été repris avec un ajout supplémentaire de l'équivalent de 3 kg NaCl/TBS.

**Tableau 15** Concentration de sels ajoutés lors des essais en milieu synthétique (mg sel/3,5 l)

Essai	Cu (mg)	Zn (mg)	Cd (mg)	Ni (mg)	Al (mg)	Fe (II) (mg)	Fe (III) (mg)	Cl (mg)
<b>1</b>	373	210	0,6	28	0	0	0	0
<b>2</b>	298	417	1,3	55	0	0	0	0
<b>3a</b>	493	692	2,2	90	0	0	0	0
<b>3b</b>	316	694	2,2	87	8 440	6 270	5 320	0
<b>4</b>	495	0	0	0	0	0	0	0
<b>5</b>	0	694	0	0	0	0	0	0
<b>6</b>	0	0	2,2	0	0	0	0	0
<b>7</b>	0	0	0	88,1	0	0	0	0
<b>8a</b>	340	118	0,15	48	8 440	6 270	5 320	0
<b>8b</b>	340	118	0,15	48	8 440	6 270	5 320	347

Le tableau 16 présente la composition théorique des principaux éléments inorganiques réglementés (Cu, Zn, Cd et Ni) obtenue suite à l'ajout des sels tel que présenté dans le tableau 15. Les concentrations sont d'abord présentées en termes de milligrammes de chaque élément par litre traité. Ensuite, pour fin d'analyse et de comparaison, cette valeur a été convertie pour représenter la concentration de cet élément si le milieu comportait 1,8% de ST, représentant un milieu de boue conventionnel. Comme dans le cas des essais réalisés sur les boues fortifiées, les échantillons prélevés en début et en fin de traitement ont été analysés tel que décrit à la section 5.4.2, et l'analyse des agents oxydants a été effectuée pour l'essai 8b.

**Tableau 16** Composition du milieu synthétique (mg<sub>M</sub>/l) et concentration équivalente de l'élément (mg<sub>M</sub>/kg BS)

Essai	Cu		Zn		Cd		Ni	
	(mg/l)	(mg/kg BS)	(mg/l)	(mg/kg BS)	(mg/l)	(mg/kg BS)	(mg/l)	(mg/kg BS)
<b>1</b>	373	2 360	210	757	0,6	4	28	99
<b>2</b>	298	1 880	417	1 500	1,3	9	55	195
<b>3a</b>	493	3 120	692	2 490	2,2	15	90	319
<b>3b</b>	495	3 130	694	2 500	2,2	15	87	308
<b>4</b>	495	3 130	0	0	0	0	0	0
<b>5</b>	0	0	694	2 500	0	0	0	0
<b>6</b>	0	0	0	0	2,2	15	0	0
<b>7</b>	0	0	0	0	0	0	88	312
<b>8a</b>	340	2 150	118	425	0,15	1	48	170
<b>8b</b>	340	2 150	118	425	0,15	1	48	170

### 5.3.5 Prototype préindustriel

Le procédé combiné ayant été optimisé à l'échelle de laboratoire et sa fiabilité, sa reproductibilité et sa portée ayant été étudiées, une mise à l'échelle pilote a été effectuée. L'objectif des essais réalisés était de vérifier que le procédé demeurerait efficace à plus grande échelle. Les essais se sont déroulés en trois étapes, soient la conception du prototype préindustriel, les essais en mode cuvée ainsi que les essais en mode continu.

### 5.3.5.1 Conception du prototype préindustriel

Lors de la mise à l'échelle du procédé, les paramètres électriques de fonctionnement doivent demeurer les mêmes. Ainsi, la distance inter-électrodes doit être de 2 cm, la surface anodique de  $39 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  et la surface cathodique de  $168 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ . Puisque les essais seront réalisés sur des longues périodes de temps, le générateur de courant ne peut être utilisé à sa capacité maximale. Alors, le volume du prototype préindustriel a été déterminé afin que l'intensité du courant à appliquer dans les conditions optimales (densité de  $+15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) corresponde à environ 50 à 70% de la puissance maximale du générateur (la différence de potentiel ne devrait que peu varier en augmentant l'échelle). De plus, puisqu'il n'était pas possible d'installer le prototype directement à l'usine, le volume traité devait être raisonnable en termes de fréquence d'échantillonnage.

Alors, il a été décidé que le prototype industriel aurait une capacité de 60 l, soit environ 30 l dans la cellule électrochimique et 30 l dans la cuve agitée. Dans ces conditions, il devra y avoir  $10\,080 \text{ cm}^2$  de surfaces cathodiques et  $2\,340 \text{ cm}^2$  de surface anodique. Étant donné que la surface cathodique est deux fois supérieure à sa taille, cette dernière doit être de  $5\,040 \text{ cm}^2$ . Quant à l'anode, sa surface active représente 73,3% de sa taille, alors cette dernière devra être de  $3\,192 \text{ cm}^2$ . Sous cette configuration, le courant à appliquer dans les conditions optimales d'opération est de 35 A et les boues doivent être échantillonnées à toutes les deux semaines.

Étant donné qu'il y a plus de volume mort dans une configuration parallélépipédique rectangulaire et qu'il y est plus difficile d'obtenir une agitation suffisante, il a été décidé d'opter pour une configuration cylindrique. La cellule, obtenue de Plastiver Inc. (Québec, Canada), a été construite en acrylique moulé selon les spécifications présentées à la figure 28. Globalement, la cellule est constituée de trois zones : 1) une zone de mélange où se place l'hélice agitatrice, 2) une zone pour placer les électrodes et 3) une zone de sécurité, entre deux couvercles, pour limiter les débordements et protéger les connexions électriques.

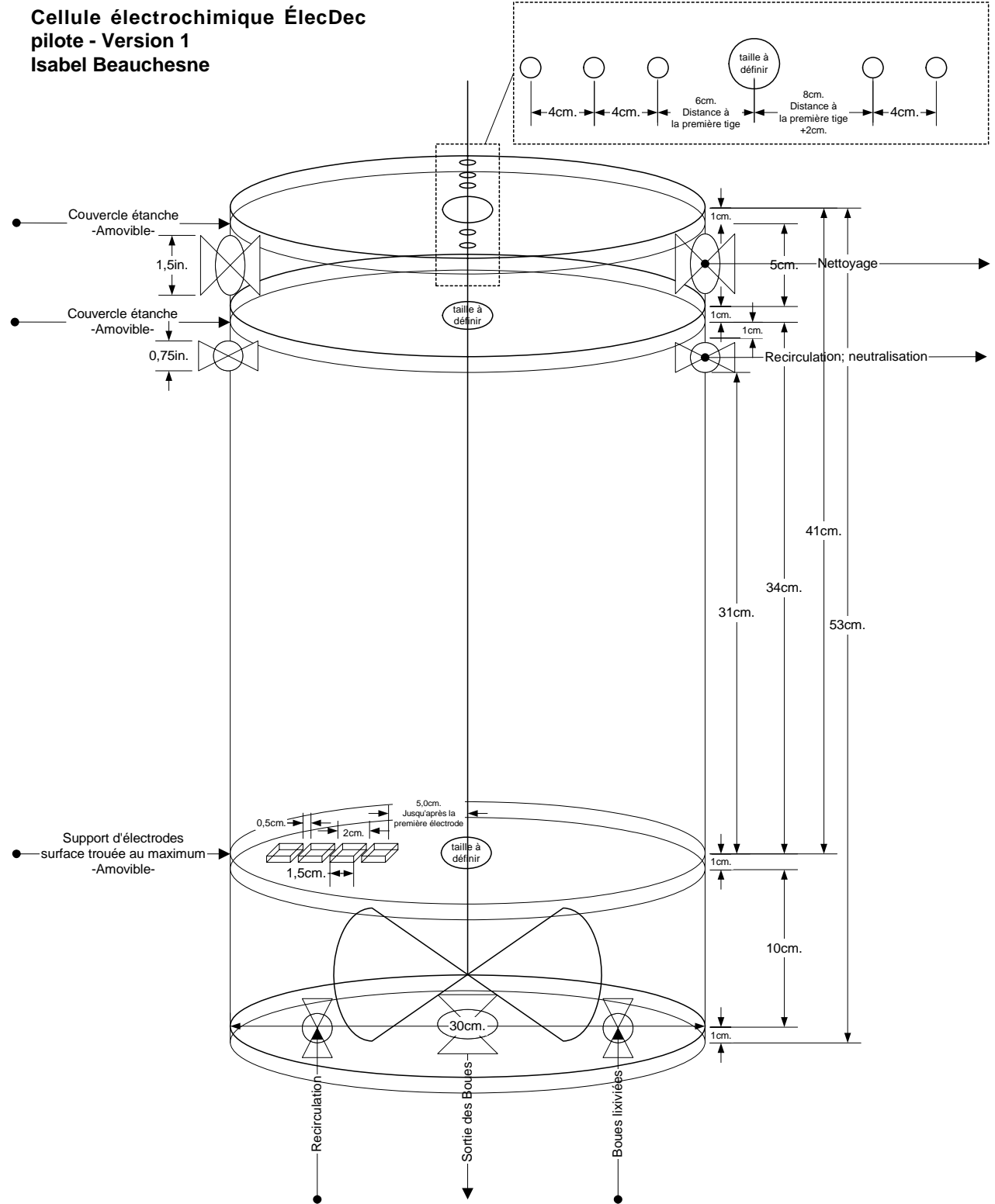


Figure 28 Schéma de spécifications du prototype préindustriel

Sous cette configuration, les propriétés des électrodes sont présentées au tableau 17 pour les anodes et au tableau 18 pour les cathodes. Il est à noter que deux anodes et trois cathodes ont été utilisées afin de distribuer le plus également possible les surfaces de réactions dans le volume traité. Les connexions électriques des électrodes sont effectuées à l'extérieur de la cellule (au-dessus de la cellule) à l'aide de tiges d'un diamètre de 9,5 mm soudée sur la longueur de l'électrode et constituée du matériau d'électrode.

**Tableau 17 Propriétés des anodes du prototype préindustriel**

<b>Électrode (diamètre)</b>	<b>Surface (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Taille (cm<sup>2</sup>)</b>
Anode 1 (14 cm)	967	1 319
Anode 2 (22 cm)	1 520	2 073
<i>Total</i>	<i>2 487</i>	<i>3 393</i>

**Tableau 18 Propriétés des cathodes du prototype préindustriel**

<b>Électrode (diamètre)</b>	<b>Surface (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Taille (cm<sup>2</sup>)</b>
Cathode 1 (10 cm)	1 885	942
Cathode 2 (18 cm)	3 393	1 696
Cathode 3 (26 cm)	4 901	2 450
<i>Total</i>	<i>10 179</i>	<i>5 089</i>

L'agitation dans la cellule est assurée par un moteur à vitesse variable de type Caframo RZR 50 rotor de Cole-Parmer Canada Inc. (Montréal, Québec) relié à une hélice agitatrice à quatre palmes d'un diamètre d'environ 14 cm.

### 5.3.5.2 Modifications apportées au prototype préindustriel

Suite aux premiers tests effectués, quelques ajustements ont dû être apportés à la cellule électrochimique. D'abord, les tiges de connexion électrique et la tige de l'agitateur mécanique ont été recouvertes afin de les protéger des attaques chimiques et de rendre la cellule plus étanche. Tel qu'illustré à la figure 29, des tubes MasterFlex #36 ont été utilisés.





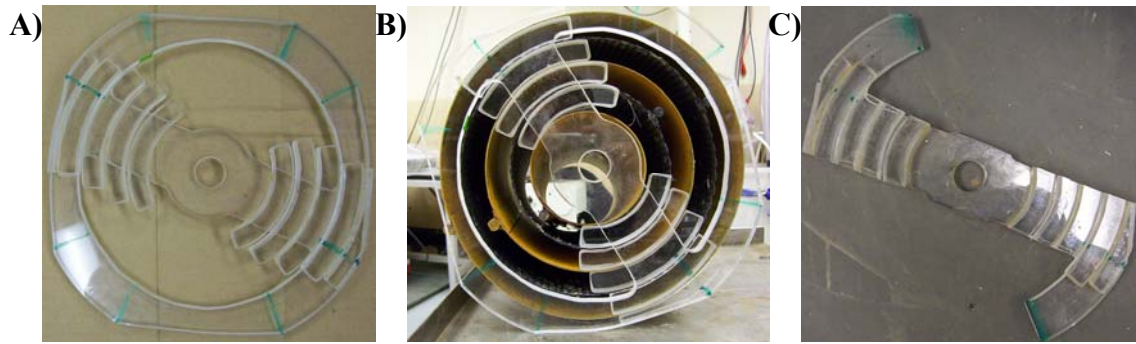
**Figure 29**      **Prototype préindustriel : vue du dessus après modifications**

Ensuite, afin d'améliorer l'agitation du milieu, deux modifications ont été apportées. Premièrement, une seconde hélice a été ajoutée au bras d'agitation, tel qu'illustré à la figure 30. Cette hélice avait un diamètre d'environ 8 cm pour pouvoir se loger à l'intérieur de la plus petite cathode (d'un diamètre de 10 cm) sans l'endommager.



**Figure 30**      **Prototype préindustriel : vue du de l'hélice double**

Deuxièmement, une accumulation de matières solides était visible à la base de la cellule électrochimique, sous les électrodes, et des zones d'agitation restreintes étaient apparentes tout autour de la cellule. Comme illustré à la figure 31 A et B, le socle utilisé pour supporter les électrodes couvrait une grande portion de la section de la cellule, recouvrant presque entièrement certains espaces inter-électrodes. Il a donc été sectionné, tel que représenté sur la figure 31 C, afin de minimiser sa superficie tout en assurant l'équilibre des électrodes dans la cellule.



**Figure 31** Prototype préindustriel : vue du socle. A) socle avant modifications, B) socle et position des électrodes avant modifications et C) socle après modifications

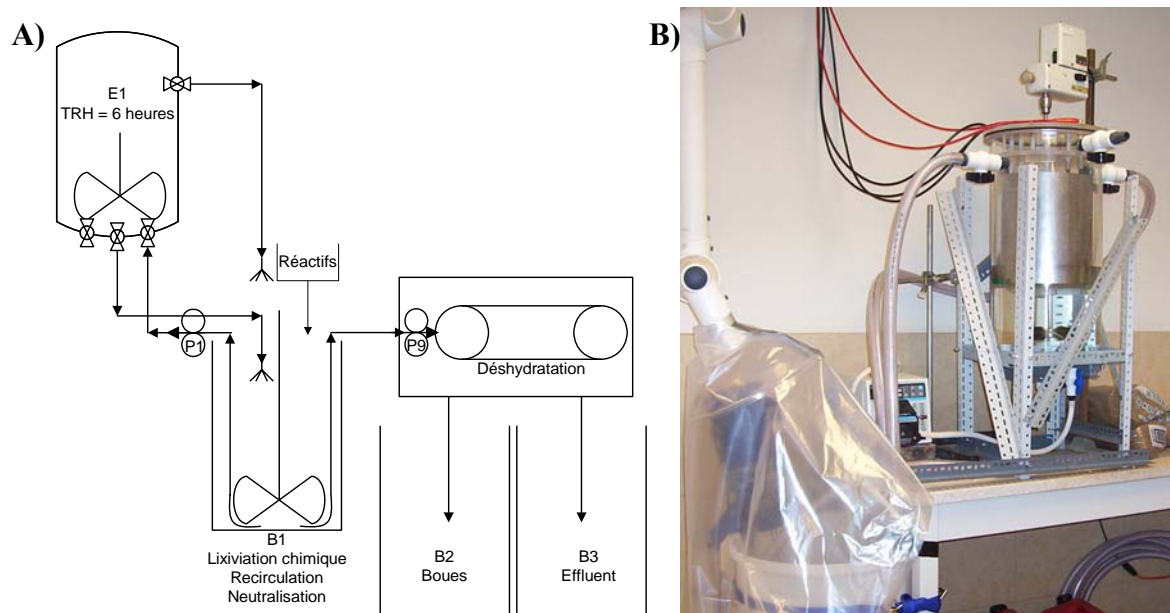
Suite à ces modifications, divers essais ont été réalisés en mode cuvée ainsi qu'un essai en mode continu.

### 5.3.5.3 Essais en mode cuvée

Le fonctionnement du procédé à l'échelle pilote, opéré en mode cuvée, est représenté à la figure 32 A alors que la figure 32 B montre une photo de l'installation du montage expérimental.

Toutefois, pour des raisons pratiques, il a été décidé que la pompe péristaltique acheminant les boues à l'unité de déshydratation (P9) serait éliminée.

En fait, seules les boues obtenues suite aux essais de reproductibilité ont subi cette étape et alors seule une fraction de la boue était déshydratée afin de faciliter la disposition des boues après traitement.



**Figure 32** Procédé en mode cuvée. A) schéma de fonctionnement et B) Photo de la cellule électrochimique et de la cuve agitée

Deux essais ont d'abord été réalisés (avant et après les modifications apportées à la cellule) afin de reproduire les conditions optimales déterminées à l'échelle du banc de laboratoire. La boue était donc acidifiée à pH 1,8 et 15 kg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /TBS combiné à 25 kg  $\text{Fe}^{3+}$ /TBS ont été ajoutés. Suite à une agitation de deux h, une densité de courant de 15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a été appliquée pendant 6 h. Les boues ont ensuite été neutralisées.

Par la suite, différents essais ont été réalisés pour évaluer quels paramètres pourraient être modifiés tout en maintenant une bonne efficacité. Ainsi, un essai limitant la concentration d'acide utilisé à 200 kg/TBS a été effectué (plutôt que de mettre suffisamment d'acide pour atteindre un pH de 1,8).

Ensuite, des lixiviations chimiques écourtées d'une durée de 30 min et 10 min ont été testées (temps minimum avant que le courant puisse circuler dans la cellule) ainsi que deux variations de la densité de courant, à 12 et 8  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . De plus, une diminution de la concentration de peroxyde d'hydrogène à 10 kg/TBS conjointement à une diminution de la densité de courant à 8  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a été évaluée.

Finally, the optimal experimental conditions were not changed and a study of reproducibility was carried out by repeating the test three times under the optimal conditions determined at the laboratory scale (pH 1,8, 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS, 25 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS, chemical leaching of 2 h followed by 6 h of electrochemical treatment at 15 mA/cm<sup>2</sup>). For these last tests, the sludge treatment protocol was carried out in full, including the dewatering step of the sludge. For control of the results, a test at pH 1,8 without other reagent was carried out as well as a conventional chemical leaching of 8 h and a dewatering of the untreated sludge.

#### 5.3.5.4 Essais en mode continu

Following the tests carried out in batch mode, the feasibility of the process in continuous mode was evaluated by a test of 32 h. The operating scheme of the process in continuous mode is presented in figure 33 and the experimental setup carried out in the laboratory is illustrated in figure 34.

In order to ensure adequate retention times, tank B2 (chemical leaching) contains a volume of 20 l, tank B3 (recirculation) a volume of 30 l and the other tanks are of capacity of about 200 l. To facilitate the disposal of the sludge, the dewatering step was not carried out in continuous mode since the treated volume was insufficient.

Similarly, the neutralization step was carried out manually by adding live lime directly in the neutralization tank (B4). The dewatering of a fraction of the treated and neutralized sludge was carried out at the end of the test on a volume of 4 l, as was done at the laboratory scale and in batch mode.

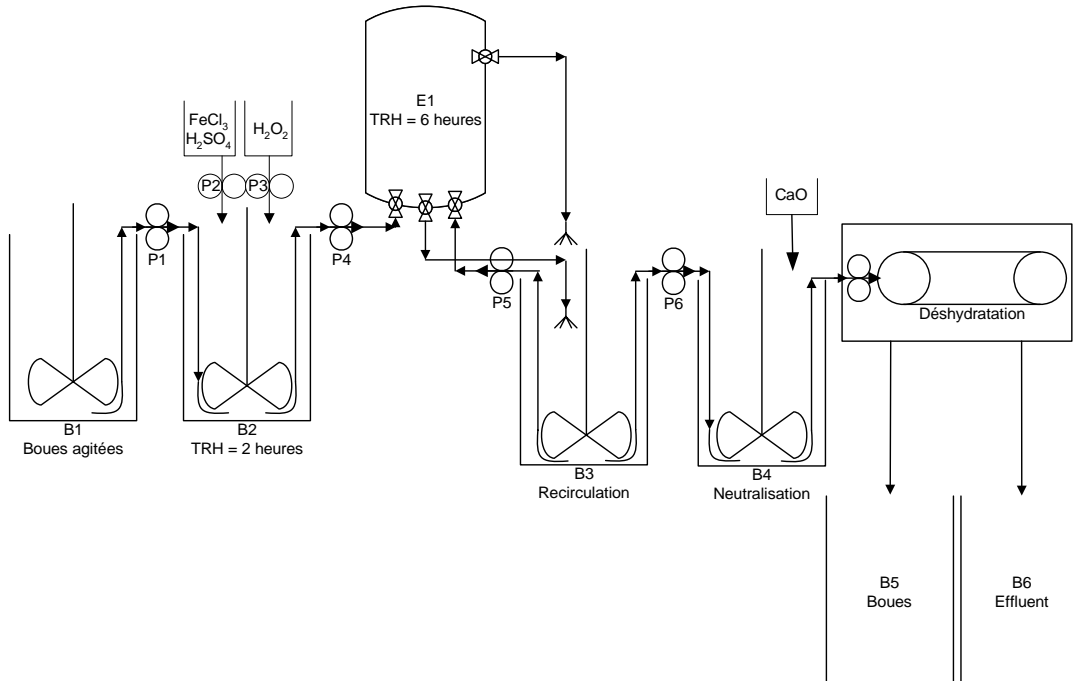


Figure 33 Schéma de procédé en mode continu



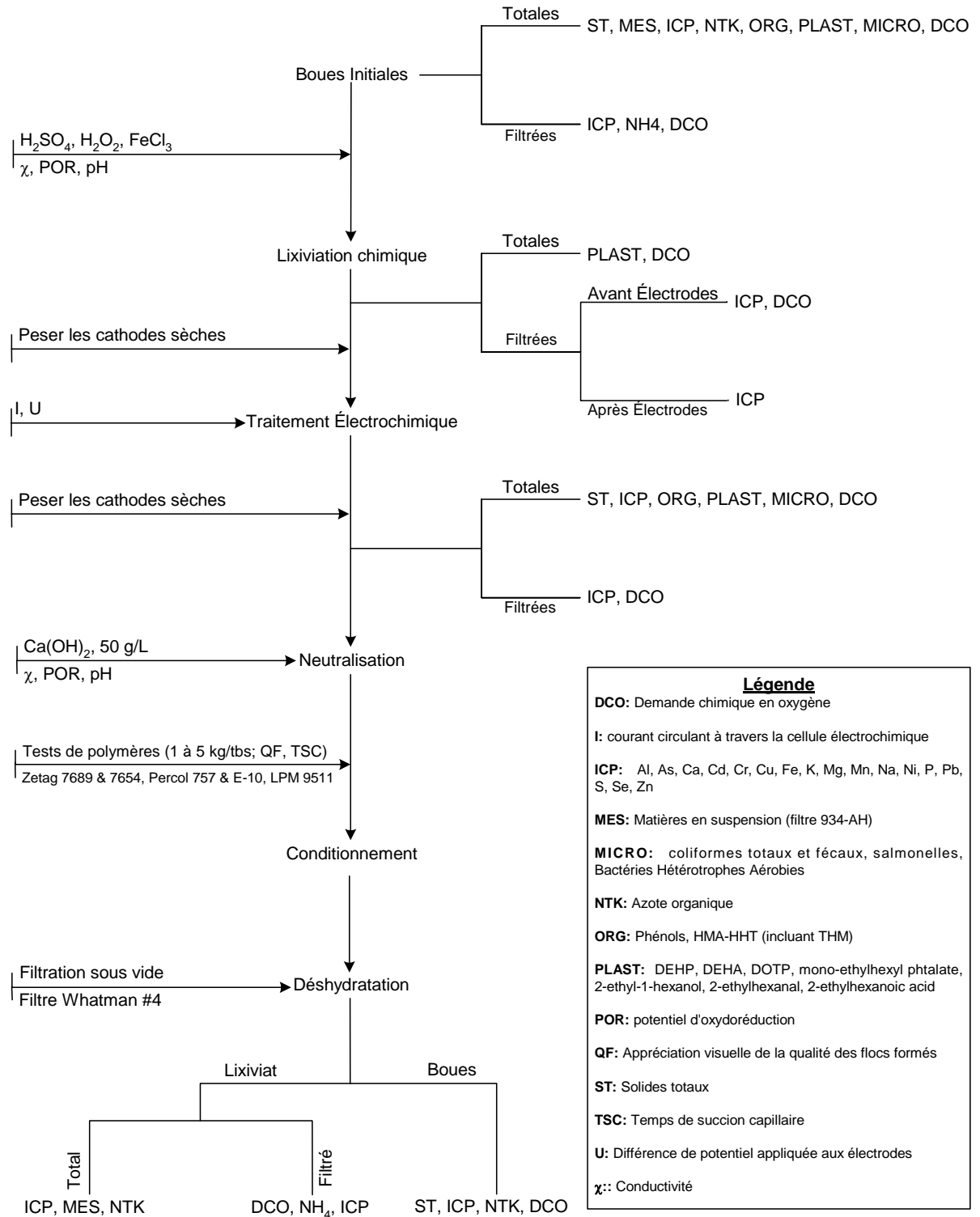
Figure 34 Montage photo de procédé en mode continu

L'essai était amorcé en mode cuvée, et après un temps de rétention de 2 h de la phase de traitement électrochimique, la pompe péristaltique P1 a été amorcée et calibrée à 167 ml/min afin de remplir la cuve de lixiviation chimique. De même, les pompes P2 et P3 ont été activées à 9 ml/min pour débiter la lixiviation chimique des boues dans la cuve. 2 h plus tard, les pompes P1, P2 et P3 ont été arrêtées afin de laisser la lixiviation chimique se poursuivre. À la fin du traitement électrochimique (TRH= 6 h), la chaîne de traitement en continu a été amorcée. Pour ce faire, la vidange du réacteur (E1) a été amorcée en activant et calibrant la pompe P6 à un débit de 167 ml/min. Ensuite, les pompes P4 puis P1 ont été activées afin d'acheminer les boues de la cuve de lixiviation (B2) vers la cellule électrochimique (E1) et la boue non traitée (B1) vers le bac de lixiviation (B2). Les pompes de réactifs, P2 et P3 ont alors été remises en marche. C'est donc 14 h après le début de l'essai que les cuves B2, B3 et E1 contiennent uniquement de la boue issue du processus en continu. Des échantillons ont été prélevés à toutes les 2 h et analysés pour leur contenu en éléments inorganiques dissous et totaux, leur contenu en  $\text{NH}_4$ , NTK ainsi que pour la DCO dissoute. Après 32 h de traitement, toutes les pompes ont été arrêtées, toutes les cuves ont été échantillonnées puis la boue a été neutralisée. Une évaluation de la qualité du conditionnement et de la déshydratabilité a alors été effectuée sur un échantillon de 4 l prélevés.

## 5.4 Protocoles et analyses

### 5.4.1 Réalisation des essais de traitement des boues et réactifs utilisés

Les essais de traitement chimique et de traitement combiné chimique/électrochimique devaient être réalisés en suivant le même protocole de base, schématisé à la figure 35. Globalement, le traitement complet inclut six étapes : 1) échantillonnage des boues, 2) ajout du (des) réactif(s), et période de lixiviation chimique dans le cas du procédé combiné, 3) traitement électrochimique, 4) neutralisation, 5) conditionnement et 6) déshydratation.



**Figure 35** Schéma des étapes, échantillonnages et analyses effectuées lors des essais de reproductibilité

Toutefois, dépendamment des circonstances, certaines étapes étaient généralement omises. Ainsi, les étapes de neutralisation, conditionnement et de déshydratation n'ont été réalisées que sur les essais vérifiant la reproductibilité de conditions expérimentales optimales. De même, la totalité des analyses indiquées n'a été effectuée que sur ces essais optimaux.

#### **5.4.1.1 Étape 1: Échantillonnage des boues initiales**

Un volume d'environ 300 ml de boue était prélevé en début de traitement et analysé pour déterminer son pH, son POR, sa conductivité et son contenu en ST. L'échantillon sec ainsi obtenu était conservé pour analyser son contenu en éléments inorganiques. Pour les échantillons récoltés lors des essais d'évaluation de la reproductibilité, les analyses suivantes étaient aussi effectuées. Un échantillon de 20 ml était congelé pour fin d'analyse de son contenu en N NTK, 250 ml étaient préparés pour l'analyse du contenu microbiologique, 50 ml pour l'analyse des composés organiques volatiles, 1 000 ml pour l'analyse des composés phénoliques et 1 000 ml pour analyse des composés halogénés aromatiques polycycliques. Ensuite, le contenu en matières en suspension a été calculé sur un échantillon de 200 ml. La fraction liquide ainsi obtenue a été utilisée pour effectuer l'analyse du contenu en éléments inorganiques dissous, en  $\text{NH}_4$  et pour évaluer la DCO.

#### **5.4.1.2 Étape 2: Ajout de réactif et lixiviation chimique**

Le volume de boue à traiter était placé dans une cuve agitatrice puis acidifié au pH désiré (entre 1,8 et 2,3) par ajout d'acide sulfurique concentré A.S.C., 95,0-98,0% 36N de Fisher Scientific (Ottawa, Canada). Un coût industriel de 86,02 \$/t  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a été retenu pour les calculs économiques. Dans le cas du procédé combiné chimique/électrochimique, environ 175 kg/TBS d'acide étaient d'abord ajoutés (obtention d'un pH inférieur à 3 pour éviter/limiter la précipitation du fer ferrique), puis 0 à 30 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène (solution à 31,3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , certifié A.C.S., de Fisher Scientific, Ottawa, Canada) et 0 à 50 kg  $\text{Fe}^{3+}$ /TBS sous forme de chlorure ferrique (solution à 11,0%  $\text{Fe}^{3+}$  de Environment EagleBrook Ltd.). Les coûts industriels retenus pour les calculs économiques étaient de 1 700 \$/t  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de 850 \$/t  $\text{Fe}^{3+}$ .



Le pH était alors ajusté à la valeur désirée par l'ajout d'acide. Le pH, le POR et la conductivité de la boue étaient alors mesurés. Lors de certains essais spécifiques, du sulfate disodique ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ou NaCl, fournis par le service des laboratoires de l'INRS, pouvait être ajouté afin d'évaluer leur impact sur la consommation énergétique et l'efficacité du procédé. Alors, le pH, le POR et la conductivité de la boue étaient mesurés à nouveau. Dans le cas du procédé combiné chimique/électrochimique, un délai de lixiviation était respecté (généralement 2 h). Sinon, la boue acidifiée était directement acheminée à l'étape 3.

Lorsque la lixiviation chimique avait lieu, des échantillons étaient prélevés suite à la période d'agitation. 1 000 ml de boue étaient préparés pour analyse des composés plastifiants et de leurs produits de dégradation, ainsi que 10 ml pour l'analyse de la DCO. Dans le cas des essais à l'échelle pilote, 300 ml étaient aussi prélevés pour analyse du contenu total en éléments inorganiques, après filtration ou centrifugation de l'échantillon (voir à la section 5.4.1.6). Ensuite, un volume suffisant de boue était filtré pour effectuer l'analyse du contenu en éléments inorganiques dissous et de la DCO soluble.

#### **5.4.1.3 Étape 3: Traitement électrochimique**

Après avoir ajouté le(s) réactif(s) et laissé agiter la boue pour la période de temps désirée (0 à 2 h), les boues étaient transférées dans la cellule électrochimique par transvasement (HéliCyl et HéliRect) ou par péristaltismes (PériRect, Homo-PériRect et prototype pré-industriel). Une différence de potentiel était appliquée une fois la cellule remplie afin de limiter la contamination du milieu par la solubilisation de la cathode. Dans le cas du prototype pré-industriel, la différence de potentiel était appliquée dès le début du transfert afin d'éviter toute contamination. Cela était possible puisque l'installation était plus sécuritaire, la cellule étant fermée et les connexions électriques hors de portée. Le risque de chocs électriques était donc moins important lors des manipulations. Le courant était généré par un appareil Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, Canada). Les connexions électriques étaient effectuées suite à un montage maison dont tous les accessoires étaient fournis par ElectroMike Ltée (Québec, Canada).

Une fois la cellule électrochimique remplie entièrement, la différence de potentiel appliquée aux bornes des électrodes était ajustée selon les besoins de l'essai afin de fournir le courant correspondant à la densité désirée. La différence de potentiel nécessaire était alors notée lors de chaque ajustement afin d'effectuer un calcul des besoins énergétiques du procédé et des coûts associés. Pour ces calculs, un coût unitaire de 0,06 \$/kWh a été retenu. Lorsque nécessaire, le contrôle chimique de la mousse a dû être effectué, tel que décrits dans les sections présentant les différents essais réalisés. Diverses huiles naturelles ont été utilisées : huile de canola Nos Compliments (Québec), huile d'olive Solon extra-vierge première pression à froid (Québec) et huile de tournesol Mazola (Québec), mais aucune n'avait d'effet. Un agent chimique, soit le polypropylène glycol (PPG;  $M_n = 2\ 000$ , de Aldrich Chemical Company, Milwaukee), a finalement été utilisé et donne une réduction pratiquement totale et immédiate de la mousse, tout en prévenant efficacement sa formation. Un volume de 1 ml était généralement suffisant dans toutes les conditions expérimentales. Cet anti-mousse chimique est disponible à l'échelle industrielle à un coût abordable au Canada (190 \$/t, Alphachem, Mississauga, ON [Rowe et Margaritis 2004]).

Une fois la durée du traitement électrochimique requise (2 à 6 h selon l'essai, tel que décrit dans les sections précédentes) terminée, la boue traitée était échantillonnée. Le traitement des échantillons est similaire à celui effectué pour la boue avant traitement, excepté pour les analyses de MES NTK et  $\text{NH}_4$  qui n'ont pas été réalisées.

#### **5.4.1.4 Étape 4: Neutralisation**

Une fois le traitement électrochimique complété, la boue était neutralisée par l'addition d'une solution de chaux éteinte ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) à 50 g/l lors des essais réalisés au banc de laboratoire. De la chaux vive ( $\text{CaO}$ ) a toutefois été directement ajoutée à la boue lors des essais réalisés dans le prototype pré-industriel. La chaux était fournie par le laboratoire Mat (Beauport, Canada). Le pH final de la boue devait être entre 6,0 et 9,5 selon la directive 019 sur l'industrie minière [Développement durable 2005], applicable pour les projets assujettis à la procédure d'évaluation et d'examen des impacts sur l'environnement.

#### 5.4.1.5 Étape 5: Conditionnement

Les polymères LPM 9511, Zetag 7654, 7689, 7557 ainsi que Percol 342 et E-10 ont été utilisés afin de sélectionner les plus efficaces sur les boues initiales ainsi que sur les boues traitées. Le Zetag 7689 et 7557 ont été sélectionnés et utilisés lors des essais sur la reproductibilité ainsi que pour certains contrôles négatifs.

Les solutions de polymère étaient préparées le jour même en diluant 0,3 g du polymère dans 300 ml d'eau dans une fiole de type Erlenmeyer. La solution était agitée sur une table tournante pendant quelques heures avant son utilisation.

Afin de déterminer les conditions optimales de conditionnement, pour chaque polymère étudié, des échantillons de 75 ml de boue étaient placés dans chacun des 4 béchers utilisés et 4, 5, 6 et 7 ml de polymère étaient ajoutés.

Suite à six transvasements pour bien agiter le milieu et former les floccs de boue, leur qualité était évaluée sur une échelle visuelle de 1 à 10 selon leur taille et leur résistance [Beauchesne 2002]. Une note supérieure à 7 indiquait un flocc de qualité suffisante.

Ensuite, le temps de succion capillaire de la boue flocculée dans les conditions optimales était mesuré à l'aide du CST Unit (Capillary Succion Timer) type 304M, de Venture Innovations (Triton Electronics Ltd., Arlington Heights, IL, ÉU). Cet appareil mesure la facilité de la boue à laisser échapper son eau. Un temps de succion capillaire inférieur à 10-15 sec est adéquat lorsqu'un filtre-presse ou à bande presseuse est utilisé.

Finalement, le dosage adéquat du polymère offrant les meilleures caractéristiques de déshydratabilité était ajouté au reste des boues ou à un échantillon de 2 l lors des essais à l'échelle pilote. Les boues étaient alors flocculées puis dirigée vers l'étape 6.

#### **5.4.1.6 Étape 6: Déshydratation**

La déshydratation a été effectuée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane Whatman #4 (Cole-Parmer Canada Inc., Anjou, Canada) et d'un entonnoir de type Buchner lors des essais à l'échelle du banc de laboratoire et par centrifugation à 7 650 g lors des essais à l'échelle pilote. Un échantillon de la fraction liquide de la boue déshydratée était conservé pour analyse du NTK puis elle était filtrée pour déterminer son contenu en MES (fraction solide) et en éléments inorganiques dissous, en  $\text{NH}_4$  et NTK, ainsi que la DCO. Un échantillon de la boue traitée déshydratée était prélevé pour analyse du NTK ainsi que pour l'analyse du contenu en ST. Ce dernier échantillon sera alors utilisé afin de déterminer le contenu de la boue traitée en éléments inorganiques totaux.

#### **5.4.2 Analyses effectuées**

Puisque les volumes traités lors des différents essais sont insuffisants pour pouvoir effectuer des échantillonnages fréquents, des échantillons ont été généralement prélevés uniquement en début et en fin d'essai pour toutes les expériences, sauf si cela était précisé autrement dans les sections précédentes. Pour chaque échantillonnage et pour l'analyse des boues avant chaque essai, des échantillons étaient préparés pour l'analyse du pH, du POR, de la conductivité, des ST et pour la détermination du contenu en éléments inorganiques dissous et totaux. Certaines autres analyses ont aussi été effectuées, sur certains échantillons uniquement, et ce lorsque précisé dans les sections concernées (analyse des plastifiants, phénols, micro-organismes,  $\text{NH}_4$  et NTK, DCO, agents oxydants).

##### **5.4.2.1 Agents oxydants en solution**

Les échantillons recueillis lors des essais en cellule cylindrique ont été analysés afin de déterminer le contenu en agents oxydants en solution. La méthode utilisée correspond à l'analyse du chlore actif ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_2$ ). Les analyses ont été effectuées par un titrage iodométrique inverse, selon la méthode 4500- $\text{ClO}_2$  C de l'APHA [APHA 1992]. Cette méthode est suggérée pour les eaux usées contenant de la matière organique afin

d'éviter la réaction entre l'iode libéré et les espèces réductrices contenues dans l'échantillon. Cette analyse détermine la concentration de tous les agents oxydants capables d'oxyder les ions iodure en iode (donc pas uniquement le chlore actif).

L'analyse d'une solution d'eau de javel commerciale a été effectuée en tant que contrôle analytique. La concentration calculée est de 0,52 M, comparativement à une concentration théorique de 0,57 M donnée par le fabricant. Puisque l'erreur est de moins de 10% et que l'eau de javel est un produit volatil, le test a été considéré valable.

#### **5.4.2.2 Analyses microbiologiques**

Les analyses microbiologiques effectuées incluent la mesure des coliformes fécaux et totaux, des salmonelles et des BHAA. Ces analyses ont été effectuées par Bodycote Essais de Matériaux Inc. (Québec, Canada).

#### **5.4.2.3 Composés organiques toxiques**

Lors de certains essais, une analyse de composés organiques toxiques a été faite. Les analyses de 27 composés phénoliques et de composés volatiles ont été effectuées par Bodycote Essais de Matériaux Canada Inc. (Québec, Canada). La liste complète des analyses effectuées est présentée au tableau 19. L'analyse de trois composés plastifiants, l'adipate de di-ethylhexyl (DEHA, CAS 103-23-1), le phtalate de di-2-ethylhexyl (DEHP, CAS 117-81-7), et le terephtalate de di-2-ethylhexyl (DEHTP, CAS 6422-86-2) ainsi que de leurs produits de dégradation connus, le 2-ethylhexanal (2-ETAL, CAS 123-05-7), le 2-ethylhexanol (2-ETOL, CAS 104-76-7) et l'acide 2-ethylhexanoïque (2-ETHA, CAS 149-57-5) a été faite par extraction liquide/liquide (échantillons liquides) et/ou soxhlet (boues) en utilisant du chloroforme de grade HPLC (Cole-Parmer Canada Inc., Anjou, Canada) selon une méthode développée au Québec [Barnabé et al. 2007].

**Tableau 19 Analyses de composés organiques toxiques effectuées par Bodycote Essais de matériaux Canada Inc.**

<b>Composés phénoliques</b>	<b>Composés volatiles</b>
2-Chlorophénol	Chlorure de vinyle
3-Chlorophénol	1,1-dichloroéthène
4-Chlorophénol	Dichlorométhane
2,3-Dichlorophénol	1,2-Dichloroéthène (trans)
2,4-Dichlorophénol	1,1-Dichloroéthane
2,5 & 2,6-Dichlorophénols	1,2-Dichloroéthène (cis)
3,4-Dichlorophénol	Chloroforme
3,5-Dichlorophénol	1,1,1-Trichloroethane
2,3,4-Trichlorophénol	Tétrachlorure de carbone
2,3,5-Trichlorophénol	1,2-Dichloroéthane
2,3,6-Trichlorophénol	Benzène
2,4,5-Trichlorophénol	Trichloroéthène (TCE)
2,4,6-Trichlorophénol	1,2-Dichloropropane
3,4,5-Trichlorophénol	Bromodichlorométhane
2,3,4,5-Tétrachlorophénol	1,3-dichloropropène (cis)
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	1,1,2-Trichloroéthane
2,3,5,6-Tétrachlorophénol	1,3-Dichloropropène (trans)
Pentachlorophénol	Toluène
Phénol	1,3-dichloropropane
o-Crésol	Tétrachloroéthène
m-Crésol	Dibromochlorométhane
p-Crésol	Chlorobenzène
2-Nitrophénol	Éthylbenzène
2,4-Diméthylphénol	m- et p-Xylènes
2,4-Dinitrophénol	o-Xylènes
4-Nitrophénol	Styrène
2-Méthyl-4,6-dinitrophénol	Bromoforme
	1,1,2,2-Tétrachlorométhane
	1,3,5-Triméthylbenzène
	1,2,4-Triméthylbenzène
	1,3-Dichlorobenzène
	1,4-Dichlorobenzène
	1,2-Dichlorobenzène

#### 5.4.2.4 Conductivité

La conductivité était mesurée à l'aide d'un conductimètre OAKTON pH/con 510 series (pH/conductivity/TDS/°C/°F Meter). L'appareil était étalonné quotidiennement à l'aide d'une solution de NaCl à 48,384 g/l ayant une conductivité de 80 000 µS.

#### 5.4.2.5 Éléments inorganiques dissous et totaux

La mesure du contenu en éléments inorganiques dissous a été effectuée directement sur la fraction liquide obtenue par filtration sur un entonnoir Buchner muni d'une membrane Whatman 934-AH (Cole-Parmer Canada Inc., Montréal, Québec) de porosité de 1,5 µm. Cette membrane permet d'éliminer la majeure partie des matières en suspension sans toutefois se colmater trop rapidement. Les échantillons étaient conservés en milieu acide HNO<sub>3</sub> 5% jusqu'à l'analyse.

Le contenu en éléments inorganiques totaux a été déterminé après digestion partielle des boues selon le protocole MENVIQ. 89.12/213-Mét. 1.3 du Ministère de l'Environnement du Québec (méthode de digestion exigée pour l'analyse des matières résiduelles fertilisantes). Il s'agit d'une digestion à l'acide nitrique et au peroxyde d'hydrogène. De plus, des échantillons de contrôle CRM PQ-1 (sédiments contaminés), certifiés par le Conseil National de la Recherche du Canada, ont été utilisés pour des fins de contrôle de la qualité des résultats analytiques.

Les concentrations en métaux et en éléments nutritifs ont été mesurées par spectrophotométrie à émission de plasma induit (ICP-AES) sur un appareil Varian (St-Laurent, Canada), modèle Vista Ax. Une solution de chlorure de césium (améliorant l'atomisation) et d'yttrium (1 mg/l) comme standard interne a été mélangée à l'échantillon. Une solution certifiée pour contrôle (étalon ICP-AES & ICP-MS) PlasmaCal Multielement Standard 900-Q30-100 (SCP Sciences, Baie-D'Urfé, Québec, Canada) a été utilisée pour assurer la justesse des analyses.

#### 5.4.2.6 Matières en suspension

La mesure des matières en suspension a été effectuée selon le protocole 160.2 de l'USEPA [Sullivan et Methods and Data Comparability Board 2007].

#### 5.4.2.7 pH et POR

L'appareil utilisé pour la prise de mesures est un pH-mètre Accumet Research AR 25 Dual Channel pH/Ion meter de Fisher Scientific (Montréal, Canada). Cet appareil à double jonction utilise une électrode Canlab à référence interne de type Ag/AgCl et double jonction de verre pour le pH ainsi qu'une électrode à bande platine pour le POR.

L'étalonnage était effectué en utilisant des solutions tampons de VWR Scientific Products (Montréal, Canada) de pH 2,00, 4,00 et 7,00 avant chaque prise de mesure, soit au début et en fin d'essai. Les électrodes étaient quotidiennement nettoyées à l'acide chlorhydrique 0,1 M et entreposées dans une solution 3,8 M KCl. La solution de remplissage de l'électrode de pH (3,8 M KCl saturée en AgCl; Cole-Parmer Instruments AgCl fill solution, Montréal, Canada) était remplacée pour chaque série d'essais. L'électrode de POR était, quant à elle, vérifiée par deux solutions de quinhydrone (hydroquinone : benzoquinone 1:1 complex, Sigma Chemical Co., Montréal, Canada) à pH 7,00 (+86 mV) et 4,00 (+263 mV).

#### 5.4.2.8 ST

La teneur en ST peut être définie comme étant le rapport massique entre le résidu sec résultant d'un séchage d'une durée de 24 h à 105°C et la masse de boue humide avant séchage. La teneur des boues en solides (ST) a été déterminée selon la méthode standardisée 160.3 [USEPA 1983].



## *Chapitre 6*

# **Configuration, efficacité et limites du procédé électrochimique proposé**

Ce chapitre présente d'abord les résultats obtenus dans la cellule HéliCyl qui démontrent la faisabilité du procédé. Par la suite sont présentés les résultats obtenus dans les diverses cellules utilisées (HéliRect, PériRect et Homo-PériRect) en termes de :

- A. Efficacité des paramètres de conception des cellules :
  - a) Forme de la cellule, incluant
    - a. Contrôle de la mousse
    - b. Mode d'agitation
  - b) Choix des matériaux,
- B. Impact de l'ajout d'électrolyte(s) :
  - a) Influence sur la consommation énergétique
  - b) Influence sur les réactions électrochimiques
- C. Influence des paramètres physiques des électrodes :
  - a) Géométrie des électrodes
  - b) Positionnement des électrodes,
  - c) Surface active, distance interélectrodes et volume traité;
- D. Influence des paramètres électriques des cellules.

Ces expériences ont permis d'étudier différentes géométries de cellules et de sélectionner les paramètres d'opération les plus efficaces. Suite à l'analyse de ces résultats, l'applicabilité du procédé est discutée.

## 6.1 Prototype HéliCyl et résultats exploratoires

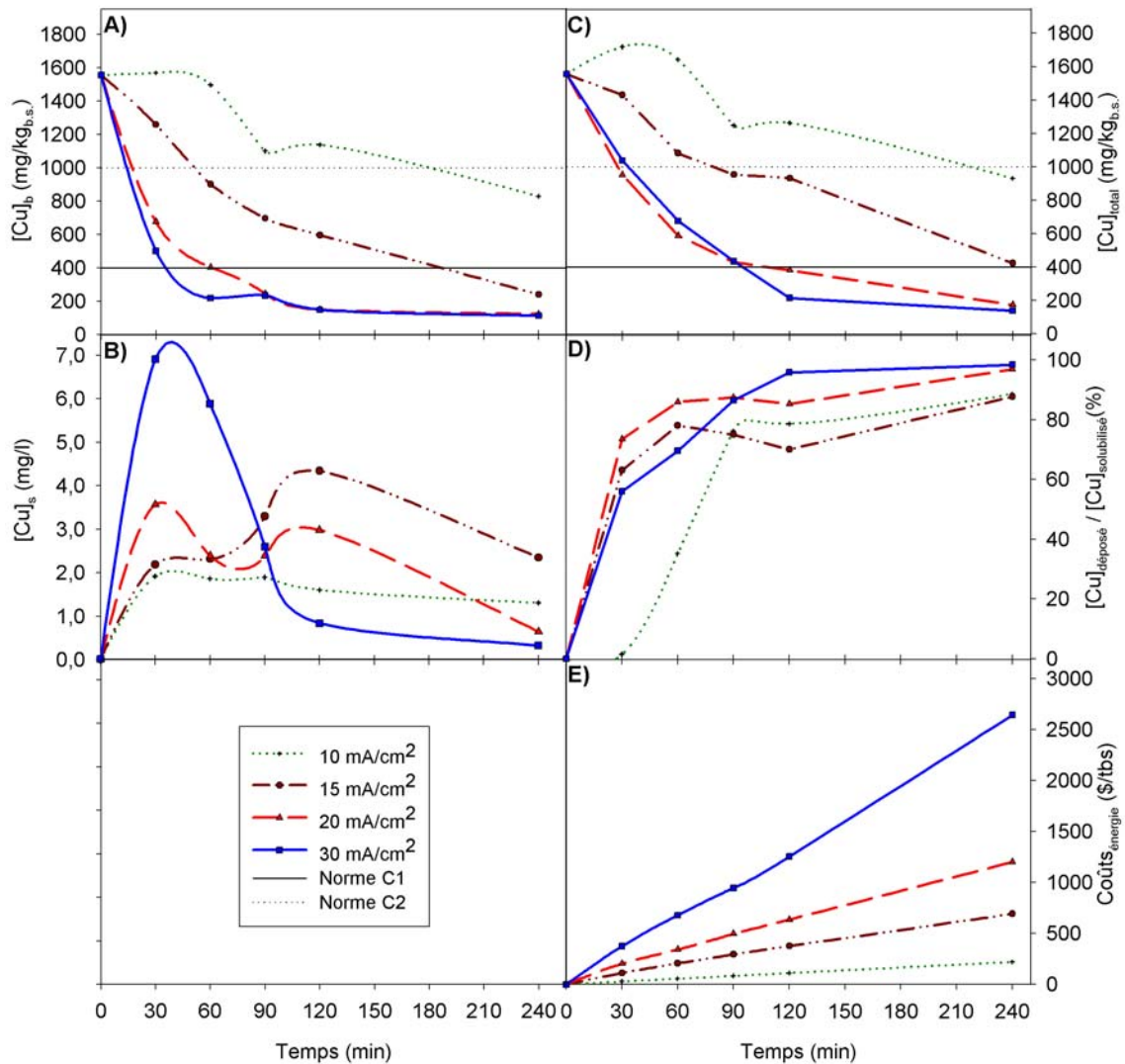
Les essais ont d'abord été réalisés dans la cellule cylindrique HéliCyl et visaient à étudier l'effet du traitement électrochimique sur les boues d'épuration municipales. Dans cette cellule, les impacts du temps de traitement, de la densité de courant ainsi que de l'ajout d'un électrolyte ont été évalués. Ce dernier aspect sera toutefois traité à la section 6.3. Les caractéristiques des essais effectués sont présentées au tableau 20.

**Tableau 20** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués dans le prototype à électrodes cylindriques

$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)	Réactifs
130	240	4	2,3	10	< 10	30	$\text{H}_2\text{SO}_4$
				15	10	60	
				20	10	90	
				30	20	120	
						240	

Les essais réalisés ont mis en évidence la faisabilité d'une décontamination électrochimique d'une boue d'épuration municipale. Les résultats, disponibles à l'ANNEXE I, sont présentés à la figure 36. Cette figure est divisée en quatre sections (A, B, C et D) permettant d'évaluer l'efficacité du procédé à éliminer la contamination en métaux à quatre égards : l'efficacité de la lixiviation, l'efficacité de l'électrodéposition, l'efficacité de la décontamination (globale) en métaux et l'efficacité économique.

La **figure 36 A**) évalue l'efficacité de la **lixiviation** en présentant la concentration de Cu dans la fraction solide des boues (analyse après filtration). En dessous, la **figure 36 B**) présente la concentration de Cu soluble (analyse de Cu dans le lixiviat après filtration). En haut à droite, la **figure 36 C**) évalue l'**élimination de la contamination** de la boue en métaux en présentant la concentration totale de Cu dans la boue entière (analyse des fractions liquide et solide simultanément sans aucune filtration). Au centre, à droite, la **figure 36 D**) évalue l'efficacité de l'**électrodéposition** en présentant la fraction de Cu déposé par rapport à la quantité de Cu solubilisé. Finalement, la **figure 36 E**) évalue l'efficacité **économique** du procédé en présentant le coût du traitement énergétique.



**Figure 36** Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction du temps à diverses densité de courant dans la cellule HéliCyl

La figure 36 A) montre que le cuivre présent initialement dans les boues est graduellement solubilisé avec le temps à toute densité de courant utilisée. Cette solubilisation peut s'expliquer par divers mécanismes. Ainsi, le cuivre étant principalement présent dans les boues d'épuration municipales sous forme de sulfures métalliques et lié à la matière organique, et, dans une moindre mesure, aux matières réductibles et résiduelles, il n'est pas largement solubilisé par acidification. Une réaction d'oxydation ou de réduction doit alors

être effectuée afin de le solubiliser. L'oxydation anodique des sulfures métalliques ainsi que l'oxydation/réduction de la matière organique, de la matière réductible et de la matière résiduelle peuvent donc permettre de solubiliser le cuivre.

À de faibles densités de courant, la solubilisation est plus faible et plus lente. Toutefois, lors de l'utilisation d'une densité de courant de 30 mA/cm<sup>2</sup>, soit le maximum permis selon les capacités du générateur de courant pour cette configuration de cellule, l'élimination de Cu obtenue permet d'atteindre la norme C1 (400 mg Cu/kg) en une heure de traitement seulement.

La figure 36 B) indique que de façon générale, au niveau de la concentration en Cu dans le lixiviat, la concentration augmente dû à la solubilisation de Cu pour ensuite redescendre, le Cu étant plaqué à la cathode. Cette électrodéposition peut être effectuée selon les équations 13-16. L'électrodéposition semble d'autant plus efficace que la concentration en Cu dans le milieu est élevée.



La figure 36 D) révèle que l'électrodéposition est généralement d'autant meilleure que la densité de courant est élevée. De plus, l'efficacité de l'électrodéposition augmente graduellement en fonction du temps, l'augmentation étant plus rapide lorsque la densité de courant est plus élevée. Cette tendance est observée pour toutes les densités de courant utilisées, excepté à 30 mA/cm<sup>2</sup> où la mise en solution du cuivre a été très rapide.

La figure 36 C) permet de constater l'efficacité réelle du procédé au regard de l'élimination des métaux en tenant compte de la concentration de Cu dans la fraction liquide de la boue et dans la fraction solide. Ainsi, en tenant compte de la concentration totale résiduelle de Cu dans la boue, le traitement permet toujours d'atteindre la norme C1. Cependant, si l'étape de lixiviation permet de solubiliser suffisamment de Cu pour atteindre la norme C1 après une heure de traitement, l'élimination totale de Cu suite à son électrodéposition ne permet d'atteindre cette norme qu'après une durée de 2 h, toujours à 30 mA/cm<sup>2</sup>.

Finalement, d'un point de vue économique, la figure 36 E) montre que les coûts énergétiques sous cette configuration sont exorbitants. En effet, la norme C1 n'est pas tout à fait atteinte après un traitement de 90 min à 20 et 30 mA/cm<sup>2</sup> (430 mg Cu résiduel/kg BS; 500 \$/TBS). Elle est tout juste atteinte après 120 min de traitement à 20 mA/cm<sup>2</sup> (380 mg Cu résiduel/kg BS; 640 \$/TBS) et est atteinte avec une marge de manœuvre à 30 mA/cm<sup>2</sup> (210 mg Cu résiduel/kg BS; 1 250 \$/TBS).

L'utilisation de la cellule HéliCyl a donc permis de vérifier la possibilité d'effectuer un traitement électrochimique des boues d'épuration municipales. Il est possible d'avoir une lixiviation et un placage de Cu de façon simultanée.

Cependant, les coûts de traitement sont trop élevés pour envisager une commercialisation d'un tel procédé, un coût de 1 250 \$/TBS étant nécessaire pour l'obtention d'une élimination suffisante de Cu pour répondre au critère C1.

Aussi, l'augmentation de la température est non négligeable, la configuration cylindrique rend l'entretien particulièrement difficile et les matériaux d'électrodes de cette cellule sont inadéquats pour l'utilisation visée (coût trop élevé de la cathode, revêtement anodique instable à pH < 3).

## 6.2 Conception de la cellule électrochimique

Suite aux résultats obtenus dans la cellule HéliCyl, des cellules à électrodes planes ont été utilisées afin de développer et d'optimiser le procédé. Cette configuration est plus pratique au niveau de l'entretien, des coûts de préparation des électrodes et surtout de la versatilité du réacteur, mais elle offre de plus faibles surfaces d'électrodes. Le rendement prévu est moindre, mais à des coûts moins importants.

Les sections suivantes comparent d'abord les conséquences d'utilisation des différents formats de cellule, incluant leur efficacité pour le contrôle de la mousse et l'influence des différents modes d'agitation. Ensuite, l'influence des matériaux choisis est discutée.

### 6.2.1 Forme de cellule

La forme de cellule choisie a un impact direct sur l'efficacité du procédé. Ainsi, une cellule cylindrique comme HéliCyl a l'avantage de constituer un milieu comportant moins de zones mortes d'un point de vue électrochimique et offrant généralement de plus grandes surfaces actives. Toutefois, ce format est très peu pratique pour effectuer le développement de procédé puisqu'une même électrode ne peut être utilisée que pour une seule configuration donnée (exemple : invariabilité de la distance interélectrodes) et que la mise en forme des matériaux est onéreuse.

Une configuration parallélépipédique rectangulaire est donc plus appropriée puisque les électrodes sont rapidement accessibles à faible coût et qu'elles peuvent être agencées de façon à obtenir la distance interélectrodes souhaitée, la disposition souhaitée et la surface active désirée. Outre ces considérations, le format de cellule exerce une importance au niveau du contrôle de la mousse ainsi qu'à la turbulence occasionnée lors de l'agitation du milieu.

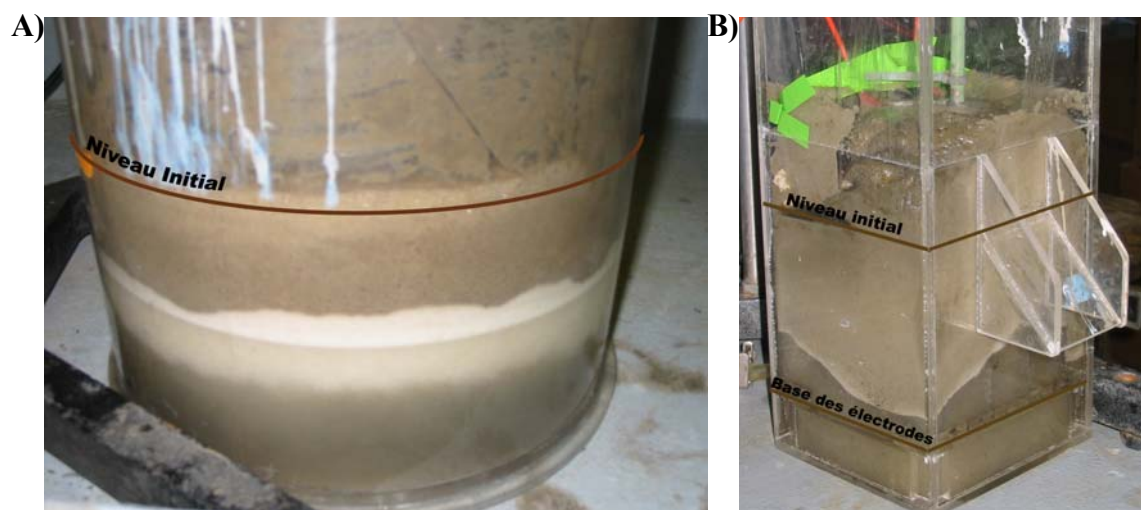
### 6.2.1.1 Contrôle de la mousse

Lorsqu'une boue d'épuration municipale est agitée, particulièrement en milieu acide, il y a généralement une formation de mousse qui est observée en surface. En effet, les boues d'épuration municipales contiennent habituellement suffisamment d'agents tensioactifs pour qu'une formation de mousse soit observée lors de leur agitation. En milieu acide, cette production de mousse est accentuée alors que certaines protéines sont modifiées de façon à favoriser la production de mousse.

De plus, lors d'un traitement électrochimique, les réactions aux électrodes en milieu aqueux produisent fréquemment de l'oxygène et de l'hydrogène (gazeux). Alors, la formation de mousse devient plus importante lors du traitement électrochimique de boue d'épuration municipale.

Différentes solutions sont envisageables afin de gérer efficacement la production de mousse et d'éviter tout débordement (ex. : addition d'anti-mousse chimique). De plus, la présence de mousse abondante occasionne une diminution du niveau de liquide dans la cellule en créant une zone d'agitation réduite où la mousse stagne. Ce phénomène est clairement illustré à la figure 37. En effet, les deux photos présentées mettent en évidence la prépondérance de la mousse dans le milieu. La figure 37 A) montre les trois couches perceptibles lors des traitements : une couche de boue éclaircie au bas, une couche de mousse blanche composée des gaz émis au niveau des électrodes et une couche de mousse brunie par la présence de particules de boues. Cette figure indique donc que la production de gaz lors du traitement entraîne les particules de boues à la surface, ce qui forme la couche brune observée. La mousse formée ultérieurement demeure blanche alors que la majeure fraction des particules a été entraînée. La surface d'électrode pleinement active est donc réduite puisque la mousse est plutôt stagnante, ce qui limite les échanges avec le milieu, et qu'alors seule la première couche du bas est en régime turbulent. Cette couche ne contient alors plus les particules de boues à oxyder, mais pratiquement uniquement la fraction liquide des boues.

La figure 37 B) présente le cas de la cellule HéliRect lorsque munie d'un prolongement anti-éclaboussure. Encore une fois, les trois couches sont perceptibles bien que la couche de mousse blanche soit très fine. Dans ce cas, les électrodes étant surélevées dans la cellule afin d'assurer une meilleure agitation, la surface active est largement diminuée alors que la majeure partie de la phase liquide n'est pas en contact avec les électrodes.



**Figure 37** Présence de mousse dans les cellules A) HéliCyl et B) HéliRect

Afin de gérer le débordement de la mousse lors d'un essai effectué dans la cellule HéliRect, une cuve agitée a été utilisée afin de récolter tout débordement, solution qui s'est avérée efficace. Cette cuve était munie d'une hélice coupe-mousse. Les caractéristiques d'un essai témoin et de l'essai réalisé sous cette configuration sont présentées au tableau 21.

**Tableau 21** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors d'un essai témoin (cellule HéliRect seule) et de l'essai effectué avec la cellule HéliRect reliée à une cuve agitée

$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)	Réactifs
40	230	3	2,2	30	5	120	$\text{H}_2\text{SO}_4$
30	190	3	2,2	30	5	120	$\text{H}_2\text{SO}_4$

Sous cette configuration, il était particulièrement difficile de maintenir un niveau adéquat dans les deux cuves, mais les résultats obtenus pour un essai complet réalisé avec un volume total de 2,1 l (comparativement à 1,7 sans le second bac) montraient qu'une



gestion adéquate de la mousse pouvait grandement améliorer les rendements obtenus. Ces résultats sont présentés au tableau 22 en termes de quantité d'agent antimousse ajouté (PPG), de concentration de Cu après traitement dans la boue filtrée ( $[Cu]_b$ ), dans la fraction liquide (Cu soluble :  $[Cu]_s$ ) ainsi que la fraction de Cu éliminé par électrodéposition (Cu déposé) et la concentration totale de Cu dans le milieu après traitement ( $[Cu]_{total}$ ).

**Tableau 22 Résultats de l'essai effectué avec la cellule HéliRect reliée à une cuve agitée en comparaison avec l'essai témoin (HéliRect seule)**

Essai	PPG (kg/TBS)	Coûts <sub>énergie</sub> (\$/TBS)	$[Cu]_b$ (mg/kg)	$[Cu]_s$ (mg/l)	Cu déposé (%)	$[Cu]_{total}$ (mg/kg)
Témoin	40	80	1100	3,0	20	1 300
HéliRect et cuve agitée	0	40	590	8,2	40	1 000

Tel qu'indiqué dans le tableau 22, l'utilisation d'une cuve agitée a permis de supprimer totalement l'ajout d'agent antimousse. De plus, la demande énergétique a diminuée de moitié puisque la surface des électrodes se retrouvait entièrement ensevelie dans la boue plutôt que majoritairement entourée de mousse et dont la résistance électrique est certainement supérieure (par la présence de poches d'air).

Les résultats ont aussi été améliorés d'un point de vue chimique. En effet, la concentration présente dans la boue après traitement était de 590 mg Cu/kg BS alors qu'elle s'élevait à 1 100 mg Cu/kg BS lors de l'essai témoin. Ceci indique que l'étape de lixiviation a été beaucoup plus efficace. Encore une fois, cette hausse d'efficacité peut s'expliquer par la plus grande activité des surfaces d'électrode lorsqu'elles sont entièrement ensevelies dans la boue. Aussi, la turbulence accrue dans le milieu peut favoriser les réactions aux électrodes et la présence d'une cuve agitée permet d'assurer une homogénéisation du milieu et donc une meilleure distribution des espèces chimiques.

Cette efficacité accrue est aussi visible au niveau de la concentration de Cu en solution. En effet, 8,2 mg/l de Cu se retrouvent dans la fraction liquide des boues après traitement, alors que seulement 3,0 mg/l s'y retrouvaient dans l'essai témoin. Cette concentration plus élevée est le résultat d'une plus grande lixiviation du métal.

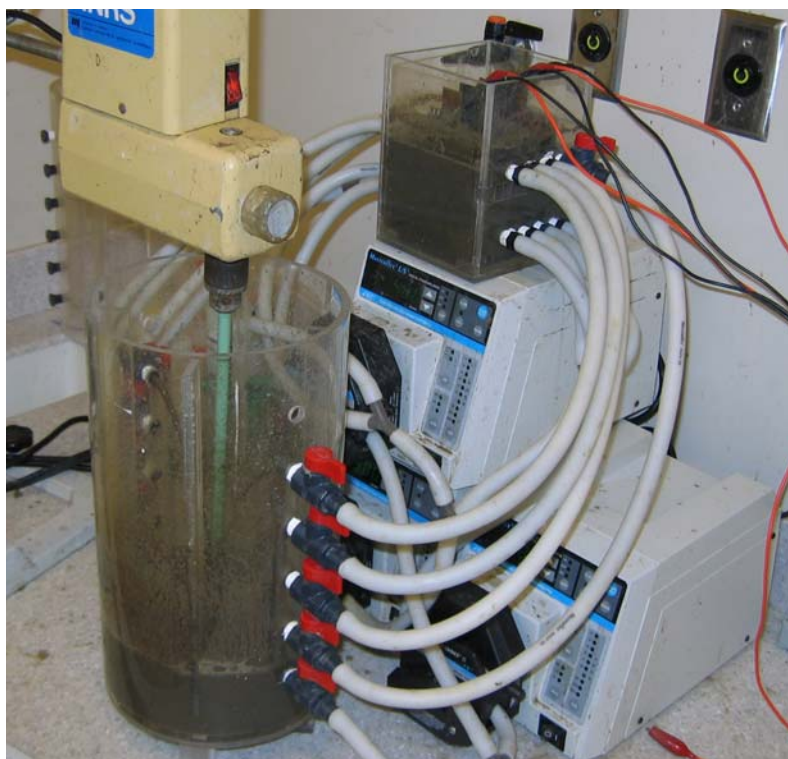
Les résultats indiquent aussi une amélioration de l'efficacité de l'électrodéposition puisque 40% du cuivre solubilisé a été éliminé du milieu par électrodéposition, par rapport à seulement 20% pour l'essai témoin. Ainsi, la concentration totale de Cu dans les boues (somme de Cu soluble et de Cu dans la fraction solide de la boue) à la fin de l'essai était de 1 000 mg Cu/kg BS par rapport à 1 300 mg Cu/kg BS lors de l'essai témoin.

Ainsi, ces résultats ont montré qu'une gestion efficace de la mousse et une agitation adéquate du milieu pourrait permettre une efficacité accrue du procédé. La cellule PériRect a alors été conçue afin d'assurer une agitation plus adéquate du milieu tout en permettant l'installation d'un couvercle étanche qui permettrait d'éviter tout débordement de mousse. Avec ce type de cellule, la mousse était recirculée par péristaltisme et sa destruction était espérée.

Toutefois, les résultats obtenus dans la cellule PériRect n'ont pas été ceux escomptés. En effet, malgré l'utilisation de deux systèmes d'évents pour évacuer les gaz produits lors du traitement la pression s'est avérée trop grande à l'intérieur de la cellule. L'ajout de quatre systèmes d'évents supplémentaires n'a pas été suffisant pour résoudre le problème. Les filtres des cheminées d'évacuation colmataient rapidement. La pression n'étant plus évacuée, elle provoquait des fuites au niveau du caoutchouc étanchéifiant les connexions d'électrodes ainsi que la jonction du couvercle sur le réacteur. Il a donc fallu retirer le couvercle.

En retirant le couvercle et en considérant que cette cellule étant munie de huit orifices pour assurer la circulation des boues, toutes les possibilités d'agencements arrivées/sorties de la boue circulée ont été évaluées afin de détruire la mousse par le courant entrant et la turbulence, et ainsi éviter débordements et pertes d'efficacité. L'injection d'air à la surface et à la base du réacteur, afin de créer une turbulence pour détruire la mousse, a aussi été testée. Toutefois, la formation de mousse persistait (même à un débit de 3,5 fois le volume traité par minute). Pour cette raison, un agent antimousse chimique (PPG) a dû être ajouté pour développer le procédé, jusqu'à l'atteinte de la configuration finale.

Par la suite, alors que la cellule PériRect ne permettait pas une gestion efficace de la mousse, il a été décidé de construire la cellule Homo-PériRect à l'image de l'essai réalisé à deux bacs à l'aide de la cellule HéliRect. Alors, l'utilisation de la cellule Homo-PériRect (figure 38) a permis une gestion efficace de la mousse en redirigeant celle-ci vers une cuve agitée. Cette cuve ne comportant aucun obstacle (contrairement à la cellule qui contient les électrodes), la mousse y est majoritairement détruite par la turbulence du milieu. Si ce n'était pas le cas, un coupe-mousse mécanique pourrait alors être aisément employé. Par précautions, l'agent anti-mousse a été ajouté pour tous les essais puisque les parois de la cellule Homo-PériRect ont une hauteur d'à peine quelques millimètres de plus que le niveau de boue.



**Figure 38** Photo de la cellule Homo-PériRect en fonction

### **6.2.1.2 Agitation**

Lors des essais l'agitation a été assurée de quatre façons, présentant chacune leurs avantages et inconvénients. Les prochaines sections dressent un portrait des constatations effectuées suivant chaque mode d'agitation : agitation par hélice, par circulation d'air, par circulation de boue et par circulation de boue avec cuve d'homogénéisation.

#### **6.2.1.2.1 Par hélice**

L'hélice avait été utilisée comme mode d'agitation pour les cellules HéliCyl et HéliRect. Il s'agissait du mode d'agitation le moins efficace sous les configurations étudiées. En fait, dans le cas de HéliCyl, l'hélice se trouvait au centre de l'anode et les courants ainsi créés se trouvaient limités par la présence des électrodes. Bien que ces dernières fussent en métal déployé, l'agitation résultante n'était pas suffisante pour assurer l'homogénéité du milieu et une certaine turbulence, particulièrement au voisinage de la cathode et principalement à sa face extérieure. Dans le cas de HéliRect, la turbulence n'était pas suffisante pour détruire la mousse qui emportait les particules de boues. Suite aux observations effectuées au cours des essais, il est conclu que ce mode d'agitation ne pourrait être utilisé que si l'hélice était suffisamment grande et placée sous les électrodes, dans une cellule où la gestion de la mousse est efficace.

#### **6.2.1.2.2 Par circulation d'air**

Trois essais ont été réalisés dans la cellule PériRect en utilisant l'injection d'air afin d'agiter le milieu. Les caractéristiques de ces essais sont présentées au tableau 23.

**Tableau 23** Caractéristiques de la cellule PériRect et paramètres opératoires lors des essais réalisés avec agitation par injection d'air

$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)	Réactifs
40	240	2	2,2	50	< 10	240	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
40	240	2	2,2	60	10	240	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
40	240	2	2,2	70	20	240	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Lors de la réalisation de ces essais, l'injection d'air devait augmenter la turbulence près de la surface des électrodes et ainsi améliorer la lixiviation et l'électrodéposition. Les résultats obtenus lors de ces essais, en comparaison aux essais témoins (sans injection d'air), sont présentés au tableau 24.

**Tableau 24** Résultats des essais (E) agités par injection d'air en comparaison avec leur essai témoin respectif (T), dans la cellule PériRect

Essai	PPG (kg/TBS)		Coûts <sub>énergie</sub> (\$/TBS)		[Cu] <sub>b</sub> (mg/kg)		[Cu] <sub>s</sub> (mg/l)		Cu déposé (%)		[Cu] <sub>total</sub> (mg/kg)	
	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T	E
$i^+ = 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$	80	0	190	250	720	750	3,7	3,8	60	60	940	1 020
$i^+ = 60 \text{ mA}/\text{cm}^2$	160	50	280	440	310	360	4,3	4,5	70	70	570	680
$i^+ = 70 \text{ mA}/\text{cm}^2$	160	30	400	500	350	480	4,6	4,7	70	60	640	810

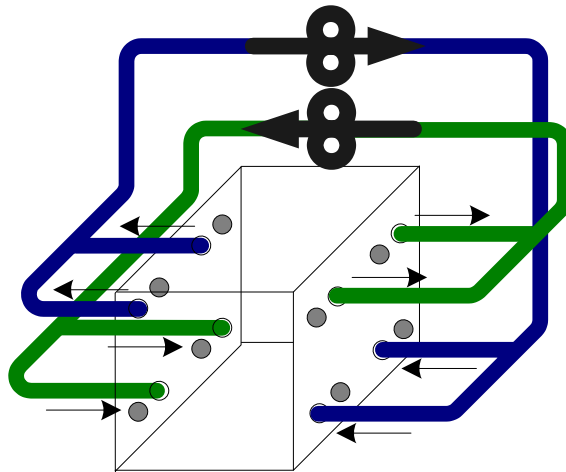
L'injection d'air en tant que mode d'agitation a eu un effet certain sur les rendements du procédé. En effet, tel que vu au tableau 24, l'utilisation d'agent antimousse (PPG) a grandement été diminuée, n'étant même plus nécessaire à 50 mA/cm<sup>2</sup>. Toutefois, la présence de ces bulles d'air dans le milieu a eu pour conséquence l'augmentation des coûts énergétiques qui sont de 25 à 60% plus élevés. Pour ce qui est de l'efficacité chimique, la lixiviation du Cu est moins efficace lorsque l'agitation est effectuée par injection d'air. Les concentrations finales en Cu dans la boue étant de 4 à 37% inférieures par rapport aux témoins. Toutefois, à 50 mA/cm<sup>2</sup>, cette différence n'est pas significative. De même, la concentration finale de Cu soluble est similaire avec ou sans injection d'air, quoique légèrement inférieure. Aussi, l'efficacité de l'électrodéposition, est peu influencée par l'injection d'air excepté à de fortes densités de courant (70 mA/cm<sup>2</sup>). Globalement, la concentration totale de Cu dans le milieu après traitement est constamment plus élevée dans les essais utilisant l'injection d'air comme moyen d'agitation. Finalement, il en

résulte que l'injection d'air n'est pas une bonne méthode pour agiter les boues puisqu'elles occasionnent une diminution du rendement, malgré la diminution de la consommation d'agent antimousse.

### 6.2.1.2.3 Par circulation de la boue

L'agitation du milieu réactionnel par circulation de la boue présente de nombreux avantages. Principalement, le débit réglable et le positionnement de l'arrivée et la sortie des boues permettent une versatilité d'ajustement menant à l'obtention de la turbulence désirée. L'utilisation de différentes configurations d'arrivée et de sortie de boue ont permis d'optimiser les courants et d'obtenir de meilleurs rendements.

La cellule étant munie de huit orifices, l'arrivée de la boue en circulation se fait de façon à ce que le débit soit dirigé parallèlement aux électrodes. Dans la configuration optimale, deux pompes péristaltiques ont été utilisées à leur débit maximal : la première à un débit de 3 000 ml/min et la seconde à 2 700 ml/min. Elles alimentaient deux entrées/sorties chacune, situées de chaque côté du réacteur (Figure 39).



**Figure 39** Agitation du réacteur par pompage

Cette disposition a permis de limiter la décantation des boues qui était observée lors des autres combinaisons.

#### **6.2.1.2.4 Par circulation des boues avec cuve d'homogénéisation**

Les résultats présentés à la section 6.2.1.1 ont mis en évidence l'efficacité accrue du procédé lors de l'utilisation d'une agitation par circulation de boue couplée à une cuve d'homogénéisation. L'agitation par circulation de boue s'étant révélée efficace, l'utilisation d'une cuve d'homogénéisation permet en plus d'assurer le mélange du milieu réactionnel, une distribution uniforme de la boue dans la cellule et une gestion efficace de la mousse. Cette mousse étant agitée dans la cuve et pratiquement détruite en totalité, les particules de la boue sont donc mélangées au reste du milieu réactionnel et retournées à la cellule. Finalement, la présence de la cuve d'homogénéisation assure un milieu où le transfert de masse est élevé, ce qui favorise les réactions chimiques. Ce type d'agitation permet aussi d'augmenter le volume de boues traitées, diminuant ainsi les coûts de traitement par tonne de boues et permet l'installation d'un réacteur électrochimique de plus faible dimension, moins coûteux.

### **6.2.2 Choix des matériaux**

En plus du format de cellule, les matériaux utilisés à la cathode et à l'anode ont un impact majeur sur les rendements de procédé et doivent être sélectionnés selon des caractéristiques précises. En effet, le choix du matériau d'électrode peut permettre d'opérer sur une plus grande étendue de potentiels de réactions (section 3.3). Un choix adéquat favorise donc les réactions désirées en minimisant la diminution du rendement faradique dû aux réactions de décomposition de l'eau (section 3.2).

De plus, les caractéristiques de surface des matériaux influencent les réactions observées en modifiant la surface spécifique disponible pour les réactions ainsi que la turbulence favorisant les échanges entre les électrodes et le milieu réactionnel (section 3.4). Les propriétés de la cellule lors des essais effectués sont présentées au tableau 25.

**Tableau 25** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués lors de la sélection des matériaux d'électrodes dans la cellule HéliRect

$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)	Réactifs
70	190	3	2,2	10	< 10	120	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
				20	10		
				30	10		
				40	10		

Les deux prochaines sections détaillent les résultats obtenus lors des essais visant la sélection des matériaux de cathode et d'anode les plus adéquats.

### 6.2.2.1 Choix du matériau de cathode

Le matériau de cathode recherché doit être peu onéreux, conducteur et permettre le placage des métaux. Cette dernière perd graduellement de son efficacité alors que les métaux s'accumulent à sa surface, les dépôts pouvant devenir plus rugueux et augmenter la résistance électrique ou simplement devenir trop épais. Elle doit alors être remplacée ou régénérée et ces remplacements ne doivent pas représenter des coûts excessifs.

De plus, les coûts associés à leur transport lors de leur élimination ou recyclage doivent être minimisés. Le titane et l'acier inoxydable n'ont pas été retenus pour leur coût plus élevé ainsi que leur résistance électrique supérieure. Des électrodes de cuivre, d'aluminium, et de deux types d'acier (roulé à chaud et roulé à froid) ont donc été utilisées.

La figure 40 illustre les résultats obtenus (valeurs disponibles à l'ANNEXE II) et aucune tendance n'est observée quant à l'efficacité supérieure d'un matériau particulier. En effet, les variations observées peuvent dépendre des caractéristiques de chaque essai (abondance de mousse, quantité d'acide utilisé, etc.).

Par exemple, tel que discuté à la section 6.2.1.1, la mousse modifie la surface active d'électrode et les propriétés précises de la mousse peuvent varier d'un essai à l'autre et ainsi avoir un impact différent sur les rendements.



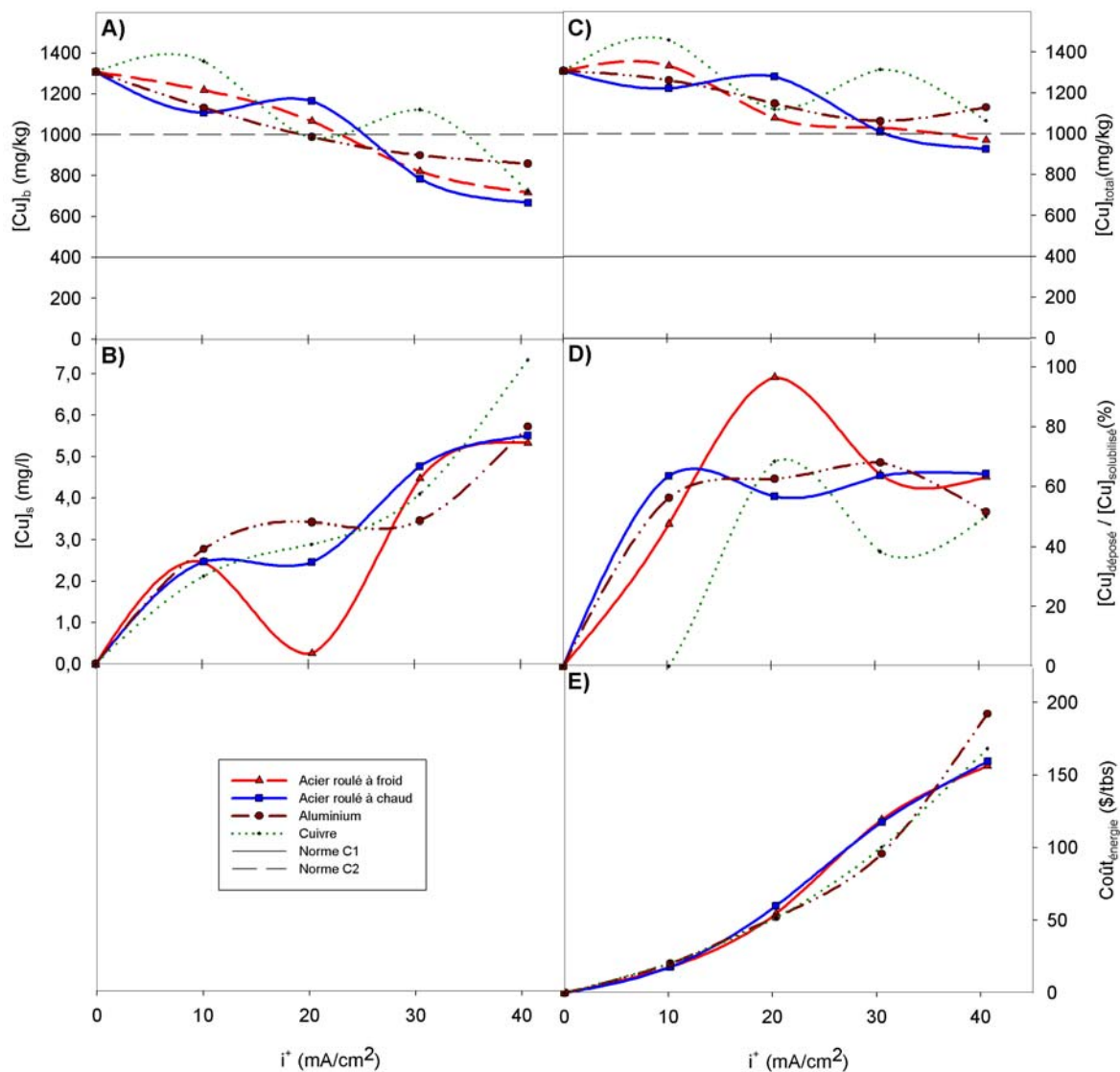
Alors, comme l'aluminium a la particularité de se couvrir d'un film d'oxyde isolant (résistance électrique de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre  $1 \times 10^8$  et  $1 \times 10^{23}$ ), il n'a pas été sélectionné pour les essais subséquents.

Comme les boues d'épuration municipales sont fréquemment contaminées en Cu, l'utilisation du cuivre comme matériau aurait pu offrir une avenue intéressante en valorisation de la cathode. Elle pourrait effectivement être retournée à l'industrie afin d'y être purifiée et réutilisée.

Toutefois, il est le plus dispendieux des matériaux et, compte tenu des résultats peu différents par rapport à l'acier roulé à chaud, il n'a pas été sélectionné. C'est pour l'ensemble de ces raisons que les travaux d'optimisation du procédé ont été réalisés en utilisant de l'acier à la cathode.

Plus précisément, l'acier roulé à chaud a été utilisé puisque sa surface est moins lisse par rapport à celui roulé à froid, ce qui donne une surface supérieure de placage. Toutefois, d'autres matériaux pourraient éventuellement être utilisés lorsque la situation est favorable.

Par exemple, une cathode de cuivre pourrait être sélectionnée pour la décontamination d'une boue contenant une forte concentration en Cu si le recyclage de l'électrode était avantageux.

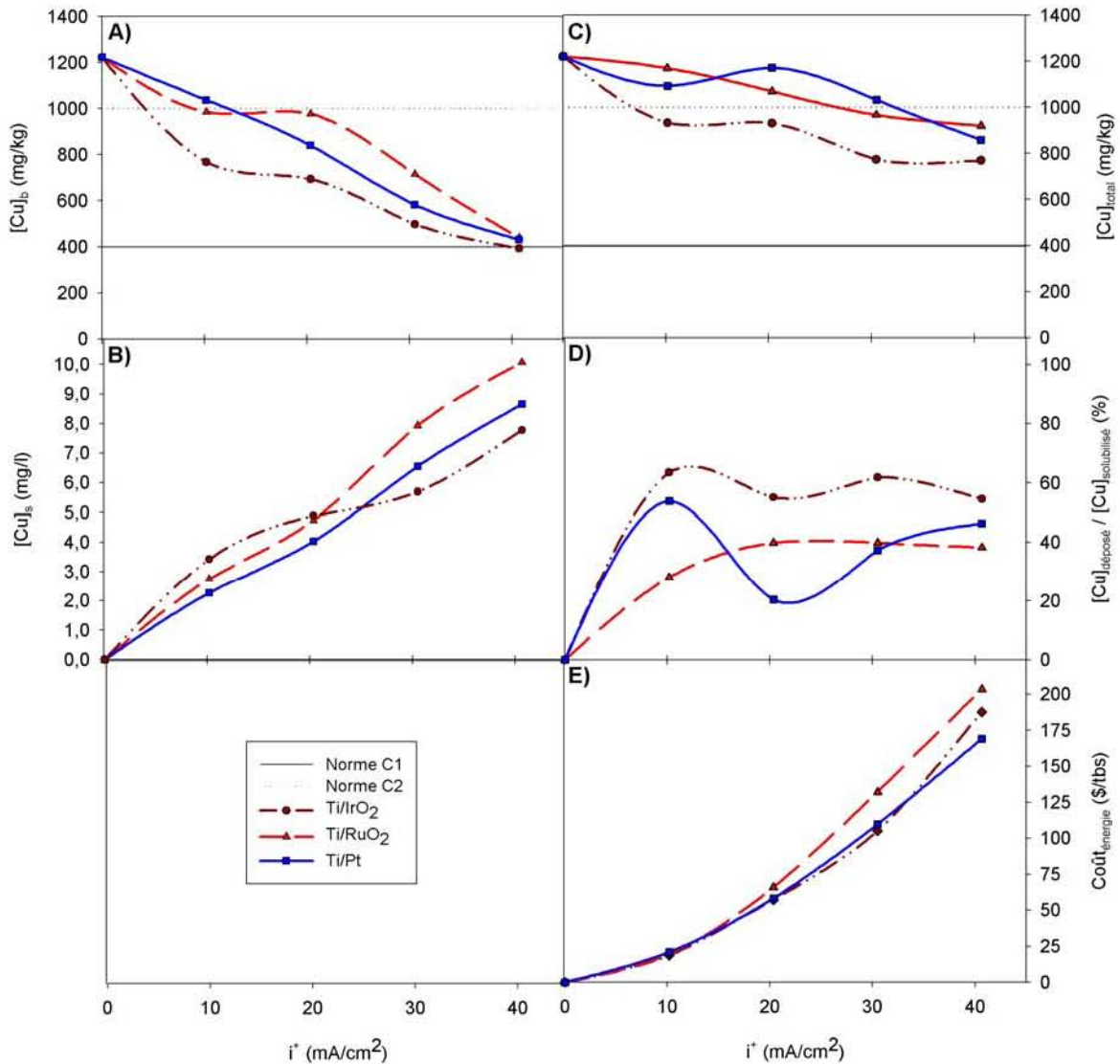


**Figure 40** Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction de la densité de courant en utilisant différents matériaux à la cathode dans la cellule HéliRect

### 6.2.2.2 Choix du matériau d'anode

Des essais similaires ont été réalisés afin de sélectionner un matériau d'anode adéquat. Afin de minimiser les coûts, des électrodes à base de titane munie d'un revêtement catalytique ont été utilisées.

Le revêtement était constitué de RuO<sub>2</sub> (110 \$/p.c.), IrO<sub>2</sub> (170 \$/p.c.) ou Pt (400 \$/p.c.). RuO<sub>2</sub>, instable à pH < 3, a été étudié pour fins de comparaison avec HéliCyl. Quant aux revêtements de IrO<sub>2</sub> et Pt, ils sont très résistants, même en milieu fortement acide. La figure 41 montre les résultats obtenus (disponibles à l'ANNEXE III).



**Figure 41** Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction de la densité de courant en utilisant différents matériaux à l'anode dans la cellule HéliRect

Les résultats indiquent que l'utilisation d'un revêtement de  $\text{IrO}_2$  permet, de façon générale, une élimination supérieure de Cu des boues d'épuration municipales. Ce revêtement engendre des coûts énergétiques légèrement inférieurs à ceux obtenus avec le revêtement à base de ruthénium, et similaires à ceux obtenus avec le revêtement de platine. De plus, en considérant sa durabilité, il s'agit du revêtement le moins dispendieux. En effet, le revêtement d'oxyde de ruthénium est moins dispendieux, mais aussi moins durable à  $\text{pH} < 3$  (il est alors faiblement soluble).

Il est intéressant de constater que l'utilisation d'un revêtement d'oxyde d'iridium permet non seulement une solubilisation plus rapide et accrue du cuivre, mais qu'elle améliore aussi son électrodéposition. Ce phénomène peut s'expliquer par la forte surtension d'oxygène obtenue lors de l'utilisation de cette électrode, ce qui permet une oxydation plus efficace de la matière organique, sans diminution du rendement faradique. Le cuivre étant alors plus rapidement solubilisé, l'électrodéposition peut donc avoir lieu plus rapidement et son efficacité en est accrue.

Ainsi, ces expériences préliminaires ont permis de sélectionner les matériaux à la cathode et à l'anode, soit l'acier roulé à chaud et le  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  respectivement. Outre le format de cellule et les matériaux d'électrode, des électrolytes peuvent être ajoutés au milieu afin d'en améliorer la conductivité ou de favoriser certaines réactions chimiques.

### **6.3 Ajout d'électrolytes**

L'ajout d'électrolyte a un très grand impact sur les processus électrochimiques. Ils peuvent avoir un effet tant sur la consommation énergétique, en améliorant la conductivité du milieu, que sur les réactions électrochimiques. Dans le cadre de l'étude sur les électrolytes, l'acide sulfurique a été utilisé comme agent acidifiant. De plus, l'ajout de chlorure et de sulfate de Na a aussi été étudié afin de potentiellement générer un agent oxydant permettant de solubiliser les métaux de la boue. Les différents résultats obtenus sont présentés dans les sections suivantes.

## 6.3.1 Impact sur la consommation en énergie

### 6.3.1.1 Ajout de NaCl

Lors des essais réalisés dans la cellule Hélicyl (section 6.1), la température a dépassé 70°C. Ce dégagement de chaleur indique que la conductivité du milieu est insuffisante pour éviter la perte énergétique sous forme de chaleur. La possibilité d'ajouter un électrolyte afin d'augmenter la conductivité du milieu a donc été envisagée à ce moment.

En principe, la conductivité du milieu augmente lorsqu'un électrolyte est ajouté. Cela a pour effet de diminuer les coûts énergétiques. Lorsqu'un sel soluble conducteur de faible coût est utilisé, tel NaCl (88 \$/t, conductivité ionique molaire à dilution infinie  $\lambda_{Na^+}^+ = 50,1 \text{ S cm}^2/\text{mol}$  et  $\lambda_{Cl^-}^- = 76,3 \text{ S cm}^2/\text{mol}$  [Tonneau 2000]), il y a normalement une diminution suffisante des coûts énergétiques pour compenser le coût de l'électrolyte. Généralement, la concentration optimale d'électrolyte est définie par différents ajouts en mesurant les coûts énergétiques impliqués. Ainsi, lors des premiers ajouts, la diminution de la consommation énergétique est plus importante que les coûts en électrolyte. Cette affirmation ne concerne cependant pas les faibles densités de courant où une certaine quantité minimale d'électrolyte doit être ajoutée en dessous de laquelle les coûts d'électrolyte sont supérieurs à la diminution de la consommation énergétique. De même, le système semble saturé à des densités de courant plus élevées suite à de multiples ajouts. Le coût en électrolyte devient alors plus important que la diminution des coûts énergétiques. Dans ces circonstances, il est possible de cibler la concentration optimale en électrolyte, soit la concentration maximale permettant de minimiser les coûts totaux.

Le tableau 26 résume les conditions expérimentales utilisées lors de l'évaluation de l'utilité d'effectuer des ajouts de NaCl. Lors de ces essais, aucun échantillon n'a été récolté et seuls les coûts énergétiques ont été considérés.

**Tableau 26** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de l'ajout de NaCl

$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)	NaCl (kg/TBS)
130	240	4	2,3	10	< 10	120	0
				15	< 10		39
				20	10		78
				30	20		116
							...
							776

Les résultats des ajouts de NaCl réalisés au laboratoire sont présentés au tableau 27. Ils indiquent que la tendance généralement observée ne s'applique pas ici. En fait, malgré des ajouts importants de NaCl dans les boues, le coût total ne cesse de diminuer. Le coût semble toutefois se stabiliser entre 320 et 330 \$, indiquant alors que l'inversion de la tendance doit être relativement près. Toutefois, afin de mettre l'inversion de la tendance en évidence, des essais n'ont pas été effectués à des concentrations supérieures à 776 kg NaCl/TBS puisque l'utilisation de telles quantités de sel ne serait pas envisageable lors d'application future du procédé.

**Tableau 27** Coût en électrolyte (NaCl), coût énergétique et coût total d'un traitement effectué à 20 mA/cm<sup>2</sup>, d'une durée de 2 h

[NaCl] (kg/TBS)	Coût en NaCl (\$/TBS)	Coût en énergie (\$/TBS)	Coût total (\$/TBS)
0	-	480	480
116	10	410	420
310	27	310	340
427	38	310	350
543	48	290	340
660	58	270	330
776	68	260	330

Dans le cas présent, il a été considéré que l'ajout de NaCl en quantité raisonnable n'avait pas suffisamment d'effet sur les coûts de traitement pour effectuer une étude plus poussée. De plus, l'utilisation de sel chloré augmente le risque technologique associé au développement du procédé puisqu'elle peut entraîner la formation de composés organochlorés très néfastes pour l'environnement.

### 6.3.1.2 Ajout de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

L'ajout d'électrolyte ne s'avérant pas utile, une seconde solution pour améliorer la conductivité du milieu serait d'ajouter de l'acide afin de diminuer le pH. Les essais ont d'abord été réalisés à pH 2,3. Selon des travaux antérieurs, ce pH est optimal pour effectuer la lixiviation chimique [Hammy 2000; Beauchesne 2002]. Toutefois, il serait intéressant d'étudier l'effet du pH sur les coûts de traitement.

En effet, l'ajout d'acide sulfurique permet, à faible coût, d'augmenter la conductivité du milieu. Cet acide a un coût industriel d'environ 86 \$/t et l'ion H<sup>+</sup> est très conducteur ( $\lambda_H^+ = 349,8 \text{ S cm}^2/\text{mol}$  [Tonneau 2000]). Toutefois, la consommation d'acide est plus importante pour augmenter l'acidité sous pH 2. De plus, de telles valeurs d'acidité ont un effet néfaste sur la qualité fertilisante des boues en solubilisant certains oligoéléments tels le K, le Ca et le Mg. Ainsi, le coût énergétique d'un traitement de 2 h a été évalué dans des conditions résumées au tableau 28.

**Tableau 28** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de l'ajout de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A <sup>+</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	A <sup>-</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	D.I.E. (cm)	pH	i <sup>+</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	i <sup>-</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	t (min)	Réactifs
70	190	3	2,0	0	0	120	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
			2,1	10	<10		
			2,2	20	<10		
			2,3	30	10		
			2,4	40	10		
			2,5	50	20		

Les coûts énergétiques et d'acide sulfurique sont présentés au tableau 29. Le tableau 29 indique qu'à 10 mA/cm<sup>2</sup>, la diminution du coût énergétique est presque équivalente au coût de l'acide supplémentaire ajouté pour abaisser le pH. Toutefois, à 20 mA/cm<sup>2</sup> et plus, chaque diminution d'une unité de pH est rentable. À 50 mA/cm<sup>2</sup>, un pH de 2,2 permet de diminuer les coûts énergétiques de près de 60 \$/TBS en ajoutant seulement 1 \$/TBS d'acide sulfurique, par rapport à un pH 2,3. Il y a ensuite une économie supplémentaire d'environ 40 \$/TBS en acidifiant à un pH de 2,1 et d'environ 30 \$/TBS supplémentaire en atteignant un pH de 2,0.

**Tableau 29 Coût énergétique et de l'acide sulfurique d'un traitement effectué à diverses densités de courant, d'une durée de 2 h à différents pH**

pH	Coût H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (\$/TBS)	Coût énergétique (\$/TBS)				
		10 mA/cm <sup>2</sup>	20 mA/cm <sup>2</sup>	30 mA/cm <sup>2</sup>	40 mA/cm <sup>2</sup>	50 mA/cm <sup>2</sup>
2,5	10	33	120	250	400	650
2,4	10	29	100	200	340	520
2,3	10	25	80	170	290	430
2,2	11	22	70	150	250	370
2,1	12	20	70	130	220	320
2,0	13	20	60	120	200	290

Ainsi, du point de vue de la consommation énergétique, l'ajout d'acide sulfurique afin d'atteindre un pH 2,2 plutôt que 2,3 permettrait d'effectuer des économies d'énergie importantes. Toutefois, la consommation énergétique n'est pas l'unique paramètre à prendre en considération car l'impact de l'ajout d'électrolytes sur les réactions chimiques est aussi à prendre en compte.

### 6.3.2 Impact sur les réactions électrochimiques

L'impact de l'ajout d'électrolytes sur les réactions électrochimiques est visible de deux façons. Certains ions ajoutés au milieu réactionnel peuvent favoriser l'électrogénération d'agent oxydant et/ou provoquer une modification du pH. Cela aura un effet sur les réactions de lixiviation et d'électrodéposition. L'impact de l'ajout de chlorure de Na, de sulfate de Na et d'acide sulfurique a été étudié.

#### 6.3.2.1 Chlorure et sulfate de Na

La présence d'ions chlorures dans le milieu réactionnel peut occasionner l'électrogénération d'hypochlorite de Na, de l'acide hypochloreux et du chlore si le potentiel d'électrode est suffisamment élevé et que des électrodes à forte surtension en oxygène sont utilisées. De même, la présence d'ions sulfate en grande quantité peut permettre la génération électrochimique d'acide persulfurique. Quelques essais ont été réalisés afin d'évaluer l'impact de l'ajout de chlorure et de sulfate de Na lors du traitement. Les caractéristiques des essais réalisés et de leur essai témoin respectif sont présentées au tableau 30.



**Tableau 30** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de l'ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de NaCl

Essai	A <sup>+</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	A <sup>-</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	D.I.E. (cm)	pH	i <sup>+</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	i <sup>-</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	t (min)
Témoin <sub>(HéliCyl)</sub>	130	240	4	2,3	30	20	240
Témoin <sub>(Homo-PériRect)</sub>	20	110	2	2,0	60	10	240
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sub>(Homo-PériRect)</sub>	20	110	2	2,0	60	10	240
Témoin <sub>(Synth)</sub>	40	170	2	1,8	20	< 10	360
NaCl <sub>(Synth)</sub>	40	170	2	1,8	20	< 10	360

Sommairement, l'analyse d'agents oxydants a été réalisée lors des essais réalisés à l'aide du prototype HéliCyl, sans aucun ajout de réactif supplémentaire. Ensuite, l'ajout d'électrolyte a été effectué dans la cellule Homo-PériRect lors d'essais réalisés sur la boue d'épuration municipale traitée (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ainsi qu'en milieu synthétique (NaCl). Comme les manipulations nécessaires à la mesure des agents oxydants en solution étaient fastidieuses, elles n'ont pas été effectuées sur l'essai pour lequel l'ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été effectué. L'analyse des résultats est alors faite par comparaison des rendements obtenus par rapport au témoin. Les résultats obtenus lors de ces essais sont présentés au tableau 31.

**Tableau 31** Résultats des essais effectués pour évaluer l'impact de l'ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de NaCl sur la génération d'agent oxydant (oxy)

Essai	[Oxy] <sub>t0</sub> * (meq/l)	[Oxy] <sub>t</sub> * (meq/l)	Coûts <sub>énergie</sub> (\$/TBS)	[Cu] <sub>b</sub> (mg/kg)	[Cu] <sub>s</sub> (mg/l)	Cu <sub>déposé</sub> (%)	[Cu] <sub>total</sub> (mg/kg)
Témoin <sub>(HéliCyl)</sub>	0,5	0,2	2 600	110	0,3	90	140
Témoin <sub>(Synth)</sub>	-	-	40	-	0,7	> 90	40
NaCl <sub>(Synth)</sub>	6	4	50	-	0,6	> 90	30
Témoin <sub>(Homo-PériRect)</sub>	-	-	120	670	2,6	70	960
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sub>(Homo-PériRect)</sub>	-	-	100	530	6,7	40	900

\*[Oxy]<sub>t0</sub> : concentration initiale; [Oxy]<sub>t</sub> : concentration finale.

Les résultats obtenus semblent indiquer qu'il n'y a pas formation d'agent oxydant durant le traitement électrochimique lorsqu'il n'y a pas d'ajout d'électrolyte. En effet, la concentration d'agents oxydants mesurée après traitement est inférieure à la concentration initiale dans l'essai témoin<sub>(HéliCyl)</sub> qui, pourtant, parvient à solubiliser et à éliminer efficacement le Cu du milieu. Toutefois, cela pourrait être dû à la réaction immédiate de l'agent formé avec la boue d'épuration, ce qui empêcherait sa mesure. Alors, les essais réalisés en milieu synthétique visaient à confirmer l'absence de génération d'agents oxydants.

Bien que l'analyse effectuée mesure théoriquement le chlore résiduel total, les résultats incluent toute autre espèce capable d'oxyder l'iodure en iode. Ainsi, la concentration initiale en agent oxydant est probablement associée à différentes espèces en solution, le fer ferrique par exemple. En effet, la concentration en fer ferrique du milieu synthétique était de 6 meq/l, soit exactement la valeur mesurée lors de l'analyse des agents oxydants. Les résultats obtenus en milieu synthétique indiquent donc que non seulement le procédé ne génère pas d'agent oxydant, mais il ne permet pas de maintenir l'état d'oxydation des agents oxydants déjà présent en solution.

Alors, s'il n'y a pas d'électrogénération d'agents oxydants en solution, la solubilisation des métaux n'est donc pas effectuée de façon indirecte par l'action de ces agents oxydants. Par déduction, la solubilisation des métaux s'effectue donc probablement par oxydation directe à la surface anodique et non par une action indirecte (génération d'agents oxydants en solution).

De même, l'ajout de sulfate de Na n'a pas amélioré les rendements du procédé. L'acide persulfurique étant particulièrement difficile à générer et grandement instable, ce résultat était attendu.

En somme, si l'ajout d'électrolytes ne permet d'améliorer les rendements du procédé, la modification du pH de réaction pourrait favoriser les étapes de solubilisation et/ou d'électrodéposition.

### **6.3.2.2 Acide sulfurique**

L'ajout d'acide sulfurique a pour effet d'ajouter des ions sulfates au milieu réactionnel, mais aussi des ions  $H^+$ . Bien qu'il ait été démontré que le procédé tel qu'appliqué ne permettait pas la génération d'acide persulfurique à partir des ions sulfate, l'ajout d'ions  $H^+$  comme contre-ion a pour effet de diminuer le pH et donc de favoriser ou limiter certaines réactions chimiques.

En effet, le pH a déjà été abaissé à 2,2 afin de diminuer les coûts énergétiques, mais il est possible de l'abaisser davantage puisque les boues seront neutralisées avant l'étape de conditionnement, floculation et filtration des boues (problématique à des  $\text{pH} \leq 2,0$ ).

En effet, certains éléments nutritifs solubilisés à pH plus acide pourraient être précipités dans les boues lors de la neutralisation. Les caractéristiques des essais réalisés sont présentées au tableau 32.

**Tableau 32** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de l'ajout de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)	Réactifs
40	230	2	1,8 2,0 2,3	30	< 10	120	$\text{H}_2\text{SO}_4$

Les essais ont été réalisés en utilisant les cathodes usuelles (pleines, en acier) ainsi que des cathodes en acier déployé (partiellement vides, motifs de losange). L'utilisation d'électrodes en acier déployé pourrait permettre d'améliorer l'efficacité de l'électrodéposition en augmentant la turbulence du milieu qui favorise les échanges entre le milieu et les électrodes. De plus, le mélange du milieu réactionnel est plus efficace lors de l'utilisation d'électrodes en acier déployé, ce qui procure une meilleure homogénéité au milieu. Les résultats sont présentés au tableau 33.

**Tableau 33** Résultats de l'essai effectué avec la cellule HéliRect reliée à une cuve agitée en comparaison avec l'essai témoin (HéliRect seule) pour évaluer l'impact de l'ajout de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Essai	PPG (kg/TBS)	Coûts <sub>énergie</sub> (\$/TBS)	[Cu] <sub>b</sub> (mg/kg)	[Cu] <sub>s</sub> (mg/l)	Cu <sub>déposé</sub> (%)	[Cu] <sub>total</sub> (mg/kg)
Témoin (cathodes pleines, pH 2,2)	2	50	1 100	2,7	20	1 300
Cathodes pleines, pH 2,0	2	40	1 100	2,2	50	1 200
Cathodes pleines, pH 1,8	10	30	750	2,6	60	1 000
Cathodes déployées, pH 2,2	2	40	1 200	2,6	10	1 300
Cathodes déployées, pH 2,0	2	40	1 000	2,6	50	1 200
Cathodes déployées, pH 1,8	5	30	890	3,5	50	1 100

L'ajout d'acide sulfurique afin de diminuer le pH a eu des effets sur les différents paramètres évaluant le rendement. Tout d'abord, son ajout n'affecte que peu le coût du traitement. En effet, alors que les coûts énergétiques sont diminués d'environ 10 \$ par 0,2 unité de pH, les coûts d'acide pour atteindre ce pH étaient augmentés d'environ 10 \$.

Ensuite, l'acidification accrue du milieu améliore la solubilisation de Cu, la concentration de Cu dans la boue passant, par exemple, de 1 100 mg/kg (pH 2,2) à 750 mg/kg (pH 1,8) lors d'utilisation d'électrodes pleines. Une tendance similaire est observée lors de l'utilisation de cathodes déployées.

Au niveau de l'électrodéposition, il était attendu que le pH optimal soit de 2,0 environ suite aux données fournies par la littérature [Juang et Wang 2000]. Toutefois, dans le cas étudié ici, l'abaissement du pH augmente l'électrodéposition. En effet, si la concentration finale de Cu en solution est sensiblement constante peu importe le pH, l'électrodéposition de Cu solubilisé passe de 20% (pH 2,2) à 50% (pH 2,0) et 60% (pH 1,8).

Par conséquent, la diminution du pH améliore les rendements du procédé, sans occasionner un coût supplémentaire. L'application du procédé à pH 1,8 est donc la condition d'opération optimale en ce qui concerne le pH.

Outre l'ajout d'électrolytes, les paramètres physiques des électrodes peuvent grandement influencer les rendements du procédé. L'importance de ces paramètres est développée dans la prochaine section.

## 6.4 Paramètres physiques des électrodes

L'étude des paramètres physiques d'électrodes incluent leur géométrie, leur positionnement à l'intérieur de la cellule électrochimique ainsi que la surface active et la distance interélectrodes par rapport au volume utile.

### 6.4.1 Géométrie des électrodes

Afin d'améliorer le transport de masse aux électrodes, des cathodes en métal déployées peuvent être utilisées. Ce type de cathodes permet en effet d'améliorer l'agitation du milieu tout en créant des zones de turbulence au voisinage des électrodes.

Comme les essais ayant été réalisés à différents pH, leurs caractéristiques ont été présentées au tableau 32 et les résultats au tableau 33 (section 6.3.2.2, page 146). Les résultats indiquent que la proportion de Cu déposé à la surface cathodique est généralement inférieure lors de l'utilisation de cathodes déployées (10 à 50% plutôt que 20 à 60%). Il n'est donc pas utile d'envisager l'utilisation de telles cathodes dans le cas présent.

### 6.4.2 Positionnement des électrodes

Selon la littérature, les eaux usées (et par extension les boues d'épuration municipales) sont un milieu suffisamment visqueux pour que les réactions électrochimiques soient limitées par le transport de matière plutôt que le transfert de charge.

Par conséquent, afin d'en améliorer l'efficacité du procédé, les frottements à la paroi des électrodes doivent être amplifiés, ce qui est possible en augmentant la turbulence du milieu [Wendt et Kreysa 2001]. Pour ce faire, l'étude du positionnement des électrodes peut avoir un impact majeur.

Deux essais ont donc été réalisés afin d'évaluer l'impact du positionnement des électrodes. Ces dernières ont été placées tout d'abord de façon centrée dans la cellule PériRect, puis elles ont été décentrées afin que l'arrivée de la boue se fasse exactement entre les électrodes. Les caractéristiques des essais sont présentées au tableau 34.

**Tableau 34** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact du positionnement des électrodes

$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)	Réactifs
40	230	2	2,0	60	10	120	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Les résultats obtenus, présentés au tableau 35, indiquent que l'effet est principalement observé au niveau de l'électrodéposition, le Cu solubilisé étant déposé à 18% (électrodes décentrées) plutôt que 0% (électrodes centrées).

**Tableau 35** Résultats de l'essai effectué avec la cellule HéliRect reliée à une cuve agitée en comparaison avec l'essai témoin (HéliRect seule)

Essai	PPG (kg/TBS)	Coûts <sub>énergie</sub> (\$/TBS)	[Cu] <sub>b</sub> (mg/kg)	[Cu] <sub>s</sub> (mg/l)	Cu <sub>déposé</sub> (%)	[Cu] <sub>total</sub> (mg/kg)
Témoin: électrodes centrées	0,7	170	1 000	6,1	0	1 500
Électrodes décentrées	0,7	150	1 000	4,6	20	1 400

En plus de la géométrie et du positionnement des électrodes, la surface active des électrodes, la distance interélectrodes et le volume utile sont les autres paramètres à considérer quant aux caractéristiques physiques des électrodes, et sont abordés à la section suivante.

### 6.4.3 Surface d'électrodes, distance interélectrode et volume utile

Pour améliorer l'électrodéposition dans la cellule HéliRect, des essais ont été réalisés afin d'évaluer la possibilité d'utiliser un nombre impair d'électrodes. En effet, les essais effectués utilisaient généralement deux anodes et deux cathodes. L'élimination du Cu dans les boues étant insuffisante, l'ajout d'une cathode pourrait permettre d'améliorer les rendements d'élimination du Cu en augmentant la surface active cathodique. De même, l'utilisation d'une anode supplémentaire permettrait d'améliorer l'efficacité de la lixiviation.

En fait, l'ajout d'une cathode ou d'une anode permet d'augmenter le ratio entre la surface d'électrode et le volume traité (section 3.2.2). Les réactifs des réactions électrochimiques étant des électrons, plus la surface active d'électrode est grande, plus la cinétique

réactionnelle est augmentée, ce qui permet d'augmenter les rendements chimiques et faradiques. Toutefois, cette augmentation de surface augmente aussi le courant total circulant dans la cellule, ce qui provoque une hausse des coûts énergétiques.

Comme la cellule n'avait pas suffisamment d'espace pour ajouter deux électrodes supplémentaires ou d'utiliser des distances interélectrodes supérieures, des essais ont été réalisés à une distance interélectrode de 2 cm tels que décrit au tableau 36. Les surfaces cathodique et anodique ont donc été augmentées, et un essai a aussi été réalisé en augmentant les deux surfaces simultanément, en utilisant la cellule à sa capacité maximale (2,1 l) plutôt que sa capacité standard généralement utilisée (1,5 l).

**Tableau 36** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de la distance interélectrode ou la surface d'électrodes

Essai	A <sup>+</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	A <sup>-</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	D.I.E.	pH	i <sup>+</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	i <sup>-</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	t (min)
<b>Témoin: 4 électrodes</b>	70	190	2	2,2	40	20	120
<b>Cathode +1</b>	70	280	2	2,2	40	10	120
<b>Anode +1</b>	100	190	2	2,2	40	20	120
<b>Témoin: Anode +1 (capacité std)</b>	200	190	2	2,2	30	20	120
<b>Anode +1 (capacité max.)</b>	120	210	2	2,2	30	30	120

Les résultats obtenus lors de ses essais sont présentés au tableau 37. Tel que constaté, l'augmentation de la surface cathodique améliore l'électrodéposition (18% de ce qui est solubilisé est déposé) par rapport au témoin (0% de déposition). De même, la solubilisation de Cu est aussi améliorée, la concentration résiduelle de Cu dans la boue étant de 780 mg/kg après traitement comparativement à 900 mg/kg pour le témoin. Cette amélioration de la solubilisation peut vraisemblablement s'expliquer par le principe de Le Châtelier (principe de l'équilibre chimique), en considérant que le cuivre en solution est en équilibre avec le cuivre présent dans la phase solide.

L'augmentation de la surface anodique permet aussi d'améliorer grandement les rendements obtenus. En effet, la lixiviation est largement améliorée (concentration résiduelle de 440 mg/kg plutôt que 900 mg/kg pour le témoin), de même que l'électrodéposition (40% du cuivre solubilisé est déposé alors que l'électrodéposition était presque nulle lors de l'essai témoin et que seulement 20% était électrodéposé lors de

l'augmentation de la surface cathodique). L'amélioration de l'électrodéposition s'explique par la plus grande concentration de Cu libéré en solution, cette dernière accélérant les réactions électrochimiques [Rajeshwar et Ibanez 1997].

**Tableau 37 Concentration en Cu et coût énergétique pour différentes configurations de réacteur.**

Essai	Coût <sub>énergie</sub> (\$/TBS)	[Cu] <sub>b</sub> (mg/kg)	[Cu] <sub>s</sub> (mg/l)	[Cu] <sub>déposé</sub> (%)	[Cu] <sub>total</sub> (mg/kg)
<b>Témoin: 4 électrodes</b>	150	900	7,7	0	1 200
<b>Cathode +1</b>	130	780	5,2	20	1 000
<b>Anode +1</b>	230	440	9,3	40	850
<b>Témoin: Anode +1 (capacité standard)</b>	150	1 000	5,9	0	1 300
<b>Anode +1 (capacité maximale)</b>	90	730	5,8	50	980

Les résultats obtenus (tableau 37) démontrent que l'utilisation d'une anode supplémentaire augmente la solubilisation de Cu, et que l'utilisation d'une cathode supplémentaire améliore le taux de placage. Toutefois, malgré l'utilisation d'une anode supplémentaire, la concentration en Cu ne permet pas d'atteindre la norme C1 de 400 mg/kg. Cependant, lorsque le réacteur est rempli à sa capacité maximale et muni d'un coupe-mousse ( $i_{\max}^+$  est de 30 mA/cm<sup>2</sup> dans cette configuration), la solubilisation de Cu ainsi que le placage est amélioré, à des coûts énergétiques inférieurs. Cela suggère que l'utilisation d'un réacteur, permettant d'utiliser toute la surface d'électrodes disponible tout en évitant la production abondante de mousse, améliore les rendements du procédé. En effet, la résistance électrique du milieu n'est alors pas augmentée par la présence de bulles d'air. De plus, l'ensemble du milieu réactionnel est agité, ce qui augmente les contacts avec les surfaces d'électrodes et améliore les rendements.

L'étude de l'impact d'une modification de la surface active d'électrodes par rapport au volume traité a été poursuivie dans la cellule PériRect. Cette fois-ci, l'influence de la distance interélectrode a aussi été prise en compte. Il est attendu qu'un rapprochement des électrodes diminuent la consommation énergétique en diminuant le chemin parcouru par le courant électrique dans le milieu réactionnel (section 3.2.3). Toutefois, ce rapprochement favorise les réactions inverses et peut diminuer la turbulence dû à la présence de matières solides qui peuvent s'immobiliser entre les surfaces.



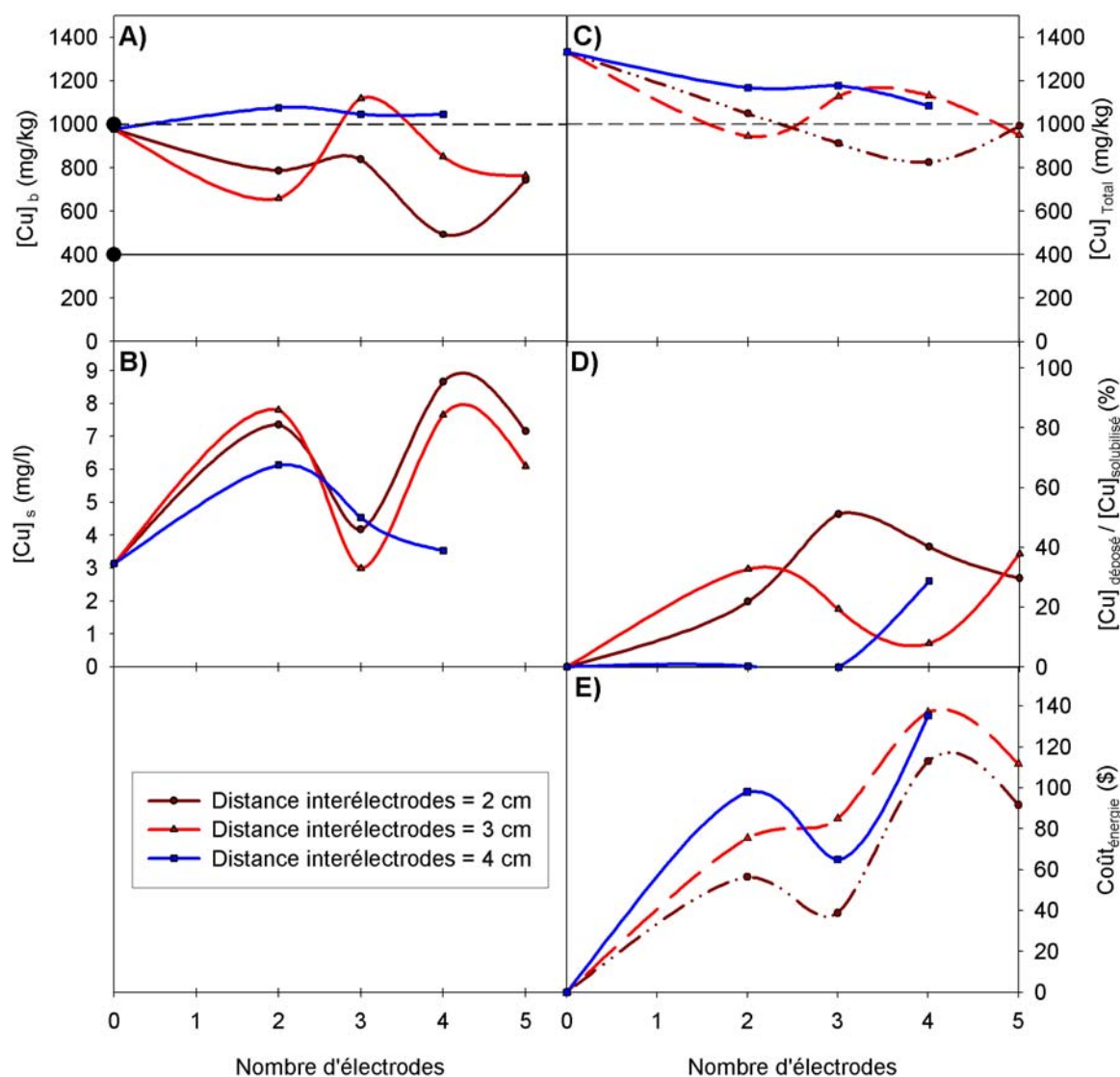
Des essais ont été réalisés à 30 mA/cm<sup>2</sup>. De 2 à 5 électrodes ont été utilisées à des distances interélectrodes de 2 et 3 cm, et de 2 à 4 électrodes pour une distance interélectrode de 4 cm. Les nombres impairs d'électrodes comportent une cathode supplémentaire. Les caractéristiques des essais réalisés sont présentées au tableau 38.

**Tableau 38** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact du nombre d'électrode et de la distance séparatrice

Anodes	Cathodes	A <sup>+</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	A <sup>-</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	D.I.E. (cm)	pH	i <sup>+</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	i <sup>-</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	t (min)
2	2	80	230	4	2,2	30	10	120
1	2	40	230	4	2,2	30	< 10	120
1	1	40	120	4	2,2	30	10	120
2	3	80	230	3	2,2	30	10	120
2	2	80	230	3	2,2	30	10	120
1	2	40	230	3	2,2	30	< 10	120
1	1	40	120	3	2,2	30	10	120
2	3	80	350	2	2,2	30	< 10	120
2	2	80	230	2	2,2	30	10	120
1	2	40	230	2	2,2	30	< 10	120
1	1	40	120	2	2,2	30	10	120

Les résultats de ces expériences, disponibles à l'ANNEXE IV, sont illustrés à la figure 42 et indiquent que les traitements réalisés à une distance interélectrode de 2 cm permettent une meilleure efficacité de solubilisation de Cu. Toutefois, les résultats ne sont pas ceux attendus. En effet, il aurait été attendu que le rapprochement des électrodes diminue les coûts électriques, mais diminue aussi le rendement dû à l'agitation plus faible et à l'action de la contre-électrode (réduction des espèces oxydées et vice-versa). De plus, la variation d'efficacité lors les résultats obtenus à 5 électrodes devraient être similaires à ceux obtenus à quatre électrodes en termes de solubilisation de Cu étant donné que la surface anodique est identique. Toutefois, la position des électrodes, qui ont été centrées dans le réacteur, varie d'un essai à l'autre en fonction du nombre d'électrodes à insérer et de la distance interélectrode. Cela suggère que l'agitation du milieu (reliée au positionnement des électrodes) a un effet plus important sur la solubilisation de Cu que la surface anodique. Effectivement, l'essai qui solubilise davantage de Cu est celui réalisé à quatre électrodes, soit celui pour lequel les entrées et les sorties de la pompe péristaltique sont placées directement entre les électrodes.

À ce moment, la circulation de boue est adéquate pour favoriser les échanges entre le milieu réactionnel et les surfaces d'électrodes. Par opposition, le positionnement des électrodes faisant en sorte que la surface se retrouve directement au centre du flux de boue défavorise l'efficacité du procédé. Cela peut s'expliquer par la création de zones mortes occasionnées par le courant de boues.



**Figure 42** Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction du nombre d'électrodes et de la distance inter-électrodes dans la cellule PériRect

Les essais donnant les meilleurs rendements sont donc ceux réalisés à une distance interélectrodes de 2 cm, en utilisant 3 ou 4 électrodes. L'utilisation de trois électrodes engendre des coûts énergétiques largement inférieurs et favorise l'électrodéposition alors que l'utilisation de 4 électrodes permet l'obtention d'un rendement supérieur en favorisant la solubilisation. La concentration finale totale de Cu dans la boue étant très similaire lors de l'utilisation de 3 et 4 électrodes, la configuration à 3 électrodes ( $A^+/V= 40 \text{ cm}^2/\text{dm}^3$  et  $A^-/V=240 \text{ cm}^2/\text{dm}^3$ ) a été retenue lors des essais d'optimisation des paramètres électriques de la cellule PériRect.

Lorsque la cellule PériRect a été transformée en cellule Homo-PériRect, l'optimisation du volume utile pour cette cellule a été effectuée. En effet, il a été démontré que l'utilisation d'une cuve d'homogénéisation améliorerait les rendements du procédé tout en gérant efficacement la production de mousse. Ainsi, le volume traité par cette cellule pourrait être supérieur, ce qui permettrait de diminuer la demande énergétique du procédé. Les caractéristiques des essais réalisés sont présentées au tableau 39.

**Tableau 39** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact du ratio surface d'électrodes / volume traité

Essai	$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)
Témoin (1,7 l)	80	230	2	2,0	70	10	240
2,5 l	30	160	2	2,0	70	10	240
3,0 l	20	130	2	2,0	70	10	240
3,5 l	20	110	2	2,0	70	10	240
4,0 l	20	100	2	2,0	70	10	240
4,5 l	20	90	2	2,0	70	10	240

Les résultats obtenus, présentés au tableau 40, indiquent que l'efficacité du procédé tend à diminuer lorsque le volume utile est augmenté. Toutefois, il n'y a pas de tendance claire. En effet, l'essai réalisé à un volume utile de 1,7 l permet une meilleure élimination du Cu et les rendements diminuent graduellement au-dessus de 3,5 l. Cependant, les volumes intermédiaires (2,5 et 3,0 l) donnent des rendements équivalents à ceux obtenus à un volume de 4,0 l. Cette observation résulte probablement de la non homogénéité dans la cuve.

En effet, pour des volumes très faibles, des masses ont dû être ajoutées dans la cuve afin de permettre un niveau suffisamment élevé pour atteindre les valves de sortie et permettre la circulation de la boue. Ainsi, ces masses ont dû interférer avec le processus d'agitation dans la cuve et nuire au rendement. Des dépôts de boue décantée ont d'ailleurs été observés entre les masses.

**Tableau 40** Concentration en Cu et coût énergétique pour différents volumes utiles

Essai	Coût <sub>énergie</sub> (\$/TBS)	[Cu] <sub>b</sub> (mg/kg)	[Cu] <sub>s</sub> (mg/l)	[Cu] <sub>déposé</sub> (%)	[Cu] <sub>total</sub> (mg/kg)
Témoin (1,7 l)	740	230	4,0	70	700
2,5 l	450	590	5,0	40	1 200
3,0 l	270	840	2,7	60	1 200
3,5 l	240	650	2,6	70	960
4,0 l	200	860	2,7	60	1 200
4,5 l	180	970	3,0	40	1 300

Toutefois, les résultats obtenus montrent (tableau 40) des rendements très similaires entre l'essai témoin et celui réalisé à un volume utile de 3,5 l. La concentration de Cu dans la boue après traitement est supérieure mais représente tout de même environ 50% de la concentration initiale. Aussi, environ 70% du cuivre solubilisé a été déposé, à des coûts largement inférieurs à l'essai témoin. Cette configuration a donc été sélectionnée afin d'optimiser les paramètres électriques de la cellule Homo-PériRect.

## 6.5 Paramètres électriques de cellule

Les paramètres électriques de cellule à optimiser incluent principalement la densité de courant utilisée et la durée d'application du courant. À ce sujet, l'augmentation de la densité de courant augmente la vitesse des réactions. Elle provoque donc une augmentation du rendement chimique (section 3.2.1). Toutefois, elle augmente aussi le potentiel des électrodes, ce qui diminue le rendement faradique en permettant diverses réactions secondaires. Par conséquent, l'augmentation de la densité de courant a pour principal effet de permettre un plus grand nombre de réactions, ce qui implique une meilleure oxydation de la matière organique, donc de la lixiviation des métaux, et une électrodéposition accélérée.

L'augmentation de la densité de courant augmente cependant la demande énergétique du traitement et peut même nuire à l'électrodéposition adéquate des métaux lorsque l'électrolyse de l'eau devient importante.

L'étude de l'effet de la durée de traitement, qui permet essentiellement d'obtenir de meilleur rendement chimique en prolongeant le temps de réaction, sur les rendements du procédé a d'abord été réalisée dans la cellule HéliRect. Les caractéristiques des essais réalisés sont présentées au tableau 41.

**Tableau 41** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de la durée de traitement

$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)
70	190	3	2,2	30	10	<b>30</b>
70	190	3	2,2	30	10	<b>60</b>
70	190	3	2,2	30	10	<b>90</b>
70	190	3	2,2	30	10	<b>120</b>
70	190	3	2,2	30	10	<b>150</b>
70	190	3	2,2	30	10	<b>180</b>
70	190	3	2,2	30	10	<b>240</b>
70	190	3	2,2	30	10	<b>300</b>
70	190	3	2,2	30	10	<b>360</b>

Les résultats obtenus, disponibles à l'ANNEXE V et illustrés à la figure 43, indiquent qu'il est impossible d'atteindre la norme C1 dans cette configuration. En effet, la concentration totale de Cu après traitement ne descend pas sous les 400 mg/kg.

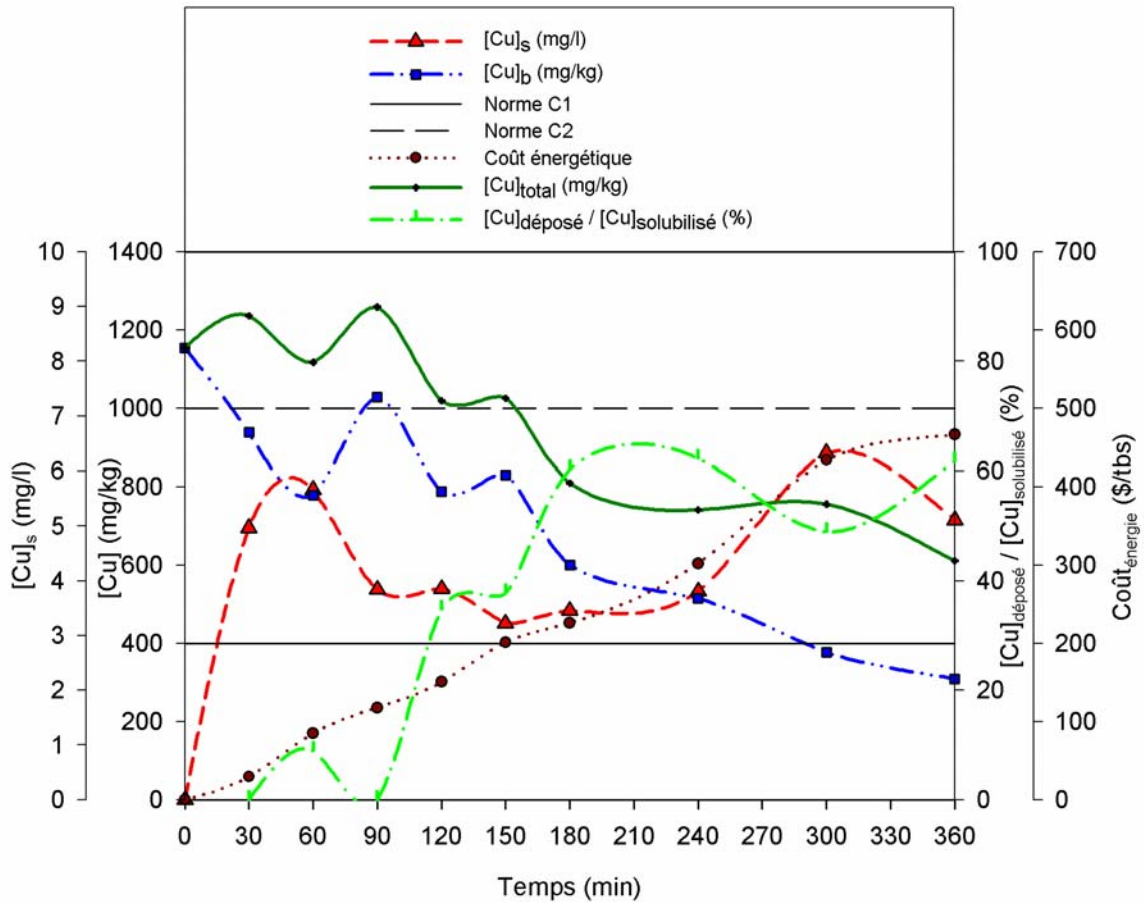
Toutefois, la figure 43 indique que la solubilisation de Cu permet d'atteindre la norme C1 après 300 min de traitement, à 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , en ne tenant pas compte de la concentration de Cu soluble. Il y a aussi plus de 60% du cuivre solubilisé qui est déposé.

Ces résultats indiquent principalement qu'il faut un certain temps avant que l'électrodéposition ne soit efficace. En effet, au début du traitement, il n'y a pratiquement pas de Cu en solution et l'électrodéposition ne deviendra efficace que lorsqu'il sera en concentration suffisante dans le milieu, après 180 min de traitement.

À ce sujet, lorsque le cuivre est présent en faible concentration, sa disponibilité pour l'électrodéposition peut être limitée. En fait, la réaction d'électrodéposition implique un transfert d'électrons de la cathode aux espèces en solution, ce qui suggère que le cuivre doit se retrouver à proximité de la surface de la cathode pour être déposé. Alors, plus la concentration en cuivre est élevée, plus la probabilité et la fréquence qu'un ion de cuivre se retrouve près de la surface est augmentée, et donc plus l'électrodéposition est efficace. De plus, en début de traitement, les réactions cathodiques peuvent s'effectuer sur les éléments pour lesquels la réduction est thermodynamiquement plus favorable que pour le cuivre : oxygène dissout, chlore résiduel, fer ferrique, nitrates, pour ne citer que quelques exemples. La réduction de l'eau, bien que moins favorable d'un point de vue thermodynamique, peut aussi être effectuée puisque sa concentration est élevée.

Enfin, il faut aussi garder à l'esprit que l'efficacité de l'électrodéposition est mesurée selon la proportion de cuivre qui est électrodéposé par rapport à la concentration solubilisée. Alors, si la lixiviation est plus rapide en début de traitement, l'efficacité calculée de l'électrodéposition sera plus faible, pour une même concentration de cuivre éliminée. Ces différents facteurs peuvent donc expliquer le temps requis avant que l'électrodéposition ne soit efficace.

La lixiviation quant à elle est très graduelle et de longue période de traitement sont nécessaires afin de permettre une diminution substantielle de la concentration de Cu dans la boue. Finalement, puisque la concentration de Cu en solution augmente au fil du temps, cela indique que l'électrodéposition n'est pas suffisamment efficace dans cette configuration pour éliminer simultanément le cuivre solubilisé. Ces données ayant été obtenues lors de l'utilisation de la cellule HéliCyl, qui présentait un grand problème de gestion de mousse, il n'est pas étonnant d'observer un manque d'efficacité et ces résultats demeurent fort prometteurs. En effet, les résultats montrent qu'il est possible de solubiliser suffisamment de Cu pour obtenir une concentration en Cu dans la boue sous la norme C1.



**Figure 43** Concentration de Cu et coût en énergie en fonction de la durée de traitement dans la cellule HéliRect

Les essais subséquents ont été réalisés dans la cellule PériRect qui devait permettre une meilleure gestion de la mousse et une étude plus poussée de certains paramètres. Des essais de 120 à 360 min ont été réalisés à des densités de courant entre 30 et 90 mA/cm<sup>2</sup> pour, d'une part, étudier la cinétique de réaction dans un réacteur où la surface d'électrodes est entièrement utilisée dû à l'absence de mousse et, d'autre part, pour vérifier la capacité du procédé à solubiliser suffisamment de Cu et respecter la norme C1. Une configuration à 3 électrodes distancées de 2 cm a été choisie. Les caractéristiques des essais réalisés sont présentées au tableau 42.

**Tableau 42** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de la dure de traitement

$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)
40	230	2	2,2	30	< 10	120
				40	10	180
				60	10	240
				70	10	300
				90	20	360

Les résultats obtenus, disponibles à l'ANNEXE VI, sont présentés à la figure 44. Ils indiquent que la solubilisation du Cu est suffisante pour atteindre la norme C1. Un traitement de 240 min à 75  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a permis d'abaisser la concentration de Cu dans la boue à 360 mg/kg. Le coût énergétique requis serait de 400 \$/TBS.

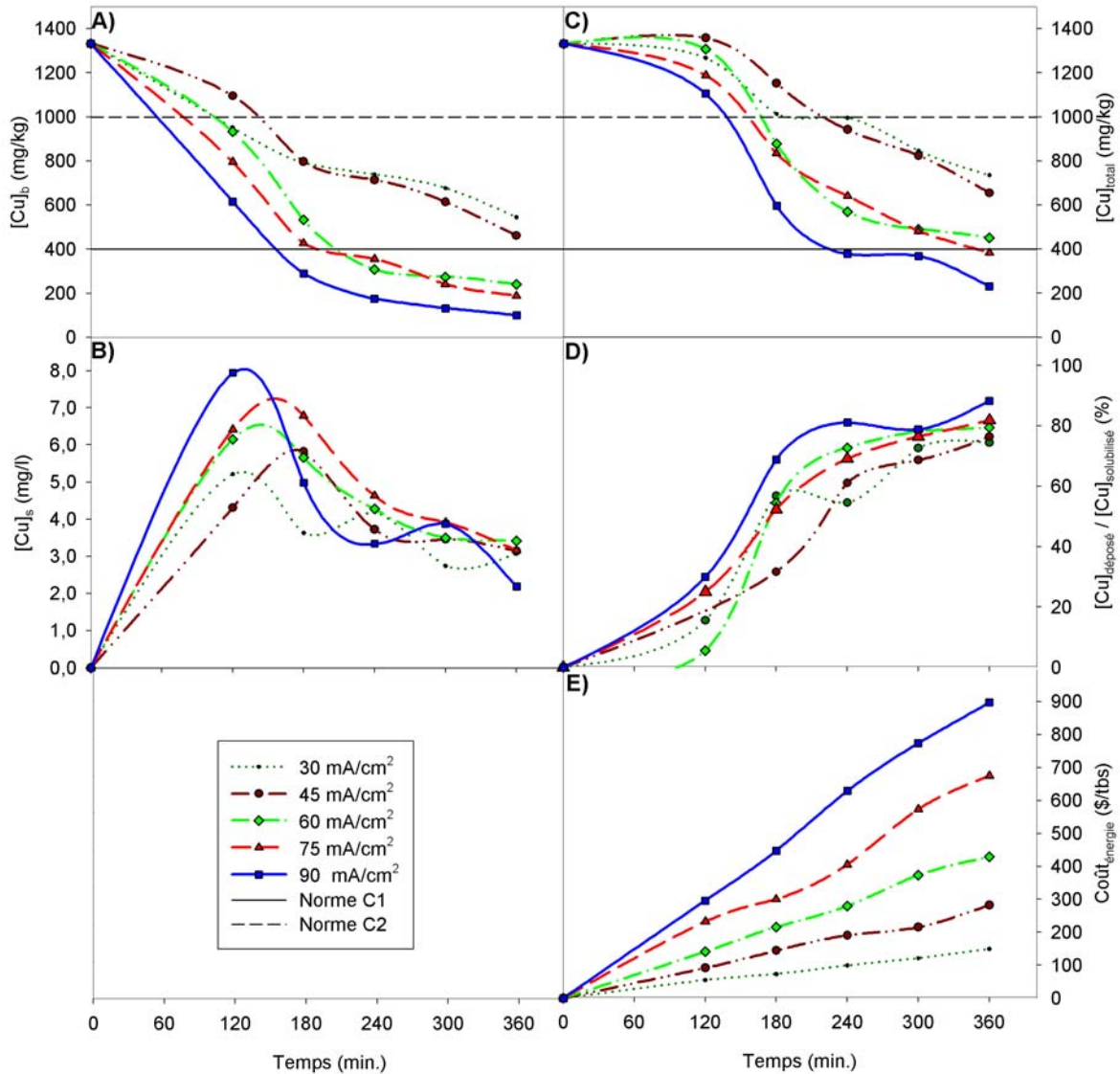
Toutefois, il faut un temps de traitement de 360 min afin d'obtenir une concentration totale de Cu sous les 400 mg/kg (380 mg/kg), ce qui occasionnerait un coût énergétique de 680 \$/TBS.

Un résultat intéressant et prometteur est obtenu à 60  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Ce traitement permet d'abaisser la concentration de Cu dans la boue à 310 mg/kg en 4 h, à un coût énergétique de seulement 280 \$.

Il serait donc souhaitable de diminuer davantage les coûts tout en améliorant l'électrodéposition puisque la norme C1 est pratiquement atteinte (450 mg/kg) pour un traitement de 360 min et un coût énergétique de 430 \$.

Les essais subséquents ont donc été réalisés dans la cellule Homo-PériRect afin de pouvoir diminuer les coûts (en augmentant le volume traité) et améliorer l'électrodéposition en améliorant le mélange et la turbulence.





**Figure 44** Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction du temps et de la densité de courant dans la cellule PériRect

Plus précisément, les essais effectués ont utilisé un volume de 3,5l (section 6.4.3, tableaux 39 et 40) en appliquant une densité de courant de 60 mA/cm<sup>2</sup>. Il s'agit en effet d'une densité de courant permettant d'effectuer la lixiviation de façon à abaisser la concentration de Cu sous C1, à un plus faible coût énergétique. Les caractéristiques de ces essais sont présentées au tableau 43.

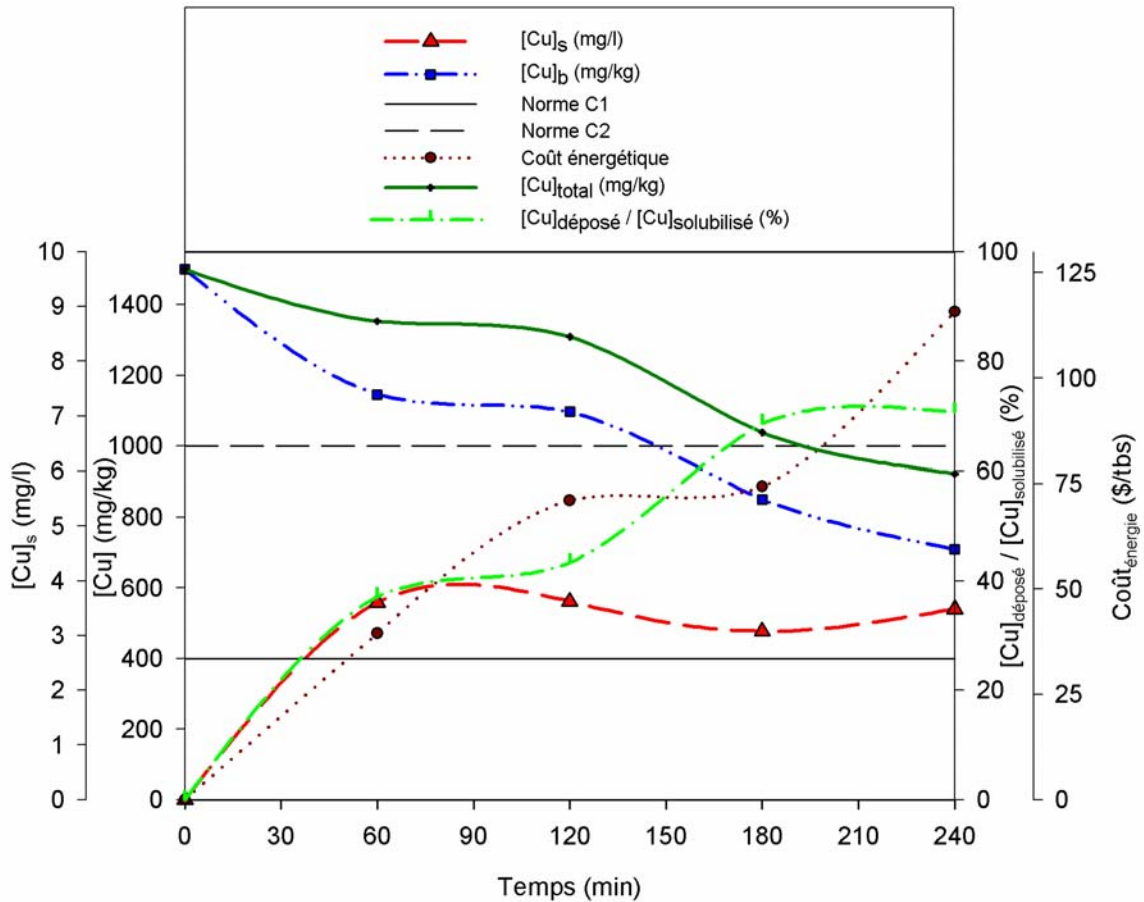
**Tableau 43** Caractéristiques de cellule Homo-PériRect et paramètres opératoires lors des essais effectués pour évaluer l'impact de la durée de traitement

$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)
20	110	2	2,0	60	10	<b>60</b>
20	110	2	2,0	60	10	<b>120</b>
20	110	2	2,0	60	10	<b>180</b>
20	110	2	2,0	60	10	<b>240</b>

Les résultats obtenus, disponibles à l'ANNEXE VII, sont illustrés à la figure 45 et montrent que la norme C1 n'est toujours pas atteinte sous cette configuration. Toutefois, la norme C2 est atteinte à un coût d'environ 75 \$.

Sous cette configuration, des tendances similaires à celles observées précédemment sont à souligner. En effet, il faut une durée de 180 min pour que l'électrodéposition devienne efficace. Cela s'explique par le fait que l'électrodéposition s'effectue à un rythme dépendant de la concentration en solution. Elle est donc plus rapide et efficace si la concentration de cuivre en solution est élevée. L'électrodéposition ne peut donc pas être efficace en début de traitement, alors qu'il n'y a pas de Cu en solution. Aussi, la lixiviation est plus rapide en début de traitement où les formes de Cu les plus faciles à solubiliser le sont. Puisque l'efficacité de l'électrodéposition est mesurée en valeur relative (% de Cu déposé), l'efficacité apparente est donc plus faible.

De plus, la concentration de Cu en solution semble se stabiliser à environ 3,5 mg/l, ce qui indique qu'un équilibre est atteint entre la vitesse de lixiviation et d'électrodéposition. Il est donc attendu que la concentration de cuivre demeure à ce niveau jusqu'à ce que la concentration de cuivre dans la boue atteigne un plateau. À ce moment, la lixiviation devient moins efficace alors que le cuivre résiduel se trouve sous une spéciation plus difficile à solubiliser, sous des formes qui ne peuvent être oxydées. Alors, l'électrodéposition pourrait devenir plus rapide que la lixiviation et une diminution de la concentration en solution serait observée. Éventuellement, l'électrodéposition deviendra moins efficace et un plateau sera observé, puisque la concentration de cuivre en solution diminue graduellement et que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration.



**Figure 45** Concentration de Cu et coût en énergie en fonction de la durée de traitement dans la cellule Homo-PériRect

L'ensemble des expériences exploratoires a permis de sélectionner les paramètres pour des expériences d'optimisation. Le procédé électrochimique de décontamination de boue d'épuration municipale a donc été optimisé selon tous les paramètres mentionnés précédemment. Afin de bien évaluer l'applicabilité du procédé, les meilleurs rendements obtenus sont discutés dans la section suivante.

## 6.6 Rendements et applicabilité

Le procédé développé a permis de décontaminer suffisamment la boue pour en permettre la valorisation. En effet, les exigences C2 sont respectées suite à l'application du procédé. Un traitement de 240 minutes s'est en effet avéré efficace pour abaisser la concentration totale

de cuivre sous les 1000 mg/kg BS requis. Ces résultats ont été obtenus dans une configuration de cellule électrochimique reliée à une cuve d'homogénéisation. L'utilisation de cette cuve s'est avérée efficace pour gérer la production de mousse. Le pH du milieu était ajusté à 2 par ajout d'acide sulfurique et une densité de courant anodique de 60 mA/cm<sup>2</sup> était imposée pour toute la durée du procédé. À ce moment, la densité de courant cathodique était de 10 mA/cm<sup>2</sup>, ce qui est suffisant pour assurer l'électrodéposition. La surface anodique de 20 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup> est apparue suffisante pour permettre les réactions d'oxydation directe requise pour mettre les métaux en solution. En effet, plus de 50% du cuivre initialement présent a été solubilisé lors de l'application du procédé. Une surface cathodique de 110 cm<sup>2</sup>/dm<sup>3</sup> a, de plus, permis d'obtenir une efficacité de l'électrodéposition d'environ 90%.

Enfin, la distance interélectrode de 2 cm a permis de maintenir les coûts énergétiques inférieurs à 125 \$/TBS. L'ensemble des essais qui ont mené à l'obtention de ces rendements a permis d'évaluer l'impact de la variation de différents paramètres physiques et électriques sur les rendements du procédé. Les rendements, l'applicabilité et les limites du procédé peuvent donc en être déduites.

Les essais réalisés ont montré que la forme, parallélépipédique ou cylindrique, n'a que peu d'importance. Ce sont les paramètres électriques et d'agitation qui importent le plus. Le mode d'agitation qui favorise une meilleure homogénéisation et une bonne turbulence est celui qui doit être privilégié. Il a été observé qu'une agitation incluant une cuve d'homogénéisation correspondait à ces critères en plus de permettre une gestion efficace de la mousse. Cette gestion de la mousse est essentielle puisqu'elle permet de diminuer la résistance électrique du système et d'augmenter la surface réactive efficace des électrodes.

En ce qui a trait aux matériaux d'électrodes, il apparaît que le choix de l'aluminium, du fer ou du cuivre comme matériaux de cathode n'avait que peu d'influence sur les rendements obtenus en ce qui concerne l'électrodéposition. En ce qui concerne le matériau d'anode, le recouvrement d'oxyde d'iridium a permis l'obtention de meilleurs rendements par rapport au platine ou à l'oxyde de ruthénium, qui a de plus une durée de vie limitée sous pH 2. Ce

rendement élevé peut être attribué à sa forte surtension d'oxygène qui permet l'oxydation rapide de la matière organique et d'autres composés de la boue, favorisant par le fait même une électrodéposition plus efficace et qui débute plus tôt dans le processus. En effet, une certaine concentration de métal doit être présente en solution pour améliorer l'efficacité de l'électrodéposition.

Les deux paramètres qui semblent avoir le plus d'impact sur les rendements du procédé sont la distance interélectrode ainsi que le rapport entre la surface active des électrodes et le volume traité. À ce sujet, la distance interélectrode affecte principalement la consommation énergétique du procédé.

Toutefois, il a été observé qu'un rapprochement des électrodes permettait non seulement de diminuer la consommation énergétique, mais aussi d'améliorer les rendements du procédé. Ce phénomène s'explique par une turbulence augmentée en rapprochant les électrodes, ce qui a pour conséquence d'augmenter les échanges entre les composés présents dans la boue et les surfaces actives des électrodes.

Quant à la modification de la surface active par rapport au volume traité, il a été observé qu'une augmentation de la surface active permet une amélioration des rendements chimiques et faradiques. Toutefois, cette augmentation provoque aussi celle du courant total circulant dans la cellule, ce qui entraîne inévitablement une augmentation de la demande énergétique. Par conséquent, l'augmentation de la surface active doit être faite seulement si la cinétique réactionnelle en est suffisamment améliorée.

Finalement, il a été remarqué que la consommation énergétique est fortement liée à la conductivité du milieu, qui peut être ajusté par l'ajout d'électrolytes, particulièrement par simple acidification du milieu. Cette consommation énergétique croît aussi avec la densité de courant et la distance interélectrode.

En termes d'efficacité, si le procédé tel que décrit permet la valorisation agricole de la boue traitée, il ne permet cependant pas de diminuer la contamination afin de respecter les exigences C1. Il serait en effet plus avantageux que le procédé permette de répondre à ces

exigences puisque cela limiterait les restrictions liées à l'épandage et cela assurerait une certaine fiabilité au procédé. Certaines conditions expérimentales appliquées en cours de développement du procédé ont cependant permis l'atteinte de cet objectif.

Ainsi, différentes combinaisons de paramètres expérimentaux ont permis d'éliminer suffisamment de Cu pour répondre aux exigences de la norme C1. Les caractéristiques expérimentales des essais permettant l'atteinte de la norme C1 sont compilées au tableau 44 et les résultats obtenus sont présentés au tableau 45.

**Tableau 44** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais permettant de répondre aux exigences de la norme C1

Essai	$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)
HéliCyl- 1	130	240	4	2,3	20	10	120
HéliCyl- 2	130	240	4	2,3	30	20	120
HéliCyl- 3	130	240	4	2,3	20	10	240
HéliCyl- 4	130	240	4	2,3	30	20	240
PériRect- 1	40	230	2	2,2	90	20	240
PériRect- 2	40	230	2	2,2	90	20	300
PériRect- 3	40	230	2	2,2	75	10	360
PériRect- 4	40	230	2	2,2	90	20	360

**Tableau 45** Concentration en Cu et coût énergétique pour les essais permettant de répondre aux exigences de la norme C1

Essai	Coût <sub>énergie</sub> (\$/TBS)	$[\text{Cu}]_b$ (mg/kg)	$[\text{Cu}]_s$ (mg/l)	$[\text{Cu}]_{\text{déposé}}$ (%)	$[\text{Cu}]_{\text{total}}$ (mg/kg)
HéliCyl- 1	640	150	3,0	80	380
HéliCyl- 2	1 250	150	0,9	> 90	214
HéliCyl- 3	1 200	120 (140)	0,6 (1,4)	> 90	180 (270)
HéliCyl- 4	2 640	110 (150)	0,3 (0,9)	> 90	140 (210)
PériRect- 1	630	170	3,3	80	380
PériRect- 2	770	130	3,9	80	370
PériRect- 3	680	190	3,1	80	380
PériRect- 4	900	100	2,2	90	230

Diverses observations peuvent être faites avec les différentes configurations permettant d'éliminer suffisamment de Cu pour répondre aux exigences de la norme C1. Premièrement, les deux formats de cellules, cylindrique et parallélépipédique rectangulaire, présentent des configurations permettant une élimination suffisante de Cu. Aussi, les deux principaux modes d'agitation, à l'aide d'une hélice et par péristaltisme, se retrouvent dans ces essais optimaux.

Ensuite, toutes les configurations occasionnent une concentration résiduelle de Cu dans la boue près de 150 mg/kg. Cela suggère qu'une solubilisation supérieure soit difficile en utilisant de tels systèmes. Puisqu'il s'agit de concentrations similaires à celles obtenues lors de traitements par lixiviation chimique [Beauchesne 2002], les résultats portent à conclure que la concentration résiduelle de cuivre se retrouve dans une spéciation qui rend sa solubilisation difficile. Il peut s'agir, par exemple, de cuivre présent dans la fraction dite « matière réductible » et dans la matrice de la boue, souvent appelée « matière résiduelle » (fractions énoncées au tableau 1 et décrites à la section 1.2).

En effet, selon la littérature consultée (section 1.2, tableau 1), il y a généralement entre 20 et 30% du Cu des boues qui se retrouve sous forme de matière réductible ou résiduelle. Cu présent sous ces formes est particulièrement difficile à extraire par des réactions acides et d'oxydation. Il est donc attendu qu'une fraction du Cu ne puisse être solubilisée. Des conditions expérimentales plus rigoureuses seraient requises pour permettre une solubilisation totale, telles que celles appliquées dans des protocoles de digestion totale des boues en vue de leur analyse (digestion au HF et HClO<sub>4</sub> par exemple). De telles conditions auraient cependant comme conséquence de détruire la valeur fertilisante de la boue.

Aussi, l'amélioration des rendements chimiques possible sous ces conditions plus rigoureuses occasionnerait potentiellement une diminution des rendements faradiques (consulter la section 3.2 pour de plus amples détails à ce sujet).

Hormis pour les essais HéliCyl-3 et 4, la concentration résiduelle de Cu en solution est d'environ 3 mg/l. Cela indique qu'il est particulièrement difficile de déposer Cu en dessous de cette concentration. Cette observation indique que les concentrations inférieures à 3 mg/l constituent des milieux si dilués que les réactions d'électrodépositions deviennent marginales. Prolonger le traitement afin réduire la concentration en-dessous de cette valeur demeure toutefois possible, mais au détriment du rendement faradique (section 3.2). Ce point corrobore l'observation préalable qui indiquait que l'électrodéposition ne devenait efficace qu'une fois une certaine concentration de cuivre atteinte en solution.

Les rendements d'électrodéposition sont aussi pratiquement constants lors de ces quatre essais, quoique légèrement plus efficaces lors de l'utilisation de la cellule Hélicyl. Ceci peut être attribué à la plus grande surface active de cathode, à la distance interélectrodes supérieures (donc moins de réactions antagonistes) et aux densités de courant plus faibles utilisées (donc moins de réactions secondaires).

De plus, hormis les essais Hélicyl-2, 3, 4 et l'essai PériRect-4, la concentration résiduelle de Cu dans la boue est d'environ 380 mg/kg. L'écart entre cette concentration et la concentration limite des exigences de la norme C1 (400 mg/kg) est cependant trop faible pour permettre l'application du procédé.

En effet, la reproductibilité du procédé, bien que n'ayant pas été évaluée, est possiblement au-delà des 5% que représente l'écart entre la concentration mesurée et la concentration des exigences de la norme C1. Cette conclusion est particulièrement vraie pour l'essai Hélicyl-1 puisque les résultats obtenus en fin de traitement ( $t = 240$  min) après homogénéisation (chiffres entre parenthèses) sont significativement supérieurs aux résultats obtenus par prélèvement direct dans la cellule.

Par conséquent, la teneur de 380 mg/kg mesuré pour l'essai Hélicyl-1 est possiblement sous-évaluée. Alors, seuls les essais Hélicyl-2, 3, 4 et l'essai PériRect-4 permettent de réellement rencontrer les exigences requises par la norme C1. Ils permettent en effet d'atteindre une concentration résiduelle de Cu dans la boue sous une teneur de 250 mg/kg.

Le traitement électrochimique de décontamination de boue d'épuration municipale développé est donc un procédé simple, qui est effectué en une seule étape dans une seule cuve. De plus, il ne requiert pas d'ajout de réactifs autres que de l'acide et permet de répondre aux exigences de la norme C1.

Toutefois, la demande énergétique de toutes les configurations permettant de répondre aux exigences de la norme C1 occasionnent des coûts d'au moins 630 \$/TBS. Il est intéressant de constater que les coûts de traitement sont inférieurs lors de l'utilisation de la cellule PériRect par rapport à la cellule Hélicyl.



De plus, les essais permettant une concentration résiduelle de Cu largement sous les exigences de la norme C1 (Hélicyl 2, 3, 4 et PériRect-4), requièrent des coûts énergétiques entre 900 et 2 640 \$/TBS. Ces coûts d'opération du procédé sont donc trop élevés pour envisager sa commercialisation.

Par conséquent, un procédé combiné chimique/électrochimique a été développé et optimisé. Ce procédé et son optimisation sont décrits dans le prochain chapitre.



## *Chapitre 7*

# **Élaboration et configuration du procédé combiné chimique/électrochimique proposé**

Le procédé électrochimique développé (Chapitre 6) n'étant pas suffisamment efficace pour permettre sa commercialisation, il a été envisagé de le modifier en un procédé combiné chimique/électrochimique. Ainsi, des réactifs chimiques ont été ajoutés afin d'accélérer la solubilisation des métaux. Les réactions électrochimiques permettent alors d'améliorer la solubilisation des métaux et de les éliminer par électrodéposition. Les réactifs choisis ont été sélectionnés selon les travaux réalisés antérieurement sur le procédé METIX-AC [Hammy 2000; Beauchesne 2002]. Les prochaines sections présentent les résultats obtenus lors du développement de ce procédé.

### **7.1 Ajout de peroxyde d'hydrogène**

Tout d'abord, un seul réactif a été ajouté. Pour ce faire, le peroxyde d'hydrogène a été sélectionné pour ses propriétés antimicrobiennes et sa capacité à former des radicaux très réactifs. L'ajout de peroxyde d'hydrogène devrait donc permettre d'amorcer de façon chimique la lixiviation des métaux par oxydation de la matière organique et d'autres composés dans la boue. Cet ajout devrait donc permettre d'obtenir une électrodéposition plus efficace en effectuant plus rapidement la mise en solution des métaux. Le procédé a été réalisé en une et deux étapes.

#### **7.1.1 Procédé en une étape**

Lors de l'application du procédé en une étape, l'ajout de peroxyde d'hydrogène s'effectue simultanément à l'activation du générateur de courant. Les caractéristiques des essais effectués sont décrites au tableau 46.

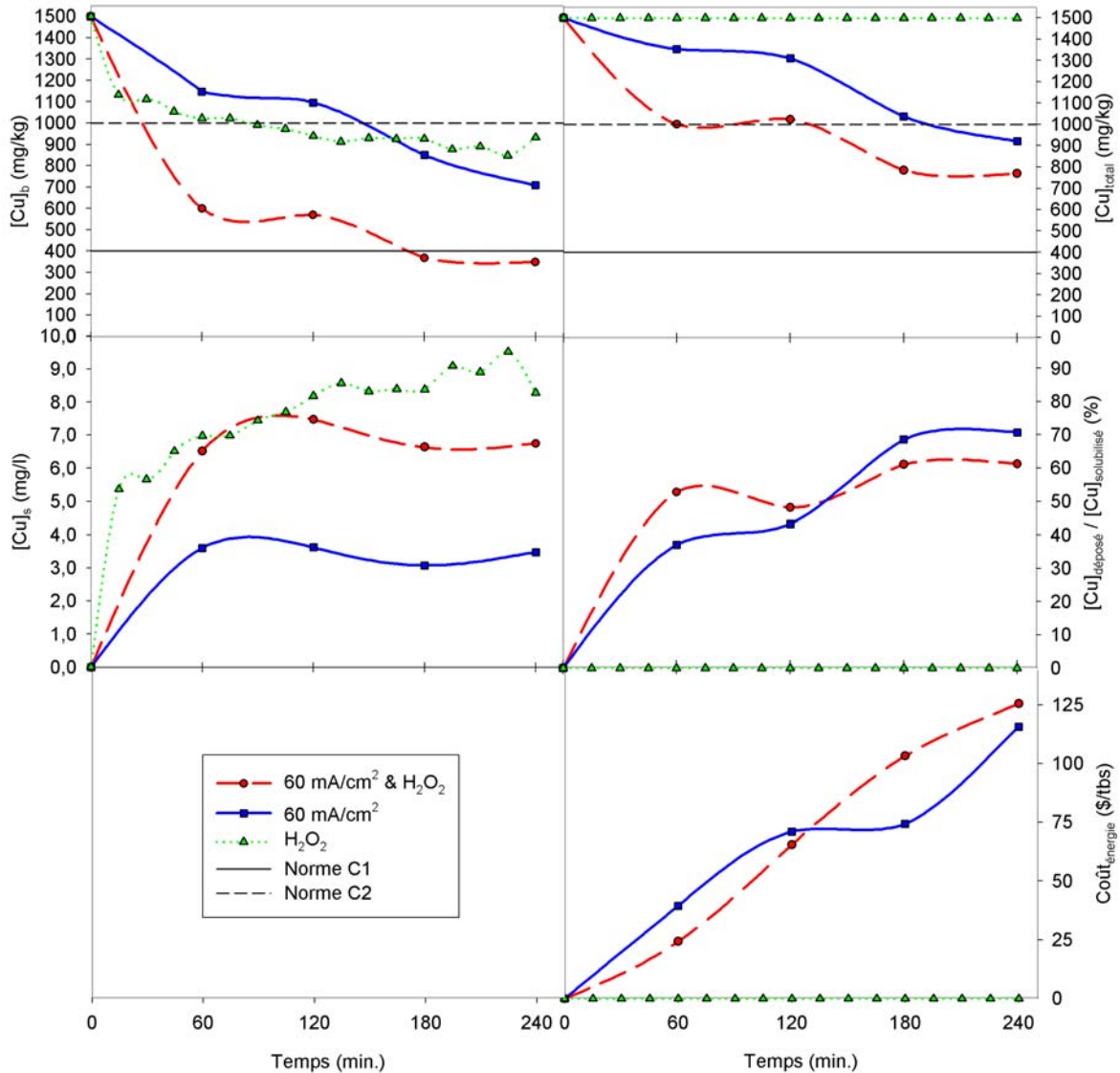
**Tableau 46** Caractéristiques de cellule Homo Péri-Rect et paramètres opératoires lors des essais évaluant l'impact de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le procédé électrochimique

Essai	A <sup>+</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	A <sup>-</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	D.I.E. (cm)	pH	i <sup>+</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	i <sup>-</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	t (min)
Témoin (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0	0	-	2,0	0	0	0 - 240
Témoin (60 mA/cm <sup>2</sup> )	20	110	2	2,0	60	10	60 - 240
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> & 60 mA/cm <sup>2</sup>	20	110	2	2,0	60	10	60 - 240

Les résultats obtenus lors de ces essais, disponibles à l'ANNEXE VIII, sont présentés à la figure 46. Ces résultats montrent l'efficacité accrue du procédé suite à l'ajout de peroxyde d'hydrogène. En effet, l'essai témoin sans application de courant permet de solubiliser tout juste suffisamment de Cu pour atteindre 930 mg/kg alors que l'essai témoin avec application du courant, sans ajout de peroxyde d'hydrogène, solubilise Cu pour atteindre une concentration de 680 mg/kg (traitements de 240 min).

En utilisant l'action conjointe de ces deux mécanismes de solubilisation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et application du courant), la concentration de Cu dans la boue descend sous une teneur de 400 mg/kg (300 mg/kg après 240 min). Cette solubilisation efficace de Cu est de plus effectuée à un coût en énergie de seulement 125 \$/TBS.

Toutefois, bien que 60% du cuivre solubilisé soit déposé à la cathode, la concentration résiduelle de Cu dans la boue demeure au-dessus de la norme C1 puisque 770 mg/kg de Cu persistent après traitement. Il a alors été décidé de réaliser le procédé en deux étapes, une première de solubilisation chimique puis une seconde électrochimique, afin de permettre une efficacité accrue du processus électrochimique. En effet, l'étape de solubilisation chimique permettrait d'avoir une concentration de Cu déjà en solution lorsque le courant commencerait à circuler dans la cellule, ce qui pourrait améliorer l'électrodéposition.



**Figure 46** Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction du temps dans la cellule Homo-PériRect avec et sans ajout de de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### 7.1.2 Procédé en deux étapes

L'application du procédé combiné chimique/électrochimique en deux étapes a été réalisée en incluant une période d'agitation de la boue après ajout des réactifs et avant la mise en marche du générateur de courant. Cette période d'agitation a été fixée à 120 min suite aux

résultats obtenus précédemment et présentés à la figure 46 de la section 7.1.1. En effet, après une agitation de 120 min, la concentration de Cu dans la boue demeure pratiquement stable. Les essais ont d'abord été réalisés à diverses densités de courant et différents temps de réaction, puis pour différents volumes traités.

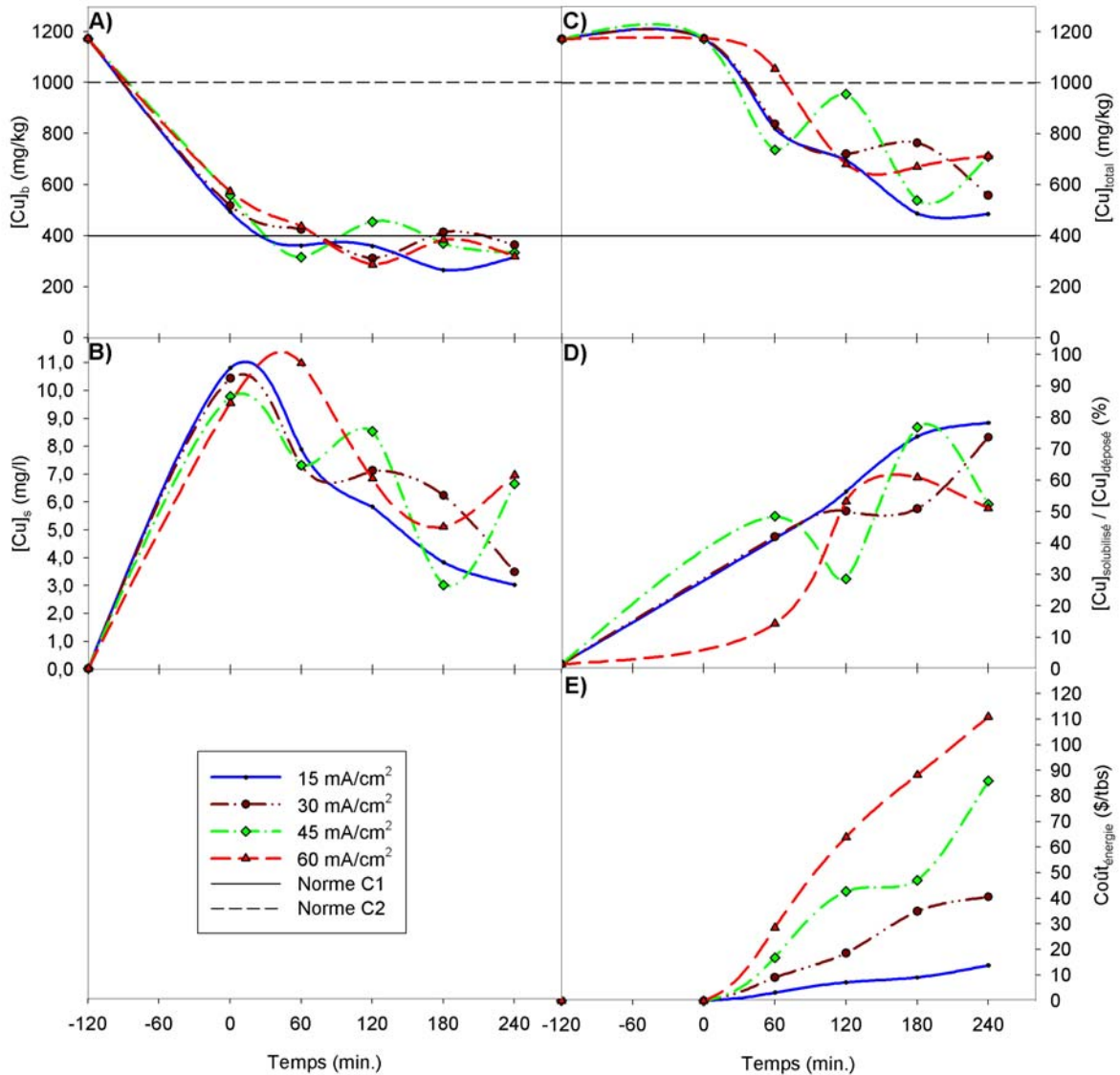
### 7.1.2.1 Densité de courant et durée d'imposition du courant

Les caractéristiques des essais réalisés pour évaluer l'impact de la densité de courant et de la durée d'application du courant suite à l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont présentées au tableau 47. Sommairement, la densité de courant de l'essai témoin, établie à 60 mA/cm<sup>2</sup>, a été diminuée et des durées d'application du courant de 1, 2, 3 et 4 h (0 à 240 min) ont été utilisées. En effet, en laissant une période d'agitation entre l'ajout des réactifs et l'application du courant, la densité de courant peut être diminuée puisqu'elle est essentiellement utilisée pour déposer les métaux, et non plus pour les solubiliser.

**Tableau 47** Caractéristiques de cellule Homo Péri-Rect et paramètres opératoires lors des essais évaluant l'impact de la densité de courant et du temps suite à l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Essai	A <sup>+</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	A <sup>-</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	D.I.E. (cm)	pH	i <sup>+</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	i <sup>-</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	t (min)
Témoin (60 mA/cm <sup>2</sup> )	20	110	2	2,0	60	10	0 - 240
45 mA/cm <sup>2</sup>	20	110	2	2,0	45	< 10	0 - 240
30 mA/cm <sup>2</sup>	20	110	2	2,0	30	< 10	0 - 240
15 mA/cm <sup>2</sup>	20	110	2	2,0	15	< 10	0 - 240

Les résultats obtenus suite à ces essais, disponibles à l'ANNEXE IX, sont présentés à la figure 47. Dans ces figures, le temps initial représente l'activation du générateur de courant. Ainsi, le peroxyde d'hydrogène est ajouté au temps -120 min.



**Figure 47** Concentration de Cu (A : dans la boue, B : soluble et C : totale), fraction de Cu déposé (D) et coûts en énergie requis (E), en fonction du temps suite à l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au temps -120 min, soit avant l'activation du générateur de courant (temps 0)

Tel qu'attendu, la solubilisation des métaux est essentiellement occasionnée par l'ajout de réactifs chimiques, tel qu'indiqué par la concentration de Cu dans la boue (figure 47 A). La concentration demeure effectivement sensiblement constante entre le temps 60 et le temps 240. À ce sujet, la figure 47 (B et D) indique que l'électrodéposition est défavorisée à une densité de courant de 60 mA/cm<sup>2</sup>, ce qui occasionne une concentration supérieure de Cu en

solution après 60 min d'application du courant. Aux temps supérieurs, l'électrodéposition est globalement de plus en plus efficace. Toutefois, pour les densités de courant supérieures à  $15 \text{ mA/cm}^2$ , l'efficacité de l'électrodéposition est très variable, ce qui indique que le procédé est alors plus influencé par les réactions secondaires, et que les résultats dépendent plus des différentes caractéristiques de mélange du milieu.

Somme toute, la diminution de la densité de courant à  $15 \text{ mA/cm}^2$  permet une excellente solubilisation de Cu dans la boue et une excellente efficacité de l'électrodéposition, le tout à un coût énergétique très intéressant (moins de 20 \$/TBS). Toutefois, la concentration résiduelle de Cu demeure légèrement supérieure à la limite de 400 mg/kg autorisée pour se conformer à la norme C1. Une diminution du volume traité pourrait permettre d'améliorer l'efficacité du procédé.

#### 7.1.2.2 Volume traité

La concentration résiduelle de Cu dans la boue demeurant légèrement au-dessus de 400 mg/kg suite à l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , une diminution du volume a été tentée. Les caractéristiques des essais réalisés sont présentées au tableau 48.

**Tableau 48** Caractéristiques de cellule Homo PériRect et paramètres opératoires lors des essais évaluant l'impact du volume traité suite à l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$

Essai	$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	t (min)
Témoin (3,5 l)	20	200	2	2,0	15	< 10	240
3,0 l	20	160	2	2,0	15	< 10	240
2,5 l	30	130	2	2,0	15	< 10	240
2,0 l	30	110	2	2,0	15	< 10	240

Les résultats obtenus lors de ces essais sont présentés au tableau 49. Les résultats obtenus indiquent que la diminution du volume ne permet pas d'améliorer suffisamment l'efficacité du procédé. Il n'y a en fait qu'à un volume de 2 l où la concentration de Cu dans la boue est suffisamment inférieure à 400 mg/kg (310 mg/kg), mais l'électrodéposition demeure similaire pour tous les cas.



**Tableau 49** Concentration en Cu et coût énergétique pour les essais évaluant l'impact du volume traité suite à l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Essai	Coût <sub>énergie</sub> (\$/TBS)	[Cu] <sub>b</sub> (mg/kg)	[Cu] <sub>s</sub> (mg/l)	[Cu] <sub>déposé</sub> (%)	[Cu] <sub>total</sub> (mg/kg)
Témoin (3,5 l)	17	360	2,5	70	690
3,0 1	22	400	2,6	80	590
2,5 1	24	390	4,4	70	710
2,0 1	32	310	2,7	80	520

Puisque la concentration de Cu dans la boue ne descend pas suffisamment sous les 400 mg/kg et qu'un bon rendement d'électrodéposition est observé, la combinaison de deux réactifs chimiques a été envisagée. Selon les connaissances actuelles sur la lixiviation chimique des métaux dans les boues d'épuration municipales, le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été utilisé en combinaison avec le FeCl<sub>3</sub>.

## 7.2 Ajout simultané de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de FeCl<sub>3</sub>

Afin d'optimiser le procédé en combinant l'utilisation de deux agents oxydant, la concentration des réactifs a d'abord été étudiée, puis la durée d'application du courant et la surface d'électrodes par rapport au volume traité.

### 7.2.1 Concentration des réactifs

Afin d'améliorer la solubilisation de Cu, l'utilisation conjointe de peroxyde d'hydrogène et de chlorure ferrique a été envisagée, en conservant la configuration précédente du réacteur. Les caractéristiques d'opération du procédé sont présentées au tableau 50.

**Tableau 50** Caractéristiques de cellule Homo PériRect et paramètres opératoires lors des essais évaluant l'impact de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combiné au FeCl<sub>3</sub>

A <sup>+</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	A <sup>-</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	D.I.E. (cm)	pH	i <sup>+</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	i <sup>-</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	t (min)
20	200	2	2,0	15	< 10	240

Les résultats obtenus suivant l'ajout de différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène et de chlorure ferrique sont présentés au tableau 51. Les résultats sont séparés selon les deux étapes de traitement : l'étape 1 présente les résultats obtenus après la lixiviation chimique alors que l'étape 2 présente ceux obtenus après l'application du traitement électrochimique.

**Tableau 51** Concentration en Cu et coût énergétique pour les essais évaluant l'impact de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combiné au FeCl<sub>3</sub>

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (kg/TBS)	[Fe <sup>3+</sup> ] (kg/TBS)	Étape 1			Étape 2				
		Coût <sub>réactifs</sub> (\$/TBS)	[Cu] <sub>b</sub> (mg/kg)	[Cu] <sub>s</sub> (mg/l)	Coût <sub>énergie</sub> (\$/TBS)	[Cu] <sub>b</sub> (mg/kg)	[Cu] <sub>s</sub> (mg/l)	[Cu] <sub>déposé</sub> (%)	[Cu] <sub>total</sub> (mg/kg)
0	0	24	1 000	5,9	19	450	4,7	65	790
	25	40	400	13,4	18	380	4,8	66	720
	50	56	400	13,6	17	230	6,4	61	670
15	0	50	390	13,8	17	360	4,5	69	680
	25	64	270	15,2	18	210	3,8	77	480
	50	77	320	14,5	17	160	4,6	73	490
30	0	75	350	14,3	16	280	4,3	72	590
	25	87	330	14,4	17	230	4,9	70	580
	50	101	360	14,1	17	150	5,6	67	550

Les résultats obtenus, présentés au tableau 51, montrent que l'utilisation d'acide seul permet la mise en solution de 5,9 mg/l de Cu, soit l'équivalent d'environ 420 mg/kg et que l'application du procédé permet une solubilisation de Cu permettant d'atteindre 450 mg/kg dans la boue, pour une concentration de Cu résiduel de 790 mg/kg. Ces données indiquent que le traitement électrochimique seul permet ici de diminuer la concentration de Cu d'environ 700 mg/kg. Ensuite, il peut être observé que l'ajout combiné de réactif améliore peu la solubilisation de Cu en général. Toutefois, il est constaté que l'ajout de fer ferrique tend à diminuer la concentration résiduelle de Cu dans la boue, bien que la concentration limite pour respecter C1 ne soit pas atteinte. Il doit être noté que la boue avait une concentration initiale de Cu égale à 1 500 mg/kg, comparativement à une concentration sous les 1 200 mg/kg lors des essais précédents. Il était donc plus difficile d'atteindre la norme C1 dans ces circonstances. Afin d'améliorer les rendements du procédé, des essais ont été effectués en prolongeant la durée d'application du courant.

### 7.2.2 Durée d'imposition du courant

Afin d'améliorer la solubilisation et l'électrodéposition de Cu, la durée d'application du courant a été prolongée à 360 min pour des essais réalisés à différentes concentrations des deux agents oxydants. Les caractéristiques des essais réalisés sont présentées au tableau 52.

**Tableau 52** Caractéristiques de cellule Homo PériRect et paramètres opératoires lors des essais évaluant l'impact de la prolongation de la durée d'application du courant

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (kg/TBS)	[Fe <sup>3+</sup> ] (kg/TBS)	A <sup>+</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	A <sup>-</sup> /V (cm <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> )	D.I.E. (cm)	pH	i <sup>+</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	i <sup>-</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	t (min)
0	0	20	200	2	2,0	15	< 10	360
15	0	20	200	2	2,0	15	< 10	360
15	25	20	200	2	2,0	15	< 10	360

Les résultats obtenus lors de ces essais sont présentés au tableau 53. Les résultats indiquent que la combinaison de 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS et de 25 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS de permet de solubiliser efficacement le Cu, abaissant sa concentration dans la boue à 260 mg/kg. Toutefois, malgré la prolongation du temps de traitement, la concentration résiduelle de Cu dans la boue (450 mg/kg) n'est pas inférieure à 400 mg/kg.

**Tableau 53** Concentration en Cu et coût énergétique pour les essais évaluant l'impact de la prolongation de la durée d'application du courant

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (kg/TBS)	[Fe <sup>3+</sup> ] (kg/TBS)	Coût <sub>énergie</sub> (\$/TBS)	[Cu] <sub>b</sub> (mg/kg)	[Cu] <sub>s</sub> (mg/l)	[Cu] <sub>déposé</sub> (%)	[Cu] <sub>total</sub> (mg/kg)
0	0	20	990	4,9	50	1 200
15	0	20	420	2,8	90	550
15	25	20	260	3,7	80	450

Afin de permettre une électrodéposition plus efficace et l'atteinte de la classe C1, l'augmentation de la surface active des électrodes a été tentée.

### 7.2.3 Surface d'électrodes

La concentration résiduelle de Cu obtenue précédemment (450 mg/kg) étant très près de la concentration cible (C1 : 400 mg/kg), l'augmentation de la surface d'électrodes devrait l'abaisser suffisamment. Le tableau 54 présente les caractéristiques des essais réalisés,

essais identiques à ceux effectués pour évaluer l'impact de la prolongation de la durée de traitement (section 7.2.2), mais en utilisant une anode et une cathode supplémentaires.

**Tableau 54** Caractéristiques de cellule et paramètres opératoires lors des essais évaluant l'impact de l'augmentation de la surface d'électrodes

$A^+/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	$A^-/V$ ( $\text{cm}^2/\text{dm}^3$ )	D.I.E. (cm)	pH	$i^+$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$i^-$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	t (min)
40	300	2	2,0	15	< 10	360

Les résultats obtenus lors des essais sont présentés au tableau 55. Les résultats indiquent que la combinaison de 15 kg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /TBS et 25 kg  $\text{Fe}^{3+}$ /TBS permet de solubiliser efficacement Cu, abaissant sa concentration dans la boue à 200 mg/kg et sa concentration en solution à 1,4 mg/l. Plus de 90% du cuivre solubilisé a donc été plaqué, ce qui permet l'obtention d'une concentration résiduelle de Cu de 270 mg/kg.

**Tableau 55** Concentration en Cu et coût énergétique lors des essais évaluant l'impact de l'augmentation de la surface d'électrodes

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (kg/TBS)	$[\text{Fe}^{3+}]$ (kg/TBS)	Coût <sub>énergie</sub> (\$/TBS)	$[\text{Cu}]_b$ (mg/kg)	$[\text{Cu}]_s$ (mg/l)	$[\text{Cu}]_{\text{déposé}}$ (%)	$[\text{Cu}]_{\text{total}}$ (mg/kg)
0	0	39	890	4,0	60	1 100
15	0	40	430	2,5	90	550
15	25	40	200	1,4	> 90	270

Cette configuration a donc permis de répondre à la norme C1 de 400 mg/kg pour Cu. En effet, la concentration résiduelle de 270 mg/kg est largement sous la concentration maximale permise (classe C1). La grande efficacité de l'électrodéposition en est principalement responsable.

En effet, l'efficacité de l'électrodéposition est supérieure à 90%, ce qui est un rendement similaire à celui obtenu lors d'un traitement électrochimique de lixiviat contaminé dont les résultats ont été publiés [Juang et Wang 2000].

Toutefois, la concentration résiduelle de Cu en solution (1,4 mg/l) est inférieure aux valeurs publiées dans d'autres études qui sont de l'ordre de 4,5 mg Cu/l [Issabayera et al. 2006] ou de 3,3 mg Cu/l [Lemos et al. 2006]), ce qui démontre l'efficacité du présent procédé.

Autre facteur d'importance : la solubilisation efficace du cuivre lors du traitement. En effet, la concentration de Cu dans la boue est abaissée à 200 mg/kg, soit un rendement supérieur à 85%, un rendement plus élevé par rapport aux résultats publiés dans diverses études (73% pour un traitement par HCl et jusqu'à 80% par biolixiviation [Babel et Del Mundo Dacera 2006]).

Pour cette boue, le procédé combiné chimique et électrochimique a été démontré efficace pour abaisser la concentration de cuivre et répondre aux exigences C1 pour la valorisation agricole. Par comparaison, le procédé électrochimique seul, sans ajout d'oxydants chimique, a permis d'abaisser la concentration de cuivre et de répondre aux exigences C2. Le procédé combiné était opéré en utilisant 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS et 25 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS, avec les paramètres de cellules mentionnées au tableau 54. La reproductibilité du procédé a été évaluée et elle est présentée au prochain chapitre.



## *Chapitre 8*

### **Validation du procédé combiné**

Ce chapitre présente tout d'abord les résultats obtenus pour évaluer la reproductibilité du procédé combiné chimique/électrochimique. Ensuite, de légères modifications de certaines propriétés expérimentales et du milieu ont été effectuées afin de vérifier la variabilité expérimentale permise. Finalement, la portée d'application du procédé a été évaluée en effectuant des essais en milieux fortifiés ainsi qu'en milieux synthétiques.

#### **8.1 Reproductibilité du procédé**

La reproductibilité du procédé a été évaluée en répétant trois fois des essais dans les conditions optimales de traitement et ce, sur un même échantillon de boue. Les résultats sont présentés, en termes de moyenne et d'écart type, pour chaque étape du procédé. Les sections suivantes présentent les résultats obtenus en ce qui concerne les caractéristiques de la boue, les réactifs chimiques utilisés et la demande énergétique, la concentration en éléments inorganiques réglementés, en éléments inorganiques non réglementés et en éléments organiques indésirables, et la présence de micro-organismes.

##### **8.1.1 Caractéristiques de la boue**

Les différentes propriétés physiques de la boue utilisée et leur évolution en cours de traitement sont présentées au tableau 56. Dans ces données, il est intéressant de constater la qualité du conditionnement et de la déshydratation de la boue suite au traitement. En effet, les ST mesurés pour la boue initiale étaient de  $(18 \pm 2)$  g/kg, et ont été augmentés à 110 g/kg après déshydratation par filtration sous vide. Après l'application du procédé et suite au conditionnement, la formation de gros agrégats résistants a été observée (figure 48) et le contenu en ST a été augmenté à  $(170 + 20)$  g/kg suite à la déshydratation. L'amélioration des caractéristiques de déshydratation de la boue suite au traitement peut

s'expliquer par la modification chimique qui prend place. En effet, les réactions d'oxydation de la matière organique, par exemple, peuvent briser des cellules et ainsi libérer l'eau qu'elles contenaient. En augmentant ainsi l'eau libre du milieu, une plus grande quantité d'eau peut être éliminée lors de la déshydratation qui devient donc plus efficace.

Pour fins de comparaison, un essai témoin qui consistait seulement en une lixiviation chimique a permis l'obtention d'un contenu en ST de 150 g/kg après centrifugation (les floes n'étaient pas de qualité suffisante pour effectuer la filtration). L'application du procédé permet donc une meilleure déshydratabilité comparativement à une lixiviation chimique conventionnelle. Il est toutefois à noter que la déshydratation d'une boue ayant été traitée par lixiviation chimique doit être effectuée en milieu acide, à un pH près de 2. À ce moment, la déshydratation est plus difficile puisque les polymères sont largement moins efficaces à ces pH. En effet, le polymère doit s'adsorber sur les sites disponibles des boues afin de permettre leur agglomération. En milieu acide, il y a donc compétition et de nombreux sites ne sont plus disponibles puisqu'occupés par des protons. Par conséquent, le procédé développé dans le cadre du présent travail présente l'avantage de pouvoir effectuer la neutralisation de la boue avant d'effectuer la déshydratation, ce qui évite d'observer une piètre déshydratabilité.

**Tableau 56 Propriétés de la boue en termes de ST (ST), matières en suspension (MES), conductivité ( $\chi$ ), pH et potentiel d'oxydoréduction (POR) après les différentes étapes du procédé**

	ST		MES		$\chi$		pH		POR	
	$\mu$ (g/kg)	$\sigma$ (%)	$\mu$ (g/kg)	$\sigma$ (%)	$\mu$ (mS)	$\sigma$ (%)	$\mu$ (%)	$\sigma$ (%)	$\mu$ (mV)	$\sigma$ (%)
Boue initiale	18	9	17	7	0,49	12	7,7	5	<-100	-
Boue lixiviée	-	-	-	-	9	4	1,8	1	440	5
Boue traitée	24	10	-	-	9	8	1,8	3	360	2
Boue déshydratée	170	20	-	-	-	-	7,1	1	-	-
Effluent final	-	-	0,05	33	-	-	-	-	-	-





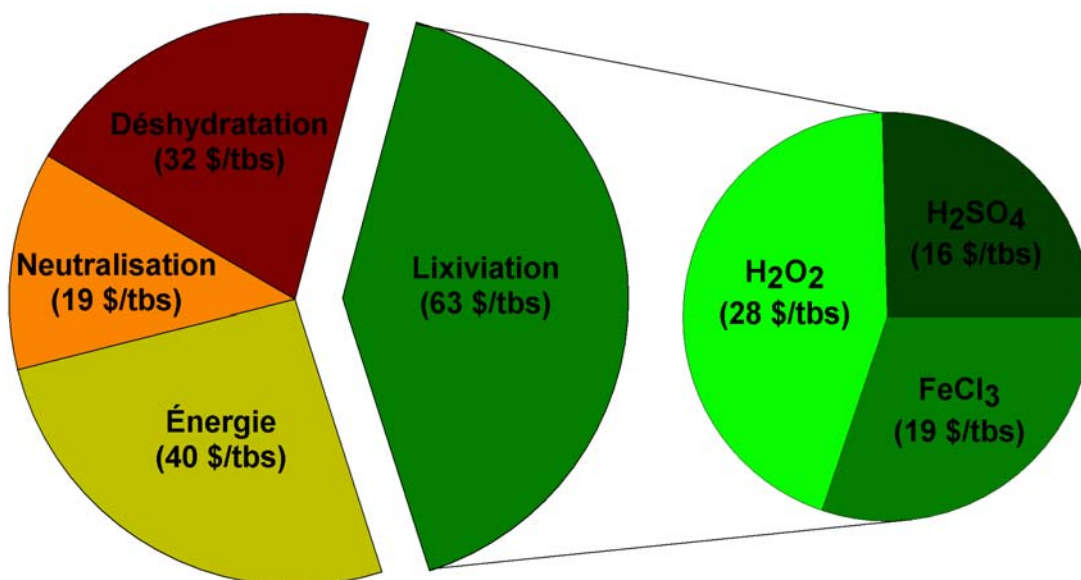
**Figure 48** Agrégats obtenus suite au conditionnement effectué dans les conditions optimales d'opération du procédé combiné

Outre l'évolution des caractéristiques physiques de la boue, les ressources nécessaires au procédé sont à prendre en considération lors de l'évaluation de l'efficacité du procédé. La demande en énergie et en réactifs chimiques est donc présentée à la section suivante.

### 8.1.2 Réactifs chimiques utilisés et demande énergétique

Lors de la réalisation des essais dans les conditions optimales,  $(186 \pm 7)$  kg  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TBS}$ , 17 kg  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TBS}$  et 23 kg  $\text{Fe}^{3+}/\text{TBS}$  ont été utilisés. La demande en énergie électrique a été de  $(670 \pm 10)$  kWh/TBS. Aussi,  $(210 \pm 20)$  kg  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TBS}$  ont été requis pour des fins de neutralisation. Finalement,  $(2,6 \pm 0,3)$  kg polymère/TBS ont été utilisés pour conditionner la boue avant floculation et déshydratation.

La contribution de chacun de ces éléments au coût total du procédé est présentée à la figure 49. Le coût total de traitement de la boue est de  $(154 \pm 1)$  \$/TBS. Toutefois, il est important de spécifier que l'étape de déshydratation de la boue doit être effectuée à la station, et ce, même en l'absence d'un traitement de décontamination. Alors, le coût supplémentaire associé au procédé de décontamination de la boue serait de  $(122 \pm 1)$  \$/TBS (coût total moins les coûts associés à la déshydratation).

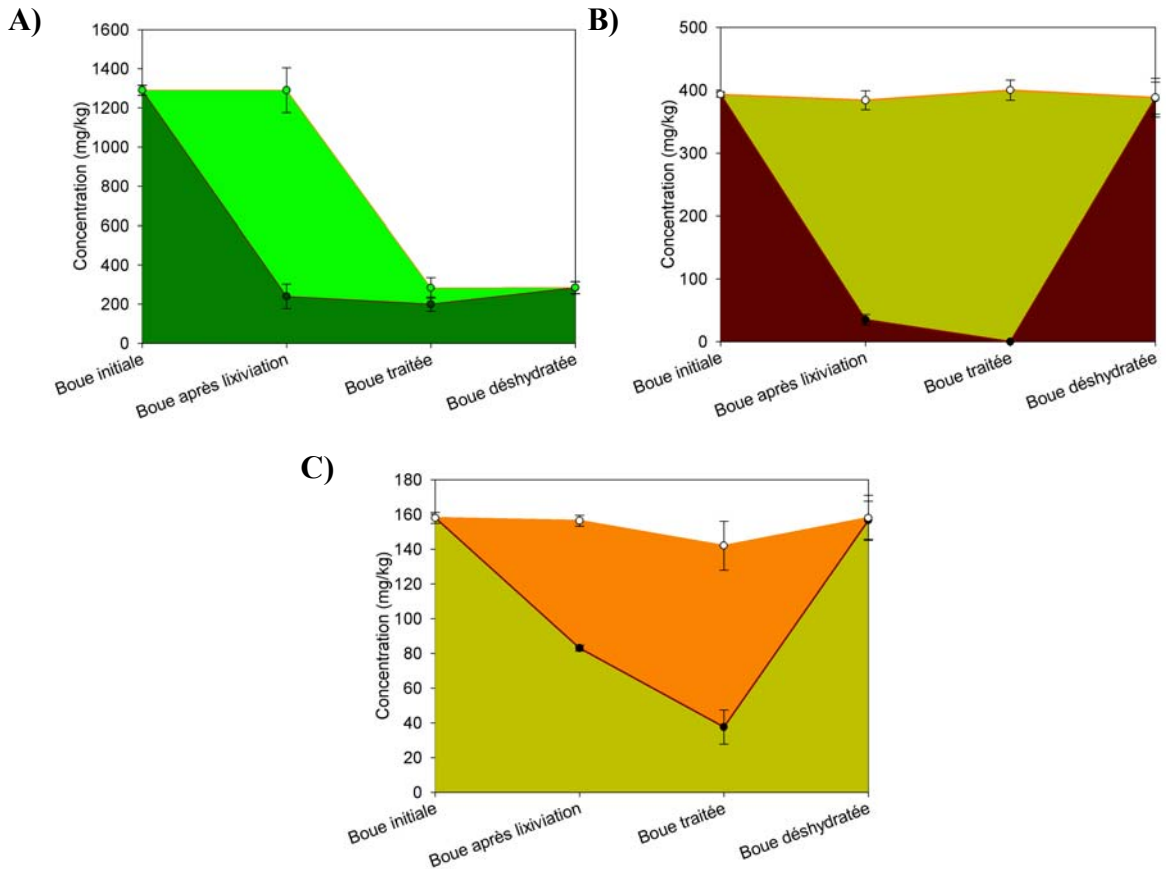


**Figure 49** Distribution des coûts de traitement pour le procédé combiné chimique/électrochimique appliqué dans les conditions optimales

Toutefois, bien que les coûts associés au traitement soient raisonnables, l'objectif premier étant l'enlèvement des métaux, il est important de vérifier la reproductibilité du procédé à cet égard.

### 8.1.3 Éléments inorganiques réglementés

La concentration en éléments inorganiques réglementés a été mesurée à chaque étape de traitement. Les résultats obtenus pour Cu, Zn et Ni, disponibles à l'ANNEXE X, sont présentés à la figure 50. Les autres éléments (Cd, Cr, Pb) étaient présents en trop faibles concentrations pour être inclus. La figure illustre la concentration totale des éléments dans la boue à chaque étape du procédé et montre aussi la proportion de l'élément se trouvant dans la phase solide de la boue (surface inférieure; vert foncé pour Cu). Par déduction, la surface se situant au-dessus de la ligne d'intersection des surfaces (vert pâle pour Cu) illustre la proportion de l'élément présent en phase soluble.



**Figure 50** Concentration totale d'éléments inorganiques réglementés dans la boue et concentration en phase solide à différentes étapes du traitement. A) Cu, B) Zn et C) Ni

La figure 50 montre que les éléments inorganiques réglementés se retrouvent essentiellement dans la phase solide de la boue autant avant traitement qu'à la fin du traitement (boue déshydratée). Cela s'explique par la précipitation de certains éléments inorganiques sous forme d'hydroxyde (le fer par exemple) et la co-précipitation des autres lors de l'étape de neutralisation. La figure indique aussi que la lixiviation chimique est efficace pour solubiliser Cu, Zn et Ni, et que la solubilisation est complétée par une contribution électrochimique lors de l'application du courant électrique. Il est en effet possible d'observer une diminution de la concentration des éléments dans la fraction solide de la boue en cours de traitement. À ce sujet, la figure 50 (B et C) montre que la lixiviation se poursuit suite à l'application du courant, ce qui suggère une contribution électrochimique à la solubilisation des métaux.

Il est particulièrement intéressant de constater que la lixiviation électrochimique permet de suffisamment abaisser la concentration de Ni dans la boue pour atteindre les exigences C1 (62 mg/kg) alors que la lixiviation chimique est généralement insuffisante.

En effet, lors d'études antérieures portant sur la lixiviation chimique [Beauchesne 2002], appliquée à ces mêmes boues, de telles concentrations n'ont pu être atteintes. Toutefois, dans une boue telle que celle étudiée ici, le procédé ne permet pas d'électrodéposer efficacement Ni pour l'éliminer.

Au sujet de l'élimination des éléments du milieu par électrodéposition, la figure 50 A) illustre la grande efficacité du procédé pour éliminer Cu. L'électrodéposition du cuivre est mise en évidence sur la figure alors que la concentration totale de cuivre dans la boue diminue suite à l'application du courant électrique.

Ce phénomène n'est cependant pas observé pour les autres éléments dont la concentration totale demeure sensiblement constante, même lorsque la concentration en phase solide diminue (ce qui indique qu'il n'y a pas d'élimination par électrodéposition). En effet, la concentration de Cu dans la boue déshydratée est de  $(280 \pm 30)$  mg/kg, soit suffisamment sous la concentration limite permise pour répondre au critère C1 (400 mg/kg).

Tel qu'observé, l'élimination des éléments inorganiques par électrodéposition n'est efficace que pour Cu dans ces conditions de traitement et pour la boue étudiée. Cette constatation s'explique par les potentiels standards de réaction et par les concentrations relatives des éléments en solution.

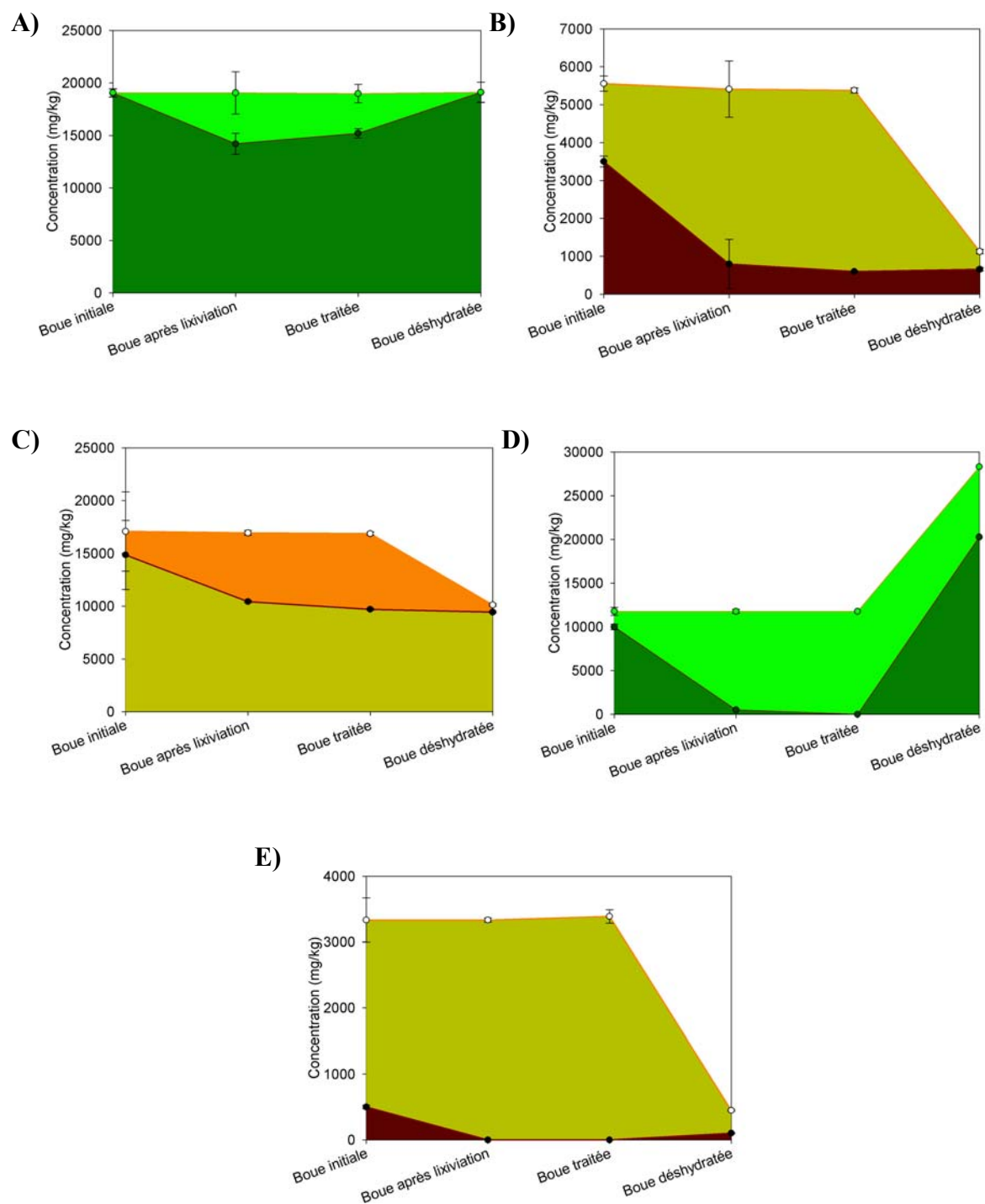
En effet, l'électrodéposition de Zn est très difficile en milieu aqueux ( $E^0 = -1,1$ ), la décomposition de l'eau requérant moins d'énergie ( $E^0 = 0$ ). De même, l'électrodéposition de Ni ne pourrait être effectuée que par des mécanismes de co-déposition à la cathode et par électrodéposition de l'hydrure NiH (figure 12). Finalement, étant donné que la concentration de Cu dans la boue est largement supérieure à celle des autres éléments, et que son électrodéposition requière peu d'énergie ( $E^0 = 0,34$ ) il est attendu que l'électrodéposition de Cu soit favorisée.

### 8.1.4 Éléments inorganiques non réglementés

La concentration de certains éléments inorganiques non réglementés a aussi été analysée. Les résultats obtenus pour P, K, Mg, Ca et Na, disponibles à l'ANNEXE X, sont présentés à la figure 51. La figure illustre la concentration totale des éléments dans la boue à chaque étape du procédé et montre aussi la proportion de l'élément se trouvant dans la phase solide de la boue (surface inférieure; vert foncé pour P). Par déduction, la surface se situant au-dessus de la ligne d'intersection des surfaces (vert pâle pour P) illustre la proportion de l'élément présent en phase soluble.

Excepté pour P, N et Ca, le procédé occasionne une diminution importante des éléments inorganiques non réglementés. Dans tous les cas, la diminution de la concentration totale de K, Mg, et Na est associée à l'étape de déshydratation de la boue. À ce moment, la séparation physique fait en sorte que l'ensemble des éléments présents dans la fraction soluble demeurent dans cette fraction et sont donc retirés de la boue. Ce phénomène n'est pas observé pour Ca puisque que l'étape de neutralisation, préalable à la déshydratation, est effectuée par ajout de chaux qui contribue à un apport calcique dans la boue. Le cas du phosphore est différent. Il s'agit en effet du seul élément inorganique qui n'est pas éliminé lors de la déshydratation. Cela s'explique par la précipitation du phosphore sous forme de phosphate métallique lors de la neutralisation.

Il est intéressant de noter que certaines pertes en éléments non réglementés sont inévitables puisque les composés sont généralement solubles et qu'ils seraient par ailleurs largement éliminés lors de la déshydratation de la boue, même sans application du procédé. En fait, une analyse de la boue initiale déshydratée a montrée une perte de 44% de K, 16% de Mg, 11% de Ca et 73% de Na lors du processus de déshydratation. La valeur nutritive de la boue issue du présent procédé est donc similaire à celle d'une boue déshydratée non traitée.



**Figure 51** Concentration totale d'éléments inorganiques non réglementés dans la boue et concentration en phase solide à différentes étapes du traitement. A) P, B) K, C) Mg, D) Ca et E) Na

En se basant sur l'indice multiple de valorisation, les paramètres les plus importants à conserver dans la boue, de manière à ce qu'elle conserve sa valeur fertilisante, sont la matière organique, N, P et K, puis dans une moindre mesure, Mg et Ca (section 1.1.1). À ce sujet, la concentration résiduelle de Ca, K, Mg, P et N dans la boue déshydratée sont respectivement de 28 300 mg/kg, 1 130 mg/kg, 10 100 mg/kg, 19 100 mg/kg et 19 200 mg/kg. Le phosphore et l'azote sont donc conservés suite à l'application du traitement, la concentration de calcium est augmentée alors que les concentrations de K et Mg sont diminuées d'environ 40% et 12% respectivement par rapport à une boue non traitée déshydratée. Dans l'ensemble, la valeur fertilisante de la boue est donc conservée.

Le contenu en matière organique n'a pas été évalué dans le cadre de ce travail, mais les biosolides municipaux en contiennent généralement suffisamment pour obtenir systématiquement le statut de matière résiduelle fertilisante (une teneur de 75% sur une base sèche assure ce statut, peu importe le contenu en P, N et K, et les boues contiennent aussi de 1 à 5% de chacun de ces composés) [Environnement Québec 2004].

Selon des travaux antérieurs, il est attendu que le contenu en matière organique soit d'environ 60% en masse sèche pour la boue échantillonnée et que la lixiviation chimique occasionne une solubilisation d'environ 10% de la matière organique [Beauchesne 2002]. Une teneur théorique en matière organique peut donc être estimée à un minimum approximatif de 50%.

Alors, la boue traitée déshydratée devrait maintenir un indice multiple de valorisation suffisant pour permettre son utilisation en tant que matière résiduelle fertilisante. En effet, cet indice, qui doit être égal ou supérieur à 1, serait de 1 si la teneur en matière organique dans la boue déshydratée était de 28% en masse sèche, ce qui peut être le cas selon les études antérieures (chapitre 1). L'application du présent procédé permet donc le maintien d'une valeur fertilisante suffisante pour permettre la valorisation de la boue comme matière résiduelle fertilisante.

### 8.1.5 Éléments organiques indésirables

De tous les éléments organiques indésirables analysés (une liste complètes des paramètres analysés est disponible à la section 5.4.2.3), seuls le toluène ( $6 \pm 6 \mu\text{g/l}$ ), le chloroforme ( $< 2 \mu\text{g/l}$ ), les phénols chlorés ( $< 120 \mu\text{g/l}$ ), le phénol ( $500 \pm 400 \mu\text{g/l}$ ), le p-crésol ( $2\,000 \pm 1\,000 \mu\text{g/l}$ ), le 2-diéthylhexyl adipate ( $68 \mu\text{g/g}$ ), le 2-diéthylhexyl phtalate ( $33 \mu\text{g/g}$ ), le 2-diéthylhexyl terephtalate ( $13 \mu\text{g/g}$ ), le 2-éthylhexanol ( $10 \mu\text{g/g}$ ), le 2-éthylhexanal ( $94 \mu\text{g/g}$ ) et l'acide 2-éthylhexanoïque ( $104 \mu\text{g/g}$ ) ont été détectés dans la boue avant traitement.

Il est toutefois important de noter la fiabilité relativement faible de ces résultats, étant donné les grands écarts types obtenus lors des analyses et les limites de quantification variables obtenues pour différents échantillons. En effet, le laboratoire mandaté pour effectuer les analyses ne savait pas que les échantillons fournis étaient en réalité des aliquotes d'un même échantillon, ce qui permet d'évaluer la fiabilité de leurs résultats d'analyse. Les écarts types obtenus représentent 68 à 100% des valeurs mesurées, et la limite de quantification pour les phénols chlorés, par exemple, passe de 100 à 120  $\mu\text{g/l}$  alors qu'une valeur de 8,9  $\mu\text{g/l}$  est donnée pour le troisième aliquote.

Toutefois, les résultats obtenus pour la boue traitée sont fort intéressants. En effet, bien que les écarts types demeurent élevés, les concentrations mesurées sont largement inférieures à celles mesurées pour la boue initiale : réduction de 83% du toluène ( $1,0 \pm 0,2 \mu\text{g/l}$ ), de 94% du phénol ( $30 \pm 10 \mu\text{g/l}$ ) et de 97% du p-crésol ( $50 \pm 50 \mu\text{g/l}$ ), de 26% du 2-diéthylhexyl adipate ( $50 \mu\text{g/g}$ ), de 36% du 2-diéthylhexyl phtalate ( $21 \mu\text{g/g}$ ), de 61% du 2-diéthylhexyl terephtalate ( $5 \mu\text{g/g}$ ), de 80% du 2-éthylhexanol ( $2 \mu\text{g/g}$ ), de 78% du 2-éthylhexanal ( $21 \mu\text{g/g}$ ) et de 73% de l'acide 2-éthylhexanoïque ( $28 \mu\text{g/g}$ ). Cela suggère que le procédé combiné réduit la teneur de certains polluants organiques, soit par l'action du peroxyde couplé à l'addition du fer (réactifs de Fenton), soit par des processus (oxydations et réductions) électrochimiques, ou une combinaison des deux.



En effet, le peroxyde d'hydrogène et le chlorure ferrique sont des agents oxydants capables d'effectuer l'oxydation de certains composés organiques, particulièrement en milieu acide. De plus, le peroxyde d'hydrogène a la possibilité de générer des radicaux, qui sont des agents oxydants très réactifs. Ces radicaux peuvent être générés par l'activation du peroxyde d'hydrogène par le fer ferreux ou ferrique. Par conséquent, il est probable que les mécanismes responsables de la réduction de la concentration des composés organiques soient associés principalement à l'utilisation de ces deux réactifs.

Toutefois, étant donné que le procédé électrochimique seul s'est aussi avéré efficace pour effectuer la solubilisation des éléments inorganiques réglementés (section 6.6), cela suggère qu'une contribution électrochimique à l'élimination des composés organiques indésirables est aussi possible. Ce point devrait être clarifié dans le cadre d'études ultérieures.

### **8.1.6 Micro-organismes**

La présence de micro-organismes a été mesurée dans la boue initiale et dans la boue traitée. Malgré des écarts types encore une fois très élevés, il est possible de conclure que le procédé permet un abattement important des agents pathogènes. Ainsi, une réduction de 99,9% des BHAA a été observée, soit une concentration initiale de  $(9 \pm 3) \times 10^6$  UFC/ml et une concentration résiduelle de  $(1,0 \pm 0,7) \times 10^4$  UFC/ml. Une réduction  $> 99,997\%$  des coliformes totaux a été observée, soit une concentration initiale de  $(4 \pm 3) \times 10^4$  NPP/ml et une concentration résiduelle  $< 1$  NPP/ml. Finalement, une réduction de 99,4% des coliformes fécaux a été observée, soit une concentration initiale de  $(1,4 \pm 0,5) \times 10^3$  NPP/gph (gramme de poids humide) et une concentration résiduelle  $(8 \pm 4)$  NPP/gph.

La réduction des micro-organismes qui a été observée peut être expliquée par les conditions expérimentales appliquées. En effet, le procédé abaisse le pH des boues à une valeur de 1,8. À ce pH, la croissance microbienne est inhibée pour plusieurs bactéries. De plus, les agents oxydants, de par leur nature, sont très réactifs et peuvent détruire certains composés vitaux des cellules microbiennes. Les agents oxydants peuvent avoir des effets

germicide, sporicide, fongicide et virucide en inactivant certaines enzymes et autres protéines. À ce titre, le procédé combiné chimie et électrochimique est très efficace pour éliminer les micro-organismes indésirables.

Toutefois, étant donné que le procédé électrochimique seul s'est aussi avéré efficace pour effectuer la solubilisation des éléments inorganiques réglementés (section 6.6), cela suggère qu'une contribution électrochimique à l'élimination des micro-organismes indésirables est aussi possible. Ce point devrait être clarifié dans le cadre d'études ultérieures.

## **8.2 Robustesse du procédé**

La robustesse du procédé, soit sa capacité à maintenir son efficacité suite à de légères variations des conditions expérimentales, a été évaluée. L'efficacité du procédé développé a donc été évaluée en modifiant le pH, en abaissant la densité de courant ainsi qu'en modifiant d'autres paramètres tels que le contenu en ST, la température et la durée de la lixiviation chimique (étape 1 du procédé).

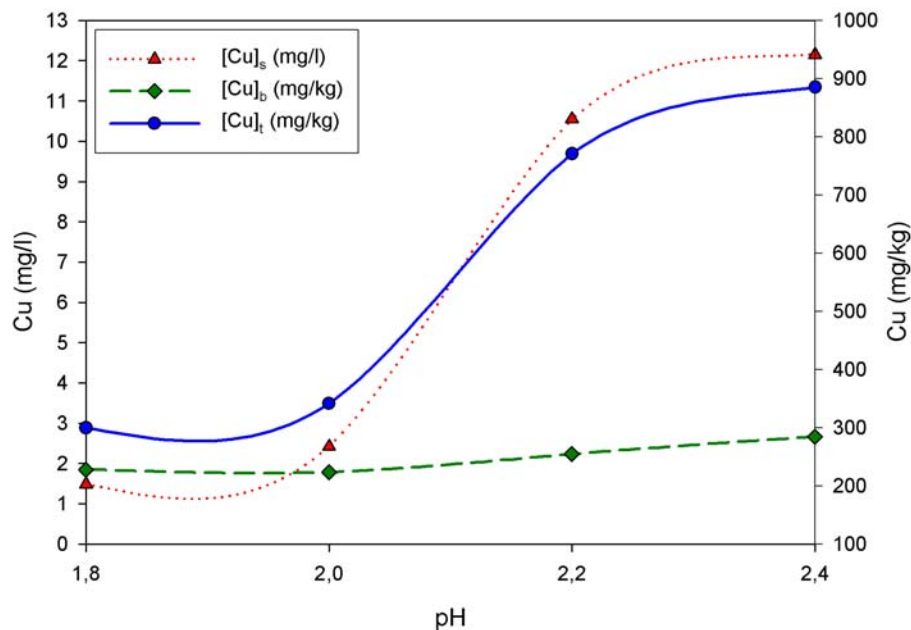
### **8.2.1 pH**

Le pH du milieu réactionnel influence largement la demande énergétique du procédé ainsi que les différentes réactions qui y prennent place. Ainsi, une diminution du pH augmente la conductivité du milieu, ce qui permet de diminuer la demande énergétique.

Aussi, tel que présenté au chapitre 2, les réactions d'électrodéposition et d'oxydation n'ont lieu que dans une gamme de pH déterminée. Le procédé développé dans le cadre du présent travail applique deux types de réactions : les réactions reliées à la lixiviation et celles reliées à l'électrodéposition.

Les réactions liées à la lixiviation, qui sont principalement des réactions d'oxydation, sont favorisées par une diminution du pH. Ce dernier est alors abaissé suffisamment pour obtenir les résultats optimaux, sans accroître inutilement les coûts en réactifs chimiques.

En ce qui concerne les réactions d'électrodéposition, l'impact du pH est variable pour chaque composé. Dans le cas du cuivre, un pH inférieur à 4 devrait permettre l'électrodéposition et, sous cette valeur, le pH n'affecte pas la thermodynamique de la réaction. L'efficacité de l'électrodéposition ne devrait donc pas varier outre mesure aux différents pH étudiés. La figure 52 illustre l'efficacité du procédé à différents pH d'opération. Les valeurs numériques précises sont disponibles à l'ANNEXE XI. Les résultats obtenus montrent que si la concentration de Cu dans la boue demeure stable en fonction du pH, l'électrodéposition est largement moins efficace à pH 2,2 et plus, la concentration de Cu en solution et la concentration totale de Cu étant très élevées à ces pH. Par conséquent, le pH devrait être maintenu en tout temps à 1,8 et ne jamais dépasser 2,0 afin d'assurer l'efficacité du procédé.



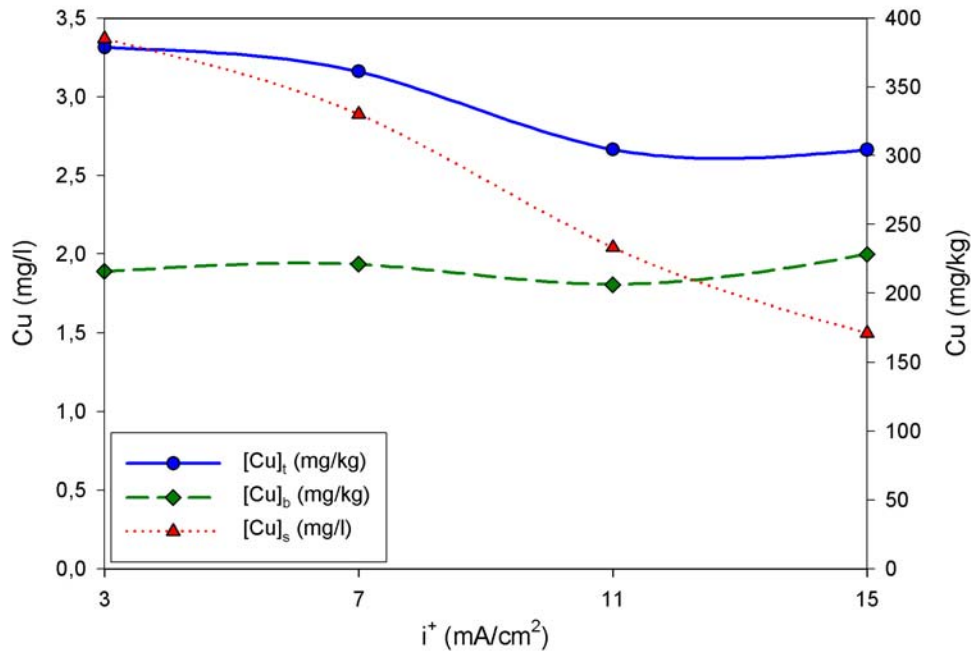
**Figure 52** Concentration de Cu dans la boue, en solution et totale, en fonction du pH de procédé

Il n'y a cependant pas d'explication claire qui permette d'expliquer le phénomène observé. De fait, tel que mentionné précédemment, la thermodynamique de l'électrodéposition du cuivre est indépendante du pH sous pH 4. De plus, la compétition entre la réaction d'électrodéposition et la réaction d'électrolyse de l'eau augmente en diminuant le pH, ce qui devrait favoriser l'observation inverse. Il y a donc deux hypothèses qui pourraient expliquer la faible efficacité de l'électrodéposition à des pH 2,2 et supérieurs : 1) une réaction de réduction, autre que l'électrolyse de l'eau, entre en compétition avec la réaction d'électrodéposition du cuivre à ces pH et 2) la réaction d'électrolyse de l'eau, favorisée par une diminution du pH, génère de l'hydrogène gazeux à la cathode, ce qui permettrait d'augmenter le transfert de masse et ainsi favoriserait les réactions d'électrodéposition. En considérant ces hypothèses, il est possible que la compétition entre la réaction d'électrolyse de l'eau et l'électrodéposition soit un facteur favorable à l'électrodéposition du cuivre en solution diluée, par amélioration du transfert de masse (le chapitre 2 présente la théorie à ce sujet).

Si une variation du pH du milieu peut influencer l'efficacité du procédé, un autre facteur d'importance à considérer est la variation de la densité de courant. Il serait en effet intéressant de constater l'impact d'une diminution de cette densité de courant sur le rendement de procédé.

### **8.2.2 Diminution de densité de courant**

La diminution de la densité de courant pourrait permettre de minimiser les coûts associés au procédé. Toutefois, elle peut aussi ralentir les réactions électrochimiques et limiter l'efficacité du procédé. Les résultats obtenus suite à une diminution de la densité de courant, dont les valeurs brutes sont disponibles à l'ANNEXE XI, sont illustrés à la figure 53.



**Figure 53** Concentration de Cu dans la boue, en solution et totale, en fonction de la densité de courant appliquée

Les résultats obtenus montrent que la diminution de la densité de courant diminue l'efficacité de l'électrodéposition, la concentration de Cu en solution étant alors plus élevée. Ce résultat s'explique par la relation existant entre la densité de courant et la vitesse des réactions électrochimiques. En effet, la diminution de la densité de courant ralentit les échanges d'électrons à la surface des électrodes et diminue aussi le potentiel d'électrode. Par conséquent, un moins grand nombre de réactions est possible et les réactions prenant place sont effectuées plus lentement. Dans la mesure où la lixiviation est essentiellement effectuée par les réactifs chimiques ajoutés au milieu, la diminution de la densité de courant est donc un moyen efficace de minimiser les coûts associés à l'application du procédé.

En effet, la concentration totale de Cu demeure en tout temps sous la limite de 400 mg/kg. Ainsi, dans le cas d'une boue plus facile à traiter, il pourrait être envisagé d'utiliser une densité de courant aussi faible que 3 mA/cm<sup>2</sup>, ce qui occasionnerait un coût en énergie de seulement 7 \$/TBS, comparativement à 16, 28 et 35 \$/TBS pour les essais réalisés respectivement à 7, 11 et 15 mA/cm<sup>2</sup>.

### 8.2.3 Autres considérations

Outre les variations de pH et de densité de courant, le contenu en ST, la température du milieu ainsi que la durée d'agitation lors de la lixiviation chimique peuvent influencer les rendements de procédé.

#### 8.2.3.1 Contenu en ST

Le contenu en solides totaux peut affecter les rendements du procédé. En effet, plus le contenu en solides est élevé dans la boue, plus les réactions d'oxydation devront être efficaces afin de solubiliser les différents éléments inorganiques. Aussi, un fort contenu en solides totaux peut limiter les transferts de masse. À ce moment, l'homogénéisation du milieu devient importante, ainsi que l'optimisation des paramètres favorisant les transferts de masse dans la cellule.

Des essais ont été réalisés sur une boue épaissie à 3% de ST et diluée à 2% et 1%. Pour ce qui est du contenu en ST, les résultats obtenus montrent que la concentration de la boue à 3% de ST a limité l'électrodéposition. En effet, la concentration résiduelle de Cu en solution était de 7 mg/l, comparativement à 1 mg/l lors de l'essai effectué à 1% de ST et 2 mg/l lors de l'essai effectué à 2% de ST. Toutefois, il s'agit là d'un épaissement artificiel du milieu et non une boue réelle à 3% de solides. Ainsi, des résultats obtenus sur une boue réelle pourraient permettre l'obtention de résultats différents. Certains échantillons de boues présentaient effectivement un contenu en solides de 3% et les résultats obtenus alors permettaient de maintenir l'efficacité du procédé. Il pourrait donc être intéressant d'étudier la composition d'une boue épaissie à 3% de ST comparativement à une boue présentant directement cette composition.

Les différents résultats obtenus lors du traitement d'une boue épaissie comparativement à une boue composée à 3% de solides totaux peuvent s'expliquer. En effet, il est possible que la boue épaissie ne présente pas les mêmes caractéristiques rhéologiques qu'une boue contenant initialement 3% de solides totaux. Alors, la boue épaissie n'aura pas la même

réactivité, ce qui peut expliquer les différences de rendements observées ici. De plus, l'épaississement de la boue concentre artificiellement les éléments présents dans la fraction solide de la boue. En effet, la concentration de cuivre dans la boue épaissie à 3% de ST est évaluée à 1800 mg/kg BS comparativement à la concentration initiale de 1 300 mg/kg BS présente dans la boue initiale (1,8 % ST). Il en résulte une concentration de cuivre en solution au-delà des 30 mg/l après l'étape de lixiviation, comparativement à des valeurs généralement sous les 20 mg/l. Il n'est donc pas étonnant que la concentration résiduelle de cuivre en solution demeure plus élevée. L'augmentation du temps d'électrodéposition pourrait permettre de palier cet effet. Finalement, il est intéressant de noter que la concentration totale de cuivre après traitement de la boue épaissie est d'environ 440 mg/kg BS, ce qui indique que le procédé pourrait permettre de répondre aux exigences C1 (400 mg/kg BS) suite à de légères optimisations si une boue de ce type devait être traitée.

### 8.2.3.2 Température

La température du milieu réactionnel peut affecter les rendements observés. En effet, les réactions chimiques impliquées dans le procédé requièrent une certaine quantité d'énergie pour avoir lieu. Le générateur de courant utilisé fournit d'ailleurs l'énergie nécessaire pour que les réactions non spontanées puissent s'effectuer (oxydations et réductions). Toutefois, l'énergie thermique du système contribue au fonctionnement du procédé et limite l'énergie externe requise par le générateur. Alors, il est attendu que l'ensemble des processus électrochimiques perdent de l'efficacité suivant un abaissement de la température, soit une diminution de l'énergie thermique du milieu. L'électrodéposition du cuivre devrait être cependant moins affectée étant donné qu'elle est fortement favorisée d'un point de vue thermodynamique.

L'ensemble des essais effectués était réalisé à une température progressive : initialement à 4°C, la température augmentait graduellement afin d'atteindre la température ambiante. Des essais ont donc été réalisés à une température initiale ambiante (21°C) ainsi qu'en demeurant constamment à 10°C (essai réalisé à l'intérieur d'un réfrigérateur). Il a été constaté qu'une baisse de la température avait un impact négatif sur l'efficacité de la

lixiviation chimique et de l'électrodéposition. Toutefois, c'est la lixiviation chimique qui est la plus affectée. En effet, la concentration de Cu en solution après traitement était de 2 mg/l à 20°C ainsi qu'à température progressive. Toutefois, elle était de 5 mg/l à 10°C. De même, la concentration résiduelle de Cu dans la boue était de 420 mg/kg à 10°C comparativement à une concentration de 220 mg/kg à 20°C et à température progressive.

La température moyenne des boues d'épuration des eaux municipales pouvant se situer à près de 15°C, il est difficile de conclure en ce qui concerne les rendements du procédé appliqué à grande échelle. En effet, le contrôle de la température à l'échelle de laboratoire est particulièrement difficile et il est donc peu aisé de reproduire les conditions exactes obtenues à plus grande échelle.

Des essais à l'échelle pilote peuvent permettre d'évaluer le comportement du procédé à plus grande échelle, du point de vue de la température, alors que le milieu se réchauffera moins rapidement en cours de traitement.

### **8.2.3.3 Durée de l'agitation**

Il a aussi été tenté de supprimer l'étape de lixiviation chimique afin de simplifier le procédé. Les résultats obtenus montrent une concentration résiduelle de Cu dans la boue de 320 mg/kg, ce qui est largement supérieur à la teneur de 220 mg/kg obtenue lors de l'essai témoin (agitation de 120 min). Toutefois, selon l'information présentée précédemment, cette concentration supérieure pourrait être attribuée à la température. En effet, la boue n'ayant pas le temps de se réchauffer lors de la période de lixiviation, la température est de 4°C en début de procédé et n'atteindra 21°C qu'après 2 h de traitement. L'efficacité du procédé est donc limitée au cours des deux premières heures. De plus, il est possible que la lixiviation chimique soit limitée par des interférences dues aux processus électrochimiques (réduction des agents oxydants à la cathode, par exemples). Il est tout de même intéressant de constater que la concentration totale de Cu suite au traitement demeurait sous une teneur de 400 mg/kg (360 mg/kg).



Ces résultats suggèrent que l'étape de lixiviation chimique puisse être facultative, particulièrement si l'objectif visé est l'exigence C2 pour la valorisation agricole. À ce moment, le maintien ou non de cette étape devra être évalué suite à une étude technico-économique. En effet, si les coûts associés au traitement demeurent acceptables en appliquant cette étape, la cuve pourrait être installée. Ainsi, elle serait disponible advenant que l'obtention de rendements supérieurs soit nécessaire.

## 8.3 Portée du procédé

Le procédé s'est révélé efficace pour éliminer Cu de la boue, mais non Ni et Zn. Ce résultat peut être principalement attribué à la présence majoritaire de Cu dans la boue. Il est donc intéressant d'évaluer l'efficacité du procédé en modifiant ces conditions, soit en présence de milieux fortifiés. Aussi, la possibilité d'éliminer les autres éléments inorganiques indésirables peut être évaluée à différentes concentrations en milieu synthétique afin d'observer l'efficacité du procédé en absence d'interférence avec les particules de la boue.

### 8.3.1 Décontamination de boue fortifiée

L'application du procédé sur des boues fortifiées en un ou plusieurs éléments a été effectuée et les résultats sont présentés au tableau 57. La concentration initiale consiste en la concentration mesurée après l'étape de lixiviation chimique et les résultats inscrits en bleus sont ceux obtenus sans qu'il y ait eu ajout de sel (concentration présente naturellement dans la boue). Les résultats obtenus montrent que l'électrodéposition de Cu demeure très efficace dans tous les cas, tout en étant légèrement moins efficace lorsque seul Cd est ajouté à la boue (essai #6). Cd est aussi éliminé lorsque présent, mais semble plus facilement éliminé en présence de boues fortifiées en différents éléments. Finalement, Zn et Ni ne sont jamais efficacement éliminés du milieu lors du traitement de la boue étudiée.

**Tableau 57 Concentrations initiales et concentrations après traitement mesurées dans les boues fortifiées**

Essai	[Cu]		[Zn]		[Cd]		[Ni]	
	initiale (mg/l)	finale (mg/l)	initiale (mg/l)	finale (mg/l)	initiale (mg/l)	finale (mg/l)	initiale (mg/l)	finale (mg/l)
1	19,3	1,3	12,2	13,9	0,02	< LDM	1,2	1,5
2	20,9	1,5	31,3	31,7	0,13	< LDM	1,8	2,3
3	31,3	1,3	50,8	52,5	0,17	0,01	3,5	4,3
4	30,3	1,6	7,7	7,4	< LDM	< LDM	1,6	2,3
5	21,4	2,0	52,7	55	< LDM	< LDM	1,6	2,3
6	20,8	5,0	6,7	6,0	0,3	0,16	1,5	2,2
7	19,6	2,1	6,4	6,3	< LDM	< LDM	3,5	4,0

Ces résultats indiquent que l'élimination de Cu et Cd est possible pour une variété de caractéristiques de la boue. L'élimination difficile de Zn et Ni peut s'expliquer par la thermodynamique peu favorable de ces réactions ainsi que leur concentration relative très faible en comparaison de Cu, très concentré et thermodynamiquement favorisé. Cu et Cd étant les critères de dépassement des exigences pour la valorisation agricole des matières résiduelles les plus fréquents dans les stations mécanisées (section 5.1.1), le procédé pourrait donc permettre la valorisation de ces boues.

Puisque l'étude d'une boue fortifiée implique la conservation de la forte concentration de Cu dans la boue, des essais ont été réalisés en milieu synthétique afin d'évaluer l'efficacité maximale du procédé en l'absence d'interférence émanant des particules solides et pour des concentrations plus variées des différents éléments.

### 8.3.2 Décontamination de milieu synthétique

L'ajout de différents sels a été réalisé et les résultats obtenus en milieu synthétique sont présentés au tableau 58. Ces résultats permettent d'évaluer l'efficacité potentielle du procédé pour éliminer les éléments inorganiques réglementés dans l'éventualité où une boue contiendrait une ou plusieurs de ces possibilités de contamination. Les résultats inscrits en rouge indiquent les valeurs obtenues sans qu'il y ait eu ajout de sel.

**Tableau 58** Concentrations initiales et concentrations après traitement mesurées dans des milieux synthétiques

Essai	[Cu]		[Zn]		[Cd]		[Ni]	
	initiale (mg/l)	finale (mg/l)	initiale (mg/l)	finale (mg/l)	initiale (mg/l)	finale (mg/l)	initiale (mg/l)	finale (mg/l)
1	20,7	0,5	37,9	19,9	0,16	< LDM	3,7	2,0
2a	39,0	0,6	72,0	64	0,35	0,10	7,3	6,7
2b	32,4	0,4	60,0	58	0,29	< LDM	6,1	5,9
3	35,3	0,6	< 0,2	0,2	< LDM	< LDM	< LDM	0,1
4	0,6	< LDM	56,5	55,4	< 0,015	< LDM	< LDM	0,1
5	0,4	< LDM	< 0,2	0,4	0,37	0,31	< LDM	< LDM
6	0,1	0,4	< 0,2	1,2	< LDM	< LDM	5,7	6,2
7a	23,6	0,7	10,5	10,9	< LDM	< LDM	3,7	4,2
7b	23,8	0,6	10,3	10,3	< LDM	< LDM	3,6	3,5

Tout d'abord, les résultats indiquent que le milieu initial est légèrement contaminé. À l'exception de Cd et Ni, des concentrations supérieures à la limite de détection de la méthode ont été mesurées pour Cu (essais #4, 5 et 6) et Zn (essais #3, 5 et 6) alors qu'aucun sel de ces éléments n'a été ajouté. Cette contamination provient possiblement des autres sels utilisés pour constituer le milieu.

Aussi, il apparaît que l'application du procédé a un effet de contamination pour Cu, Zn et Ni. En effet, certains essais montrent une augmentation de la concentration en cours de traitement. Ce phénomène peut s'expliquer par des résidus présents à l'intérieur de la cellule, certaines sections étant difficilement nettoyable, mais aussi par une contamination qui proviendrait des électrodes. En effet, lors de la réalisation de ces essais, le générateur de courant était activé uniquement lorsque la cellule était remplie à sa capacité maximale. Alors, les dépôts présents à la surface des électrodes, non polarisées, sont susceptibles à la solubilisation lors du remplissage de la cellule. Suite à cette constatation, tous les essais subséquents ont été réalisés en appliquant une faible différence de potentiel aux électrodes avant de remplir la cellule afin de prévenir la solubilisation des dépôts.

En ce qui concerne l'élimination des métaux, le procédé appliqué en milieu synthétique est très efficace pour éliminer Cu. La concentration résiduelle de Cu en solution est en tout temps inférieure à 1,0 mg Cu/l, ce qui est inférieur aux concentrations types obtenues lors du traitement de boue. Pour Zn, les résultats divergent. En effet, la plupart des essais ne

permettent pas de l'éliminer efficacement ( $> 2 \text{ mg Zn/l}$ ) alors que les essais #1 et 3a parviennent à éliminer respectivement 18 et 8 mg Zn/l. Puisque Zn, lorsqu'il est le seul élément présent en solution, n'est pas déposé à la cathode, cela suggère que Zn n'est pas directement déposé par une réaction d'électrodéposition, mais plutôt par un processus de codéposition avec d'autres éléments, Cu par exemple. Ce processus a d'ailleurs déjà été étudié et publié [Muresan et al. 1999]. Les résultats indiquent aussi qu'il y a compétition avec d'autres ions puisque l'électrodéposition est moins efficace en présence de Al et Fe (essai 2b) par rapport à un traitement effectué sous les mêmes conditions, mais sans ces éléments (essai 2a).

Il pourrait donc être intéressant d'étudier plus en détails le mécanisme de déposition de Zn afin de maximiser son élimination pour une boue pour laquelle sa présence serait problématique. En effet, les rendements d'enlèvement observés ici sont largement moindres que ceux observés pour Cu et, dans le meilleur des cas (essai #1), la concentration résiduelle équivalente de Zn d'une boue à 1,8% de ST serait de 1 100 mg/kg, soit une boue de catégorie C2 et non C1.

Au sujet de Cd, le procédé parvient à l'éliminer partiellement, particulièrement lorsque l'élimination survient en conjonction avec d'autres éléments. Son élimination doit donc s'effectuer principalement par des processus de codéposition, mais ce phénomène doit être étudié de façon plus approfondi. D'ailleurs, un rendement d'électrodéposition de plus de 50% a déjà été observé lors de la décontamination d'un lixiviat contaminé en Cu, Pb et Cd [Juang et Wang 2000].

Finalement, Ni n'est pas éliminé efficacement, même en milieu synthétique. Le procédé serait donc inadéquat pour traiter une boue fortement contaminée en Ni selon les données obtenues dans le présent travail. Toutefois, une diminution de pratiquement 50% a été observée lors d'un essai et une étude plus approfondie du sujet serait requise. Ni n'est cependant pas un critère qui empêche la valorisation agricole des boues de façon générale. Il limite plutôt la valorisation en catégorisant la boue C2 et non C1.

Le procédé s'étant révélé très efficace pour éliminer le Cu et efficace, sous certaines conditions, pour éliminer Zn et Cd, une mise à l'échelle a été effectuée afin de démontrer l'efficacité du procédé à l'échelle pilote. Les résultats obtenus sont présentés dans la prochaine section.

## 8.4 Démonstration à l'échelle pilote

Afin de procéder à la mise à l'échelle du procédé, une cellule de capacité supérieure a été conçue en reproduisant les propriétés électriques de la cellule de laboratoire (rapport entre la surface d'électrode et le volume traité, distance interélectrodes). La boue utilisée lors de la réalisation des essais à l'échelle pilote avait une concentration initiale en Cu de  $(1\,500 \pm 200)$  mg/kg et un contenu en ST de  $(30 \pm 3)$  g/kg. Les détails concernant la démonstration de l'efficacité du procédé à cette échelle sont présentés dans les prochaines sections.

### 8.4.1 Démonstration d'efficacité

La reproduction des essais dans les conditions optimales déterminées à l'échelle de laboratoire a été effectuée en triplicata sur une boue caractérisée par une concentration initiale en Cu de  $(1\,500 \pm 200)$  mg/kg et un contenu en ST de  $(30 \pm 3)$  g/kg. Le contenu en ST étant largement supérieur aux valeurs habituellement obtenues pour cette boue (18 g/kg), il est attendu que la consommation d'acide sulfurique soit supérieure afin d'atteindre le pH désiré. Lors de la réalisation des essais, la quantité d'acide utilisé a donc été limitée à 200 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /TBS. Les coûts impliqués sont donc de 17 \$ d'acide, 24 \$ de peroxyde (15 kg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /TBS) et de 16 \$ de fer ferrique (25 kg  $\text{Fe}^{3+}$ /TBS).

Les résultats obtenus ont démontré l'efficacité du procédé. En effet, la concentration de Cu en solution après traitement (avant neutralisation) est de  $(3 \pm 3)$  mg/l et la concentration totale résiduelle de Cu dans la boue (déshydratée et non déshydratée) est de  $(200 \pm 100)$  mg/kg. La demande énergétique était alors de  $(510 \pm 40)$  kWh/TBS, soit  $(30 \pm 2)$  \$/TBS. En comparant ces résultats à ceux obtenus pour l'essai témoin, soit une

lixiviation chimique d'une durée de 8 h ( $[Cu]_b = 380$  mg/kg et  $[Cu]_s = 41$  mg/l), les résultats montrent que l'application du procédé électrochimique a un effet positif sur la qualité de la boue. En effet, la concentration résiduelle de Cu est moindre, ce qui s'explique principalement par l'élimination de Cu soluble par électrodéposition. Aussi, l'eau de procédé est de meilleure qualité : sa concentration résiduelle, après neutralisation, de  $(0,1 \pm 0,2)$  mg Cu/l lui permettrait d'être rejetée en milieu naturel [Ville de Québec 2004; Développement Durable 2005]. Par comparaison, l'eau de procédé de l'essai témoin était de qualité suffisante pour être rejetée à l'égout, soit une concentration résiduelle de Cu supérieure à 1 mg/l [Ville de Québec 2004]. Finalement, l'application du procédé a permis l'obtention d'agglomérats de siccité supérieure. En effet, la boue initiale déshydratée avait une siccité de 12%, la boue traitée par lixiviation chimique une siccité de 15% et la boue traitée par le procédé combiné chimique/électrochimique une siccité de 20%.

Les résultats obtenus en termes de concentration de Cu montrent toutefois de grands écarts types, ce qui suggère une certaine difficulté à maintenir à tout moment une qualité de boue répondant aux critères environnementaux établis (dans le cas présent, une concentration de 400 mg/kg). Toutefois, sur les trois essais réalisés, deux donnent des résultats très similaires en termes de concentration totale de Cu (150 mg/kg et 140 mg/kg), alors que le troisième est largement moins efficace (380 mg/kg). L'efficacité moindre du troisième essai effectué provient d'une limitation de l'électrodéposition, la concentration résiduelle en solution étant de 7,5 mg Cu/l. L'essai avait été réalisé sur une boue présentant des propriétés similaires et à seulement quelques jours d'intervalles par rapport aux deux premiers. La raison de cette perte d'efficacité n'a été trouvée qu'à la toute fin des essais, lors du démontage de la cellule.

Il est effectivement apparu que le nettoyage de la cellule, effectué après chaque essai, permettait une élimination efficace des particules de boues en périphérie de la cellule, mais non entre les électrodes. Par conséquent, une accumulation de boue séchée a été observée entre les électrodes, ce qui prévenait une électrodéposition efficace. Il serait donc intéressant de reprendre l'expérience en démontant la cellule quotidiennement afin

d'optimiser le procédé à cette échelle et sur une boue de différente source. Ces essais devraient être réalisés sur deux quarts de travail puisque chaque essai nécessitera 14 à 16 h de manipulations.

Malgré l'efficacité limitée dû à l'accumulation de boues séchées, les résultats obtenus pour l'ensemble des essais effectués en mode cuvée ont permis l'obtention d'une concentration résiduelle de  $(600 \pm 300)$  mg Cu/kg. Cette concentration, bien qu'elle ne permette pas de répondre aux critères de qualité environnementale C1, permet de répondre au critère C2. Cela indique que le procédé, même lorsqu'il ne fonctionne pas de façon optimale, permet d'éliminer efficacement le Cu pour permettre une valorisation de la boue. L'installation d'un système fiable en continu serait aussi intéressante pour approfondir l'étude du procédé.

#### **8.4.2 Opération en mode continu**

Le procédé a aussi été appliqué en mode continu pour une période de 32 h. Toutefois, cet essai a été réalisé avant l'obtention des résultats précédents: l'efficacité de l'électrodéposition était donc affectée par les dépôts de boue séchée entre les électrodes.

Lors de la réalisation de cet essai, toutes les opérations étaient automatisées à l'exception des huit premières h (avant la mise en continu du procédé) et de la prise d'échantillons. Les résultats montrent une concentration de Cu de 1 200 mg/kg et de 50 mg/l après le premier cycle de traitement (huitième heure), lors de l'activation du mode continu. Par la suite, la concentration diminue graduellement pour atteindre 600 mg/kg et 20 mg/l. Ces résultats suggèrent que l'utilisation du procédé en continu a un effet de nettoyage sur les dépôts présents dans la cellule, ce qui explique l'efficacité croissante de l'électrodéposition. La concentration résiduelle moyenne de Cu après traitement, mesurée sur la boue homogénéisée à la fin des 32 h de durée de procédé, était de 800 mg Cu/kg. La boue déshydratée avait quant à elle une concentration résiduelle de 900 mg Cu/kg. L'application du procédé en mode continu a donc permis de diminuer suffisamment la concentration de Cu dans la boue afin qu'elle puisse être valorisée.

La démonstration à l'échelle pilote a donc été un succès. En effet, les premiers essais, réalisés dans les conditions optimales d'application de traitement, permettent l'obtention d'une boue dont la concentration est largement sous les 400 mg Cu/kg permis pour la catégorie C1. De plus, la boue traitée à ce moment était caractérisée par une concentration en Cu élevée et une plus forte teneur en ST, deux facteurs qui auraient pu limiter l'efficacité du procédé. Finalement, si l'ensemble des essais réalisés subséquemment n'ont pas permis d'obtenir des rendements aussi prometteurs, leur manque d'efficacité était associé à un défaut d'entretien de la cellule. Malgré tout, tous les essais réalisés en diminuant les concentrations de réactifs, la durée de la période de lixiviation chimique et la densité de courant ont tout de même permis d'abaisser la concentration de Cu afin de permettre sa valorisation (catégorie C2). Le procédé demeure donc très efficace et son applicabilité en mode continu a aussi été démontrée.



## DISCUSSION GÉNÉRALE

Le procédé électrochimique développé dans le cadre du présent projet requiert peu d'espace et de manutention, et est simplifié (figure 54) comparativement à une chaîne de traitement chimique par lixiviation (figure 1, section 1.3.3). À ce point de vue, il s'agit donc d'une avancée technologique importante pour la décontamination de boue d'épuration municipale.

Toutefois, puisqu'il s'agit d'une technologie à haut niveau technique et que la configuration du réacteur doit être optimale afin d'en faciliter l'entretien, sa mise en marché à court ou moyen terme nécessitera des travaux supplémentaires. Sa commercialisation pourrait être accélérée en visant principalement les marchés européens où le coût de gestion des déchets dangereux est de deux à trois fois celui du Québec.

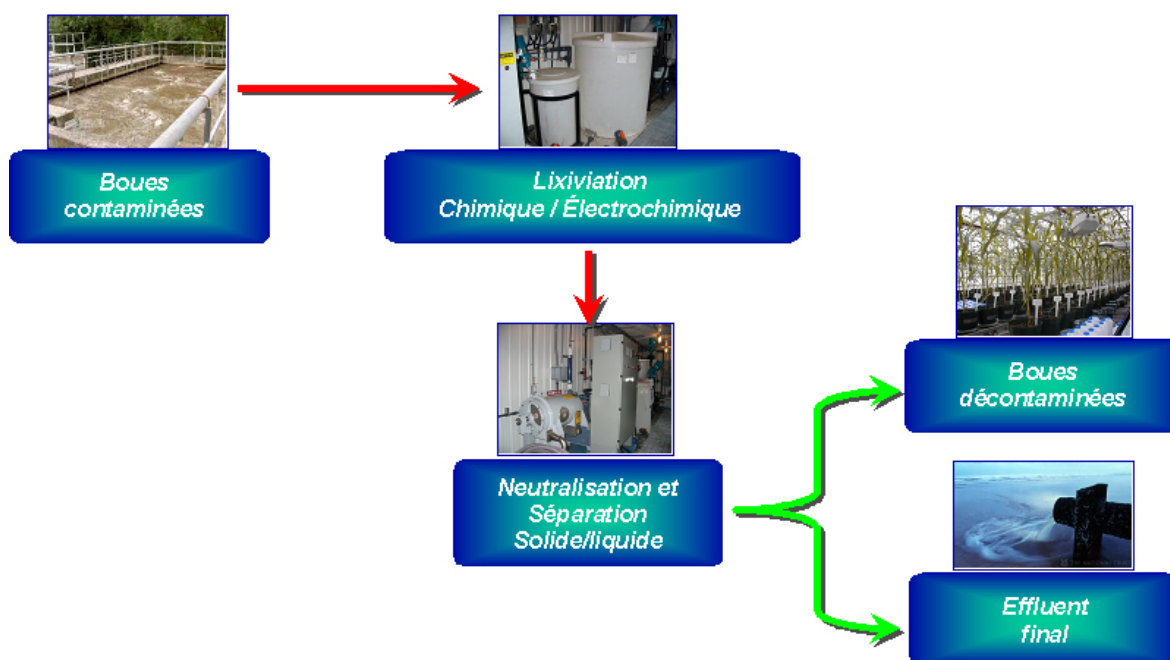


Figure 54 Chaîne de traitement pour une décontamination électrochimique

Deux avenues ont été envisagées pour l'application du procédé : traitement électrochimique seul et traitement combiné chimique et électrochimique. Selon les résultats présentés au Chapitre 6, la première avenue ne serait pas rentable en considérant le besoin d'atteindre une qualité environnementale C1 lors de la décontamination d'une boue hors norme, similaire à celle utilisée dans le cadre de la présente étude (au-delà de C2;  $73 \pm 11\%$  de Cu à éliminer pour atteindre C1).

Ainsi, le procédé électrochimique seul serait très profitable si la boue à décontaminer était : (i) moins contaminée; (ii) plus facile à décontaminer ou (iii) si l'obtention d'une boue de catégorie C2 est acceptable pour le producteur de boue. Par exemple, l'application du procédé à l'échelle pilote, sans ajout de réactif autre que l'acide sulfurique, a permis l'obtention d'une concentration résiduelle moyenne de Cu dans la boue déshydratée de 750 mg/kg, et ce malgré la problématique reliée à l'entretien inadéquat de la cellule (section 8.4.1). Un tel traitement serait alors plus performant que des traitements par séquestration, ne permettant généralement pas d'éliminer plus de 8% de Cu [Babel et Del Mundo Dacera 2006]. De même, il serait plus performant que d'autres traitements électrochimiques qui ne permettent l'élimination que de 34% de Cu, et ce même après 72 heures de traitement [Aba et al. 1999].

Les résultats obtenus indiquent que le procédé pourrait aussi permettre la réduction des teneurs en Cd, Zn et Ni dans une boue d'épuration municipale. En effet, l'électrodéposition de ces éléments n'était pas favorisée pour la boue utilisée, mais les résultats obtenus lors du traitement d'une boue fortifiée et d'un milieu synthétique sont prometteurs. De fait, lorsque la boue a été fortifiée par différentes concentrations de Cd, sa réduction a été observée. Aussi, lors de l'étude d'un milieu synthétique, la réduction de Zn à une concentration répondant aux exigences C2 a été possible, Cd a pu être diminué voire même éliminé du milieu et une réduction de près de 50% de Ni a été observée. Ces données indiquent qu'une optimisation du procédé pour une boue présentant une contamination différente pourrait permettre de répondre aux exigences pour la valorisation agricole.

De plus, les rendements pourraient être améliorés en étudiant la structure des dépôts formés la cathode lors de l'application du traitement. En effet, des dépôts adhérant sur la surface cathodique ont été fréquemment observés et pourraient être du cuivre déposé sous forme de dendrites, phénomène observé à des potentiels d'électrodes trop élevés [Nicolis et al. 2006]. Ces dépôts étaient majoritairement mélangés au milieu à la fin des essais ce qui peut diminuer le rendement apparent du procédé. Une meilleure connaissance et un meilleur contrôle des conditions expérimentales pourraient alors permettre l'obtention de meilleur rendement lors de l'application du procédé électrochimique.

L'application de la phase de lixiviation chimique est donc facultative et devra être évaluée en fonction de chaque problématique spécifique. Toutefois, une étude plus approfondie de l'effet du procédé au niveau de la stabilisation des boues et de l'abattement des pathogènes sera à effectuer. Il est donc recommandé de prévoir une cuve agitée pour effectuer la lixiviation chimique et d'y ajouter les réactifs nécessaires selon la contamination ponctuelle de la boue, la stabilisation chimique requise et l'historique de la station. Par exemple, le peroxyde d'hydrogène pourrait être ajouté seul et en quantité suffisante pour stabiliser la boue.

Les résultats de la présente étude ne permettent pas de conclure quant à la contribution chimique et électrochimique à la solubilisation des métaux, l'abattement des pathogènes et la dégradation ou la détoxification des polluants organiques. En effet, l'ensemble des paramètres n'a été étudié que sur la boue initiale et la boue traitée. Toutefois, il a été observé que le procédé électrochimique seul parvenait à réduire la concentration de Cu, et ce, sans ajout de réactif autre que l'acide sulfurique. Cela suggère fortement qu'il existe une contribution électrochimique à la lixiviation des éléments inorganiques, probablement par l'oxydation des sulfures métalliques et de la matière organique à l'anode, mais son importance semble grandement diminuée lors de l'addition de réactifs chimiques. En effet, lors des essais réalisés en ajoutant 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS et 25 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS, la concentration résiduelle de Cu dans la boue à la fin du traitement est très similaire à celle observée à la fin de la période de lixiviation chimique (section 7.2.3). Il devient alors difficile de conclure sur l'impact de chaque étape du traitement : 1) la lixiviation chimique peut se

poursuivre, 2) la présence d'une concentration très élevée de Cu en solution augmente la concentration apparente dans la boue analysée à la fin de la lixiviation chimique comparativement à la boue analysée après électrodéposition et 3) la lixiviation électrochimique pourrait être plus importante en l'absence de réactifs chimiques.

En ce qui concerne l'élimination des micro-organismes pathogènes, la réduction massive observée provient possiblement plus d'un effet chimique qu'électrochimique étant donné les faibles potentiels et densité de courant appliqués, selon la littérature consultée [Persin et Rumeau 1989]. Toutefois, advenant l'application du procédé électrochimique non combiné, les réactions d'oxydation pourraient occasionner une perte des fonctions des protéines membranaires et des enzymes des microorganismes, et une contribution électrochimique à leur inhibition pourrait être observée.

Pour la réduction des composés organiques toxiques, elle peut être provoquée tant par l'étape de lixiviation chimique qu'électrochimique. Une étude plus approfondie devrait donc être réalisée afin de mieux évaluer l'impact de la détermination des concentrations de réactifs à utiliser pour traiter une boue. Toutefois, il est attendu que la contribution électrochimique à la dégradation ou détoxification des composés organiques toxiques soit plutôt au niveau des composés plus aisément oxydés. En effet, il est important de réitérer que le procédé combiné ne permet pas d'oxyder  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  (section 6.3.2.1). Cela signifie donc qu'il ne pourra pas contribuer à dégrader les composés requérant un potentiel plus élevé, mais aussi qu'il n'y aura pas formation d'oxydants chlorés pouvant occasionner la synthèse de composés organochlorés dans la boue.

Finalement, le procédé apparaît plus efficace à l'échelle pilote comparativement à l'échelle de laboratoire (sections 8.4.1 et 8.1). En effet, la concentration de Cu résiduelle est inférieure :  $(200 \pm 100)$  mg/kg plutôt que  $(280 \pm 30)$  mg/kg. À titre comparatif, la concentration résiduelle de Cu mesurée lors d'un traitement électrocinétique d'une boue compostée était de 334 mg/kg BS, ce qui correspondait à une élimination de 96% du cuivre [Wang et al. 2005].

De même, la demande en énergie électrique est similaire mais légèrement inférieure à celle obtenue à l'échelle du banc de laboratoire :  $(510 \pm 40)$  kWh/TBS comparativement à  $(670 \pm 10)$  kWh/TBS. Par comparaison, un traitement de 47 jours en présence d'acide nitrique qui a permis d'éliminer seulement 12,2% de Cu requièrait jusqu'à 6 000 kWh/TBS [Babel et Del Mundo Dacera 2006].

Ainsi, le coût en énergie a été établi à 30 \$/TBS comparativement à 40 \$/TBS calculé dans les conditions optimales d'opération en laboratoire. Toutefois, la diminution observée est due au plus fort contenu en ST, la demande en énergie réelle étant légèrement supérieure, soit  $(14 \pm 1)$  Wh/l comparativement à  $(12,1 \pm 0,2)$  Wh/l. Il y a donc avantage à traiter une boue de siccité légèrement plus élevée alors que la hausse de la demande en énergie associée à la siccité supérieure est inférieure à la réduction des coûts.



## CONCLUSION

L'objectif principal de la présente recherche a été atteint : un procédé électrochimique de décontamination de boue d'épuration municipale a été développé. La production d'une boue de qualité environnementale C1 ou C2 a pu être obtenue suite à l'application du procédé combiné chimique/électrochimique ou du procédé électrochimique seul. La chaîne de traitement est largement simplifiée puisqu'aucun résidu de procédé n'est produit et que la boue, et l'effluent de procédé, sont de qualité environnementale élevée. De plus, la boue traitée, acide, peut être neutralisée avant d'effectuer la déshydratation. Elle présente alors de meilleures caractéristiques de déshydratabilité (environ 5% de siccité supplémentaire après centrifugation). Il en résulte une quantité inférieure de boues à gérer et des économies pour la station d'épuration.

Au niveau des paramètres de cellule, le titane recouvert d'oxyde d'iridium a été sélectionné comme matériau d'anode le plus adéquat. De plus, bien que l'acier ait été sélectionné comme matériau de cathode afin d'optimiser le traitement, les travaux ont démontré que le Cu, quoique plus dispendieux, pourrait aussi être utilisé, particulièrement dans une perspective de valorisation de la cathode (retour à l'industrie) lorsqu'une boue est essentiellement contaminée en Cu.

La configuration des électrodes, planes ou cylindriques, n'a pas d'impact majeur sur les rendements du procédé. En effet, tant et autant que les paramètres électriques de cellule déterminés sont maintenus (surface anodique de  $39 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ , surface cathodique de  $168 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ , distance interélectrodes de 2 cm), ainsi qu'une certaine turbulence dans le milieu, la configuration importe peu. Toutefois, une efficacité et une efficacité légèrement supérieure ont été constatées en utilisant une configuration cylindrique à l'échelle pilote.

Un traitement électrochimique d'une durée de 6 h exécuté à pH 1,8 s'est avéré efficace pour éliminer le Cu de la boue et obtenir une concentration suffisante pour atteindre la norme C2. Pour atteindre la norme C1, le procédé combiné chimique/électrochimique a dû

être appliqué en agitant 15 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TBS et 25 kg Fe<sup>3+</sup>/TBS pendant une période de 2 h avant l'activation du générateur de courant. Une densité de courant de 15 mA/cm<sup>2</sup> a été suffisante pour assurer la décontamination. Le procédé combiné chimique/électrochimique s'est aussi avéré efficace pour réduire la présence d'organismes pathogènes dans la boue et la concentration de certains polluants organiques.

Les coûts de traitement associés à l'application du procédé combiné chimique/électrochimique sont de 17 \$/TBS d'acide sulfurique, de 24 \$/TBS de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 16 \$/TBS de FeCl<sub>3</sub> lorsqu'utilisés, puis de 30 \$/TBS d'énergie pour une boue contenant 27,5 g ST/kg.

De plus, les résultats obtenus suggèrent que le procédé pourrait être efficace pour éliminer Zn, Cd et moindrement Ni. Toutefois, une étude plus poussée devra être réalisée pour vérifier cette efficacité. Le procédé développé devrait donc être appliqué sur une boue présentant une contamination différente de celle étudiée ici afin de l'optimiser pour d'autres éléments inorganiques réglementés.

La démonstration à l'échelle pilote a été exécutée avec succès. L'application des paramètres optimaux déterminés à l'échelle de laboratoire a permis d'obtenir une boue de qualité environnementale C1-P1, ce qui démontre la faisabilité de l'échelle pilote. De même, l'applicabilité du procédé en mode continu a été démontrée.

Finalement, le procédé développé s'est avéré efficace pour éliminer de nombreux éléments indésirables pouvant être présents dans une boue d'épuration municipale, à maintenir la valeur fertilisante de la boue et cela à un coût acceptable dans la conjoncture actuelle. Bien que des recherches systématiques soient requises sur le sujet, ainsi qu'une étude technico-économique réalisée, les résultats obtenus sont forts prometteurs. En effet, l'applicabilité du procédé dépend largement des hausses des coûts de l'électricité, qui nuisent à l'applicabilité du procédé, des hausses des coûts d'enfouissement que doivent assumer les municipalités, qui favorisent l'application du procédé, ainsi que des coûts de la main d'œuvre qualifiée devant opérer le système de haut niveau technologique.



## **RECOMMANDATIONS**

Plusieurs recommandations ont été formulées lors de l'analyse des résultats et sont récapitulées ici. L'ensemble de ces recommandations devraient être appliquées en utilisant la cellule pilote étant donné sa performance et son autonomie accrue :

### **1. Étude de la morphologie des dépôts sous différentes conditions expérimentales**

Une étude devrait être réalisée afin d'étudier la morphologie des dépôts cathodiques formés lors de l'application du procédé. Cette étude devrait couvrir différentes densités de courant afin de pouvoir identifier la densité limite sous laquelle la formation de dendrites n'est pas observée.

### **2. Étude de la contribution électrochimique aux rendements du procédé**

Une étude devrait être réalisée afin de déterminer la contribution de l'étape électrochimique à la solubilisation des éléments inorganiques réglementés, à la destruction des éléments inorganiques ainsi qu'à la destruction des organismes pathogènes. Pour ce faire, la simple application du procédé sans réactifs ne peut se faire puisqu'il a été démontré dans le présent travail que la contribution électrochimique diffère selon la présence ou non des réactifs. Une lixiviation chimique effectuée uniquement en présence d'acide sulfurique à 200 kg/TBS devrait être effectuée, échantillonnée après 2 h et 8 h d'agitation. Pour l'essai en tant que tel, il serait aussi préférable d'effectuer la lixiviation chimique sur un volume supérieur que celui requis pour réaliser l'essai. Un échantillon pourrait être analysé à la fin de l'étape de lixiviation chimique et le volume excédentaire demeurerait agité jusqu'à la fin de l'application du procédé électrochimique. Alors, des échantillons prélevés du volume excédentaire et de la cellule électrochimique seraient analysés. Ces manipulations, en conjonction avec un essai témoin sans réactifs chimiques (autres que l'acide sulfurique), permettraient de bien évaluer la contribution de chaque élément aux rendements du procédé, et donc de mieux planifier l'application du procédé à une nouvelle problématique. Toutes les manipulations décrites devraient être réalisées sur un même échantillon de boue homogénéisée.

### **3. Étude du procédé à l'échelle pilote en mode cuvée**

Il serait judicieux d'effectuer des essais supplémentaires à l'échelle pilote afin d'évaluer l'efficacité du procédé en diminuant la densité de courant, la quantité de réactifs et la durée de préagitation. Lors de ces essais, l'entretien complet de la cellule devra être effectué entre chaque essai.

### **4. Étude du procédé à l'échelle pilote en mode continu**

Suite aux essais mentionnés Le procédé devrait être appliqué en mode continu en appliquant les conditions optimales déterminées à la recommandation #3.

### **5. Étude de la stabilité des boues traitées**

La boue traitée est fréquemment entreposée, particulièrement en période hivernale où sa valorisation est plus limitée. Par conséquent, il est intéressant d'étudier l'efficacité de la stabilisation de la boue par le procédé lors de son entreposage dans différentes conditions environnementales.

### **6. Application du procédé sur une boue de source différente**

Le procédé devrait être appliqué et optimisé pour différents types de contamination. Ainsi, son applicabilité à diverses problématiques sera évaluée ainsi que la pertinence de son utilisation dans différentes villes du Québec.

## RÉFÉRENCES

- AlEnezi, G., M. F. Hamoda et N. Fawzi (2004). Ion Exchange Extraction of Heavy Metals from Wastewater Sludges. *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 39(2): 455-464.
- Andreasen, K., G. Petersen, H. Thomsen et R. Strube (1997). Reduction of Nutrient Emission by Sludge Hydrolysis. *Water Science and Technology*, 35(10): 79-85.
- Ayranci, E. et B. E. Conway (2001). Adsorption and Electrosorption at High-Area Carbon-Felt Electrodes for Waste-water Purification: Systems Evaluation with Inorganic, S-containing Anions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31: 257-266.
- Babel, S. et D. del Mundo Dacera (2006). Heavy Metal Removal from Contaminated Sludge for Land Application: A Review. *Waste Management*, 26(9): 988-1004.
- Ball, J.W., K.K. Nordstrom, et E.A. Jenne (1980). *Additionnal and Revised Thermochemical Data and Computer Code for WATEQ2- A Computerized Chemical Model for Trace and Major Element Speciation and Mineral Equilibria of Natural Waters*. WRI-78-116, U.S. Geological Survey, Menlo Park, CA, États-Unis.
- Barnabé, S., I. Beauchesne, J. A. Nicell et D. G. Cooper (2007). Plasticizers and their Degradation Products in the Process Streams of a Large Urban Physicochemical Sewage Treatment Plant. *Water Research (accepté pour publication)*
- Barral, G. (2006). *Thermodynamique électrochimique*. <http://zurbaran.ujf-grenoble.fr/TICE/barral>. (consulté en novembre 2007).
- Bates, T. E., E. G. Beauchamp, A. Haq, R. A. Johnston, J. W. Ketcheson, J. R. Moyer et Y. K. Soon (1978). Land Disposal of Sewage Sludge-Field and Green House Studies. Dans : *Sludge Utilisation and Disposal Seminar*. Environnement Canada (Éditeur), 20-21 février, Toronto, ON, Canada, pp. 76-87.
- Bates, T.E. et Environnement Canada (1972). *Land Application of Sewage Sludge*. Research Report No. 1, Approvisionnement et Services Canada, Ottawa, ON, Canada, 212 p.
- Beauchesne, I., R. Ben Cheikh, G. Mercier, J. F. Blais et T. Ouarda (2007). Chemical Treatment of Sludge: In-Depth Study on Toxic Metal Removal Efficiency, Dewatering Ability and Fertilizing Property Preservation. *Water Research*, 41: 2028-2038.
- Beauchesne, I., N. Meunier, P. Drogui, R. Hausler, G. Mercier et J. F. Blais (2005). Electrolytic Recovery of Lead in Used Lime Leachate From Municipal Waste Incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, 120(1): 201-211.

- Beauchesne, I. (2002). *Procédé de décontamination des boues d'épuration municipales: analyse de l'effet des conditions opératoires sur la performance du procédé*. Mémoire de maîtrise, INRS-ETE, Université du Québec, Sainte-Foy, QC, Canada, 171 p.
- Beauchesne, I., J. F. Blais, G. Mercier et T. Ouarda (2007). Multi-Criteria Optimization of a Chemical Leaching Process for Sewage Sludge Decontamination. *Practice Periodical Toxic Hazardous Radioactive Waste Management*, (soumis pour publication le 16 janvier 2007).
- Becker, N. S., W. J. Chen, R. J. Eldredge et S. A. Swinton (1989). Recovery of Heavy Metals from Municipal and Industrial Wastewaters with Magnetic Ion Exchange Resins. Dans : *12<sup>th</sup> International Symposium of Wastewater Treatment*, Ministère de l'Environnement du Québec, 20-21 novembre, Montréal, QC, Canada, pp. 77-95.
- Bejankiwar, R., J. A. Lalman, R. Seth et N. Biswas (2005). Electrochemical Degradation of 1,2-Dichloroethane (DCA) in a Synthetic Groundwater Medium Using Stainless-Steel. *Water Research*, 39(19): 4715-4724.
- Bejankiwar, R. S. (2002). Electrochemical Treatment of Cigarette Industry Wastewater: Feasibility Study. *Water Research*, 36(17): 4386-4390.
- Bergeron, N. (2001). Intoxication par le Cr dans une usine d'électroplacage. *Le Médecin du Québec*. 36(4):115-116.
- Bisang, J. M. (2000). Electrochemical Treatment of Waste Solutions Containing Ferrous Sulfate by Anodic Oxidation Using an Undivided Reactor. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30: 399-404.
- Blais, J. F. et G. Mercier et A. Durand (2002). Lead and Zn Recovery by Adsorption on Peat Moss During Municipal Incinerator Used Lime Decontamination. *Environmental Technology*, 23(5): 515-524.
- Blais, J. F., N. Meunier, G. Mercier, P. Drogui et R. D. Tyagi (2004). Pilot Plant Study of Simultaneous Sewage Sludge Digestion and Metal Leaching. *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 130(5): 516-525.
- Blais, J. F., N. Meunier, J. L. Sasseville, R. D. Tyagi, G. Mercier et F. Hammy (2005). *Hybrid Chemical and Biological Process for Decontaminating Sludge from Municipal Sewage*. U.S. Patent No. 6,855,256 B2.
- Blais, J. F. et J. L. Sasseville (1997). Analyse technico-économique des procédés de valorisation des boues d'épuration municipales. *Vecteur Environnement*, 30(3): 25-39.
- Blais, J. F., S. Shen, N. Meunier et R. D. Tyagi (2003). Comparison of Natural Adsorbents for Metal Removal from Acidic Effluent. *Environmental Technology*, 24(2): 205-215.
- Blais, J. F., R. D. Tyagi et J. C. Auclair (1992). Bioleaching of Metals from Sewage Sludge by Indigenous Sulfur-Oxidizing Bacteria. *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 118(5): 690-707.

- Blais, J. F., R. D. Tyagi et J.-C. Auclair (1993a). Bioleaching of Metals from Sewage Sludge: Microorganisms and Growth Kinetics. *Water Research*, 27(1): 101-110.
- Blais, J. F., R. D. Tyagi et J. C. Auclair (1993b). Metals Removal from Sewage Sludge by Indigenous Iron-Oxidizing Bacteria. *Journal of Environmental Science and Health*, A28(2): 443-467.
- Blais, J. F. et J. L. Sasseville (1996). *État de l'art du traitement et de la disposition ou valorisation des boues d'usines d'épuration municipales*. Rapport scientifique No. 429, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, QC, Canada, 151 p.
- Campanella, L., E. Cardarelli, T. Ferri, B. A. Petronio, et A. Pupella (1985). Evaluation of Toxic Metals Leaching from Urban Sludge. Dans : *Chemistry for Protection of the Environment*. Pawlowski, L, G Alaerts, et W.J. Lacy (Éditeurs), Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, pp.151-161.
- Chan, L. C., X. Y. Gu et J. W. C. Wong (2003). Comparison of Bioleaching of Heavy Metals from Sewage Sludge Using Iron- and Sulfur-Oxidizing Bacteria. *Advances in Environmental Research*, 7(3): 603-607.
- Charbonneau, H., M. Hébert et A. Jaouich (2000). Portrait de la valorisation agricole des matières résiduelles fertilisantes au Québec - partie 1: Aspects quantitatifs. *Vecteur Environnement*, 33(6): 30-51.
- Charbonneau, H., M. Hébert et A. Jaouich (2001). Portrait de la valorisation agricole des matières résiduelles fertilisantes au Québec - Partie 2 : Contenu en éléments fertilisants et qualité environnementale. *Vecteur Environnement*, 34(1): 56-60.
- Chen, X., G. Chen et P. L. Yue (1999). Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 19(1-2): 65-76.
- Cheung, R. (2000). *Toxicity of Heavy Metals*. Departement of Chemical Pathology, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, Chine, 10 p.
- Cho, K. S., H. W. Ryu, I. S. Lee et H. M. Choi (2002). Effect of Solids Concentration on Bacterial Leaching of Heavy Metals from Sewage Sludge. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52(2): 237-243.
- Ciba, J., T. Korolewicz et M. Turek (1999). The Occurrence of Metals in Composted Municipal Wastes and their Removal. *Water, Air, and Soil Pollution*, 11: 159-170.
- Cohen, D. B., M. D. Webber et D. N. Bryant (1978). Land Application of Chemical Sewage. Dans : *Sludge Utilisation and Disposal Seminar*. Environnement Canada (Éditeur), 20-21 février, Toronto, ON, Canada, pp. 108-137.
- Conway, B. E., E. Ayranci et H. Al-Maznai (2001). Use of Quasi-3-Dimensional Porous Electrodes for Adsorption and Electrocatalytic Removal of Impurities from Wastewaters. *Electrochimica Acta*, 47: 705-718.
- Costaz, P., J. Miquel et M. Reinbold (1983). Electroflottation et désinfection simultanée d'eaux résiduaires urbaines. *Water Research*, 17(3): 255-262.

- Couillard, D. et P. Chouinard (1995). *Valorisation des boues d'épuration des eaux usées urbaines (liquides ou séchées) et étude de la productivité des érablières et des plantations d'arbres de Noël et évaluation des risques de contamination du sol et des ressources hydriques*. Rapport scientifique No. 438, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, QC, Canada, 386 p.
- Couillard, D., R.D. Tyagi, et Grenier Y. (1987). *Extraction des métaux lourds en vue de la valorisation des boues d'épuration*. Rapport scientifique No. 227, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, QC, Canada.
- De Francesco, M. et P. Costamagna (2004). On the Design of Electrochemical Reactors for the Treatment of Polluted Water. *Journal of Cleaner Production*, 12: 159-163.
- de Waard, C. K. (2000). *Corcon Corrosion Consultancy*. <http://www.xs4all.nl/~cdewaard/#MetCor>. (consulté en novembre 2003).
- Degrémont (1989). *Mémento technique de l'eau*. Degrémont, Paris, France.
- del Mundo Dacera, D. et S. Babel (2006). Use of Citric Acid for Heavy Metals Extraction from Contaminated Sewage Sludge for Land Application. *Water Science and Technology*, 54(9): 129-135.
- Do, J.S. et M.L. Chen (1994). Decolourization of Dye-Containing Solutions by Electrocoagulation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24(8): 785-790.
- Dorlot, J.M., J.P. Bailon et J. Masounave (1999). *Des matériaux*. Éditions de l'école Polytechnique de Montréal, Montréal, QC, Canada, 467 p.
- Doulakas, L., K. Novy, S. Stucki et Ch. Comninellis (2000). Recovery of Cu, Pb, Cd and Zn from Synthetic Mixture by Selective Electrodeposition in Chloride Solution. *Electrochimica Acta*, 46(2-3): 349-356.
- Drogui, P., J. F. Blais et G. Mercier (2005a). Hybrid Process for Heavy Metal Removal from Wastewater Sludge. *Water Environment Research*, 77(4): 372-380.
- Drogui, P., G. Mercier et J. F. Blais (2005b). Bioproduction of Ferric Sulfate Used During Heavy Metals Removal from Sewage Sludge. *Journal of Environmental Quality*, 34(3): 816-824.
- Développement durable, E. e. P. Q. (2005). *Directive 019 sur l'industrie minière*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 111 p.
- Eccles, H. (1998). *Process for the Treatment of Contaminated Material*. U.S. Patent No. 5,840,191.
- El-Aasar, A., D. Kitcher et C. F. Forster (1998). The Release of Heavy Metals from Digested Sludge by Centrifugation. *Environmental Technology*, 19: 537-542.
- Environnement Québec (2002). *Critères provisoires pour la valorisation des matières résiduelles fertilisantes (épandage, entreposage, compostage, fabrication et utilisation des terreaux)*. Direction des politiques du secteur agricole, Service de l'assainissement agricole et des activités de compostage, Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, QC, Canada, 184 p.

- Environnement Québec (2004). *Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes: critères de référence et normes réglementaires*. Direction des politiques du secteur agricole, Service de l'assainissement agricole et des activités de compostage, Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, QC, Canada, 138 p.
- Feng, C., N. Sugiura, S. Shimada et T. Maekawa (2003). Development of a High Performance Electrochemical Wastewater Treatment System. *Journal of Hazardous Materials*, 103(1-2): 65-78.
- Ferrigno, R. (1998). Chapitre II: Électrogénération d'hypochlorites. Dans : *Électrodes interdiguées de puissance*. Laboratoire d'électrochimie physique et analytique, École polytechnique fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, pp.13-34.
- Fisher, K., H. P. Bipp, P. Riemschneider, Kettrup A. et D. Bieniek (1998). *Method of Decontaminating Solid Materials Contaminated with Heavy Metals*. U.S. Patent No. 5,505,925.
- Ford, W., J. Wessels et T. Vossmeier (2002). *Electrochemical Apparatus and Process for Purification of Fluid*. U.S. Patent Appl. No. 2002/0050451A1.
- Ford, W., J. Wessels et T. Vossmeier (2004). *Electrochemical Apparatus and Process for Purification of Fluid*. U.S. Patent No. 6,673,229.
- Fristad, W. E. (1996). *Process for Removing Heavy Metals from Soil*. U.S. Patent No. 5,505,925.
- Fronk, C. A., J. B. Farrell et W. Strachan (1985). Separation of Metals in Wastewater Sludge by Centrifugal Classification. *Environnement Program*, 4: 269-276.
- Gamache, M., J. F. Blais, R. D. Tyagi et N. Meunier (2001). Microflore hétérotrophe impliquée dans le procédé simultané de biolixiviation des métaux et de digestion des boues d'épuration. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 28: 158-174.
- Goodridge, F. et K. Scott (1995). *Electrochemical Process Engineering: a Guide to the Design of Electrolytic Plant*. Plenum Press, New York, NY, États-Unis, 312 p.
- Gu, X. Y. et J. W. C. Wong (2004). Identification of Inhibitory Substances Affecting Bioleaching of Heavy Metals from Anaerobically Digested Sewage Sludge. *Environmental Science & Technology*, 38(10): 2934-2939.
- Hammy, F. (2000). *Étude comparative d'agents oxydants pour la lixiviation chimique des métaux à partir des boues d'épuration municipales*. Mémoire de maîtrise, INRS-EAU, Sainte-Foy, QC, Canada, 107 p.
- Hatziconstantinou, G. J., P. Yannakopoulos et A. Andreadakis (1996). Primary Sludge Hydrolysis for Biological Nutrient Removal. *Water Science and Technology*, 34(1-2): 417-423.
- Hayes, T. D., R. M. Kabrick et W. J. Jewell (1983). *Chemical Detoxification of Sewage Sludge*. U.S. Patent No. 4,370,233.
- Henry, J. G. et D. Prasad (2000). *Biological Solubilization Process for Converting Contaminated Sludge into Enriched Biosolids*. U.S. Patent No. 6,066,256.

- Hine, F. (1985). *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*. Plenum Press, New York, NY, États-Unis, 410 p.
- Hong, A. P. K., C. Li, S. K. Banerji et Y. Wang (2002). Feasibility of Metal Recovery from Soil Using DTPA and its Biostability. *Journal of Hazardous Materials*, B94: 253-272.
- Hunter, J. V. et H. Heukelekian (1965). The Composition of Domestic Sewage Fractions. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 37(8): 1142-1163.
- Hébert, M. (1998). *Réglementation et critères environnementaux relatifs à la valorisation des matières résiduelles fertilisantes et au compostage*. Service de l'assainissement agricole et des activités de compostage, Ministère de l'Environnement et de la Faune, Québec, QC, Canada.
- Ibanez, J. G., M. M. Singh et Z. Szafran (1998). Laboratory Experiments on Electrochemical Remediation of The Environment. Part 4: Color Removal of Stimulated Wastewater by Electrocoagulation-Electroflotation. *Journal of Chemical Education*, 75(2): 1040-1041.
- Illera, V., I. Walter, G. Cuevas et V. Cala (1999). Biosolid and Municipal Solid Waste Effects on Physical and Chemical Properties of a Degraded Soil. *Agrochimica*, 37(8): 178-186.
- Irwin, R. J. (1997a). Cd Entry. Dans : *Environmental Contaminants Encyclopedia*. National Park Service, Water Resources Division, Irwin, Fort Collins, CO, États-Unis, 88 p.
- Irwin, R. J. (1997b). Chromium Entry. Dans : *Environmental Contaminants Encyclopedia*. National Park Service, Water Resources Division, Irwin, Fort Collins, CO, États-Unis, 75 p.
- Irwin, R. J. (1997c). Copper entry. Dans : *Environmental Contaminants Encyclopedia*. National Park Service, Water Resources Division, Irwin, Fort Collins, CO, États-Unis, 99 p.
- Irwin, R. J. (1997d). Lead entry. Dans : *Environmental Contaminants Encyclopedia*. National Park Service, Water Resources Division, Irwin, Fort Collins, CO, États-Unis, 117 p.
- Irwin, R. J. (1997e). Ni entry. Dans : *Environmental Contaminants Encyclopedia*. National Park Service, Water Resources Division, Irwin, Fort Collins, CO, États-Unis, 75 p.
- Irwin, R. J. (1997f). Zn entry. Dans : *Environmental Contaminants Encyclopedia*. National Park Service, Water Resources Division, Irwin, Fort Collins, CO, États-Unis, 88 p.
- Issabayera, G, M.k. Aroua, N.M. Salaiman (2006). Electrodeposition of Copper and Lead on Palm Shell Activated Carbon in a Flow-Through Electrolytic Cell. *Desalination*, 194(2006):192-201.
- Israilides, C. J., A. G. Vlyssides, V. N. Mourafeti et G. Karvouni (1997). Olive Oil Wastewater Treatment with the Use of an Electrolysis System. *Bioresource Technology*, 61(2), 163-170.



- Ito, A., T. Umita, J. Aizama, T. Takachi et K. Morinaga (2000). Removal of Heavy Metals from Anaerobically Digested Sewage Sludge by a New Chemical Method Using Ferric Sulfate. *Water Research*, 34(3): 751-758.
- Jakobsen, M. R., J. Fritt-Rasmussen, S. Nielsen et L. M. Ottosen (2004 ). Electrodialytic Removal of Cd from Wastewater Sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 106B: 127-132.
- Jewell, W. J. (1991). Detoxification of Sludges: Autoheated Aerobic Digestion of Raw and Anaerobically Digested Sludges. *Biological Processes*, chapitre 3.10, pp. 79-90.
- Jeworski, M. et E. Heinzle (2000). Combined Chemical-Biological Treatment of Wastewater Containing Refractory Pollutants. Dans : *Biotechnology Annual Review*. El-Gewely M. Raafat (Éditeur), Elsevier, New York, NY, États-Unis, pp.163-196.
- JHA, K. et J. W. Weidner (1999). Evaluation of Porous Cathodes for the Electrochemical Reduction of Nitrates and Nitrites in Alkaline Waste Streams. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29: 1305-1315.
- Jiang, J. Q., Q. Yin, J. L. Zhou et P. Pearce (2005). Occurrence and Treatment Trials of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) in Wastewaters. *Chemosphere*, 61(4): 544-550.
- Johnson, D. C., J. Feng et L. L. Houk (2000). Direct Degradation of Organic Wastes in Aqueous Media. *Electrochimica Acta*, 46: 323-330.
- Juang, R.S. et S.W. Wang (2000). Metal Recovery and EDTA Recycling from Simulated Washing effluents of Metal-Contaminated Soils. *Water Research*, 34(15): 3795-3803.
- Jüttner, K., U. Galla et H. Schmieder (2000). Electrochemical Approaches to Environmental Problems in the Process Industry. *Electrochimica Acta*, 45: 2575-2594.
- Khoufi, S., F. Feki et S. Sayadi (2007). Detoxification of Olive Mill Wastewater by Electrocoagulation and Sedimentation Processes. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1): 58-67.
- Kidd, P. S., M. J. Dominguez-Rodriguez, J. Diez et C. Monterroso (2007). Bioavailability and Plant Accumulation of Heavy Metals and Phosphorus in Agricultural Soils Amended by Long-Term. *Chemosphere*, 66(8): 1458-1467.
- Kiff, R. J. et S. Brown (1981). The Development of an Oxidative Acid Hydrolysis Process for Sewage Sludge Detoxification. Dans : *International Conference: Heavy metals in the environment*. Commission of the European Communities, World Health Organization, Amsterdam, Hollande.
- Kim, T.H., C. Park, J. Lee, E.B. Shin et S. Kim (2002). Pilot Scale Treatment of Textile Wastewater by Combined Process (Fluidized Biofilm Process-Chemical Coagulation-Electrochemical Oxidation). *Water Research*, 36: 3979-3988.
- Kim, Y. L. et I. R. Huh (1997). Enhancing Biological Treatability of Landfill Leachate by Chemical Oxidation. *Environmental Engineering Science*, 14(1): 73-79.

- Koparal, A. S., E. Onder et U. B. Outveren (2006). Removal of Linear Alkylbenzene Sulfonate from a Model Solution by Continuous Electrochemical Oxidation. *Desalination*, 197(1): 262-272.
- Koren, J. P. F. et U. Syversen (1995). State-of-the-Art Electroflocculation. *Filtration & Separation*, Février: 153-156.
- Lemos, F.A., L.G.S. Sobral, A.J.B. Dutra (2006). Copper Electrowinning from Gold Plant Waste Streams. *Mineral Engineering*, 19(2006):388-398.
- Lester, J. N. (1983). Significance and Behaviour of Metals in Waste Water Treatment Processes. I. Sewage treatment and Effluent Discharge. *Science of Total Environment*, 30: 1-44.
- Lin, S. H. et C. C. Chang (2000). Treatment of Landfill Leachate by Combined Electro-Fenton Oxidation and Sequencing Batch Reactor Method. *Water Research*, 34(17): 4243-4249.
- Lin, S. H. et C. F. Peng (1994). Treatment of textile waste water by electrochemical method. *Water Research*, 28(2): 277-282.
- Lin, S. H. et C. F. Peng (1996). Continuous Treatment of Textile Wastewater by Combined Coagulation, Electrochemical Oxidation and Activated Sludge. *Water Research*, 30(3): 587-592.
- Lin, S. H., C. T. Shyu et M. C. Sun (1998). Saline Wastewater Treatment by Electrochemical Method. *Water Research*, 32(4): 1059-1066.
- Lombardi, A. T. et O. Garcia (1999). An Evaluation into the Potential of Biological Processing for the Removal of Metals from Sewage Sludge. *Critical Reviews in Microbiology*, 25(4): 275-288.
- Lombardi, A. T. et O. Garcia (2002). Biological Leaching of Mn, Al, Zn, Cu and Ti in an Anaerobic Sewage Sludge Effectuated by Thiobacillus Ferrooxidans and its Effect on Metal Partitioning. *Water Research*, 36(13): 3193-3202.
- Lombardi, A. T., O. Garcia et A. A. Mozeto (2001). Bioleaching of Metals from Anaerobic Sewage Sludge: Effects of Total Solids, Leaching Microorganisms, and Energy Source. *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 36(5): 793-806.
- Lower, S. (2007). *Chem1 Virtual Textbook, a Reference Text for General Chemistry*. <http://www.chem1.com>. (consulté en novembre 2007).
- MAMR (2007). *Rapport : Ouvrages de surverse et stations d'épuration; Évaluation de performance des ouvrages municipaux d'assainissement des eaux pour l'année 2006; La gestion efficace de l'eau, Une valeur collective à développer*. Ministère des Affaires municipales et Régions Québec (MAMR), 182 p.
- Martinez, C. E., A. Jacobson et M. B. McBride (2001). Thermally Induced Changes in Metal Solubility of Contaminated Soils is Linked to Mineral Recrystallization and Organic Matter Transformation. *Environmental Science and Technology*, 35: 908-916.

- Matis, K. A. (1980). Treatment of Industrial Liquid Wastes by Electroflotation. *Water Pollution Control*, 79: 136-142.
- McBride, M. B. (1998). Heavy Metals in the Environment: Soluble Trace Metals on Alkaline Stabilized Sludge Products. *Journal of Environmental Quality*, 27: 578-584.
- Mercier, G., J. F. Blais, F. Hammy, M. Lounès et J. L. Sasseville (2002). A Decontamination Process to Remove Metals and Stabilise Montreal Sewage Sludge. *The Scientific World Journal*, 2: 1121-1126.
- Mercier, G., P. Drogui, J. F. Blais et M. Chartier (2006). Pilot-Plant Study of Wastewater Sludge Decontamination Using a Ferrous Sulfate Bioleaching Process. *Water Environment Research*, 78(8): 872-879.
- Meunier, N., J. F. Blais, M. Lounès, R. D. Tyagi et J. L. Sasseville (2002a). Different Options for Metal Recovery after Sludge Decontamination at the Montreal Urban Community Wastewater Treatment Plant. *Water Science and Technology*, 46(10): 33-41.
- Meunier, N., J. F. Blais et R. D. Tyagi (2002b). Selection of a Natural Sorbent to Remove Toxic Metals from Acidic Leachate Produced During Soil Decontamination. *Hydrometallurgy*, 67(1): 19-30.
- Meunier, N., P. Drogui, C. Gourvenec, G. Mercier, R. Hausler et J. F. Blais (2004). Removal of Metals in Leachate from Sewage Sludge Using Electrochemical Technology. *Environmental Technology*, 25(2): 235-245.
- Meunier, N., P. Drogui, C. Montane, R. Hausler, G. Mercier et J. F. Blais (2006). Comparison Between Electrocoagulation and Chemical Precipitation for Metals Removal from Acidic Soil Leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1): 581-590.
- Meunier, N., J. Laroulandie, J. F. Blais et R. D. Tyagi (2003). Cocoa Shells for Heavy Metal Removal from Acidic Solutions. *Bioresource Technology*, 90(3): 255-263.
- Montiel, V. et J. G. Sabater (2004). *Technology Offer: Recovering/Removing of Heavy Metals from Waste Water by Electrochemical Technology*. <http://www.ua.es/cenemes>. (consulté le 5/8/2004).
- Mourato, D. et D.D. Lang (1994). *Final Report on the Toronto Harbour Commissioners Soil Recycling Demonstration Project. Summary of Operations and Test Results: Final Report*. The Toronto Harbour Commissioners et Zenon Environmental inc., Toronto ON, Canada, 46 p.
- Mulligan, C. N., R. N. Yong et B. F. Gibbs (2001). Heavy Metal Removal from Sediments by Biosurfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 85: 111-125.
- Muresan, L., A. Nicora, S. Varvara et G. Maurin (1999). Influence of Zn<sup>2+</sup> Ions on Copper Electrowinning from Sulfate Electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29: 719-727.

- Naoum, C., D. Fatta, K. J. Haralambous et M. Loizidou (2001). Removal of Heavy Metals from Sewage Sludge by Acid Treatment. *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 36(5): 873-881.
- Natarajan, K. A. (1992). Electrobiorecovery of Base Metal Sulfides. *Metallurgical Transactions*, 23B: 5-11.
- NBMA (1997a). *Biosolids Recycling Fact Sheet: Agriculture*. Northwest Biosolids Management Association, Seattle, WA, États-Unis, 2 p.
- NBMA (1997b). *Biosolids Recycling Fact Sheet: Environmental Effects*. Northwest Biosolids Management Association, Seattle, WA, États-Unis, 2 p.
- NBMA (1997c). *Biosolids Recycling Fact Sheet: Forestry*. Northwest Biosolids Management Association, Seattle, WA, États-Unis, 2 p.
- NBMA (1997d). *Biosolids Recycling Fact Sheet: Soil Improvement/Land Reclamation*. Northwest Biosolids Management Association, Seattle, WA, États-Unis, 2 p.
- Nicolis, N.D., K.I. Popov, L.J. Pavlovic, M.G. Pavlovic (2006). Morphology of Cu Deposits Obtained by the Electrodeposition at High Overpotentials. *Surface and Coating Technology*, 201(3-4):560-566.
- Obrador, A., M. I. Rico, J. M. Alvarez et J. Novillo (2001). Influence of Thermal Treatment on Sequential Extraction and Leaching Behaviour of Trace Metals in a Contaminated Sewage Sludge. *Bioresource Technology*, 76: 259-264.
- Olsson, P. E. (1998). Disorders Associated with Heavy Metal Pollution. Dans : *Fish Diseases and Disorders, Volume 2 : Non-Infectious Disorders*. Leatherland, J.F. and P.T.K. Woo (Éditeurs), CABI Publishing, NC, pp.105-131.
- Ottosen, L. M., I. V. Kristensen, A. J. Pedersen, H. K. Hansen, A. Villumsen et A. B. Ribeiro (2003). Electrodialytic Removal of Heavy Metals from Different Solid Waste Products. *Separation Science and Technology*, 38(6): 1269-1289.
- Panizza, M., C. Bocca et G. Cerisola (2000). Research Note: Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Polyaromatic Organic Pollutants. *Water Research*, 34(9): 2601-2605.
- Pasian, C. C. (2002). *Micronutrients Disorders*. Ohio State University Extension Facts Sheet: Horticulture and Crop Science. <http://ohioline.ag.ohio-state.edu> (HYG-1252-98). (consulté en novembre 2005).
- Paul, A. B. (1996). Electrolytic Treatment of Turbid Water in Package Plant. Dans : *22nd WEDC Conference: Reaching the Unreached: Challenges for the 21st Century: Water Quality and Supply*, John Pickford (éditeur), New Delhi, Inde, pp. 428.
- Persin, F. et M. Rumeau (1989). Le traitement électrochimique des eaux et des effluents. *Tribune de l'eau*, 42: 45-56.
- Picard, T., G. Cathalifaud-Feillade, M. Mazet et C. Vandendendam (2000). Cathodic Dissolution in the Electrocoagulation Process Using Al Electrodes. *Journal of Environmental Monitoring*, 1: 77-90.

- Picher, S., P. Drogui, R. Guay et J. F. Blais (2002). Wastewater Sludge and Pig Manure Used as Culture Media for Bbioleaching of Metal Sulphides. *Hydrometallurgy*, 65(2-3): 177-186.
- Pretorius, W. A., W. G. Johannes et G. G. Lempert (1991). Electrolytic Iron Flocculant Production with a Bipolar Electrode in Series Arrangement. *Water SA*, 17(2): 133-138.
- Rajeshwar, K. et J. G. Ibanez (1997). *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Academic Press, San Diego, CA, États-Unis, 776 p.
- Ramachandran, P., V. Nandakumar et N. Sathaiyan (2004). Electrolytic Recovery of Zn from Zn Ash Using a Catalytic Anode. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79: 578-583.
- Rasmussen, H. W. et M. A. Rockandel (1992). *Method to Detoxify Sewage Sludge*. U.S. Patent No. 5,051,191.
- RECYC-QUÉBEC (2006). *Bilan 2004 de la gestion des matières résiduelles au Québec: vers une collectivité outillée, organisée et informée*. RECYC-QUÉBEC, Québec QC, Canada, 177 p.
- RECYC-QUÉBEC (2000). Politique québécoise sur la gestion des matières résiduelles 1998-2008. *Gazette officielle du Québec*, 132(39): 968-974.
- Renoux, A. Y., S. Rocheleau et M. Sarrazin (2007). Assessment of a Sewage Sludge Treatment on Cd, Copper and Zn Bioavailability in Barley, Ryegrass and Earthworms. *Environmental Pollution*, 145: 41-50.
- Ried, M. (1988). Heavy Metal Removal from Sewage Sludge: Practical Experiences with Acid Treatment. Dans : *Pretreatment in Chemical Water and Wastewater Treatment, Proceedings of the 3rd Gothenburg Symposium*. Hahn, H.H. et R. Klute (Éditeurs), June 1<sup>st</sup>-3<sup>rd</sup>, Gothenburg, Suisse, p. 327-334.
- Rowe, G. E. et A. Margaritis (2004). Bioprocess Design and Economic Analysis for the Commercial Production of Environmentally Friendly Bioinsecticides From *Bacillus thuringiensis* HD-1 *Kurstaki*. *Biotechnology and Bioengineering*, 86(4): 377-388.
- Ryu, H. W., H. S. Moon, E. Y. Lee, K. S. Cho et H. Choi (2003). Leaching characteristics of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans* MET. *Journal of Environmental Quality*, 32(3): 751-759.
- Sadoway, D. R. (1995). New Opportunities for Metals Extraction and Waste Treatment by Electrochemical Processing in Molten Salts. *Journal of Materials Research*, 10(3): 487-492.
- Saracco, G., L. Solarino, R. Aigotti, V. Specchia et M. Maja (2000). Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants at Low Electrolyte Concentrations. *Electrochimica Acta*, 46: 373-380.
- Savall, A. (1995). Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluent. *Chimia*, 49: 23-27.

- Scancar, J., R. Milacic, M. Stratzar et O. Burica (2000). Total Metal Concentrations and Partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in Sewage Sludge. *The Science of the Total Environment*, 250: 9-19.
- Scancar, J., R. Milacic, M. Stratzar, O. Burica et P. Bukovec (2001). Environmentally Safe Sewage Sludge Disposal: The Impact of Liming on the Behaviour of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn. *Journal of Environmental Monitoring*, 3: 226-231.
- Scott, D. S. (1975). Removal of Phosphates and Metals from Sewage Sludge. *Environmental Science and Technology*, 9(9): 849-855.
- Scott, K. (1995). *Electrochemical Processes for Clean Technology*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Angleterre, 307 p.
- Scrudato, R. J. et J. R. Chiarenzelli (2000). *Electrochemical Peroxidation of Contaminated Liquids and Slurries*. U.S. Patent No. 6,045,707.
- Seed, L. P., D. D. Yetman et G. S. Shelp (2003). *The AmmEI Process for the Treatment of Ammonia in Wastewater*. Enpar Technologies Inc., Guelph, ON, États-Unis, 7 p.
- Shao, L., P. He, J. Xue et G. Li (2006). Electrolytic Degradation of Biorefractory Organics and Ammonia in Leachate from Bioreactor Landfill. *Water Science and Technology*, 53(11): 143-150.
- Simond, O., V. Schaller et Ch. Comninellis (1997). Theoretical Model for the Anodic Oxidation of Organics on Metal Oxide Electrodes. *Electrochimica Acta*, 42(13-14): 2009-2012.
- Smith, J. R., F. C. Walsh et R. L. Clark (1998). Electrodes Based on Magnéli Phase Titanium Oxides: The Properties and Applications of Ebonex® Materials. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28: 1021-1033.
- Sobral, L. G. D. S. (1999). *A Flow-By Reaction System for Removing Heavy Metals From a Biological Process Stream*. CETEM- Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brésil, 16 p.
- Stanisavljevic, M. et I. Krstic (2001). Eco-Technological Procedure of Treatment of the Sludge Generated in the Galvanic Waste Water Purification. *Working and Living Environment Protection*, 2(1): 69-76.
- Straub, T. M., I. L. Pepper et C. P. Gerba (1993). Hazards from Pathogens Microorganisms Inland-Disposed Sewage Sludge. *Review of Environment Contamination Toxicology*, 132: 55-91.
- Sullivan, D. et Methods and Data Comparability Board (2006). *National Environmental Methods Index*. <http://www.nemi.gov/>. (consulté le 17/01/2007).
- Sunderland, J. G. et I. M. Dalrymple (1997). *Cell and Method for Recovery of Metals from Dilute Solutions*. U.S. Patent No. 5,690,806.
- Szpyrkowicz, L., G. H. Kelsall, S. N. Kaul et M. De Faveri (2001). Performance of Electrochemical Reactor for Treatment of Tannery Wastewaters. *Chemical Engineering Science*, 56: 1579-1586.

- Tjell, J. C. (1986). Trace Metal Regulations for Sludge Utilization in Agriculture; A Critical Review Processing and Use of Organic Sludge and Liquid Agricultural Wastes. Dans : *Commission European Communities. Proceedings of the Fourth International Symposium*. L'Hermite, P. (Éditeur), D Reidel Publishing Co., October 8<sup>th</sup>-11<sup>th</sup>, Rome, Italie, 348-361.
- Tonneau, J. (2000). *Tables de chimie: Un mémento pour le laboratoire*. De Boeck & Larcier, Bruxelles, Belgique, 166 p.
- Tröster, I., M. Fryda, D. Hermann, L. Schäfer, W. Hanni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft et M. Stadelmann (2002). Electrochemical Advanced Oxidation Process for Water Treatment Using DiaChem Electrodes. *Diamond and Related Materials*, 11: 640-645.
- Tsuneda, S, Y. Ishihara, M. Hamachi and A. Hirata (2002). Inhibition Effect of Chlorine Ion on Hydroxyl Radical Generation in UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process. *Water Science & Technology* 46(11-12): 33–38.
- Tyagi, R. D., J. F. Blais, N. Meunier et H. Benmoussa (1997). Simultaneous Sewage Sludge Digestion and Metal Leaching--Effect of Sludge Solids Concentration. *Water Research*, 31(1): 105-118.
- Tyagi, R. D., J. F. Blais et J. C. Auclair (1995). *Semi-Continuous Bacterial Leaching Process*. U.S. Patent No. 5,454,948.
- Tyagi, R. D., J. F. Blais et J. C. Auclair (2004). *Semi-Continuous Bacterial Leaching Process*. CA Patent No. 2,105,859.
- USEPA (1980). *Removal and Recovery of Metals and Phosphates from Municipal Sewage Sludge*. EPA/600/2-80-037, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, États-Unis, 34 p.
- USEPA (1991). *Project Summary: Recovery of Metals from Sludges and Wastewater*. EPA/600/S2-91/041, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, États-Unis, 5 p.
- USEPA (1994). *A Plain English Guide to EPA Part 503 Biosolids Rule*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, États-Unis, 184 p.
- Vandevivere, P., F. Hammes, W. Verstraete, S. Feijtel et Diederik. (2001). Metal Decontamination of Soil, Sediment, and Sewage Sludge by Means of Transition Metal Chelant [S,S]-EDDS. *Journal of Environmental Engineering ASCE*, September: 802-811.
- Vasseur, L., W. Shipley et C. Anseau (1999). Potential for Sewage Sludge Application on Agricultural Lands in Southern Quebec. *Water Quality Research Journal of Canada*, 34(3): 469-480 .
- Ville de Québec (2004 ). *Règlement RVQ 416: Règlement sur la quantité et la qualité des eaux usées*. Ville de Québec, QC, Canada, 22 p.
- Vlyssides, A. G., P. K. Karlis, N. Rori et A. A. Zorpas (2002). Electrochemical Treatment in Relation to pH of Domestic Wastewater Using Ti/Pt Electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, B95: 215-226.

- Walsh, F. C. (2001). Electrochemical Technology for Environmental Treatment and Clean Energy Conversion. *Pure Applied Chemistry*, 73(12): 1819-1837.
- Wang, J. Y., D. S. Zhang, O. Stabnikova et J. H. Tay (2005). Evaluation of Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Sewage Sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1): 139-146.
- Wendt, H. et G. Kreysa (2001). *Génie électrochimique: Principes et procédés*. Dunod, Paris, France, 386 p.
- Whicherek, S. P., M. R. Laverdière, A. Angélie, C. Bernard, M. O. Boissier et D. Côté (2001). Valorisation des résidus en terres agricoles au Québec et en France. *Cahier D'Études et de recherches francophones/Agriculture*, 10(5): 327-333.
- Wittle, K. J. et S. Pamucku (1997). *Electrochemical System and Method for the Removal of Charged Species from Contaminated Liquid and Solid Wastes*. U.S. Patent No. 5,614,077.
- Wong, J. W. C., L. Xiang et L. C. Chan (2002). PH Requirement for the Bioleaching of Heavy Metals from Anaerobically Digested Wastewater Sludge. *Water Air and Soil Pollution*, 138(1-4): 25-35.
- Wong, J. W. C., L. Xiang, X. Y. Gu et L. X. Zhou (2004). Bioleaching of Heavy Metals from Anaerobically Digested Sewage Sludge Using FeS<sub>2</sub> as an Energy Source. *Chemosphere*, 55(1): 101-107.
- Wong, L. et J. G. Henry (1984). Decontaminating Biological Sludge for Agricultural Use. *Water Science and Technology*, 17: 575-586.
- Yoshizaki, S. et T. Tomida (2000). Principle and Process of Heavy Metal Removal from Sewage Sludge. *Environmental Science & Technology*, 34(8): 1572-1575.
- Zagury, G. J., Y. Dartiguenave et J. C. Setier (1999). *Ex situ* Electroreclamation of Heavy Metals Contaminated Sludge: Pilot Scale Study. *Journal of Environmental Engineering ASCE*, Octobre: 972-978.
- Zheng, X. J., J. F. Blais, G. Mercier, M. Bergeron et P. Drogui (2007). PAH Removal from Spiked Municipal Wastewater Sewage Sludge Using Biological, Chemical and Electrochemical Treatments. *Chemosphere*, 68(6): 1143-1152.
- Zorpas, A. A., A. G. Vlyssides, G. A. Zorpas, P. K. Karlis et D. Arapoglou (2001). Impact of Thermal Treatment on Metal in Sewage Sludge from the Psittalias Wastewater Treatment Plant, Athens, Greece. *Journal of Hazardous Materials*, B82: 291-298.



## **ANNEXE I**

### **Résultats dans le Prototype hélicyl**



Cette annexe présente les résultats numériques obtenus lors des essais réalisés dans le prototype Hélicyl et ayant servis à la présentation des graphiques.

**Tableau AI. 1 Conditions expérimentales des essais effectués dans la cellule Hélicyl**

#	$i^+$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i^-$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Temps (min)	pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/TBS)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (\$/TBS)	Énergie (kWh/TBS)	Énergie (\$/TBS)	Coût total (\$/TBS)
1			0	2,24	154	13	0	0	13
2	7,6	4,2	30	2,23	154	13	466	28	41
3	7,6	4,2	60	2,24	154	13	932	56	69
4	7,6	4,2	90	2,19	154	13	1394	84	97
5	7,6	4,2	120	2,23	154	13	1856	111	125
6	7,6	4,2	240	2,16	154	13	3665	220	233
7			0	2,30	213	18	0	0	18
8	15,2	8,5	30	2,23	213	18	1856	111	129
9	15,2	8,5	60	2,26	213	18	3447	207	225
10	15,2	8,5	90	2,15	213	18	4899	294	312
11	15,2	8,5	120	1,15	213	18	6258	375	394
12	15,2	8,5	240	2,01	213	18	11537	692	710
13			0	2,25	283	24	0	0	24
14	22,9	12,7	30	2,02	283	24	3389	203	228
15	22,9	12,7	60	2,05	283	24	5695	342	366
16	22,9	12,7	90	1,98	283	24	8269	496	520
17	22,9	12,7	120	1,94	283	24	10598	636	660
18	22,9	12,7	240	1,89	283	24	20008	1200	1225
19			0	6,90	180	15	0	0	15
20	30,5	16,9	30	2,20	180	15	6242	375	390
21	30,5	16,9	60	2,16	180	15	11304	678	694
22	30,5	16,9	90	2,15	180	15	15776	947	962
23	30,5	16,9	120	2,13	180	15	20901	1254	1270
24	30,5	16,9	240	1,85	180	15	44037	2642	2658

**Tableau AI. 2 Concentration en éléments inorganiques mesurés dans la boue pour les essais effectués dans la cellule HéliCyl**

#	Al (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	10145	1,27	100	1554	43903	156	74	407
2	6382	0,61	84	1569	29990	106	68	171
3	7028	0,65	94	1497	34265	119	65	177
4	5622	0,46	68	1100	32915	74	64,6	116
5	6862	0,46	88	1138	37110	102	67,9	148
6	5894	0,46	77	829	38341	86	58,2	99
7	10145	1,27	100	1554	43903	156	74	407
8	6605	0,60	89	1259	29219	111	65	149
9	6919	0,72	90	901	34422	107	69,0	138
10	6615	0,40	93	696	39023	134	73	139
11	7047	0,81	95	595	38328	95	72	132
12	6742	0,14	88	240	40834	78	56	68
13	10145	1,27	100	1554	43903	156	74	407
14	5266	0,24	81	675	27452	97	52,2	99
15	5174	0,28	72	402	31524	92	56,8	82
16	5119	0,14	84	243	34550	89	53,8	66
17	4965	< LDM	72	149	31051	74	48,9	51
18	6524	1,52	88	123	34132	81	48	90
19	10145	1,27	100	1554	43903	156	74	407
20	6292	0,17	93	501	36145	105	71	92
21	7482	< LDM	111	218	42339	100	70	85
22	7161	0,45	97	233	40494	97	69	87
23	8403	< LDM	102	149	40416	86	65	79
24	9154	< LDM	117	113	38197	104	54	96

**Tableau AI.3 Concentration en éléments non réglementés mesurés dans la boue pour les essais effectués dans la cellule HéliCyl**

#	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)	P (mg/kg)	Chlorures (mg/kg)
1	13042	5009	18147	3120	20980	59,2
2	3203	1670	12379	552	15198	60,0
3	2706	1391	13067	511	16290	54,2
4	1151	865	8627	264	16640	50,4
5	2045	1230	12081	480	17945	52,4
6	1190	878	10371	332	18992	54,0
7	13042	5009	18147	3120	20980	59,2
8	1673	1086	13158	348	13801	54,0
9	1534	1107	12931	306	15947	56,0
10	1434	938	11896	285	18012	50,2
11	2066	1140	11700	437	18447	54,7
12	1583	816	10000	260	19071	50,0
13	13042	5009	18147	3120	20980	59,2
14	1392	742	12320	240	12409	55,4
15	1343	817	11461	318	15214	49,6
16	1470	640	10884	290	16335	54,0
17	860	699	9559	249	15242	52,5
18	1157	973	9120	381	16247	57,4
19	13042	5009	18147	3120	20980	59,2
20	1375	952	13092	314	15522	53,3
21	1162	908	12283	314	18439	51,4
22	1181	929	11727	325	17733	59,9
23	1475	1235	11004	477	18375	63,0
24	1390	1272	13796	515	12177	114,0

**Tableau AI. 4 Concentration en éléments inorganiques en solution pour les essais effectués dans la cellule Hélicyl**

#	Al (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
1	0	0,003	0,007	0,0	7	0,01	< LDM	0,1
2	31	0,007	0,082	1,9	159	0,52	0,06	2,7
3	31	0,005	0,081	1,9	144	0,53	0,05	2,7
4	30	0,005	0,085	1,9	129	0,52	0,05	2,9
5	30	0,007	0,079	1,6	114	0,53	0,07	2,8
6	26	0,004	0,074	1,3	67	0,53	0,08	2,6
7	0	0,003	0,007	0,0	7	0,01	< LDM	0,1
8	29	0,006	0,084	2,2	151	0,53	0,06	2,7
9	28	0,006	0,077	2,3	116	0,52	0,08	3,1
10	28	0,008	0,090	3,3	97	0,58	0,07	2,8
11	27	0,009	0,081	4,3	79	0,61	0,08	3,0
12	25	0,005	0,080	2,3	42	0,65	0,10	3,0
13	0	0,003	0,007	0,0	7	0,01	< LDM	0,1
14	33	0,005	0,107	3,6	121	0,57	0,14	2,8
15	34	0,007	0,105	2,4	154	0,51	0,13	2,7
16	30	0,006	0,102	2,4	95	0,56	0,12	2,7
17	28	0,007	0,110	3,0	93	0,61	0,11	2,8
18	20	0,003	0,157	0,6	113	0,72	0,10	2,6
19	0	0,003	0,007	0,0	7	0,01	< LDM	0,1
20	26	0,012	0,068	6,9	43	0,54	0,51	3,3
21	17	0,008	0,059	5,9	31	0,56	0,14	2,9
22	10	0,009	0,043	2,6	54	0,64	0,19	3,0
23	14	0,007	0,058	0,8	72	0,66	0,11	2,5
24	23	0,005	0,183	0,3	112	1,06	0,37	2,6

**Tableau AI.5 Concentration en éléments non réglementés en solution pour les essais effectués dans la cellule Hélicyl**

#	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	P (mg/l)
1	39	22	31	30	0,9
2	130	37	69	36	68
3	127	38	68	36	61
4	129	38	68	36	55
5	126	40	68	36	48
6	118	47	66	35	28
7	39	22	31	30	0,9
8	121	37	66	34	64
9	131	40	67	37	49
10	124	41	70	36	40
11	126	50	71	37	36
12	119	49	76	37	25
13	39	22	31	30	0,9
14	124	45	69	37	54
15	139	41	66	36	66
16	119	49	68	36	42
17	118	48	71	36	42
18	130	55	101	42	53
19	39	22	31	30	0,9
20	133	55	70	39	26
21	120	50	67	35	19
22	135	51	81	39	24
23	130	59	80	44	36
24	126	84	120	64	71





## **ANNEXE II**

### **Résultats de sélection du matériau de cathode**



Cette annexe présente les résultats numériques obtenus lors des essais de sélection du matériau de cathode et ayant servis à la présentation des graphiques.

**Tableau AII. 1 Conditions expérimentales des essais effectués lors de la sélection du matériau de cathode**

#	$i^+$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i^-$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Temps (min)	$\chi$ (mS)	pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/TBS)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (\$/TBS)	Énergie (kWh/TBS)	Énergie (\$/TBS)	Coût total (\$/TBS)
<b>Acier<sub>froid</sub> 1</b>	10	4	120	12	2,23	226	19	300	18	37
<b>Acier<sub>froid</sub> 2</b>	20	7	120	10	2,21	210	18	909	55	73
<b>Acier<sub>froid</sub> 3</b>	31	11	120	9	2,19	194	17	1988	119	136
<b>Acier<sub>froid</sub> 4</b>	41	14	120	7	2,23	243	21	2606	156	177
<b>Acier<sub>chaud</sub> 5</b>	10	4	120	9	2,24	210	18	298	18	36
<b>Acier<sub>chaud</sub> 6</b>	20	7	120	8	2,19	194	17	999	60	77
<b>Acier<sub>chaud</sub> 7</b>	31	11	120		2,19	194	17	1959	118	134
<b>Acier<sub>chaud</sub> 8</b>	41	14	120	9	2,12	226	19	2657	159	179
<b>Al 9</b>	10	4	120	8	2,18	194	17	336	20	37
<b>Al 10</b>	20	7	120	13	2,21	251	22	870	52	74
<b>Al 11</b>	31	11	120	8	2,19	226	19	1596	96	115
<b>Al 12</b>	41	14	120	10	2,21	202	17	3203	192	210
<b>Cu 13</b>	10	4	120	9	2,23	210	18	343	21	39
<b>Cu 14</b>	20	7	120	9	2,17	226	19	861	52	71
<b>Cu 15</b>	31	11	120	11	2,23	226	19	1672	100	120
<b>Cu 16</b>	41	14	120	6	2,19	210	18	2803	168	186

**Tableau AII. 2 Concentration en éléments inorganiques mesurés dans la boue pour les essais effectués lors de la sélection du matériau de cathode**

#	Al (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
<b>Acier<sub>froid</sub> 1</b>	6433	0,6	75	1218	18438	82	43	134
<b>Acier<sub>froid</sub> 2</b>	6392	0,5	74	1067	21504	86	36	128
<b>Acier<sub>froid</sub> 3</b>	4760	0,5	67	821	21038	78	36	111
<b>Acier<sub>froid</sub> 4</b>	5152	0,7	83	716	22041	82	38	100
<b>Acier<sub>chaud</sub> 5</b>	6401	0,7	86	1108	20898	79	41	129
<b>Acier<sub>chaud</sub> 6</b>	6133	0,5	72	1166	20829	83	46	129
<b>Acier<sub>chaud</sub> 7</b>	4876	0,5	63	786	21860	67	34	103
<b>Acier<sub>chaud</sub> 8</b>	5149	0,6	84	668	25599	78	38	99
<b>Al 9</b>	6387	0,6	78	1132	20450	82	44	149
<b>Al 10</b>	4955	13,9	74	989	17212	75	35	115
<b>Al 11</b>	5184	0,7	79	900	19901	79	44	115
<b>Al 12</b>	7090	0,6	80	858	22097	80	46	98
<b>Cu 13</b>	6596	0,7	76	1360	18194	79	45	137
<b>Cu 14</b>	4764	0,7	63	985	18482	71	42	119
<b>Cu 15</b>	5522	0,7	65	1123	17112	75	37	117
<b>Cu 16</b>	5378	0,8	80	721	26726	78	45	113

**Tableau AII. 3 Concentration en éléments non réglementés mesurés dans la boue pour les essais effectués lors de la sélection du matériau de cathode**

#	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)	P (mg/kg)
<b>Acier<sub>froid</sub> 1</b>	1922	1381	9324	443	10997
<b>Acier<sub>froid</sub> 2</b>	1790	1322	8696	399	11431
<b>Acier<sub>froid</sub> 3</b>	1614	874	8343	418	11502
<b>Acier<sub>froid</sub> 4</b>	1508	954	8033	366	11633
<b>Acier<sub>chaud</sub> 5</b>	1836	1392	8710	410	12249
<b>Acier<sub>chaud</sub> 6</b>	1806	1356	8582	464	11756
<b>Acier<sub>chaud</sub> 7</b>	1482	859	7818	422	12124
<b>Acier<sub>chaud</sub> 8</b>	1650	993	7804	387	13261
<b>Al 9</b>	2483	1460	8508	466	12235
<b>Al 10</b>	1763	972	8204	445	9911
<b>Al 11</b>	1575	969	7966	446	11402
<b>Al 12</b>	1401	923	7839	373	12314
<b>Cu 13</b>	1851	1416	9067	431	10830
<b>Cu 14</b>	1630	952	7994	394	10455
<b>Cu 15</b>	1713	1083	8500	407	9644
<b>Cu 16</b>	1831	1036	8611	409	13793

**Tableau AII. 4 Concentration en éléments inorganiques en solution pour les essais effectués lors de la sélection du matériau de cathode**

#	Al (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
<b>Acier<sub>froid</sub> 1</b>	52	0,12	0,31	2,5	547	1,2	0,3	4,3
<b>Acier<sub>froid</sub> 2</b>	1	< LDM	0,04	0,3	576	0,8	< LDM	0,7
<b>Acier<sub>froid</sub> 3</b>	47	0,01	0,69	4,5	486	1,6	0,1	3,8
<b>Acier<sub>froid</sub> 4</b>	52	0,02	1,29	5,3	495	2,4	0,1	4,1
<b>Acier<sub>chaud</sub> 5</b>	53	0,02	0,24	2,5	493	1,1	0,1	4,0
<b>Acier<sub>chaud</sub> 6</b>	47	0,01	0,24	2,5	509	2,3	0,0	4,1
<b>Acier<sub>chaud</sub> 7</b>	43	0,01	0,27	4,8	367	1,0	0,1	3,5
<b>Acier<sub>chaud</sub> 8</b>	48	0,02	1,15	5,5	432	2,2	0,1	3,8
<b>Al 9</b>	50	0,02	0,21	2,8	433	1,2	0,2	4,0
<b>Al 10</b>	56	0,02	0,32	3,4	534	1,6	0,2	4,3
<b>Al 11</b>	59	0,01	0,33	3,5	427	1,5	0,1	3,8
<b>Al 12</b>	168	0,02	1,22	5,7	404	3,1	0,2	3,8
<b>Cu 13</b>	54	0,01	0,27	2,1	600	1,0	0,2	4,2
<b>Cu 14</b>	53	0,02	0,35	2,9	522	1,6	0,2	4,0
<b>Cu 15</b>	51	0,02	0,34	4,1	529	1,5	0,2	4,0
<b>Cu 16</b>	48	0,02	0,96	7,3	351	1,4	< LDM	3,7

**Tableau AII. 5 Concentration en éléments non réglementés en solution pour les essais effectués lors de la sélection du matériau de cathode**

#	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	P (mg/l)
<b>Acier<sub>froid</sub> 1</b>	186	82	90	47	197
<b>Acier<sub>froid</sub> 2</b>	119	59	61	37	12
<b>Acier<sub>froid</sub> 3</b>	175	81	85	46	157
<b>Acier<sub>froid</sub> 4</b>	178	85	85	48	163
<b>Acier<sub>chaud</sub> 5</b>	190	82	90	47	180
<b>Acier<sub>chaud</sub> 6</b>	182	83	87	46	168
<b>Acier<sub>chaud</sub> 7</b>	164	79	81	46	139
<b>Acier<sub>chaud</sub> 8</b>	183	87	82	49	145
<b>Al 9</b>	182	81	87	45	170
<b>Al 10</b>	195	85	92	48	200
<b>Al 11</b>	173	80	82	45	165
<b>Al 12</b>	160	87	76	49	143
<b>Cu 13</b>	193	86	92	48	207
<b>Cu 14</b>	188	83	90	47	182
<b>Cu 15</b>	185	86	90	48	203
<b>Cu 16</b>	176	86	81	48	134



## **ANNEXE III**

### **Résultats de Sélection du matériau d'anode**





Cette annexe présente les résultats numériques obtenus lors des essais de sélection du matériau d'anode et ayant servis à la présentation des graphiques.

**Tableau AIII. 1 Conditions expérimentales des essais effectués lors de la sélection du matériau d'anode**

#	$i^+$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i^-$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Temps (min)	$\chi$ (mS)	pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/TBS)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (\$/TBS)	Énergie (kWh/TBS)	Énergie (\$/TBS)	Coût total (\$/TBS)
<b>Ti/IrO<sub>2</sub> 1</b>	10	4	120	12	2,19	193	17	311	19	35
<b>Ti/IrO<sub>2</sub> 2</b>	20	7	120	10	2,20	149	13	955	57	70
<b>Ti/IrO<sub>2</sub> 3</b>	31	11	120	9	2,19	134	12	1751	105	117
<b>Ti/IrO<sub>2</sub> 4</b>	41	14	120	7	2,23	126	11	3128	188	199
<b>Ti/RuO<sub>2</sub> 5</b>	10	4	120	8	2,20	134	12	326	20	31
<b>Ti/RuO<sub>2</sub> 6</b>	20	7	120	13	2,19	149	13	1098	66	79
<b>Ti/RuO<sub>2</sub> 7</b>	31	11	120	8	2,19	134	12	2202	132	144
<b>Ti/RuO<sub>2</sub> 8</b>	41	14	120	10	2,21	141	12	3392	203	216
<b>Ti/Pt 9</b>	10	4	120	9	2,19	134	12	348	21	32
<b>Ti/Pt 10</b>	20	7	120	8	2,20	141	12	971	58	70
<b>Ti/Pt 11</b>	31	11	120		2,20	134	12	1829	110	121
<b>Ti/Pt 12</b>	41	14	120	9	2,18	134	12	2817	169	181

**Tableau AIII. 2 Concentration en éléments inorganiques mesurés dans la boue pour les essais effectués lors de la sélection du matériau d'anode**

#	Al (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
<b>Ti/IrO<sub>2</sub> 1</b>	4908	0,2	74	785	20773	81	55	129
<b>Ti/IrO<sub>2</sub> 2</b>	5325	0,3	84	720	25730	98	57	118
<b>Ti/IrO<sub>2</sub> 3</b>	4855	0,7	93	527	26156	88	49	107
<b>Ti/IrO<sub>2</sub> 4</b>	6057	0,3	91	427	34338	101	61	107
<b>Ti/RuO<sub>2</sub> 5</b>	6020	0,3	77	998	24742	94	62	141
<b>Ti/RuO<sub>2</sub> 6</b>	5988	0,4	82	1000	26350	100	65	144
<b>Ti/RuO<sub>2</sub> 7</b>	5913	0,4	80	752	33392	97	66	126
<b>Ti/RuO<sub>2</sub> 8</b>	5936	0,2	85	483	33845	92	65	105
<b>Ti/Pt 9</b>	6063	0,4	83	1054	22041	96	61	143
<b>Ti/Pt 10</b>	5995	0,5	79	868	24375	94	60	131
<b>Ti/Pt 11</b>	6174	0,3	79	625	28971	89	60	112
<b>Ti/Pt 12</b>	5499	0,3	74	480	30661	89	56	101

**Tableau AIII. 3 Concentration en éléments non réglementés mesurés dans la boue pour les essais effectués lors de la sélection du matériau d'anode**

#	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)	P (mg/kg)
Ti/IrO <sub>2</sub> 1	2173	1419	9331	563	12362
Ti/IrO <sub>2</sub> 2	2007	1323	9680	553	14632
Ti/IrO <sub>2</sub> 3	1779	1185	8817	507	14371
Ti/IrO <sub>2</sub> 4	1790	1331	10058	553	18740
Ti/RuO <sub>2</sub> 5	2324	1538	10924	584	14533
Ti/RuO <sub>2</sub> 6	2231	1643	11002	581	15260
Ti/RuO <sub>2</sub> 7	1978	1331	10258	525	17981
Ti/RuO <sub>2</sub> 8	1704	1273	10277	488	17413
Ti/Pt 9	2346	1806	11370	601	12682
Ti/Pt 10	1987	1463	10931	545	14130
Ti/Pt 11	1800	1372	10491	551	16521
Ti/Pt 12	1659	1182	9880	470	16982

**Tableau AIII. 4 Concentration en éléments inorganiques en solution pour les essais effectués lors de la sélection du matériau d'anode**

#	Al (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
Ti/IrO <sub>2</sub> 1	61	0,01	0,28	3,4	403	1,1	0,07	4,6
Ti/IrO <sub>2</sub> 2	50	0,01	0,55	4,9	402	3,1	0,05	4,3
Ti/IrO <sub>2</sub> 3	50	0,01	2,17	5,7	345	3,1	0,09	4,4
Ti/IrO <sub>2</sub> 4	41	0,01	0,82	7,8	170	2,6	0,06	4,1
Ti/RuO <sub>2</sub> 5	49	0,01	0,18	2,7	341	1,0	< LDM	4,4
Ti/RuO <sub>2</sub> 6	53	0,01	0,19	4,7	309	1,4	0,08	4,2
Ti/RuO <sub>2</sub> 7	45	0,02	0,26	7,9	150	1,3	0,06	4,3
Ti/RuO <sub>2</sub> 8	45	0,02	0,60	10,1	152	1,3	0,08	4,4
Ti/Pt 9	50	0,01	0,19	2,3	369	0,9	0,06	4,1
Ti/Pt 10	50	0,01	0,19	4,0	308	1,1	0,06	4,1
Ti/Pt 11	48	0,01	0,18	6,6	227	1,0	0,08	4,4
Ti/Pt 12	49	0,01	0,22	8,6	205	1,8	0,08	4,4

**Tableau AIII. 5 Concentration en éléments non réglementés en solution pour les essais effectués lors de la sélection du matériau d'anode**

#	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	P (mg/l)
Ti/IrO <sub>2</sub> 1	204	95	93	97	153
Ti/IrO <sub>2</sub> 2	185	95	88	93	103
Ti/IrO <sub>2</sub> 3	183	98	87	93	86
Ti/IrO <sub>2</sub> 4	174	97	83	98	53
Ti/RuO <sub>2</sub> 5	202	98	92	98	132
Ti/RuO <sub>2</sub> 6	190	95	85	95	121
Ti/RuO <sub>2</sub> 7	185	97	83	95	50
Ti/RuO <sub>2</sub> 8	185	104	86	99	52
Ti/Pt 9	191	86	88	90	141
Ti/Pt 10	185	93	87	92	122
Ti/Pt 11	187	96	88	93	84
Ti/Pt 12	178	100	84	95	73



## **ANNEXE IV**

### **Résultats sur le nombre d'électrodes et la distance interélectrode (PériRect)**



Cette annexe présente les résultats numériques obtenus lors des essais évaluant l'impact du nombre d'électrodes et de la distance interélectrode, et ayant servis à la présentation des graphiques.

**Tableau AIV. 1 Conditions expérimentales des essais effectués à différentes quantités d'électrodes et distances interélectrodes**

#	$i^+$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i^-$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Temps (min)	$\chi$ (mS)	pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/TBS)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (\$/TBS)	Énergie (kWh/TBS)	Énergie (\$/TBS)	Coût total (\$/TBS)
5élect. 2cm	30	10	120	8	2,19	170	15	1860	112	331
4élect. 2cm	30	10	120	8	2,20	187	16	2282	137	375
3élect. 2cm	30	5	120	8	2,20	215	19	1417	85	309
2élect. 2cm	30	10	120	9	2,20	215	19	1259	76	368
5élect. 3cm	30	7	120	8	2,19	192	17	1527	92	382
4élect. 3cm	30	10	120	6	2,20	187	16	1882	113	386
3élect. 3cm	30	5	120	10	2,19	226	19	646	39	332
2élect. 3cm	30	10	120	12	2,19	255	22	941	56	352
4élect. 4cm	30	10	120	11	2,20	226	19	2254	135	428
3élect. 4cm	30	5	120	7	2,20	226	19	1083	65	255
2élect. 4cm	30	10	120	8	2,18	215	19	1633	98	390

**Tableau AIV. 2 Concentration en éléments inorganiques mesurés dans la boue pour les essais effectués à différentes quantités d'électrodes et distances interélectrodes**

#	Al (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
5élect. 2cm	6625	0,51	92	795	23710	137	54	120
4élect. 2cm	6994	1,05	110	892	28158	153	69	140
3élect. 2cm	6830	1,06	108	1134	23255	172	66	152
2élect. 2cm	6197	1,01	102	699	28769	143	66	138
5élect. 3cm	6398	0,93	104	780	29560	148	67	146
4élect. 3cm	6220	0,86	105	534	38066	159	70	134
3élect. 3cm	6595	0,75	102	862	26068	151	59	165
2élect. 3cm	6843	0,69	108	827	28154	159	70	159
4élect. 4cm	6583	0,39	90	1065	21217	143	48	127
3élect. 4cm	6583	0,39	90	1065	21217	143	48	127
2élect. 4cm	6823	0,49	96	1102	24180	151	61	142

**Tableau AIV. 3 Concentration en éléments non réglementés mesurés dans la boue pour les essais effectués à différentes quantités d'électrodes et distances interélectrodes**

#	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)	P (mg/kg)
5élect. 2cm	1652	1231	17352	525	12205
4élect. 2cm	1802	1284	18020	526	14939
3élect. 2cm	1949	1283	18507	552	12185
2élect. 2cm	1886	1218	16633	507	14974
5élect. 3cm	1804	1164	17279	568	15087
4élect. 3cm	1839	1075	17534	467	18612
3élect. 3cm	2019	1310	17983	563	13766
2élect. 3cm	1983	1370	19480	673	14447
4élect. 4cm	1887	1247	18026	614	11032
3élect. 4cm	1887	1247	18026	614	11032
2élect. 4cm	1996	1293	18580	566	13444

**Tableau AIV. 4 Concentration en éléments inorganiques en solution pour les essais effectués à différentes quantités d'électrodes et distances interélectrodes**

#	Al (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
5élect. 2cm	63	0,014	0,33	6,1	393	2,5	0,10	5,6
4élect. 2cm	67	0,022	0,33	7,7	388	1,9	0,14	6,1
3élect. 2cm	74	0,019	0,41	3,0	502	1,9	0,08	6,3
2élect. 2cm	71	0,027	0,34	7,8	337	2,0	0,25	5,7
5élect. 3cm	75	0,025	0,37	7,2	341	2,0	0,31	6,3
4élect. 3cm	57	0,028	0,18	8,7	125	1,5	0,14	5,4
3élect. 3cm	92	0,024	0,46	4,2	534	2,2	0,09	7,2
2élect. 3cm	71	0,022	0,35	7,4	383	1,7	0,18	5,5
4élect. 4cm	62	0,017	0,42	3,5	449	1,8	0,17	5,6
3élect. 4cm	64	0,019	0,36	4,5	440	1,8	0,12	5,8
2élect. 4cm	71	0,021	0,39	6,1	475	2,0	0,20	6,5



**Tableau AIV. 5 Concentration en éléments non réglementés en solution pour les essais effectués à différentes quantités d'électrodes et distances interélectrodes**

#	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	P (mg/l)
5élect. 2cm	198	76	131	66	158
4élect. 2cm	202	80	136	66	151
3élect. 2cm	223	85	145	69	212
2élect. 2cm	192	74	128	60	138
5élect. 3cm	226	92	145	75	135
4élect. 3cm	185	69	118	58	39
3élect. 3cm	263	99	166	81	223
2élect. 3cm	195	73	125	60	162
4élect. 4cm	193	71	125	59	193
3élect. 4cm	206	80	134	64	191
2élect. 4cm	214	84	141	68	202



## **ANNEXE V**

# **Résultats sur la durée de traitement (HéliRect)**



Cette annexe présente les résultats numériques obtenus lors des essais évaluant l'impact de la durée de traitement dans la cellule HéliRect, et ayant servis à la présentation des graphiques.

**Tableau AV. 1 Conditions expérimentales des essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule HéliRect**

#	$i^+$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i^-$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Temps (min)	$\chi$ (mS)	pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/TBS)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (\$/TBS)	Énergie (kWh/TBS)	Énergie (\$/TBS)	Coût total (\$/TBS)
<b>0,5</b>	31	11	30	18	2,20	240	21	490	29	50
<b>1,0</b>	31	11	60	9	2,21	167	14	1412	85	99
<b>1,5</b>	31	11	90	12	2,20	203	17	1959	118	135
<b>2,0</b>	31	11	120	11	2,21	218	19	2511	151	169
<b>2,5</b>	31	11	150	10	2,21	189	16	3355	201	218
<b>3,0</b>	31	11	180	8	2,20	218	19	3767	226	245
<b>4,0</b>	31	11	240	6	2,20	189	16	5035	302	318
<b>5,0</b>	31	11	300	6	2,20	152	13	7225	433	447
<b>6,0</b>	31	11	360	7	2,21	290	25	7767	466	491

**Tableau AV. 2 Concentration en éléments inorganiques mesurés dans la boue pour les essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule HéliRect**

#	Al (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
<b>0,5</b>	7112	0,81	107	938	26811	172	82	157
<b>1,0</b>	7298	0,61	110	778	33892	159	82	142
<b>1,5</b>	7783	0,57	111	1028	27811	159	74	146
<b>2,0</b>	7955	0,59	109	787	29873	154	74	136
<b>2,5</b>	8084	0,51	123	830	33483	155	76	125
<b>3,0</b>	7152	0,59	118	600	31909	151	72	111
<b>4,0</b>	7159	0,56	112	514	37040	149	71	118
<b>5,0</b>	9401	0,57	152	376	58529	215	94	142
<b>6,0</b>	7830	0,44	184	309	52068	248	105	117

**Tableau AV. 3 Concentration en éléments non réglementés mesurés dans la boue pour les essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule HéliRect**

#	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)	P (mg/kg)
0,5	2427	1530	20893	674	12073
1,0	1962	1487	18450	588	16065
1,5	2216	1690	18665	622	13032
2,0	2034	1806	18035	664	13994
2,5	1902	1678	17327	620	15643
3,0	1458	1355	17734	487	14323
4,0	1760	1354	17427	720	16271
5,0	2154	1824	22335	753	23813
6,0	1583	1510	17173	638	19244

**Tableau AV. 4 Concentration en éléments inorganiques en solution pour les essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule HéliRect**

#	Al (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
0,5	57	0,018	0,30	5,0	385	1,3	0,28	4,2
1,0	45	0,015	0,45	5,7	233	1,3	0,88	3,7
1,5	48	0,013	0,55	3,8	319	1,3	0,22	3,7
2,0	48	0,012	0,36	3,9	302	1,4	1,04	3,8
2,5	41	0,014	0,81	3,2	252	1,8	0,59	3,6
3,0	43	0,011	0,74	3,5	266	1,6	0,12	3,6
4,0	44	0,013	0,59	3,8	234	1,6	0,12	3,8
5,0	36	0,012	0,47	6,3	72	1,5	0,13	3,2
6,0	24	0,011	0,23	5,1	21	4,5	0,16	2,7

**Tableau AV. 5 Concentration en éléments non réglementés en solution pour les essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule HéliRect**

#	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	P (mg/l)
0,5	168	62	105	68	150
1,0	156	62	96	65	72
1,5	153	62	94	66	116
2,0	157	62	96	66	97
2,5	146	63	94	65	65
3,0	148	63	94	63	72
4,0	152	63	97	67	44
5,0	128	62	79	64	13
6,0	120	60	58	62	3





## **ANNEXE VI**

### **Résultats sur le temps et la densité de courant (PériRect)**



Cette annexe présente les résultats numériques obtenus lors des essais évaluant l'impact de la durée de traitement et de la densité de courant dans la cellule PériRect, et ayant servis à la présentation des graphiques.

**Tableau AVI.1 Conditions expérimentales des essais effectués à différentes densité de courant et durées de traitement dans la cellule PériRect**

#	$i^+$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i^-$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Temps (min)	$\chi$ (mS)	pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/TBS)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (\$/TBS)	Énergie (kWh/TBS)	Énergie (\$/TBS)	Coût total (\$/TBS)
1	30	5	120	8	2,21	208	18	913	55	563
2	30	5	180	8	2,19	221	19	1224	73	583
3	30	5	240	8	2,19	201	17	1656	99	587
4	30	5	300	9	2,20	208	18	2021	121	727
5	30	5	360	9	2,20	227	20	2490	149	561
6	44	8	120	9	2,20	227	20	1529	92	503
7	44	8	180	8	2,19	221	19	2400	144	477
8	44	8	240	8	2,20	227	20	3179	191	602
9	44	8	300	10	2,20	234	20	3588	215	628
10	44	8	360	8	2,18	247	21	4704	282	500
11	59	10	120	5	2,18	227	20	2353	141	553
12	59	10	180	5	2,19	221	19	3603	216	1020
13	59	10	240	4	2,00	221	19	4657	279	1083
14	59	10	300	4	2,16	227	20	6225	373	785
15	59	10	360	5	2,20	227	20	7153	429	1037
16	74	13	120	4	2,20	237	20	3873	232	1037
17	74	13	180	5	2,20	286	25	5012	301	1208
18	74	13	240	4	2,20	266	23	6754	405	1212
19	74	13	300	4	2,19	227	20	9563	574	1574
20	74	13	360	4	2,20	201	17	11249	675	1565
21	89	15	120	5	2,20	214	18	4941	296	1197
22	89	15	180	2	2,21	201	17	7462	448	1249
23	89	15	240	5	2,21	201	17	10478	629	1430
24	89	15	300	4	2,15	201	17	12898	774	1576
25	89	15	360	2	2,20	195	17	14954	897	2090

**Tableau AVI. 2 Concentration en éléments inorganiques mesurés dans la boue pour les essais effectués à différentes densité de courant et durées de traitement dans la cellule PériRect**

#	Al (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	5352	0,49	76	952	25193	115	54	143
2	5201	0,48	77	792	25241	110	50	134
3	5094	0,51	77	740	24641	113	48	138
4	5141	0,43	77	677	23439	107	42	117
5	3597	0,36	62	545	19775	90	35	100
6	5033	0,51	74	1095	20786	113	48	147
7	5402	0,56	82	797	24403	117	49	129
8	5251	0,43	80	715	26085	114	50	125
9	5138	0,37	77	614	22235	109	42	123
10	4765	0,38	72	461	27390	99	41	116
11	5072	0,47	74	933	20743	107	47	142
12	3540	0,48	54	533	16280	78	36	81
13	4767	0,39	75	308	19073	103	46	104
14	3427	0,30	52	274	23048	73	43	7
15	3293	0,32	51	239	20881	71	27	9
16	5007	0,33	76	796	23444	108	32	< LDM
17	5220	0,43	76	427	16566	72	43	< LDM
18	4439	0,33	66	355	25096	85	32	124
19	4483	0,27	70	240	34154	94	41	122
20	4615	0,32	82	188	32122	98	38	120
21	5003	0,52	73	616	22442	99	44	113
22	4762	0,35	72	290	28421	91	37	92
23	4925	0,29	75	175	32949	97	42	149
24	4877	0,21	76	132	34818	98	44	130
25	4082	0,30	62	100	32208	79	37	129

**Tableau AVI. 3 Concentration en éléments non réglementés mesurés dans la boue pour les essais effectués à différentes densité de courant et durées de traitement dans la cellule PériRect**

#	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)	P (mg/kg)
1	1740	935	13122	425	14658
2	1660	894	13893	433	14207
3	1940	834	14153	411	13966
4	1444	833	14002	382	13588
5	1281	593	11714	411	11224
6	1827	782	14208	426	11566
7	1664	876	14717	407	13770
8	1621	843	14357	388	14580
9	1451	865	14186	507	12544
10	1478	768	12706	375	15032
11	1748	866	13508	433	11781
12	1030	578	9836	389	8985
13	1456	782	9136	362	14362
14	1038	561	9029	394	12162
15	1277	553	9067	329	11089
16	1548	809	13658	379	13338
17	1939	957	9346	618	13256
18	1421	770	11154	511	13934
19	1298	736	11762	348	17170
20	1362	795	11566	362	16756
21	1419	817	12530	374	12657
22	1319	794	11425	354	15385
23	1486	836	12462	436	16977
24	1579	826	12440	478	17215
25	1279	669	10335	386	16406

**Tableau AVI. 4 Concentration en éléments inorganiques en solution pour les essais effectués à différentes densité de courant et durées de traitement dans la cellule PériRect**

#	Al (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
1	55	0,015	0,24	5,2	332	1,3	0,10	5,1
2	56	0,012	0,24	3,6	315	1,3	0,05	5,0
3	64	0,017	0,30	4,2	376	1,5	0,05	5,7
4	52	0,005	0,23	2,7	310	1,3	< LDM	4,7
5	54	0,008	0,26	3,1	323	1,3	< LDM	4,8
6	55	0,015	0,29	4,3	395	1,3	0,12	5,0
7	60	0,016	0,29	5,8	357	1,4	0,08	5,6
8	55	0,014	0,25	3,7	295	1,3	0,03	5,1
9	59	0,012	0,30	3,5	352	1,5	0,05	5,0
10	52	0,007	0,22	3,1	224	1,2	< LDM	5,0
11	61	0,018	0,31	6,2	398	1,4	0,13	5,5
12	52	0,026	0,24	5,7	308	1,2	0,24	4,7
13	53	0,010	0,24	4,3	250	1,2	< LDM	4,8
14	49	0,011	0,19	3,5	165	1,2	< LDM	4,9
15	54	0,011	0,24	3,4	211	1,3	< LDM	5,2
16	53	0,015	0,24	6,4	318	1,2	0,08	5,1
17	65	0,014	0,32	6,8	377	1,5	0,10	6,2
18	56	0,012	0,25	4,6	257	1,3	0,03	5,4
19	49	0,011	0,16	3,9	93	1,2	0,06	5,2
20	51	0,012	0,19	3,2	124	1,3	< LDM	5,0
21	55	0,017	0,26	7,9	324	1,3	0,10	5,3
22	50	0,013	0,22	5,0	249	1,2	0,13	5,1
23	52	0,017	0,20	3,3	164	1,3	0,05	5,3
24	51	0,016	0,19	3,9	108	1,3	0,06	4,8
25	51	0,012	0,15	2,2	61	1,3	< LDM	5,1

**Tableau AVI. 5 Concentration en éléments non réglementés en solution pour les essais effectués à différentes densité de courant et durées de traitement dans la cellule PériRect**

#	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	P (mg/l)
1	182	65	106	49	127
2	176	62	107	48	124
3	198	78	123	60	163
4	164	58	105	44	131
5	166	70	107	71	145
6	170	60	104	48	171
7	177	67	110	51	163
8	170	63	110	49	114
9	174	65	114	51	158
10	157	59	104	44	96
11	180	64	111	49	185
12	161	57	102	43	134
13	159	57	105	42	110
14	156	56	101	43	60
15	162	59	105	45	85
16	170	59	104	46	139
17	192	70	120	56	171
18	172	63	109	47	110
19	162	59	105	45	33
20	165	59	107	44	49
21	176	63	108	47	144
22	164	58	105	43	99
23	172	65	113	49	55
24	159	67	111	51	45
25	171	62	110	47	33





## **ANNEXE VII**

### **Résultats sur la durée de traitement (Homo-PériRect)**



Cette annexe présente les résultats numériques obtenus lors des essais évaluant l'impact de la durée de traitement dans la cellule Homo-PériRect, et ayant servis à la présentation des graphiques.

**Tableau AVII. 1 Conditions expérimentales des essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect**

#	$i^+$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i^-$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Temps (min)	pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/TBS)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (\$/TBS)	Énergie (kWh/TBS)	Énergie (\$/TBS)	Coût total (\$/TBS)
1	59	10	60	2,0	200	17	658	39	56
2	59	10	120	2,0	200	17	1185	71	88
3	59	10	180	2,0	200	17	1239	74	91
4	59	10	240	2,0	200	17	1929	116	133

**Tableau AVII. 2 Concentration en éléments inorganiques mesurés dans la boue pour les essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect**

#	Al (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	4508	0,78	65	1146	13618	105	52	169
2	4411	0,78	61	1096	11425	96	48	134
3	3691	0,69	50	850	9393	83	42	121
4	3220	0,47	43	708	8219	71	40	103

**Tableau AVII. 3 Concentration en éléments non réglementés mesurés dans la boue pour les essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect**

#	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)	P (mg/kg)
1	1784	1052	11988	1488	13775
2	1461	997	11232	1310	11887
3	1518	763	9856	1088	9673
4	1141	628	8357	944	8918

**Tableau AVII. 4 Concentration en éléments inorganiques en solution pour les essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect**

#	Al (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
1	37	0,013	0,16	3,6	212	0,70	0,16	3,0
2	37	0,014	0,23	3,6	212	0,74	0,20	3,1
3	39	0,012	0,25	3,1	229	0,79	0,14	3,4
4	42	0,010	0,26	3,5	233	0,83	0,12	3,7

**Tableau AVII. 5 Concentration en éléments non réglementés en solution pour les essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect**

#	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	P (mg/l)
1	0,45	59	60	127	145
2	0,38	62	61	132	154
3	0,39	61	64	128	155
4	0,39	64	67	136	159

## **ANNEXE VIII**

### **Résultats sur l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 étape)**



Cette annexe présente les résultats numériques obtenus lors des essais évaluant l'impact de l'ajout de peroxyde d'hydrogène sur la boue en fonction du temps et lors du traitement électrochimique dans la cellule Homo-PériRect, et ayant servis à la présentation des graphiques.

**Tableau AVIII. 1 Conditions expérimentales des essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect et lors de l'ajout de 15 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène**

#	$i^+$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i^-$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Temps (min)	pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/TBS)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (\$/TBS)	Énergie (kWh/TBS)	Énergie (\$/TBS)	Coût total (\$/TBS)
1	0	0	15	2,0	200	17	0	0	24
2	0	0	30	2,0	200	17	0	0	24
3	0	0	45	2,0	200	17	0	0	24
4	0	0	60	2,0	200	17	0	0	24
5	0	0	75	2,0	200	17	0	0	24
6	0	0	90	2,0	200	17	0	0	24
7	0	0	105	2,0	200	17	0	0	24
8	0	0	120	2,0	200	17	0	0	24
9	0	0	135	2,0	200	17	0	0	24
10	0	0	150	2,0	200	17	0	0	24
11	0	0	165	2,0	200	17	0	0	24
12	0	0	180	2,0	200	17	0	0	24
13	0	0	195	2,0	200	17	0	0	24
14	0	0	210	2,0	200	17	0	0	24
15	0	0	225	2,0	200	17	0	0	24
16	0	0	240	2,0	200	17	0	0	24
17	59	10	60	2,0	200	17	404	24	65
18	59	10	120	2,0	200	17	1090	65	106
19	59	10	180	2,0	200	17	1720	103	144
20	59	10	240	2,0	200	17	2092	125	166

**Tableau AVIII. 2 Concentration en éléments inorganiques mesurés dans la boue pour les essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect et lors de l'ajout de 15 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène**

#	Al (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
17	4371	0,59	66	600	16557	106	50	128
18	4104	0,68	64	569	23733	102	52	136
19	3079	2,27	48	368	16561	74	49	99
20	3584	0,00	52	348	16894	82	38	88

**Tableau AVIII. 3 Concentration en éléments non réglementés mesurés dans la boue pour les essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect et lors de l'ajout de 15 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène**

#	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)	P (mg/kg)
17	1305	863	12661	1154	14570
18	1321	800	12167	1171	19353
19	1318	609	8724	872	13694
20	1030	680	10022	1033	14576



**Tableau AVIII. 4 Concentration en éléments inorganiques en solution pour les essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect et lors de l'ajout de 15 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène**

#	Al (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
1	34	0,010	0,11	5,4	136	0,54	0,14	2,5
2	33	0,011	0,10	5,7	126	0,53	0,14	2,4
3	34	0,010	0,11	6,5	125	0,57	0,13	2,6
4	35	0,011	0,11	7,0	122	0,58	0,15	2,7
5	33	0,011	0,10	7,0	114	0,56	0,11	2,6
6	34	0,011	0,10	7,4	114	0,59	0,13	2,7
7	34	0,012	0,11	7,7	112	0,59	0,15	2,8
8	36	0,011	0,11	8,2	115	0,63	0,15	2,9
9	36	0,014	0,11	8,6	115	0,64	0,15	2,9
10	35	0,011	0,11	8,3	106	0,62	0,13	2,8
11	34	0,011	0,11	8,4	106	0,62	0,14	2,8
12	34	0,017	0,11	8,4	106	0,60	0,13	2,8
13	36	0,012	0,11	9,1	106	0,64	0,15	2,9
14	35	0,012	0,11	8,9	105	0,63	0,14	2,9
15	37	0,014	0,12	9,5	110	0,68	0,16	3,1
16	32	0,011	0,11	8,3	91	0,59	0,27	2,8
17	42	0,013	0,22	6,5	188	0,74	0,17	3,3
18	40	0,014	0,15	7,5	110	0,74	0,15	3,3
19	41	0,013	0,24	6,6	114	0,81	0,11	3,4
20	41	0,011	0,27	6,75	141	0,82	0,14	3,4

**Tableau AVIII. 5 Concentration en éléments non réglementés en solution pour les essais effectués à différentes durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect et lors de l'ajout de 15 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène**

#	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	P (mg/l)
1	1,37	52	48	123	99
2	1,08	50	47	117	91
3	0,90	53	49	120	92
4	0,81	53	51	120	90
5	0,69	50	49	114	84
6	0,65	52	50	116	85
7	0,63	53	52	116	84
8	0,61	55	53	120	87
9	0,59	56	55	122	88
10	0,55	53	53	116	82
11	0,48	53	52	114	83
12	0,51	52	52	114	81
13	0,50	55	55	120	83
14	0,48	53	54	116	81
15	0,49	57	58	123	85
16	0,42	47	49	103	71
17	0,65	61	61	128	138
18	0,56	64	61	135	88
19	0,50	65	62	137	91
20	0,47	64	61	135	110

## **ANNEXE IX**

### **Résultats sur l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2 étapes)**



Cette annexe présente les résultats numériques obtenus lors des essais évaluant l'impact de l'ajout de peroxyde d'hydrogène (préagité) sur la boue en fonction du temps et à différentes densité de courant dans la cellule Homo-PériRect, et ayant servis à la présentation des graphiques.

**Tableau AIX. 1 Conditions expérimentales des essais effectués à différentes densités de courant et durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect, suite à l'ajout de 13,6 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène**

#	$i^+$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i^-$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Temps (min)	$\chi$ (mS)	pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/TBS)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (\$/TBS)	Énergie (kWh/TBS)	Énergie (\$/TBS)	Coût total (\$/TBS)
1	0	0	-120	1	6,3	0	0	0	0	0
2	0	0	0	13	2,0	260	22	0	0	22
3	15	3	60	11	2,0	253	22	53	3	48
4	15	3	120	10	2,0	226	19	119	7	50
5	15	3	180	19	2,0	318	27	151	9	60
6	15	3	240	12	2,0	241	21	230	14	58
7	0	0	-120	1	6,3	0	0	0	0	0
8	0	0	0	11	2,0	236	20	0	0	22
9	30	5	60	13	2,0	262	23	151	9	55
10	30	5	120	13	2,0	253	22	309	19	64
11	30	5	180	8	2,0	199	17	582	35	75
12	30	5	240	11	2,0	232	20	676	41	84
13	0	0	-120	1	6,3	0	0	0	0	0
14	0	0	0	11	2,0	245	21	0	0	22
15	44	8	60	13	2,0	268	23	280	17	63
16	44	8	120	9	2,0	208	18	712	43	84
17	44	8	180	14	2,0	283	24	785	47	95
18	44	8	240	9	2,0	220	19	1430	86	128
19	0	0	-120	1	6,3	0	0	0	0	0
20	0	0	0	11	2,0	228	20	0	0	22
21	59	10	60	12	2,0	247	21	474	28	73
22	59	10	120	9	2,0	178	15	1064	64	102
23	59	10	180	12	2,0	238	20	1470	88	132
24	59	10	240	12	2,0	250	21	1849	111	156

**Tableau AIX. 2 Concentration en éléments inorganiques mesurés dans la boue pour les essais effectués à différentes densités de courant et durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect, suite à l'ajout de 13,6 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène**

#	Al (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1	5726	0,68	76	1172	33115	159	52	319
2	3049	< LDM	59	494	19229	92	36	65
3	3363	< LDM	57	361	17953	97	33	81
4	3369	< LDM	55	360	17849	87	30	77
5	2589	< LDM	45	265	12767	69	26	66
6	3462	< LDM	63	316	19750	98	34	79
7	5726	0,68	76	1172	33115	159	52	319
8	3156	< LDM	62	518	20909	97	40	80
9	3235	< LDM	58	425	17453	91	35	77
10	2575	< LDM	47	311	14147	72	33	59
11	3731	< LDM	65	413	24914	104	44	94
12	3862	< LDM	66	363	21420	107	35	92
13	5726	0,68	76	1172	33115	159	52	319
14	3182	< LDM	63	558	20744	100	36	83
15	2582	< LDM	45	315	12530	68	31	54
16	3528	< LDM	58	455	19885	90	41	77
17	3819	0,34	56	369	15869	92	31	81
18	3826	0,30	57	333	18780	88	32	70
19	5726	0,68	76	1172	33115	159	52	319
20	3195	< LDM	62	573	20068	99	40	87
21	3487	< LDM	62	437	19277	96	37	82
22	3342	0,25	51	287	16772	77	28	60
23	3878	0,35	60	384	18157	96	34	80
24	3396	0,32	52	319	15748	84	32	70

**Tableau AIX. 3 Concentration en éléments non réglementés mesurés dans la boue pour les essais effectués à différentes densités de courant et durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect, suite à l'ajout de 13,6 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène**

#	Ca (mg/kg)	K (mg/kg)	Na (mg/kg)	P (mg/kg)
1	9501	4124	3449	17517
2	3655	2221	2854	11014
3	1381	823	390	11739
4	1313	828	426	11962
5	1059	505	296	8843
6	1288	674	353	13122
7	9501	4124	3449	17517
8	3957	2398	2938	12000
9	1146	625	331	11720
10	770	486	272	9354
11	1546	787	412	15323
12	1625	833	409	13909
13	9501	4124	3449	17517
14	3975	< LDM	2528	12048
15	733	475	255	8318
16	1062	973	429	14033
17	1180	1152	535	11860
18	1052	1109	496	13606
19	9501	4124	3449	17517
20	4190	2493	2998	11403
21	1251	709	385	12331
22	857	965	437	11370
23	1119	1128	520	13083
24	916	1001	503	11574

**Tableau AIX. 4 Concentration en éléments inorganiques en solution pour les essais effectués à différentes densités de courant et durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect, suite à l'ajout de 13,6 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène**

#	Al (mg/l)	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
1	0	< LDM	0,01	0,02	39	0,04	0,04	0,04
2	43	0,015	0,28	10,81	260	1,11	0,29	4,08
3	43	0,016	0,30	7,89	268	1,14	0,22	4,17
4	41	0,013	0,29	5,83	260	1,11	0,18	4,02
5	41	0,009	0,33	3,84	283	1,09	0,11	3,79
6	46	0,014	0,37	3,03	294	1,25	0,14	4,32
7	0	< LDM	0,01	0,02	39	0,04	0,04	0,04
8	41	0,013	0,24	10,44	233	1,02	0,23	3,84
9	43	0,015	0,30	7,31	281	1,13	0,28	4,02
10	43	0,012	0,29	7,13	280	1,12	0,16	3,92
11	39	0,011	0,21	6,23	205	1,02	0,10	3,75
12	45	0,008	0,27	3,49	283	1,21	0,08	4,30
13	0	< LDM	0,01	0,02	39	0,04	0,04	0,04
14	41	0,013	0,22	9,79	236	0,98	0,29	3,80
15	43	0,014	0,29	7,32	291	1,08	0,20	3,97
16	38	0,013	0,21	8,54	208	0,96	0,16	3,59
17	45	0,010	0,31	3,03	299	1,13	0,09	4,03
18	42	0,016	0,24	6,65	219	1,06	0,16	3,91
19	0	< LDM	0,01	0,02	39	0,04	0,04	0,04
20	40	0,013	0,23	9,56	247	0,99	0,22	3,73
21	39	0,013	0,26	10,98	245	1,02	0,21	3,63
22	41	0,015	0,22	6,84	189	0,99	0,16	3,65
23	40	0,059	0,26	5,11	211	0,92	1,61	3,36
24	47	0,018	0,28	6,97	266	1,13	0,37	4,01



**Tableau AIX. 5 Concentration en éléments non réglementés en solution pour les essais effectués à différentes densités de courant et durées de traitement dans la cellule Homo-PériRect, suite à l'ajout de 13,6 kg/TBS de peroxyde d'hydrogène**

#	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Na (mg/l)	P (mg/l)
1	60	35	49	5
2	153	66	59	108
3	153	65	58	109
4	152	63	56	96
5	141	59	53	124
6	161	68	61	116
7	60	35	49	5
8	148	63	57	92
9	154	64	57	117
10	150	63	57	111
11	144	64	58	69
12	164	71	63	106
13	60	35	49	5
14	148	105	64	91
15	151	64	57	121
16	137	61	56	78
17	145	79	69	121
18	146	83	74	80
19	60	35	49	5
20	144	61	56	102
21	139	61	55	101
22	133	79	70	65
23	146	74	64	88
24	145	92	77	103



## **ANNEXE X**

### **Résultats de reproductibilité (procédé combiné optimisé)**



Cette annexe présente les résultats numériques obtenus lors des essais évaluant la reproductibilité du procédé combiné chimique/électrochimique développé dans la cellule Homo-PériRect.

**Tableau AX. 1 Concentration de différents éléments dans différentes fractions de la boue lors du traitement dans les conditions optimales d'opération à l'échelle de laboratoire**

<b>M</b>	<b>Échantillon</b>	<b>[M]<sub>boue</sub></b> <b>(mg/kg)</b>	<b>s</b> <b>(mg/kg)</b>	<b>[M]<sub>s</sub></b> <b>(mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>s</b> <b>(mg/l)</b>	<b>[M]<sub>total</sub></b> <b>(mg/kg)</b>	<b>s</b> <b>(mg/kg)</b>
<b>Cu</b>	Boue initiale	1289	26	0	0	1290	26
	Boue après lixiviation	240	62	19	1	1290	115
	Boue traitée	200	36	2	0	283	52
	Boue déshydratée	285	30	0	0	285	31
<b>Zn</b>	Boue initiale	393	4	0	0	393	4
	Boue après lixiviation	35	8	6	0	384	15
	Boue traitée	0	0	7	0	400	16
	Boue déshydratée	387	25	0	0	388	31
<b>Ni</b>	Boue initiale	158	3	0	0	158	3
	Boue après lixiviation	83	2	1	0	156	3
	Boue traitée	38	10	2	0	142	14
	Boue déshydratée	157	11	0	0	158	13
<b>Ca</b>	Boue initiale	10000	300	32	3	11778	460
	Boue après lixiviation	500	0	203	4	11778	226
	Boue traitée	0	0	212	0	11778	0
	Boue déshydratée	20265	0	1390	0	28300	0
<b>K</b>	Boue initiale	3500	140	37	1	5556	202
	Boue après lixiviation	800	648	83	2	5411	740
	Boue traitée	600	18	86	1	5378	66
	Boue déshydratée	658	46	81	2	1126	60
<b>Mg</b>	Boue initiale	14850	3267	40	9	17072	3756
	Boue après lixiviation	10434	104	117	2	16934	234
	Boue traitée	9700	97	129	1	16867	169
	Boue déshydratée	9440	94	117	5	10116	121
<b>Na</b>	Boue initiale	500	25	51	6	3333	337
	Boue après lixiviation	0	0	60	1	3333	33
	Boue traitée	0	0	61	2	3389	102
	Boue déshydratée	103	7	60	1	450	14



## **ANNEXE XI**

### **Résultats sur la robustesse (procédé combiné optimisé)**





Cette annexe présente les résultats numériques obtenus lors des essais évaluant la robustesse du procédé combiné chimique/électrochimique développé dans la cellule Homo-PériRect.

**Tableau AXI. 1 Conditions expérimentales et concentration de Cu pour les essais effectués à différentes densités de courant et différents pH afin d'évaluer la robustesse du procédé optimisé**

#	$i^+$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$i^-$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\chi$ (mS)	pH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/TBS)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (\$/TBS)	Énergie (kWh/TBS)	Énergie (\$/TBS)	Coût <sub>tot</sub> (\$/TBS)	[Cu] <sub>b</sub>	[Cu] <sub>s</sub>	[Cu] <sub>t</sub>
1	15	3	11	1,8	252	22	578	35	96	228	1,5	300
2	15	3	9	2,0	197	17	674	40	97	224	2,4	341
3	15	3	5	2,2	133	11	809	49	100	255	10,6	771
4	15	3	4	2,4	112	10	900	54	104	285	12,2	885
5	15	3	9	1,8	186	16	578	35	91	228	1,5	304
6	11	3	7	1,8	170	15	462	28	82	206	2,0	304
7	7	2	7	1,8	181	16	270	16	72	221	2,9	361
8	4	1	8	1,8	189	16	111	7	63	216	3,4	379



## **APPENDICE A**

**Liste des procédés actuellement reconnus  
pour obtenir des MRF de classe P1**



Cet appendice présente les diverses alternatives autorisées par l'agence de protection de l'environnement américaine pour obtenir une boue de classe A en ce qui concerne la présence d'organismes pathogènes [United States Environmental Protection Agency 1994]. Ces directives sont aussi celles qui doivent être suivies pour qu'une boue d'épuration soit de catégorie P1 au Canada.

### **Exigences à remplir pour répondre à la classe A (Etats-Unis) ou P1 (Canada) pour la réduction des pathogènes.**

Teneur en coliformes fécaux inférieure à 1 000 NPP/g<sub>BS</sub>

Teneur en salmonelles inférieures à 3 NPP/4g<sub>BS</sub>

Ces critères doivent être rencontrés lorsque les biosolides sont utilisés ou emballés. La réduction des agents pathogènes doit avoir lieu préalablement ou au même moment que la réduction des vecteurs d'attractions, excepté lorsque l'ajustement du pH, le pourcentage en solides, l'injection ou les options d'incorporation visant les vecteurs d'attraction sont rencontrés.

### **Résumé des six alternatives possibles pour rencontrer les normes correspondant à la classe A (USEPA) ou P1 (Canada) pour la réduction des pathogènes.**

En plus de répondre aux critères préalablement mentionnés, six alternatives sont autorisées pour classifiée une boue dans la classe A (Etats-Unis) ou P1 (Canada).

Alternative 1 : traitement thermique des boues.

Alternative 2 : traitement des boues à pH et température élevée.

Alternative 3 : traitement des boues par d'autres procédés démontrés efficaces pour détruire les virus entérique et les œufs d'helminthe, en appliquant rigoureusement les conditions utilisées lors de la démonstration d'efficacité.

Alternative 4 : traitement des boues par des procédés inconnus (efficacité non démontrée). Les boues doivent être analysées lors de leur utilisation pour obtenir la concentration en salmonelles, coliformes, virus entériques et œuf d'helminthe.

Alternative 5 : Boues traitées par un procédé pour réduire les pathogènes (voir ci-bas).

Alternative 6 : Boues traitées par un procédé équivalent aux procédés pour réduire les pathogènes, suite à l'autorisation des autorités.

### **Procédés pour réduire les pathogènes**

1. Compostage: température de 55°C pour au moins 3 jours ou 15 jours, selon la méthode.
2. Séchage à chaud: séchage par vapeur chaude afin de réduire le contenu en eau de la boue à 10% ou moins. Soit la température des particules de boues excèdent 80°C, ou la température de la vapeur en contact avec les boues excèdent 80°C.
3. Traitement thermique: les boues sont chauffées à au moins 180°C pour 30 min.
4. Digestion thermophile aérobie: les boues sont agitées avec de l'air ou de l'oxygène pour maintenir des conditions aérobies pour 10 jours à 55-60°C.
5. Irradiation aux rayons Bêta: les boues sont irradiées par des rayons bêta d'un accélérateur a des doses d'au moins 1 mégarad à température ambiante.
6. Irradiation aux rayons Gamma: les boues sont irradiées par des rayons par des isotopes tells le cobalt 60 et le césium 117 à température ambiante.
7. Pasteurization: la température de la boue est maintenue à 70°C ou plus pour au moins 30 min.