

UNIVERSITE DU QUEBEC  
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
CENTRE EAU TERRE ENVIRONNEMENT

**DÉCONTAMINATION DE DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ À BASE DE  
COMPOSÉS CUIVRÉS EN VUE DE LEUR REVALORISATION**

Par

**Lucie COUDERT**

Thèse présentée pour l'obtention du grade de  
*Philosophiæ Doctor*, Ph.D. en sciences de l'Eau

Jury d'évaluation

Présidente du jury et examinatrice externe	Catherine Mulligan Université de Concordia
Examineur externe	Pierre Blanchet FPInnovations
Examineur interne	Mario Bergeron INRS Centre Eau Terre Environnement
Directeur de recherche	Jean-François Blais INRS Centre Eau Terre Environnement
Codirecteurs de recherche	Guy Mercier INRS Centre Eau Terre Environnement
Codirecteurs de recherche	Paul Cooper Université de Toronto

© Droits réservés de Lucie COUDERT, 2013



## REMERCIEMENTS

Je souhaite adresser, en tout premier lieu, ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères à mon directeur de recherche, Jean-François Blais, pour son encadrement infailible et stimulant, son enseignement et ses conseils avisés qui m'ont permis de poursuivre mon projet de doctorat dans de très bonnes conditions. Je te suis très reconnaissante de m'avoir acceptée en doctorat et de m'avoir accordée ta confiance pour mener ce projet de recherche.

Je souhaite également remercier chaleureusement mon co-directeur de recherche, Guy Mercier, pour son encadrement, ses précieux conseils et son enthousiasme légendaire. Je te suis très reconnaissante de m'avoir accompagnée et conseillée tout au long de ce projet de recherche.

Je souhaite remercier mon second co-directeur de recherche, Paul Cooper, pour sa disponibilité, son aide et ses conseils rédactionnels ainsi que sa grande patience qui m'ont permis de progresser.

J'adresse ma plus profonde reconnaissance à Mario Bergeron, Catherine Mulligan et Pierre Blanchet, pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche.

Je tiens également à adresser mes remerciements les plus sincères à Louis Gastonguay et à Paul Morris pour leur disponibilité, leurs nombreux conseils, leurs encouragements ainsi que leurs participations actives dans ce projet de recherche.

Un grand merci à mes collègues de laboratoire et de bureau, en particulier Amélie Janin pour son encadrement au cours de ce projet, pour sa grande patience, ses conseils avisés et sa rigueur scientifique qui m'ont permis de m'épanouir professionnellement et personnellement. Merci à Nicolas Reynier pour sa collaboration dans ce projet de recherche, ses conseils et sa grande disponibilité. Je souhaite également remercier Lan Tran Hong, Emmanuelle Cecchi, Louis César-Pasquier, François Zaviska et Julie Grasset pour leur aide, leur gentillesse et leur soutien durant ses trois années de doctorat.

Je souhaite remercier tout particulièrement Myriam Chartier pour sa disponibilité, sa gentillesse et son accueil toujours très agréable au sein des labos lourds ainsi que pour son aide lors des nombreuses journées de déchiquetage des poteaux. Merci également à toute l'équipe qui

travaille aux labos lourds, Vincent Taillard, Guillaume Nielsen, Michel Plourde, Sara Bisone, Dileep Veetil pour leur accueil et leur aide.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont apportée leur aide au cours de ce doctorat, Suzanne Dussault et Johanne Desrosiers au niveau administratif et Stéfane Prémont, Sébastien Duval, René Rodrigue, Anissa Bensadoune et Jean-François Dutil au niveau analytique. Je vous remercie pour votre patience et votre gentillesse.

Je profite de cette occasion pour remercier Caroline Langlais, Mathieu Renouard-Opigez, Mel Constant, Tengfei Xu, Julien Mocellin et Heldiane Dos Santos pour leur contribution, leur enthousiasme et leur investissement dans ce projet de recherche.

Un grand merci à ma famille, et plus particulièrement à mes parents, Jean-Luc et Jacqueline Coudert, qui m'ont permis de réaliser des études supérieures et qui m'ont encouragée à poursuivre cette aventure à l'étranger. Du fond du cœur, je vous remercie pour m'avoir soutenue toutes ses années et pour avoir toujours cru en moi.

Finalement, je souhaite remercier une autre personne (et non la moindre) sans qui je n'aurais pas réalisé cette thèse, mon conjoint, François Chevarin, pour son soutien et sa patience dans les moments difficiles et les périodes de doute, ainsi que pour ses encouragements et son aide qui m'ont permis de me rendre jusqu'ici.

## AVANT-PROPOS

L'objectif de ce doctorat était de développer une filière de valorisation des déchets de bois traité à l'aide de composés métalliques ainsi que des métaux une fois solubilisés. La majeure partie des connaissances acquises au cours de ce projet de recherche a été valorisée sous forme de publications et de communications :

### Chapitre de livre

**Coudert L.**, Blais J.F., Mercier G., Cooper P., Janin A. (2013). Handbook of recycled concrete and demolition waste – Chapter 24 – Decontamination processes of wood treated with organic and/or inorganic preservatives. Publié chez *WoodHead Publishing*.

### Articles publiés et/ou acceptés et/ou soumis dans une revue avec comité de lecture

**Coudert L.**, Blais J.F., Mercier G., Cooper P., Morris P., Gastonguay L., Janin A. & Zaviska F. (2013) Optimisation of copper removal from ACQ-, CA- and MCQ-treated wood using experimental design technology. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*. 139, 576 - 587.

**Coudert L.**, Blais J.F., Mercier G., Cooper P., Janin A. & Gastonguay L. (2013). Optimization and scale-up of an acid leaching process to remove metals from CCA-treated wood wastes of various ages. *Journal of Environmental Management*. (Soumis le 06/03/2013).

**Coudert L.**, Blais J.F., Mercier G., Cooper P., Morris P., Janin A. & Reynier N. (2013). Pilot scale investigation of the robustness and efficiency of a copper-based treated wood wastes recycling process. *J. Hazard. Mater.* (Soumis le 23/01/2013).

**Coudert L.**, Blais J.F., Mercier G., Cooper P., Gastonguay L. & Reynier N. (2013). Trends of a sulfuric acid leaching process for the future recycling of copper-based treated wood waste. *Waste Manag.* (En rédaction).

**Coudert L.**, Blais J.F., Mercier G., Cooper P., Morris P. & Gastonguay L. (2013). Influence of a counter-current leaching process on metals removal efficiencies from CCA-treated wood wastes. *Journal of Environmental Technology*. (En rédaction).

Janin A., **Coudert L.**, Reynier N, Blais J.F., Mercier G. & Cooper P. (2012). Selective recovery of copper from ACQ- and CA-treated wood leachate using ion exchange and electrodeposition at lab scale and pilot scale. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* (Soumis le 05/12/2012).

Janin A., **Coudert L.**, Blais J.F., Mercier G., Cooper P., Gastonguay L. & Morris P. (2012). Design and performance of a pilot-scale equipment for CCA-treated wood remediation. *Sep. Purif. Technol.* 85, 90 - 95.

Janin A., **Coudert L.**, Riche P., Mercier G., Cooper P. & Blais J.F. (2011). Application of a CCA-treated wood wastes process to other copper-based preservative-treated wood after disposal. *J. Hazard. Mater.* 186, 1880 - 1887.

#### **Articles acceptés pour conférence avec comité de lecture**

**Coudert L.**, Blais J. F., Mercier G., Janin A., Cooper P. A., Morris P., Gastonguay L., Janin A. & Reynier N. (2012). Pilot scale demonstration of CCA-, ACQ-, CA-treated wood wastes recycling process. *AWPA*, 108th Annual Meeting, Nashville, TN, États-Unis, April 2012.

**Coudert L.**, Gastonguay L., Blais J.F., Mercier G., Cooper P., Morris P., Janin A. & Reynier N. (2012). Scale-up of a chemical process for copper-based preservative-treated wood wastes recycling. *IRG-WP*, Kuala Lumpur, Malaysia, May 2012.

Janin A., **Coudert L.**, Blais J.F., Mercier G., Cooper P. & Gastonguay L. (2010). Scale-up of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood waste, *CWPA*, Vancouver, BC, Canada, October 2012.

#### **Communications orales**

**Coudert L.**, Janin A., Reynier N., Blais J.F., Mercier G. & Cooper P. (2012). Revalorisation du Cu présent dans les déchets de bois traité à l'azole de cuivre par lixiviation puis par échange ionique à l'échelle pilote. *ACQE*, 27e Conférence régionale de l'est sur la qualité de l'eau, Sherbrooke, QC, Canada, Octobre 2012. **Obtention du 2<sup>ième</sup> Prix Philip H. Jones.**

Reynier N., **Coudert L.**, Blais J.F. & Mercier G. (2012). Traitement de lixiviats basiques issus de la décontamination de sols par précipitation, adsorption et échange ionique. *ACQE*, 27e Conférence régionale de l'est sur la qualité de l'eau, Sherbrooke, QC, Canada, Octobre 2012.

**Coudert L.**, Gastonguay L., Blais J.F., Mercier G., Cooper P., Morris P., Janin A. & Reynier N. (2012). Scale-up of a chemical process for copper-based preservative-treated wood wastes recycling. *IRG-WP*, Kuala Lumpur, Malaysia, May 2012.

**Coudert L.**, Blais J. F., Mercier G., Janin A., Cooper P. A., Morris P., Gastonguay L., Janin A. & Reynier N. (2012). Pilot scale demonstration of CCA-, ACQ-, CA-treated wood wastes recycling process. AWWA, 108th Annual Meeting, Nashville, TN, États-Unis, April 2012.

Janin A., **Coudert L.**, Blais J.F., Mercier G., Cooper P. & Gastonguay L. (2010). Scale-up of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood waste, CWPA, Vancouver, BC, Canada, October 2010.

### **Présentation de posters**

**Coudert L.**, Gastonguay L., Blais J.F., Mercier G., Cooper P., Morris P., Janin A. & Reynier N. (2012). Scale-up of a chemical process for copper-based preservative-treated wood wastes recycling. *IRG-WP*, Kuala Lumpur, Malaysia, May 2012.

**Coudert L.**, Blais J.F., Mercier G., Cooper P., Morris P., Gastonguay L. & Janin A. (2012). Optimization of ACQ-, CA-, MCQ-treated wood wastes recycling using the Box Behnken response surface methodology. AWWA, 108<sup>th</sup> Annual Meeting, Nashville, TN, États-Unis, April 2012. **Obtention du 2<sup>ième</sup> Prix pour la session Poster Étudiants.**

**Coudert L.**, Janin A., Reynier N., Blais J.F., Mercier G. & Cooper P. (2011). Traitement de lixiviats acides issus de la décontamination des déchets de bois traité par coagulation-précipitation, électrodéposition et échange ionique. ACQE, 26<sup>ième</sup> Conférence régionale de l'est sur la qualité de l'eau, Québec, QC, Octobre 2011.

Au cours de ce projet, un travail dirigé portant sur la décontamination de sols contaminés par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines-furanes a été réalisé sous la direction de Nicolas Reynier, associé de recherche à l'INRS. Ce travail dirigé a donné lieu à la participation de la rédaction de deux articles soumis à des revues scientifiques internationales:

Reynier N., **Coudert L.**, Blais J.F., Mercier G. & Besner S. (2013). Treatment of contaminated soil leachates by precipitation, adsorption and ion exchange. *Sep. Purif. Technol.* (Soumis le 03/04/2013).

Reynier N., **Coudert L.**, Blais J.F., Mercier G. & Besner S. (2013). Soil treatment process optimization with successive recirculation loops. *J. Environ. Eng.* (En rédaction).



## RÉSUMÉ

Soumis aux conditions extérieures, le bois est sujet à la dégradation en raison des possibles attaques menées par les organismes vivants (microorganismes, champignons, insectes) ainsi que par les rayons UV du soleil. Depuis de nombreuses années, le cuivre est utilisé comme agent de préservation pour retarder ou empêcher cette dégradation. Depuis les années 1970, l'Arséniate de Cuivre Chromaté (ACC) est l'un des agents de préservation du bois les plus répandus à travers le monde. Depuis son interdiction de commercialisation à des fins résidentielles en 2004 en Amérique du Nord, d'autres agents de préservation à base de composés cuivrés ont vu le jour : Cuivre alcalin quaternaire (CAQ), Azole de cuivre (AC) et Cuivre micronisé (MiCu : MCA (co-biocide = azole) ou MCQ (co-biocide = amine quaternaire)). De nos jours, les modes de gestion prépondérants des déchets de bois traité sont l'enfouissement et l'incinération. Au cours de ces dernières années, la gestion des déchets de bois traité est devenue un challenge environnemental et politique en raison des risques de lixiviation des métaux lors de l'enfouissement et de l'émission de gaz toxiques ainsi que la production de cendres contaminées en métaux lors de l'incinération. Le durcissement des réglementations ainsi que l'augmentation des coûts liés à ces modes de gestion encourage le développement de nouvelles filières de traitement des déchets de bois traité orientées vers le recyclage et la valorisation. Plusieurs technologies de remédiation des déchets de bois traité basées sur des procédés physiques, biologiques et/ou chimiques ont été testées en laboratoire.

La réalisation de ce projet de recherche a permis d'approfondir les connaissances théoriques et techniques requises pour développer une technologie de remédiation des déchets de bois traité en vue de son application à une échelle industrielle. Selon les résultats obtenus, le procédé de remédiation développé s'avère performant (capable de réduire les teneurs en contaminants dans les déchets de bois traité à un niveau acceptable pour une valorisation), robuste (applicable aux différents déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ) et économique (utilisation de produits chimiques peu coûteux, recirculation des eaux de procédé).

Les teneurs en métaux mesurées dans les différents échantillons de bois traité se situent dans les gammes suivantes : 4 170 à 7 740 mg As.kg<sup>-1</sup>, 4 330 à 9 570 mg Cr.kg<sup>-1</sup> et 2 840 à 5 740 mg Cu.kg<sup>-1</sup> pour les bois traités à l'ACC et 1 190 à 6 430 mg Cu.kg<sup>-1</sup> pour les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ.

Les essais effectués, à l'échelle laboratoire, sur les différents déchets de bois traité à l'ACC ont permis d'observer l'influence de la teneur initiale et du temps écoulé entre l'application de

l'agent de préservation et la remédiation sur l'efficacité du procédé de solubilisation des métaux. Ces essais ont également permis de définir les conditions optimales de solubilisation des métaux en termes d'efficacité et de coûts opératoires pour chacun des déchets de bois traité à l'ACC étudiés. La lixiviation acide des déchets de bois traité à l'ACC pendant 2 h à 75°C en présence d'acide sulfurique (0,2 à 0,5 N) avec trois cycles de lixiviation permet l'enlèvement de plus de 87% de l'As, 70% du Cr et 76% du Cu.

Par la suite, ce procédé de remédiation a été appliqué aux agents de préservation du bois de remplacement, à savoir les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ afin d'évaluer l'efficacité de solubilisation du cuivre. L'optimisation du procédé de lixiviation chimique par la méthodologie des plans d'expériences a permis d'optimiser, en termes d'efficacité de solubilisation du cuivre et des coûts opératoires, les différents paramètres inhérents à ce procédé : concentration en acide sulfurique, température, nombre et durée des étapes de lixiviation. La lixiviation acide des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ pendant 2 h 40 min à 20°C en présence d'acide sulfurique (0,13 N) avec trois cycles de lixiviation permet la solubilisation de 90 à 93% du cuivre.

Divers procédés chimiques de traitement des effluents ont été étudiés afin de permettre le rejet des effluents dans les égouts ou leur recirculation dans le procédé de remédiation sans perte d'efficacité. Le traitement par précipitation-coagulation en présence de chlorure ferrique et d'hydroxyde de sodium (pH 7) s'avère très performant avec des teneurs finales inférieures à 1 mg As.L<sup>-1</sup>, 5 mg Cr et Cu.L<sup>-1</sup> et des coûts estimés à 10,2 \$CAN.m<sup>-3</sup>. Les essais de récupération du cuivre par électrodéposition à 3 A pendant 90 min ont permis de déposer 87% du Cu présent dans les effluents. Le traitement par échange ionique sur une résine chélatante (Dowex M4195) a permis, quant-à-lui, la récupération de 99% du Cu présent dans les effluents à l'échelle pilote.

Pour réduire les coûts du procédé de lixiviation chimique, des essais de remédiation ont été réalisés en contre-courant avec recirculation des effluents. Les résultats ont permis de montrer l'applicabilité d'un tel procédé en contre-courant sans perte d'efficacité de solubilisation des métaux. La remédiation des déchets de bois traité en contre-courant permet de réduire les coûts de remédiation à 270 CAN \$.tbt<sup>-1</sup>, soit une réduction de 68%.

Les résultats encourageants de remédiation des bois traités ont encouragé le développement d'une échelle pilote (12 kg de bois). La performance, la reproductibilité ainsi que la robustesse du procédé de remédiation ont été étudiées à l'échelle pilote sur l'ensemble des déchets de bois traité avec des rendements de solubilisation avoisinant 98% pour As, 89% pour Cr et 95% pour Cu.

# TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
AVANT-PROPOS.....	V
RÉSUMÉ .....	IX
TABLE DES MATIÈRES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
LISTE DES FIGURES .....	XXI
LISTE DES ÉQUATIONS .....	XXV
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XXVII
1. INTRODUCTION .....	1
1.1. PROBLEMATIQUE .....	2
1.2. CONTEXTE.....	3
1.3. HYPOTHESE DE RECHERCHE ET OBJECTIFS .....	4
1.4. ORIGINALITÉ DU PROJET.....	6
2. REVUE DE LITTÉRATURE.....	7
2.1. GENERALITES SUR LES BOIS TRAITES A BASE DE COMPOSES CUIVRES .....	7
2.1.1. BOIS TRAITÉ A L'ARSENATE DE CUIVRE CHROMATE (ACC) .....	7
2.1.2. BOIS TRAITÉ AU CUIVRE ALCALIN QUATERNAIRE (CAQ) .....	8
2.1.3. BOIS TRAITÉ A L'AZOLE DE CUIVRE (AC).....	8
2.1.4. BOIS TRAITÉ AU CUIVRE MICRONISÉ (MICU) .....	9
2.1.5. FABRICATION ET PRODUCTION DE BOIS TRAITÉ .....	10
2.2. NATURE ET TOXICITÉ DES COMPOSÉS CHIMIQUES .....	12
2.2.1. CUIVRE .....	12
2.2.2. CHROME.....	12
2.2.3. ARSENIC.....	13
2.2.4. MONOETHANOLAMINE .....	14
2.2.5. CO-BIOCIDES.....	15
2.3. COMPORTEMENT DES MÉTAUX LORS DE LA MISE EN SERVICE DU BOIS TRAITÉ .....	18
2.3.1. MODE DE FIXATION DES MÉTAUX DANS LE BOIS.....	18
2.3.1.1. BOIS TRAITÉ A L'ACC.....	18
2.3.1.2. BOIS TRAITÉ AU CAQ, A L'AC ET AU MCQ .....	20
2.3.2. LIXIVIATION NATURELLE DES MÉTAUX .....	23
2.4. GESTION DES DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ .....	25
2.4.1. VOLUME DE DÉCHETS À GÉRER.....	25
2.4.2. MODÈS DE GESTION ACTUELLE DES DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ.....	27

2.4.2.1.	ENFOUISSEMENT .....	27
2.4.2.2.	INCINERATION .....	29
2.4.3.	PERSPECTIVES DE GESTION DE DECHETS DE BOIS TRAITE .....	31
2.4.3.1.	REUTILISATION/RECYCLAGE .....	32
2.4.3.2.	VALORISATION DES DECHETS DE BOIS TRAITE .....	32
2.5.	REMEDIATION DES DECHETS DE BOIS TRAITE .....	34
2.5.1.	REMEDIATION PHYSIQUE .....	34
2.5.1.1.	ÉLECTRODIALYSE .....	34
2.5.1.2.	TRAITEMENT THERMIQUE .....	36
2.5.2.	REMEDIATION BIOLOGIQUE .....	37
2.5.3.	REMEDIATION CHIMIQUE .....	39
2.5.3.1.	INFLUENCE DE LA NATURE DU RÉACTIF DE LIXIVIATION .....	39
2.5.3.2.	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU REACTIF DE LIXIVIATION .....	42
2.5.3.3.	INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES DE DECHETS DE BOIS TRAITE .....	43
2.5.3.4.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS .....	44
2.5.4.	SYNTHESE .....	45
2.6.	METHODES DE RECUPERATION DES METAUX APRES SOLUBILISATION .....	47
2.6.1.1.	PRECIPITATION-COAGULATION .....	47
2.6.1.2.	ÉLECTRODEPOSITION .....	49
2.6.1.3.	ÉCHANGE IONIQUE .....	51
2.7.	SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE .....	53
3.	MÉTHODOLOGIE DU PROJET .....	57
3.1.	DEMARCHE METHODOLOGIQUE .....	57
3.1.1.	PERFORMANCE DU PROCEDE POUR L'ENLEVEMENT DES METAUX DANS LES BOIS TRAITES A L'ACC .....	58
3.1.2.	APPLICABILITE DU PROCEDE POUR LA SOLUBILISATION DU CU CONTENU DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITE AU CAQ, A L'AC ET AU MCQ .....	59
3.1.3.	RECUPERATION DES METAUX PAR PRECIPITATION-COAGULATION, ELECTRODEPOSITION ET ECHANGE IONIQUE .....	59
3.1.4.	REUTILISATION DES EAUX DE PROCEDE AU COURS D'UNE REMEDIATION EN CONTRE-COURANT .....	60
3.1.5.	MISE A L'ECHELLE DU PROCEDE DE REMEDIATION .....	61
3.1.6.	ÉTUDE TECHNICO-ECONOMIQUE .....	61
3.2.	METHODOLOGIE EXPERIMENTALE .....	62
3.2.1.	PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DE BOIS TRAITE .....	62
3.2.1.1.	PREPARATION DES DECHETS DE BOIS ET REPARTITION GRANULOMETRIQUE .....	63
3.2.1.2.	ÉVALUATION DE LA DISPONIBILITE DES METAUX .....	65

3.3.	REMEDIATION DES DECHETS DE BOIS TRAITE .....	65
3.3.1.1.	DECONTAMINATION DES DECHETS DE BOIS TRAITE .....	65
3.3.1.2.	PRESENTATION DES DIFFERENTES ECHELLES ETUDIEES.....	67
3.3.1.3.	SOLUBILISATION DES METAUX CONTENUS DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITE A L'ACC.....	70
3.3.1.4.	DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES POUR LES DECHETS DE BOIS TRAITE AU CAQ, A L'AC ET AU MCQ .....	71
3.3.2.	TRAITEMENT DES EFFLUENTS .....	73
3.3.2.1.	PRECIPITATION-COAGULATION .....	73
3.3.2.2.	ÉLECTRODEPOSITION.....	75
3.3.2.3.	ÉCHANGE IONIQUE.....	77
3.3.3.	DECONTAMINATION EN CONTRE-COURANT AVEC RECIRCULATION DES EFFLUENTS.....	79
3.3.4.	MESURES ANALYTIQUES.....	82
3.3.4.1.	DETERMINATION DES SOLIDES TOTAUX ET DU PH.....	82
3.3.4.2.	DETERMINATION DES TENEURS EN METAUX.....	82
4.	RESULTATS ET DISCUSSION.....	85
4.1.	CARACTERISATION DES DECHETS DE BOIS ETUDIES .....	85
4.1.1.	REPARTITION GRANULOMETRIQUE .....	85
4.1.2.	DETERMINATION DES TENEURS EN METAUX.....	86
4.1.3.	ÉVALUATION DE LA DISPONIBILITE DES METAUX .....	89
4.2.	APPLICABILITE DU PROCEDE A DIFFERENTS BOIS TRAITES A L'ACC .....	91
4.2.1.	ÉLARGISSEMENT DU PROCEDE A D'AUTRES BOIS TRAITES L'ACC.....	91
4.2.2.	INFLUENCE DE LA TENEUR INITIALE EN METAUX ET DE L'AGE DU TRAITEMENT SUR LA PERFORMANCE DU PROCEDE .....	93
4.2.3.	AJUSTEMENT DES PARAMETRES OPERATOIRES EN FONCTION DU DECHET DE BOIS TRAITE.....	97
4.2.3.1.	AJUSTEMENT DE LA CONCENTRATION EN ACIDE .....	97
4.2.3.2.	AJUSTEMENT DE LA TAILLE DES PARTICULES .....	100
4.3.	APPLICABILITÉ DU PROCÉDÉ À D'AUTRES TYPES DE TRAITEMENT .....	102
4.3.1.	ÉLARGISSEMENT DU PROCEDE A D'AUTRES TYPES DE TRAITEMENT .....	102
4.3.2.	OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES .....	104
4.4.	CARACTERISATION ET TRAITEMENT DES EFFLUENTS .....	119
4.4.1.	CARACTERISATION DES EFFLUENTS .....	119
4.4.2.	TRAITEMENT DES EFFLUENTS PAR PRECIPITATION-COAGULATION .....	121
4.4.2.1.	OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION EN COAGULANT.....	122
4.4.2.2.	DETERMINATION DU MEILLEUR AGENT DE NEUTRALISATION ET DU PH OPTIMAL.....	126
4.4.3.	RECUPERATION DU CU PAR ELECTRODEPOSITION.....	129
4.4.4.	RECUPERATION DU CU PAR ECHANGE IONIQUE.....	134

4.4.4.1.	ÉVALUATION DE LA RESINE ECHANGEUSE D'IONS .....	134
4.4.4.2.	FIXATION/ÉLUTION DU CU PRESENT DANS LES EFFLUENTS .....	138
4.4.5.	COMPARAISON DES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS .....	141
4.5.	PROCÉDÉ DE SOLUBILISATION DES MÉTAUX À L'ÉCHELLE INTERMÉDIAIRE.....	143
4.5.1.	DECONTAMINATION DES DECHETS DE BOIS TRAITE A L'ACC .....	143
4.5.2.	DECONTAMINATION DES DECHETS DE BOIS TRAITE AU CAQ, A L'AC ET AU MCQ .....	145
4.5.3.	DECONTAMINATION EN CONTRE-COURANT AVEC RECIRCULATION DES EFFLUENTS .....	146
4.5.3.1.	ÉVOLUTION DES TENEURS EN METAUX DANS LES DECHETS DE BOIS .....	146
4.5.3.2.	ÉVOLUTION DES TENEURS EN METAUX ET DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES EFFLUENTS.....	150
4.5.3.3.	TRAITEMENT DES EFFLUENTS PAR PRECIPITATION-COAGULATION EN VUE D'UNE RECIRCULATION .	152
4.5.3.4.	BILAN DE MASSE.....	155
4.5.3.5.	AVANTAGES DE LA REMEDIATION EN CONTRE-COURANT .....	156
4.6.	DEMONSTRATION DE L'EFFICACITE DU PROCEDE A ECHELLE PILOTE .....	160
4.6.1.	SOLUBILISATION DES METAUX PRESENTS DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITE .....	160
4.6.1.1.	SOLUBILISATION DES METAUX PRESENTS DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITE A L'ACC.....	160
4.6.1.2.	SOLUBILISATION DES METAUX PRESENTS DANS LES BOIS TRAITES AU CAQ, A L'AC ET AU MCQ .....	165
4.6.2.	TRAITEMENT DES EFFLUENTS .....	167
4.6.2.1.	PRECIPITATION-COAGULATION .....	167
4.6.2.2.	ÉLECTRODEPOSITION.....	171
4.6.2.3.	ÉCHANGE IONIQUE .....	173
4.6.3.	BILAN DE MASSE.....	177
4.6.4.	ÉVOLUTION DU PROCEDE DE REMEDIATION DANS LE FUTUR.....	179
4.6.4.1.	CARACTERISATION DES MELANGES DE DECHETS DE BOIS TRAITE ETUDIES.....	179
4.6.4.2.	PERFORMANCES D'ENLEVEMENT DES METAUX PRESENTS DANS LES MELANGES DE BOIS TRAITE. ...	180
4.6.4.3.	TRAITEMENT DES EFFLUENTS PAR PRECIPITATION-COAGULATION .....	183
4.6.4.4.	ADAPTATIONS DU PROCÉDÉ DE REMÉDIATION DANS LE FUTUR .....	184
5.	ÉTUDE TECHNICO-ECONOMIQUE .....	187
5.1.	SCHEMA DE PROCEDE.....	187
5.2.	DEFINITION DES PARAMETRES OPERATOIRES ET D'EXPLOITATION .....	187
5.3.	BILANS MASSIQUE ET VOLUMIQUE .....	191
5.4.	DIMENSIONNEMENT DES EQUIPEMENTS .....	191
5.5.	COUTS EN CAPITALS .....	193
5.5.1.	ESTIMATION DES COUTS D'ACHAT ET DE TRANSPORT DES EQUIPEMENTS .....	193
5.5.2.	ESTIMATION DU COUT TOTAL D'INVESTISSEMENT .....	194
5.6.	COUTS DIRECTS D'OPERATION .....	195

5.6.1.	COUTS EN PRODUITS CHIMIQUES .....	196
5.6.2.	COUTS DE MAIN-D'ŒUVRE D'OPERATION ET DE SUPERVISION .....	196
5.6.3.	COUTS DES UTILITES .....	197
5.6.3.1.	ÉLECTRICITE .....	197
5.6.3.2.	EAU DE PROCEDE.....	197
5.6.3.3.	CARBURANTS .....	197
5.6.3.4.	GESTION DES DECHETS .....	198
5.6.4.	COUTS D'ENTRETIEN ET REPARATION.....	198
5.6.5.	COUTS EN MATERIAUX COURANTS.....	198
5.6.6.	FRAIS DE LABORATOIRE.....	199
5.6.7.	BREVETS ET REDEVANCES .....	199
5.7.	COUTS INDIRECTS ET GENERAUX .....	199
5.7.1.	DEPENSES D'ADMINISTRATION .....	199
5.7.2.	AVANTAGES SOCIAUX ET MARGINAUX.....	199
5.7.3.	FRAIS GENERAUX.....	200
5.7.4.	ASSURANCES ET TAXES .....	200
5.7.5.	MARKETING ET VENTES .....	200
5.7.6.	RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT .....	200
5.7.7.	AMORTISSEMENT .....	200
5.7.8.	FINANCEMENT (INTÉRÊTS).....	201
5.8.	REVENUS .....	201
5.9.	BILAN DES COUTS ET REVENUS TOTAUX D'EXPLOITATION DU PROCEDE .....	202
5.10.	ANALYSE DE FLUX MONÉTAIRE.....	204
6.	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	207
	BIBLIOGRAPHIE.....	211
	ANNEXE 1 .....	233
	ANNEXE 2 .....	279
	ANNEXE 3 .....	283
	ANNEXE 4 .....	289



## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1	NIVEAUX DE RETENTION RETENUS PAR L'AWPA POUR LES DIFFERENTS TYPES DE TRAITEMENT DU BOIS EN FONCTION DES APPLICATIONS ENVISAGEES .....	10
TABLEAU 2	TENEURS EN AS, CR ET CU DANS LES LIXIVIATS DES SITES MUNICIPAUX ET LES LIXIVIATS DE TESTS TCLP D'APRES DUBEY ET AL. (2010) .....	28
TABLEAU 3	TENEURS ET DISPONIBILITES DES METAUX (TESTS TCLP) DANS LES BOIS TRAITES A L'ACC ET LES CENDRES D'INCINERATION.....	30
TABLEAU 4	EFFICACITÉ DE SOLUBILISATION DE L'AS, DU CR ET DU CU POUR DIFFÉRENTS PROCÉDÉS DE REMÉDIATION CHIMIQUE .....	45
TABLEAU 5	EFFICACITÉ DE SOLUBILISATION DE L'AS, DU CR ET DU CU POUR DIFFÉRENTS PROCÉDÉS DE REMÉDIATION CHIMIQUE (SUITE).....	46
TABLEAU 6	CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DE BOIS TRAITÉ A L'ACC ETUDIÉS AU COURS DE CE PROJET.....	62
TABLEAU 7	CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DE BOIS TRAITÉ A BASE DES AGENTS DE REMPLACEMENT ETUDIÉS AU COURS DE CE PROJET .....	63
TABLEAU 8	DEFINITION DES DONNEES POUR L'OPTIMISATION DES CONDITIONS DE LIXIVIATION: ETENDUE DU DOMAINE EXPERIMENTAL ET DEFINITION DES NIVEAUX POUR CHAQUE PARAMETRE.....	72
TABLEAU 9	RÉCAPITULATIF DES CONDITIONS DES DIFFÉRENTS ESSAIS DE FIXATION/ÉLUTION RÉALISÉS AU COURS DE CE PROJET .....	79
TABLEAU 10	REPARTITION GRANULOMETRIQUE (EN %) DES PARTICULES POUR CHAQUE ECHANTILLON DE BOIS ETUDIÉ A L'ECHELLE LABORATOIRE .....	86
TABLEAU 11	TAUX D'HUMIDITE (%) ET TENEURS MOYENNES EN METAUX (MG.KG <sup>-1</sup> , BASE SECHE) PRESENTS DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ A L'ACC.....	87
TABLEAU 12	TAUX D'HUMIDITE (EN %) ET TENEUR EN CU (MG.KG <sup>-1</sup> , BASE SECHE) DANS LES DIFFERENTS DECHETS DE BOIS TRAITÉ AU CAQ, A L'AC ET AU MCQ ETUDIÉS AU COURS DE CE PROJET .....	89
TABLEAU 13	DETERMINATION DE LA MOBILITE DES METAUX PRESENTS DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ A L'ACC, AU CAQ, A L'AC ET AU MCQ SELON LE TEST REGLEMENTE PAR L'USEPA « TOXIC CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE » (TCLP) .....	90
TABLEAU 14	TENEURS EN MÉTAUX (MG.KG <sup>-1</sup> ) DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ A L'ACC AVANT ET APRÈS REMÉDIATION ET RENDEMENTS DE SOLUBILISATION (%) OBTENUS (CONDITIONS DE LIXIVIATION: 3 x 2 H, T = 75°C, S/L = 15%, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0,2 N, TAILLE DES PARTICULES: 0 À 12 MM – CONDITIONS DE RINÇAGE: 3 x 7 MIN, T = 20°C, S/L = 15%).....	92
TABLEAU 15	TENEURS EN MÉTAUX (MG.KG <sup>-1</sup> ) DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ A L'ACC APRÈS TROIS ÉTAPES DE LIXIVIATION ET TROIS ÉTAPES DE RINÇAGE (CONDITIONS DE LIXIVIATION: 3 x 2 H, T = 75°C, S/L = 15%, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0,2 – 0,4 ET 0,5 N, TAILLE DES PARTICULES = 0 À 2 MM – CONDITIONS DE RINÇAGE: 3 x 7 MIN, T = 20°C, S/L = 15%) .....	99
TABLEAU 16	TENEURS EN METAUX (MG.KG <sup>-1</sup> ) DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ AVANT ET APRES REMEDIATION ET RENDEMENTS DE SOLUBILISATION (%) OBTENUS (CONDITIONS DE LIXIVIATION: 3 x 2 H, T = 75°C, S/L = 15%,	

	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0,2 N, TAILLE DES PARTICULES = 0 A 12 MM – CONDITIONS DE RINÇAGE: 3 x 7 MIN, T = 20°C, S/L = 5%).....	103
TABLEAU 17	PLAN D'EXPERIMENTATIONS ET RESULTATS EXPERIMENTAUX (RENDEMENTS D'EXTRACTION DU CU OBTENUS POUR LES DECHETS DE BOIS TRAITES AU CAQ, A L'AC ET AU MCQ ET COÛTS DU PROCEDE DE REMEDIATION) (TENEURS INITIALES EN CU: CAQ-N: 1 720 MG.KG <sup>-1</sup> , VIEUX AC-2: 3 920 MG.KG <sup>-1</sup> ET MCQ-T: 3 730 MG.KG <sup>-1</sup> ).....	105
TABLEAU 18	SIGNIFICATIVITE DES MODELES MATHEMATiques DEFINIS PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 POUR LES REPONSES « RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DU CU » DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITES AU CAQ, A L'AC ET AU MCQ.....	107
TABLEAU 19	SIGNIFICATIVITÉ DES FACTEURS ET DE LEURS INTERACTIONS POUR LES MODÈLES MATHÉMATIQUES DÉFINIS PAR LE LOGICIEL DESIGN EXPERT 8.0 .....	110
TABLEAU 20	SOLUTIONS PROPOSÉES PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 POUR MAXIMISER LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DU CU PRÉSENT DANS LES BOIS TRAITÉS AU CAQ, À L'AC ET AU MCQ ET MINIMISER LES COÛTS DE REMÉDIATION .....	117
TABLEAU 21	VALIDATION DES PARAMÈTRES OPTIMISÉS POUR LA REMÉDIATION DES BOIS TRAITÉS AU CAQ, À L'AC ET AU MCQ .....	118
TABLEAU 22	TENEURS EN AS, CR ET CU (MG.L <sup>-1</sup> ) MESURÉES DANS LES EFFLUENTS ACIDES ISSUS DE LA REMÉDIATION DES DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ À L'ACC .....	120
TABLEAU 23	TENEURS EN CU (MG.L <sup>-1</sup> ) MESURÉES DANS LES EFFLUENTS ACIDES ISSUS DE LA REMÉDIATION DES DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ AU CAQ, À L'AC ET AU MCQ.....	120
TABLEAU 24	ÉVALUATION DE DIFFÉRENTS AGENTS DE NEUTRALISATION POUR AJUSTER LE PH DU LIXIVIAT À 7 EN TERMES DE RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX, DE QUANTITÉ D'AGENT DE NEUTRALISATION REQUIS, DE PRODUCTION DE BOUES SÈCHES ET DE COÛTS DE TRAITEMENT .....	128
TABLEAU 25	TENEURS EN CU MESURÉES DANS LES EFFLUENTS AVANT ET APRÈS TRAITEMENT PAR ÉLECTRODÉPOSITION AINSI QUE LES RENDEMENTS D'EXTRACTION ET LES RENDEMENTS FARADIQUES OBTENUS APRÈS 90 MIN À 3 A AVEC DES CATHODES EN CUIVRE.....	133
TABLEAU 26	COEFFICIENTS DE CORRÉLATION ET CONSTANTES DES ISOTHERMES DE LANGMUIR ET FREUNDLICH DÉFINIS .....	137
TABLEAU 27	ÉTUDE COMPARATIVE DES DIFFÉRENTS MODES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS ÉTUDIÉS .....	142
TABLEAU 28	TENEURS EN CU MESURÉES DANS LES BOIS TRAITÉS AU CAQ, À L'AC ET AU MCQ AVANT ET APRÈS REMÉDIATION AINSI QUE LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION CALCULÉS APRÈS REMÉDIATION À L'ÉCHELLE INTERMÉDIAIRE (2 L) VERSUS À L'ÉCHELLE LABORATOIRE (200 ML) .....	146
TABLEAU 29	TENEURS EN AS, CR, CU, S ET COD DANS LES LIXIVIATS 1 ISSUS DE LA REMÉDIATION DES DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ POUR LES DIFFÉRENTS ESSAIS RÉALISÉS EN CONTRE-COURANT AVEC RECIRCULATION DES EFFLUENTS .....	151
TABLEAU 30	TENEURS EN AS, CR, CU, S ET COD DANS LES EFFLUENTS APRÈS TRAITEMENT DES LIXIVIATS 1 PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION EN PRÉSENCE DE NaOH (CC2) OU DE Ca(OH) <sub>2</sub> (CC3) AU COURS DES BOUCLES DE REMÉDIATION .....	153
TABLEAU 31	QUANTITÉ ET COÛTS ASSOCIÉS DES RÉACTIFS CHIMIQUES ET CONSOMMABLES NÉCESSAIRES POUR LA REMÉDIATION DES DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ À L'ACC POUR CHACUN DES ESSAIS RÉALISÉS SANS OU AVEC CONTRE-COURANT (CC1 – CC2 ET CC3) .....	159

TABLEAU 32	TENEURS EN MÉTAUX (MG.KG <sup>-1</sup> ) DANS LES BOIS AVANT ET APRES REMEDIATION AINSI QUE LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION (%) OBTENUS POUR LE PROCEDE DE REMEDIATION A L'ECHELLE PILOTE .....	161
TABLEAU 33	DÉTERMINATION DE LA MOBILITÉ DES MÉTAUX PRÉSENTS DANS LES DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ À L'ACC AVANT ET APRÈS REMÉDIATION SELON LE TEST RÉGLEMENTÉ PAR L'USEPA « TOXIC CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE » (TCLP) .....	164
TABLEAU 34	TENEURS EN MÉTAUX (MG.L <sup>-1</sup> ) PRÉSENTES DANS LES EFFLUENTS AVANT ET APRÈS TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION AINSI QUE LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION (%) OBTENUS À L'ÉCHELLE PILOTE .....	168
TABLEAU 35	PRODUCTION (KG) ET TENEURS EN MÉTAUX (G.KG <sup>-1</sup> ) PRÉSENTES DANS LES BOUES DE PRÉCIPITATION GÉNÉRÉES LORS DU TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION DES EFFLUENTS ISSUS DE LA REMÉDIATION DES DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ .....	170
TABLEAU 36	RÉCAPITULATIF DES CONDITIONS DE FIXATION/ÉLUTION UTILISÉES POUR LES DIFFÉRENTS ESSAIS DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS PAR ÉCHANGE IONIQUE RÉALISÉS À L'ÉCHELLE PILOTE .....	173
TABLEAU 37	BILANS DE MASSE DU BOIS, DE L'EAU, DE L'AS, DU CR ET DU CU DÉFINIS POUR L'ENSEMBLE DES DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ À L'ACC, AU CAQ, À L'AC ET AU MCQ ÉTUDIÉS À L'ÉCHELLE PILOTE .....	177
TABLEAU 38	COMPOSITION (%) DES DIFFÉRENTS MÉLANGES DE DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ À L'ACC, AU CAQ, À L'AC ET AU MCQ AINSI QUE LES TENEURS INITIALES EN MÉTAUX (MG.KG <sup>-1</sup> ) PRÉSENTS INITIALEMENT DANS LES MÉLANGES .....	180
TABLEAU 39	TENEURS EN MÉTAUX (MG.L <sup>-1</sup> ) PRÉSENTS DANS LES EFFLUENTS AVANT ET APRÈS TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION .....	183
TABLEAU 40	RECAPITULATIF DES CONSOMMATIONS EN PRODUITS CHIMIQUES (KG.TBT <sup>-1</sup> ) ET DE LA PRODUCTION DE DÉCHETS ULTIMES (KG.TBT <sup>-1</sup> ) LIÉES À LA REMÉDIATION DE DIFFÉRENTS MÉLANGES DE DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ .....	184
TABLEAU 41	DÉFINITION DES PARAMÈTRES D'EXPLOITATION DE BASE ET DES PARAMÈTRES DE MARCHÉ DÉFINIS POUR LE DÉVELOPPEMENT DE L'ÉTUDE TECHNICO-ÉCONOMIQUE DU PROCEDE DE REMEDIATION .....	189
TABLEAU 42	DÉFINITION DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES DU PROCEDE DE REMEDIATION BASÉE SUR LES ESSAIS DE REMEDIATION MENÉS À L'ÉCHELLE PILOTE .....	190
TABLEAU 43	BILAN MASSIQUE ET VOLUMIQUE POUR CHAQUE ÉTAPE DU PROCÉDÉ .....	192
TABLEAU 44	RECAPITULATIF DES COÛTS EN CAPITALS DIRECTS ET INDIRECTS .....	195
TABLEAU 45	PRIX UNITAIRES DE QUELQUES REACTIFS CHIMIQUES (ICIS 2006) .....	196
TABLEAU 46	BILAN DES COÛTS D'EXPLOITATION (\$CAN.TBT <sup>-1</sup> ) DU PROCÉDÉ .....	203
TABLEAU 47	ANALYSE DE FLUX MONÉTAIRE .....	205



## LISTE DES FIGURES

FIGURE 1	PRODUCTION DE BOIS TRAITÉ À L'ACC, À LA CREOSOTE ET AU PCP DEPUIS LES ANNÉES 1960 JUSQU'ÀUX ANNÉES 1995 (SOURCE: JARDAN ET ABRAHAM 2004).....	11
FIGURE 2	REPRÉSENTATION CHIMIQUE DE LA MONOETHANOLAMINE (MEA) D'APRÈS LIBRALATO <i>ET AL.</i> (2010).....	15
FIGURE 3	STRUCTURES CHIMIQUES DE L'ADBAC (A) ET DU DDAC (B) D'APRÈS IANNOU <i>ET AL.</i> (2007).....	16
FIGURE 4	STRUCTURES CHIMIQUES DU TEBUCONAZOLE ET DU PROPICONAZOLE D'APRÈS PAN PESTICIDES (2010).....	17
FIGURE 5	IDENTIFICATION DU CLUSTER AS/CR FORMÉ LORS DE LA FIXATION DES MÉTAUX DANS LE BOIS D'APRÈS NICO <i>ET AL.</i> (2004). DANS CE MODÈLE, L'OXYGÈNE EST REPRÉSENTÉ EN ROUGE, L'ARSENIC EN ROSE, LE CHROME EN VERT, LE CARBONE EN GRIS ET L'HYDROGÈNE EN BLANC.....	19
FIGURE 6	REPRÉSENTATION DE LA STRUCTURE DU COMPLEXE [Cu(VANILLINE)(MEA)] <sub>2</sub> D'APRÈS RUDDICK <i>ET AL.</i> (2001). LES ATOMES DE CU SONT REPRÉSENTÉS EN VIOLET, CEUX D'AZOTE EN JAUNE, CEUX D'OXYGÈNE EN ROUGE, CEUX DE CARBONE EN NOIR ET CEUX D'HYDROGÈNE EN BLANC.....	21
FIGURE 7	ESTIMATION DU VOLUME DE DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ À L'ACC GÉNÉRÉ EN FONCTION DES ANNÉES AU CANADA D'APRÈS COPPER (2003) ET AUX ÉTATS-UNIS D'APRÈS SOLO-GABRIELE <i>ET TOWNSEND</i> (1998).....	26
FIGURE 8	REPRÉSENTATION D'UNE CELLULE D'ELECTRODIALYSE UTILISÉE POUR LA DÉCONTAMINATION DE DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ.....	34
FIGURE 9	EFFET DE LA NATURE DU RÉACTIF SUR L'EXTRACTION DU CU (A) ET DU CR (B) PRÉSENTS DANS DES DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ À L'ACC SUR DES COPEAUX DE BOIS (BLOCS NOIRS) ET SUR DES SCIURES DE BOIS (BLOCS BLANCS) (SIERRA-ALVAREZ 2009).....	41
FIGURE 10	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE SUR LA SOLUBILISATION DE L'AS, DU CR ET DU CU APRÈS 22H À 25°C D'APRÈS JANIN <i>ET AL.</i> (2009A).....	43
FIGURE 11	INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DU TEMPS SUR LE POURCENTAGE RÉSIDUEL D'AS (GAUCHE) ET DE CR (DROITE) DANS LE BOIS APRÈS TRAITEMENT AU BIOXALATE DE SODIUM À 0,125 M ET PH 3,2 À 25°C (TRIANGLE), À 50°C (CARRÉ) ET À 75°C (LOSANGE) D'APRÈS KAKITANI <i>ET AL.</i> (2007).....	44
FIGURE 12	PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS DE BOIS TRAITÉ À L'ACC: TRONÇONNAGE DU BOIS EN TRONÇONS (A.), RETRAIT DU CŒUR DU BOIS NON TRAITÉ (B.), DÉCHIQUETAGE DU BOIS (C.), TAMISAGE DES COPEAUX DE BOIS (D.).....	64
FIGURE 13	SCHEMA COMPLET DU PROCÉDE DE REMEDIATION DES DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ.....	66
FIGURE 14	PHOTOGRAPHIE DES ÉQUIPEMENTS DE REMEDIATION À L'ÉCHELLE LABORATOIRE: A. ERLIENMEYER À CHICANES UTILISÉ LORS DE L'ÉTAPE DE LIXIVIATION, B. TABLE OSCILLANTE AVEC BAIN-MARIE, C. SÉPARATION SOLIDE/LIQUIDE PAR FILTRATION.....	67
FIGURE 15	PHOTOGRAPHIE DES ÉQUIPEMENTS DE REMEDIATION À L'ÉCHELLE INTERMÉDIAIRE: A. ÉTAPE DE LIXIVIATION, B. SÉPARATION SOLIDE/LIQUIDE À L'AIDE D'UN EGOUTTEUR, C. SÉPARATION SOLIDE/LIQUIDE PAR FILTRATION.....	68
FIGURE 16	PHOTOGRAPHIE DES ÉQUIPEMENTS DE REMEDIATION À L'ÉCHELLE PILOTE: A. ÉTAPE DE LIXIVIATION – CUVE DE LIXIVIATION, B. ÉTAPE DE LIXIVIATION – SYSTÈME DE MÉLANGE, C. SÉPARATION SOLIDE/LIQUIDE À L'AIDE D'UNE POMPE, D. SÉPARATION SOLIDE/LIQUIDE PAR EGOUTTAGE.....	69

FIGURE 17 PHOTOGRAPHIE ILLUSTRANT LA DIFFERENCE DE TAILLE DE PARTICULES ENTRE LES COPEAUX DE BOIS (0 – 12 MM) SITUES A GAUCHE (A.) ET LES SCIURES DE BOIS OU BOIS BROYES (0 – 2 MM) SITUES A DROITE (B.) .....	70
FIGURE 18 PHOTOGRAPHIE DE LA SOLUTION DE LIXIVIATION AVANT ET APRES TRAITEMENT PAR PRECIPITATION-COAGULATION PUIS DECANTATION .....	74
FIGURE 19 PHOTOGRAPHIE DU SYSTEME D'ELECTRODEPOSITION (A.), DE LA CATHODE (Ti/IrO <sub>2</sub> ) ET DE L'ANODE (Cu) (B.) .....	76
FIGURE 20 PHOTOGRAPHIE DU MONTAGE DE FIXATION (A.); ELUTION (B.) A L'ECHELLE LABORATOIRE PUIS DE FIXATION (C.), ELUTION (D.) A L'ECHELLE PILOTE .....	78
FIGURE 21 SCHEMA DU PRINCIPE DE REMEDIATION EN CONTRE-COURANT (CC1) AVEC RECIRCULATION DES EFFLUENTS .....	81
FIGURE 22 SCHEMA DU PRINCIPE DE REMEDIATION EN CONTRE-COURANT (CC2 ET 3) AVEC RECIRCULATION DES EFFLUENTS APRES TRAITEMENT PAR PRECIPITATION TOTALE DE L'EFFLUENT ISSU DE LA « LIXIVIATION 1 » .....	81
FIGURE 23 SOLUBILISATION DES METAUX APRES TROIS ETAPES DE LIXIVIATION ET TROIS ETAPES DE RINÇAGE (CONDITIONS DE LIXIVIATION: 3 x 2 H, T = 75°C, S/L = 15%, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0,2 N, TAILLE DES PARTICULES = 0 A 2 MM – CONDITIONS DE RINÇAGE: 3 x 7 MIN, T = 20°C, S/L = 15%) .....	94
FIGURE 24 SOLUBILISATION DE L'AS CONTENU DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ A L'ACC EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE .....	98
FIGURE 25 SOLUBILISATION DE L'AS ET DU Cr PRESENTS DANS LES SCIURES ET LES COPEAUX DE BOIS TRAITÉ A L'ACC .....	101
FIGURE 26 VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS MESURES EXPERIMENTALEMENT ET CEUX PREDITS PAR LE LOGICIEL POUR LA SOLUBILISATION DU Cu PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ AU CAQ .....	108
FIGURE 27 VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS MESURES EXPERIMENTALEMENT ET CEUX PREDITS PAR LE LOGICIEL POUR LA SOLUBILISATION DU Cu PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ A L'AC .....	109
FIGURE 28 VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS MESURES EXPERIMENTALEMENT ET CEUX PREDITS PAR LE LOGICIEL POUR LA SOLUBILISATION DU Cu PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ AU MCQ .....	109
FIGURE 29 SURFACE DE REPONSES DU RENDEMENT D'ENLEVEMENT DU Cu PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ AU CAQ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE ET DE LA TEMPERATURE (T = 97,5 MIN, NOMBRE D'ETAPES DE LIXIVIATION = 2) .....	112
FIGURE 30 SURFACE DE REPONSES DU RENDEMENT D'ENLEVEMENT DU Cu PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ AU CAQ EN FONCTION DU TEMPS DE RETENTION ET DE LA CONCENTRATION EN ACIDE (T = 47,5°C, NOMBRE D'ETAPES DE LIXIVIATION = 2) .....	112
FIGURE 31 SURFACE DE REPONSES DU RENDEMENT D'ENLEVEMENT DU Cu PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ A L'AC EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE ET DE LA TEMPERATURE (T = 97,5 MIN, NOMBRE D'ETAPES DE LIXIVIATION = 2) .....	113
FIGURE 32 SURFACE DE REPONSES DU RENDEMENT D'ENLEVEMENT DU Cu PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ A L'AC EN FONCTION DU TEMPS DE RETENTION ET DE LA CONCENTRATION EN ACIDE (T = 47,5°C, NOMBRE D'ETAPES DE LIXIVIATION = 2) .....	113

FIGURE 33 SURFACE DE REPNSES DU RENDEMENT D'ENLEVEMENT DU CU PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITE AU MCQ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE ET DE LA TEMPERATURE (T = 97,5 MIN, NOMBRE D'ETAPES DE LIXIVIATION = 2).....	114
FIGURE 34 SURFACE DE REPNSES DU RENDEMENT D'ENLEVEMENT DU CU PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITE AU MCQ EN FONCTION DU TEMPS DE RETENTION ET DE LA CONCENTRATION EN ACIDE (T= 47,5°C, NOMBRE D'ETAPES DE LIXIVIATION = 2).....	114
FIGURE 35 COEFFICIENTS DES PARAMETRES ETUDIES ILLUSTRANT LEUR INFLUENCE SUR LES PERFORMANCES DE SOLUBILISATION DU CU PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITE AU CAQ, A L'AC ET AU MCQ.....	116
FIGURE 36 RENDEMENTS D'ENLEVEMENT DES METAUX PRESENTS DANS LES EFFLUENTS ACIDES EN FONCTION DES AGENTS DE COAGULATION ET DE NEUTRALISATION UTILISES ( $[As]_i = 694 \text{ MG.L}^{-1}$ , $[Cr]_i = 694 \text{ MG.L}^{-1}$ ET $[Cu]_i = 495 \text{ MG.L}^{-1}$ ) .....	122
FIGURE 37 RELATIONS ENTRE LA CONCENTRATION (MG FE.L <sup>-1</sup> ) EN IONS FERRIQUE NECESSAIRE POUR RENCONTRER LES NORMES DE REJET ET LES TENEURS INITIALES EN As, Cr ET CU (MG.L <sup>-1</sup> ) DANS LES LIXIVIATS.....	125
FIGURE 38 VARIATION DE LA TENEUR EN METAUX DANS LE LIXIVIAT EN FONCTION DU PH FINAL LORS DU TRAITEMENT PAR PRECIPITATION-COAGULATION ( $[As]_i = 441 \text{ MG.L}^{-1}$ , $[Cr]_i = 508 \text{ MG.L}^{-1}$ ET $[Cu]_i = 407 \text{ MG.L}^{-1}$ ).....	127
FIGURE 39 INFLUENCE DE L'INTENSITE IMPOSEE ET DU TEMPS D'ELECTRODEPOSITION SUR LA RECUPERATION DU CU PRESENT DANS LE LIXIVIAT 1 ISSU DE LA REMEDIATION D'UN DECHET DE BOIS TRAITE AU CAQ ( $[Cu]_i = 120 \text{ MG.L}^{-1}$ ) .....	130
FIGURE 40 INFLUENCE DE L'INTENSITE IMPOSEE (A) ET DU TEMPS D'ELECTRODEPOSITION (MIN) SUR LE RENDEMENT D'EXTRACTION (R <sub>e</sub> ) À GAUCHE ET SUR LE RENDEMENT FARADIQUE (R <sub>f</sub> ) À DROITE .....	131
FIGURE 41 COMPARAISON DE LA VALEUR DE REVENTE DU CU (\$CAN.M <sup>-3</sup> ) ET DES COÛTS EN ÉLECTRICITÉ (\$CAN.M <sup>-3</sup> ) EN FONCTION DE L'INTENSITÉ IMPOSÉE .....	132
FIGURE 42 TENEURS RÉSIDUELLES EN CU MESURÉES DANS LES EFFLUENTS ISSUS DE LA REMÉDIATION DU BOIS TRAITÉ AU CAQ (À GAUCHE) ET À L'AC (À DROITE) APRÈS SORPTION DU CU EN FONCTION DU VOLUME DE RÉSINE (DOWEX M4195, AMBERLITE IR 120 ET LEWATIT TP 207) AJOUTÉ .....	135
FIGURE 43 FIXATION DU CU PRÉSENT DANS LE LIXIVIAT 1 ISSU DE LA REMÉDIATION DU BOIS TRAITÉ AU CAQ SUR LA RÉSINE DOWEX M4195 EN FONCTION DU DÉBIT DE FIXATION (60 ML DE RÉSINE, $[Cu]_i = 139 - 136$ ET $148 \text{ MG.L}^{-1}$ POUR LES ESSAIS MENÉS À 2,0 – 10 ET 20 BV.H <sup>-1</sup> ).....	139
FIGURE 44 ÉLUTION CUMULATIVE (%) DU CU FIXÉ SUR LA RÉSINE DOWEX M4195 EN PRÉSENCE DE NH <sub>4</sub> OH OU DE MEA .....	141
FIGURE 45 RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DE L'As, DU CR ET DU CU APRÈS REMÉDIATION À L'ÉCHELLE INTERMÉDIAIRE (2 L) VERSUS À L'ÉCHELLE LABORATOIRE (200 ML) .....	144
FIGURE 46 TENEURS FINALES EN METAUX DANS LES BOIS APRÈS TRAITEMENT EN CONTRE-COURANT AVEC RECIRCULATION DES EFFLUENTS ET COMPARAISON AVEC LES ESSAIS DE RÉFÉRENCE .....	148
FIGURE 47 ÉVOLUTION DES TENEURS EN CU (MG.KG <sup>-1</sup> ) PRÉSENTES DANS LES BOIS TRAITÉS AU CAQ, À L'AC ET AU MCQ AU COURS DU PROCÉDÉ DE REMÉDIATION AINSI QUE DES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION OBTENUS A LA FIN DU PROCÉDÉ .....	165
FIGURE 48 TENEURS RÉSIDUELLES EN CU PRÉSENTES DANS L'EFFLUENT EN SORTIE DU TRAITEMENT EN CONTINU PAR ÉLECTRODEPOSITION AINSI QUE LES RENDEMENTS DE RÉCUPÉRATION ASSOCIÉS ( $[Cu]_i = 80 \text{ MG.L}^{-1}$ ) .....	172

FIGURE 49	FIXATION DU CU PRÉSENT DANS LE LIXIVIAT 1 ISSU DE LA REMÉDIATION DU BOIS TRAITÉ AU CAQ SUR LA RÉSINE DOWEX M4195 EN FONCTION DU DÉBIT DE FIXATION (240 ML DE RÉSINE, $[Cu]_i = 104 - 79,1$ ET $123 \text{ MG.L}^{-1}$ POUR LES ESSAIS MENÉS À $2,0 - 2,5$ ET $3,0 \text{ BV.H}^{-1}$ ) .....	174
FIGURE 50	ÉLUTION CUMULATIVE (%) DU CU FIXÉ SUR LA RÉSINE DOWEX M4195 EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFURIQUE ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) À $1,5 \text{ BV.H}^{-1}$ OU DE MEA À $0,75$ ET $1,5 \text{ BV.H}^{-1}$ .....	176
FIGURE 51	ÉVOLUTION DES TENEURS EN AS, CR ET CU PRÉSENTES DANS LES DIFFÉRENTS MÉLANGES DE BOIS TRAITÉ AU COURS DU PROCÉDÉ DE REMÉDIATION .....	182
FIGURE 52	SCHEMA DU PROCEDE COMPLET DE REMEDIATION DES DECHETS DE BOIS TRAITÉ .....	188

## LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 1	REDUCTION DE Cr (VI) EN Cr (III) .....	19
ÉQUATION 2	RÉACTION DE PRÉCIPITATION D'UN MÉTAL SOUS FORME D'HYDROXYDES .....	47
ÉQUATION 3	RÉDUCTION CATHODIQUE DU MÉTAL À ÉLECTRODÉPOSER.....	49
ÉQUATION 4	OXYDATION ANODIQUE DE L'EAU .....	49
ÉQUATION 5	DETERMINATION DU NOMBRE D'ESSAIS EXPERIMENTAUX (N) EN FONCTION DU NOMBRE DE FACTEUR NUMERIQUE DEFINI ET DU NOMBRE DE REPLICATS .....	72
ÉQUATION 6	DETERMINATION DU TAUX D'HUMIDITE (%) .....	82
ÉQUATION 7	DETERMINATION DE LA TENEUR (MG.KG <sup>-1</sup> ) EN METAUX DANS LES BOIS OU DANS LES BOUES DE PRECIPITATION .....	83
ÉQUATION 8	DETERMINATION DE LA VALEUR DE T POUR LA COMPARAISON DE DEUX MOYENNES .....	95
ÉQUATION 9	EXPRESSION GÉNÉRALE DE L'ÉQUATION QUADRATIQUE PERMETTANT DE MODÉLISER LE PROCÉDÉ DE REMÉDIATION DES DECHETS DE BOIS TRAITÉ A BASE DE COMPOSES CUIVRES .....	106
ÉQUATION 10	ÉQUATION QUADRATIQUE ETABLIE PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 POUR LA SOLUBILISATION DU CU PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ AU CAQ.....	115
ÉQUATION 11	ÉQUATION QUADRATIQUE ETABLIE PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 POUR LA SOLUBILISATION DU CU PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ A L'AC.....	115
ÉQUATION 12	ÉQUATION QUADRATIQUE ETABLIE PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 POUR LA SOLUBILISATION DU CU PRESENT DANS LES DECHETS DE BOIS TRAITÉ AU MCQ .....	115
ÉQUATION 13	RELATIONS ENTRE LA QUANTITÉ DE Fe REQUISE LORS DU TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION ET LA TENEUR EN As, Cr OU CU PRÉSENTE DANS LE LIXIVIAT .....	125
ÉQUATION 14	DETERMINATION DU COUT D'ACHAT ET DE TRANSPORT (CATE) POUR UN EQUIPEMENT DONNE .....	193
ÉQUATION 15	DETERMINATION DU COUT ANNUEL DU FINANCEMENT OU PAIEMENT DES INTERETS.....	201



## LISTE DES ABRÉVIATIONS

ADBAC	Chlorure de N-AlkylBenzylDiméthylAmmonium
ACC	Arséniate de Cuivre Chromaté
AC	Azole de Cuivre
AO	Acide Oxalique
ARLA	Agence de Réglementation de la Lutte Antiparasitaire
As	Arsenic
AWPA	American Wood Protection Association
BV	Volume de lit
C&D	Construction et Démolition
CADO	Coûts directs d'opération
CAQ	Cuivre Alcalin Quaternaire
CATE	Coût d'Achat et de Transport des Équipements
CCME	Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement
CEAEQ	Centre d'Expertise en Analyses Environnementales du Québec
CEC	Capacité d'Échange Cationique
COD	Carbone Organique Dissous
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
DDAC	Chlorure de DidécylDiméthylAmmonium
DEA	Diéthanolamine
DMA	Acide DiMéthylarsénique
EDAX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
EDDS	Acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectrometry
EDTA	Acide éthylènediamine tétraacétique
EI	Échange Ionique
EPR	Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
EXAF	Extended X-ray Absorption Fine structure
FCPA	Coût unitaire d'un produit chimique
FHNO	Nombre d'heures d'opération par jour
FTIR	Fourier Transform Infrarouge Spectroscopy
ICP-AES	Plasma à Couplage Induit avec Spectromètre d'Émission Atomique
IDA	Imminodiacétique
INVE	Coût total d'investissement
LDD	Lieu de Dépôt Définitif
LET	Lieu d'Enfouissement Technique
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy System
MDDEP	Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs
MiCu	Cuivre micronisé
MCA	Azole de Cuivre Micronisé
MCQ	Cuivre Micronisé alcalin Quaternaire
MEA	Monoéthanolamine
Mm <sup>3</sup>	Million de m <sup>3</sup>
MMA	Acide MonométhylArsonique
Mt	Million de tonnes
NTA	Acide NitrilotriAcétique
PT	Précipitation Totale
PM	Poids Moléculaire

RDS	Règlement sur les Déchets Solides
R <sub>e</sub>	Rendement d'extraction
REER	Régime Enregistré d'Épargne-Retraite
REI	Résine Échangeuse d'Ions
REIMR	Règlement sur l'Enfouissement et l'Incinération des Matières Résiduelles
R <sub>f</sub>	Rendement faradique
rpm	Rotation par minute
SCP	Southern Pine Council
S/L	Ratio solide/liquide
ST	Solides Totaux
tbt	Tonne de bois traité
TCFC	Coûts fixes totaux en capitaux
TCLP	Toxic Characteristic Leaching Procedure
TEA	Triéthanolamine
TEHU	Temps horaire d'utilisation de l'échantillon
TFOR	Fonds de roulement
TRH	Temps de Rétention Hydraulique
UE	Union Européenne
USEPA	Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
XRF	X-ray fluorescence spectrometry

## 1. INTRODUCTION

Exposé aux conditions extérieures, le bois subit de nombreuses altérations en raison des attaques menées par les insectes xylophages (termites et coléoptères : scolytes, dendroctones, *Lyctus*, *Anobium*, charançon du pin), les champignons (*Coriolus versicolor*, *Trametes versicolor*, *Antrodia sp.*, *Serupula lacrymans*, *Gloephyllum separium*, *Chaetomium globosum*), ainsi que les rayons UV du soleil. L'imprégnation du bois à l'aide de substances chimiques est utilisée par l'industrie de préservation du bois afin de retarder ou d'empêcher la dégradation du bois. Depuis de nombreuses années, le cuivre, de par ses propriétés fongicides et algicides, est utilisé comme agent de préservation pour allonger la durée de vie du bois. L'arséniate de cuivre chromaté (ACC) est l'un des agents de préservation du bois les plus répandus à travers le monde. Depuis son interdiction de commercialisation pour la majorité des utilisations résidentielles en janvier 2004, de nouveaux agents de préservation de nature organo/métallique ont vu le jour; tels que le cuivre alcalin quaternaire (CAQ), l'azole de cuivre (AC) et le cuivre micronisé (MiCu).

Au cours de ces dernières années, la gestion des déchets de bois traité à base de composés cuivrés est devenue un challenge environnemental et politique en raison des volumes grandissants de déchets de bois traité à gérer. Au Québec et aux États-Unis, les déchets de bois traité sont exclus des règlements sur les matières résiduelles dangereuses. L'enfouissement et l'incinération sont actuellement les modes de gestion prépondérants des déchets de bois traité à base de composés cuivrés malgré les risques de dispersion des métaux dans les sols lors de l'enfouissement ou l'émission de gaz toxiques lors de l'incinération. Le durcissement des réglementations concernant l'enfouissement et l'incinération des déchets encourage le développement de nouvelles filières de traitement de ces déchets. Plusieurs technologies de décontamination des déchets de bois traité basées sur des procédés physiques, biologiques, chimiques ou la combinaison de plusieurs d'entre eux ont été testées à l'échelle laboratoire mais aucune d'entre elles n'a vu le jour à l'échelle industrielle.

Le sujet de ce projet de recherche était l'étude de l'efficacité, de la reproductibilité et de la robustesse d'un procédé de remédiation chimique applicable à l'ensemble des déchets de bois traité à base de composés cuivrés. La problématique et le contexte de ce projet seront développés dans le premier chapitre. La revue de littérature constitue le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présente la méthodologie du projet. La partie résultats et discussion constitue le quatrième chapitre, suivie par l'analyse technico-économique au cinquième chapitre.

## 1.1. Problématique

Depuis les années 1970, la production mondiale de bois traité à l'ACC a augmenté graduellement pour atteindre un pic de production dans les années 1990 avec près de 14 Mm<sup>3</sup> de bois traité chaque année (Jardan et Abraham 2004). Depuis le retrait volontaire du bois traité à l'ACC pour la majorité des applications résidentielles, on estime qu'environ 41% du bois commercialisé mondialement est traité au CAQ, 35% à l'ACC et 18% à l'AC (Barnes 2008). La gestion des déchets de bois traité à base de composés cuivrés est devenue une problématique environnementale et mondiale en raison des grandes quantités de déchets de bois traité produites chaque année. La production annuelle de déchets de bois traité à l'ACC en Amérique du Nord (Canada et États-Unis) est estimée à 3 - 4 Mm<sup>3</sup> et elle devrait augmenter dans les prochaines années pour atteindre 16 Mm<sup>3</sup> en 2020 (Sierra-Alvarez 2007). Des études récentes ont mis en évidence des risques de dispersion des contaminants inorganiques lors de la disposition (enfouissement ou incinération) des déchets de bois traité à l'aide de composés cuivrés (Dubey *et al.* 2010; Moghaddam et Mulligan 2008; Stook *et al.* 2005). Des réglementations de plus en plus strictes ont été prises concernant le contrôle des lixiviats des sites d'enfouissement et des émissions de gaz des incinérateurs afin de réduire les risques de dissémination des contaminants dans l'environnement. Les coûts élevés de gestion des déchets de bois traité par enfouissement ou incinération encouragent de plus en plus les industriels à développer des modes de gestion basés sur la réutilisation ou le recyclage des déchets de bois traité.

En raison de l'absence de technologies commercialisées pour la remédiation des déchets de bois traité, des études ont été entreprises au niveau universitaire afin de développer des procédés de décontamination efficaces et économiques. Un procédé de lixiviation chimique a été récemment développé et breveté à l'INRS pour permettre l'enlèvement des contaminants inorganiques présents dans un déchet de bois traité à l'ACC (Annexe 1).

*Le présent projet vise donc à étudier l'efficacité, la reproductibilité, la robustesse et la mise à l'échelle de ce procédé de remédiation pour l'enlèvement des contaminants inorganiques (As, Cr et Cu) présents dans divers déchets de bois traité (différentes teneurs initiales et durées entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation) en vue de leur recyclage. L'applicabilité de ce procédé aux nouveaux agents de préservation (CAQ, AC et MCQ) mis récemment sur le marché a également été étudié et ce, afin de favoriser le recyclage des déchets de bois traité ainsi que celui du cuivre présent dans l'agent de préservation.*

## 1.2. Contexte

Le Canada et les États-Unis produisent annuellement plusieurs Mm<sup>3</sup> de déchets de bois traité à base de composés cuivrés. Selon Jambeck *et al.* (2007), la production annuelle de déchets de bois traité à l'ACC aux États-Unis est estimée à 10 Mm<sup>3</sup> en 2015 et à environ 6-8 Mm<sup>3</sup> en 2030. Au Canada, la production de déchets de bois traité à l'ACC pourrait atteindre 2,5 Mm<sup>3</sup> par an en 2025 (Cooper 2003). En Ontario et au Manitoba, des tests de lixiviation sont obligatoires afin de caractériser les déchets de bois traité et définir la manière la plus adéquate pour les gérer. En Colombie-Britannique, les déchets de bois traité sont considérés comme des « déchets spéciaux » alors qu'au Québec et aux États-Unis, les déchets de bois traité ne peuvent être considérés comme des déchets dangereux et sont donc disposés comme des déchets solides réguliers (MDDEP 2012a; USEPA 2012).

Dépendamment des réglementations en vigueur, les déchets de bois traité à base de composés cuivrés peuvent être enfouis dans des sites d'enfouissement techniques munis de membranes imperméables, incinérés ou co-incinérés dans des installations accréditées. Cependant, aucun de ces modes de disposition ne s'avère idéal pour ce type de déchets en raison des risques de dispersion des contaminants inorganiques dans l'environnement. Afin de détourner ces déchets de bois traité des sites d'enfouissement, le gouvernement du Québec applique le principe du « pollueur-payeur ». En effet, l'application d'une taxe non indexée de 9,50 CAN \$.t<sup>-1</sup> de déchet entrant dans les sites d'enfouissement depuis octobre 2010 et d'une taxe indexée de 11,2 CAN \$.t<sup>-1</sup> de déchet vise à réduire la quantité de déchets entrant dans les lieux d'élimination (MDDEP 2012b, 2010). La mesure 15 du *Plan d'action 2006-2012 sur les changements climatiques* a un impact direct sur l'enfouissement des déchets. À travers cette mesure, le gouvernement québécois encourage fortement le traitement de la matière organique par biométhanisation et compostage afin de réduire les gaz à effet de serre et le bannissement progressif de la matière organique des sites d'enfouissement (MDDEP 2008). Avec l'action 13 de son *Plan d'action 2011-2015*, le gouvernement du Québec annonce clairement son souhait de bannir d'ici 2014 les déchets de bois (traité ou non) des sites d'enfouissement et de favoriser leur réutilisation ou leur recyclage (MDDEP 2012b).

Le recyclage des déchets de bois traité devient une priorité politique et environnementale. Cependant, le recyclage des déchets de bois traité à base de composés cuivrés est limité en raison des teneurs élevées en contaminants inorganiques et requiert une solubilisation complète de l'As, du Cr et du Cu présents. Plusieurs technologies de remédiation basées sur

des procédés physiques, biologiques ou chimiques ont été développées au cours des dernières années. L'électrodialyse s'avère être une technologie efficace et prometteuse pour l'enlèvement des contaminants inorganiques présents dans les déchets de bois traité à l'ACC. Cependant, les chercheurs doivent réduire de façon considérable les temps de traitement électrodialytique afin de rendre la technologie viable économiquement à une échelle industrielle. Les recherches basées sur la remédiation thermique des déchets de bois traité mettent en évidence des risques de volatilisation de l'As qui peuvent être réduits en adaptant les conditions opératoires ainsi que la production de cendres, charbons ou huiles pouvant contenir des contaminants inorganiques. Concernant la remédiation biologique des déchets de bois traité, il s'avère difficile d'identifier des bactéries ou des champignons capables d'enlever simultanément et efficacement l'As, le Cr et le Cu. De plus, les temps de traitement sont parfois très longs, s'étendant sur plusieurs jours ou semaines, réduisant ainsi la possible application de ces procédés à une échelle industrielle. L'approche chimique concernant la solubilisation des contaminants inorganiques présents dans les déchets de bois traité s'avère très prometteuse. Cependant, le coût de certains produits chimiques peut être un frein à une application industrielle de la technologie développée. Un procédé chimique de remédiation des déchets de bois traité à l'ACC développé à l'INRS a été identifié comme étant efficace et économiquement viable (Janin *et al.* 2009a).

Présentement, il n'existe aucune technologie de remédiation des déchets de bois traité à base de composés cuivrés développée à une échelle préindustrielle ou industrielle.

### **1.3. Hypothèse de recherche et objectifs**

Chaque année, plusieurs Mt de déchets de bois traité à base de composés cuivrés (ACC, CAQ, AC) sont produites au Canada et aux États-Unis. Présentement, il n'existe aucune technologie de remédiation et/ou de valorisation viable à l'échelle industrielle pour ce type de déchets. Des procédés physiques, biologiques et chimiques ont été développés pour enlever les contaminants inorganiques présents dans les déchets de bois traité à l'ACC mais aucun n'a été développé pour les nouveaux agents de préservation (CAQ, AC et MCQ). De plus, l'application de ces procédés de remédiation à une échelle industrielle est limitée en raison de leur manque d'efficacité ou de leur coût élevé. Dans ce contexte, il semble primordial de développer une technologie innovatrice et économique de décontamination applicable à l'ensemble des déchets de bois traité à l'aide de composés cuivrés.

L'hypothèse de recherche de ce projet est qu'il est possible de développer un procédé chimique de remédiation efficace pour l'ensemble des déchets de bois traité à base de composés cuivrés

permettant la valorisation du bois et du Cu (déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ) et ayant des coûts opératoires compétitifs par rapport aux modes de disposition actuels.

**Ce projet de recherche vise à optimiser un procédé de remédiation chimique afin de le rendre efficace, reproductible, robuste pour la décontamination de l'ensemble des déchets de bois traité à base de composés cuivrés (ACC, CAQ, AC et MCQ) en vue d'une valorisation du bois et du Cu et ce, afin de répondre à la problématique actuelle de gestion des déchets de bois traité.**

Les objectifs spécifiques de ce projet de doctorat sont:

- D'étudier les performances (efficacité et reproductibilité) ainsi que la robustesse du procédé de remédiation développé par l'INRS sur différents lots de déchets de bois traité à l'ACC (différentes teneurs initiales et différents temps écoulés entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation);
- D'évaluer l'applicabilité de ce procédé de remédiation aux nouveaux agents de préservation (CAQ, AC et MCQ) et d'optimiser les conditions opératoires pour l'enlèvement du Cu;
- D'évaluer la performance du traitement des lixiviats par précipitation-coagulation, et la récupération du Cu présent dans les lixiviats par électrodéposition ou échange ionique;
- De déterminer le potentiel de réutilisation en continu des eaux de procédé pour la décontamination des déchets de bois traité et d'évaluer les éventuelles pertes d'efficacité du procédé;
- D'étudier la mise à l'échelle de ce procédé de remédiation pour l'ensemble des déchets de bois traité et de simuler les ajustements à réaliser dans le futur lié aux changements de la composition du flux des déchets de bois traité;
- De réaliser une analyse technico-économique du procédé de décontamination des déchets de bois traité à base de composés cuivrés en vue d'une pré-industrialisation du procédé.

## 1.4. Originalité du projet

La gestion des déchets de bois traité à base de composés inorganiques ou organo/métalliques est une problématique environnementale, politique et mondiale. Des technologies de remédiation physique, biologique et chimique ont été développées pour permettre l'enlèvement des contaminants inorganiques (As, Cr et Cu) présents dans les déchets de bois traité à l'ACC. Un procédé de remédiation chimique permettant la solubilisation de l'As, du Cr et du Cu présent dans un lot de déchets de bois traité à l'ACC a été identifié à l'INRS puis breveté.

*Présentement, aucune étude concernant la robustesse des procédés physiques, biologiques ou chimiques n'a été réalisée. L'étude de l'influence de la teneur initiale en contaminants inorganiques ainsi que du temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation n'a jamais été réalisée. De plus, l'application des procédés de remédiation développés pour les déchets de bois traité à l'ACC a partiellement ou pas été étudiée pour les nouveaux agents de préservation (CAQ, AC et MCQ). À notre connaissance, aucune étude de mise à l'échelle d'un procédé de remédiation chimique n'a été réalisée.*

*L'originalité de ce projet de doctorat réside donc dans l'étude de l'influence du type d'agent de préservation (ACC, CAQ, AC et MCQ), de la teneur initiale en contaminants inorganiques, du temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation et de la mise à l'échelle sur les performances (efficacité et reproductibilité) d'un procédé de remédiation chimique existant. De plus, une étude concernant la simulation de l'évolution de la composition du flux de déchets de bois traité a été réalisée permettant de mettre en évidence les adaptations du procédé de remédiation à réaliser à l'échelle industrielle dans les prochaines années.*

## **2. REVUE DE LITTERATURE**

### **2.1. Généralités sur les bois traités à base de composés cuivrés**

Depuis de nombreuses années, des agents de préservation sont appliqués au bois afin de retarder ou d'empêcher sa détérioration qui peut être causée par les organismes vivants (champignons, insectes, microorganismes marins) ou par les conditions climatiques (rayons UV du soleil, vent, pluies). L'application de ces agents de préservation permet de prolonger la durée de vie du bois de 10 à 75 ans, réduisant ainsi l'exploitation des ressources forestières. De nos jours, il existe trois grandes familles d'agents de préservation du bois: les organiques (créosote, pentachlorophénol), les inorganiques (arséniate de cuivre chromaté) et les organo/métalliques (cuivre alcalin quaternaire, azole de cuivre, cuivre micronisé). Dans le cadre de ce projet de doctorat, nous ne nous intéresserons qu'aux bois traités par des composés inorganiques et organo/métalliques.

Dans l'industrie, les bois traités à base de composés cuivrés sont utilisés pour la fabrication de poteaux, clôtures, barrières, piquets, passerelles, pilotis de quai, silos, les garde-fous d'autoroutes, les trottoirs. Les ouvrages résidentiels tels que les structures de plein air, les tables de pique-nique, les patios, les chalets, les balustrades, le mobilier d'extérieur sont communément fait de bois traité à base de composés cuivrés. Il est important de noter que depuis janvier 2004, le bois traité à l'ACC a volontairement été remplacé par de nouveaux agents de préservation incluant les bois traités au CAQ et à l'AC au Canada et les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ ou MCA aux États-Unis pour la majorité des applications résidentielles.

#### **2.1.1. Bois traité à l'arséniate de cuivre chromaté (ACC)**

La première formulation de l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) a été déposée et brevetée en 1938 par Sonti et Dehra en Inde. Depuis d'autres formulations ont été développées par l'American Wood Protection Association (AWPA): Type A en 1953, Type B en 1964 et Type C en 1969 (Freeman *et al.* 2003). Son application dans le milieu industriel remonte à 1940 et celle dans le milieu résidentiel à 1974 (Saxe *et al.* 2007). Aujourd'hui, la formulation la plus employée est l'ACC de Type C contenant 19% d'oxyde de cuivre (CuO), 31% d'oxyde d'arsenic (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et 50% d'oxyde de chrome (CrO<sub>3</sub>). Le Cu est efficace pour lutter contre la pourriture molle et contre les champignons. Il doit ses propriétés fongicides à sa forme cuprique (Cu<sup>2+</sup>) qui

dénature les protéines et les enzymes nécessaires à la survie des champignons (Tascioglu 1997). L'As est utilisé pour ses propriétés insecticides contre les insectes xylophages. Le Cr, quant-à-lui, est un agent anti-corrosif qui protège le bois contre les attaques du rayonnement UV et il agit également comme agent de fixation pour immobiliser l'As et le Cu dans le bois. Fraîchement traité, le bois a une coloration verte qui s'étire vers le gris au cours des années et des lixiviations que subit le bois. Le bois traité à l'ACC a été utilisé pour de nombreuses applications industrielles et résidentielles au cours de ces dernières années. Depuis janvier 2004, le bois traité à l'ACC a volontairement été retiré du marché pour la plupart des applications résidentielles et a été remplacé par de nouveaux agents de préservation incluant le cuivre alcalin quaternaire, l'azole de cuivre et le cuivre micronisé.

### **2.1.2. Bois traité au cuivre alcalin quaternaire (CAQ)**

Le premier brevet concernant la préservation du bois à base de cuivre alcalin quaternaire (CAQ) a été déposé en 1983 par Fidlay et Richardson (Brooks 2001). Différentes formulations de cet agent de préservation ont été développées et commercialisées au cours de ces 20 dernières années. Ces formulations, connues sous le nom de CAQ de Type A, B, C ou D, ont la même composition: 66% d'oxyde de cuivre (CuO) et 34% de composés d'ammonium quaternaire. En fonction du type de bois traité au CAQ (Type A, B, C ou D), la nature du composé d'ammonium quaternaire et le type de solvant (ammoniaque ou monoéthanolamine) utilisés dans la formulation peuvent différer (Lebow 2004). Le composé d'ammonium quaternaire employé pour les formulations B et D est le chlorure de didécylidiméthylammonium (DDAC) et pour la formulation C, il s'agit de chlorure de N-alkyldiméthylbenzylammonium (ADBAC). Ces composés sont employés comme co-biocide pour lutter contre les champignons tolérants au Cu et les insectes ainsi que pour leurs propriétés bactéricides (Juergensen *et al.* 2000; Lannou *et al.* 2007). Au Canada, la formulation la plus répandue est le CAQ de type D ayant un ratio CuO: monoéthanolamine de 1: 2,75 et un pH compris entre 9,0 et 9,5 (Lee et Cooper 2010). L'application de l'agent de préservation donne une coloration bleu-vert.

### **2.1.3. Bois traité à l'azole de cuivre (AC)**

Différentes formulations de l'agent de préservation nommé « Azole de cuivre » (Types A et B) ont été développées au cours de ces dernières années. La formulation de type A est composée d'oxyde de Cu (49% CuO), d'acide borique (49% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) et de tébuconazole (4% C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>3</sub>O). Dans ce type de traitement, l'acide borique est utilisé pour ses propriétés antiseptiques et

insecticides. De nos jours, l'azole de cuivre le plus commercialisé en Amérique du Nord est le type B qui est composé de 96% d'oxyde de Cu et 4% de tébuconazole. En 2008, une nouvelle formulation a été mise au point mélangeant 2% de tébuconazole et 2% de propiconazole qui sont des composés azotés reconnus pour leurs propriétés fongicides et pour agir de façon synergique (Lebow *et al.* 2004; USDA 2007). Tout comme pour le traitement au CAQ, la monoéthanolamine est employée comme solvant afin d'améliorer la solubilisation et la pénétration du Cu dans le bois, le ratio Cu: monoéthanolamine est de 1: 3,8. La préservation du bois donne une coloration bleu-vert à ce dernier.

#### **2.1.4. Bois traité au cuivre micronisé (MiCu)**

Dans les années 2000, un nouveau type de traitement a été développé faisant appel aux nanotechnologies afin d'essayer de palier aux problèmes de lixiviation observés pour les bois traités au CAQ et à l'AC. À l'heure actuelle, ces agents de préservation ne sont pas encore disponibles à la vente au Canada mais ils sont commercialisés depuis 2006 aux États-Unis (Preston *et al.* 2008). Deux types de traitement ont été mis en place: le MCQ (66% Cu et 34% quat) et le MCA (96% Cu et 4% tébuconazole). Dans la formulation de ces nouveaux agents de préservation, le Cu et le co-biocide utilisés ne sont plus dissous dans le solvant (cas du CAQ et de l'AC) mais ils sont dispersés sous forme micronisée dans la solution de traitement. Les particules de cuivre micronisées peuvent être produites à partir de n'importe quelle source de Cu, néanmoins, le carbonate de cuivre est le plus souvent employé. Le carbonate de Cu est insoluble dans l'eau à des pH proches de la neutralité, mais il se solubilise facilement dans le bois à des pH de 4 - 5 (McIntyre et Freeman 2008). Les particules de Cu sont micronisées par broyage de composés de Cu (Zhang et Zhang 2009). La taille des particules de Cu est comprise entre 0,01 et 25 µm même si la majorité d'entre elles se situent entre 0,15 et 0,25 µm (Jin 2010). Selon Preston *et al.* (2008), la taille optimale des particules se situe aux alentours de 0,19 µm. La taille des particules de Cu a une importance sur l'efficacité du traitement. En effet, des particules trop fines augmenteraient la lixiviation du Cu et les risques potentiels pour la santé liés aux nanoparticules alors que des particules trop grossières diminueraient la pénétration de l'agent de préservation dans le bois (Preston *et al.* 2008).

## 2.1.5. Fabrication et production de bois traité

En Amérique du Nord, le procédé Bethell, également appelé procédé à « cellules pleines » est le mode de traitement le plus répandu pour permettre l'imprégnation de l'agent de préservation dans le bois (USDA 2007). Les teneurs en métaux dans les bois dépendent de la formulation initiale utilisée ainsi que du type d'utilisation envisagée. Selon l'AWPA, les niveaux de rétention des bois traités à l'ACC varient de 4 à 40 kg.m<sup>-3</sup> en fonction de l'application à laquelle le bois est destiné. Pour les bois traités au CAQ, les niveaux de rétention s'étendent de 4,0 à 6,4 kg.m<sup>-3</sup> et dans des conditions extrêmes, elles peuvent atteindre 9,6 kg.m<sup>-3</sup> alors que pour les bois traités à l'AC ces niveaux de rétention varient de 1,6 à 3,4 kg.m<sup>-3</sup>. Pour le MCQ et le MCA, des niveaux de rétention ont été proposés et sont actuellement en évaluation par l'AWPA. Les niveaux de rétention des différents agents de préservation en fonction de l'application envisagée sont présentés au *Tableau 1*.

**Tableau 1** Niveaux de rétention retenus par l'AWPA pour les différents types de traitement du bois en fonction des applications envisagées

Type de traitement	Niveau de rétention de l'agent de préservation (kg.m <sup>-3</sup> )				Références
	Au-dessus du sol	En contact avec le sol	Poteaux	En contact avec l'eau de mer	
ACC	4.0	6.4	9.6	40	Mazela <i>et al.</i> (2005)
CAQ	4.0	6.4	-	-	Kamdem (2008)
AC	1.6	3.4	-	-	Kamdem (2008)
MCQ	2.4 - 4.0	4.0 - 6.4	-	-	SPC (2009)
MCA	1.1 - 1.8	1.8 - 3.4	-	-	SPC (2009)

L'industrie de préservation du bois à base de composés cuivrés connaît une popularité croissante depuis les années 1960. La production de bois traité à l'ACC a progressé graduellement dans les années 1970 (< 0,5 Mm<sup>3</sup>) pour atteindre son apogée à la fin des années 1990 avec près de 14 Mm<sup>3</sup> de bois traité produit (*Figure 1*). Selon McQueen et Stevens (1998), la production de bois traité à l'ACC a quadruplé entre 1980 et 1990. Depuis les années 1990, la production de bois traité à l'ACC semble s'être stabilisée. En 2000, la production de bois traité à l'ACC s'élevait à 15 Mm<sup>3</sup> dans le Nord de l'Amérique et à près de 20 Mm<sup>3</sup> à travers le monde (Humphrey 2002).

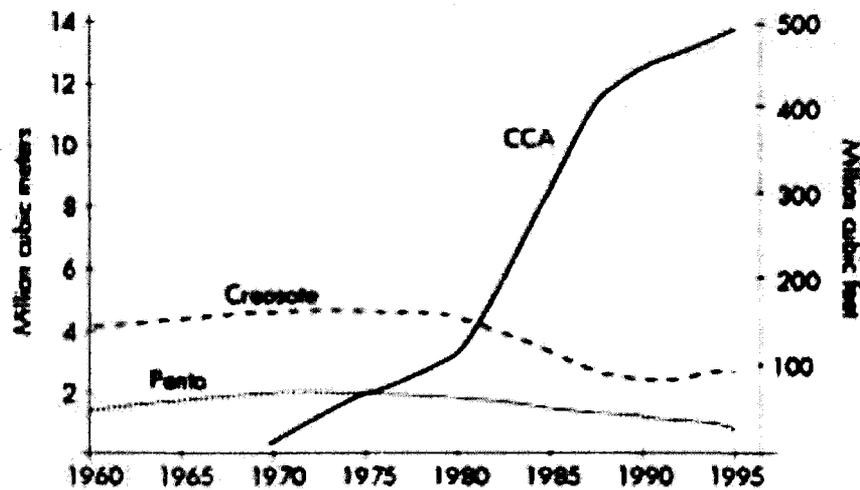


Figure 1 Production de bois traité à l'ACC, à la créosote et au PCP depuis les années 1960 jusqu'aux années 1995 (Source: Jardan et Abraham 2004)

Les 12 février et 3 avril 2002, l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) et l'ARLA (Agence de Réglementation de la Lutte Antiparasitaire) ont annoncé respectivement le retrait volontaire de la commercialisation de bois traité à l'ACC pour la majorité des applications résidentielles aux États-Unis et au Canada à compter du 1<sup>er</sup> janvier 2004 (Pederson *et al.* 2005). Suite à ce retrait, les bois de remplacement de l'ACC se sont largement développés et notamment les bois traités au CAQ et à l'AC pour ce qui est du Canada. Un sondage réalisé en 2004 auprès d'usines américaines de traitement du bois annonce que 41% du bois est traité au CAQ, 35% à l'ACC et 18% à l'AC (Smith *et Helena* 2008). Selon Barnes (2008), la répartition pour le Nord de l'Amérique suit la même tendance que celle des États-Unis à savoir que 47% du bois est traité au CAQ, 31% à l'ACC et 16% à l'AC. Suite à la commercialisation du bois traité au MiCu aux États-Unis en 2006, cette tendance s'est vue modifiée puisque que le bois traité par des particules de cuivre micronisées représente, de nos jours, près de 80% du volume total de bois traité aux États-Unis (McIntyre et Freeman 2009).

## 2.2. Nature et toxicité des composés chimiques

### 2.2.1. Cuivre

Le cuivre, de symbole chimique Cu et de numéro atomique 29, est un métal de transition. Sa masse molaire est de  $63,546 \text{ g.mol}^{-1}$ . Bien qu'il existe plusieurs états d'oxydation du Cu (0, +I, +II), les formes les plus stables et les plus présentes dans l'environnement sont les ions cuivreux (+I) et les ions cuivriques (+II). Il existe également une forme instable, le Cu (III). Dans l'environnement, le Cu peut se trouver à l'état de minéraux sous forme de sulfures (CuS,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), d'oxydes (CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), de carbonates ( $\text{CuCO}_3$ ). Le Cu peut aussi réagir avec des composés halogénés ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ , CuCl, CuBr), azotés ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ), sulfurés ( $\text{CuSO}_4$ ) ou encore, des espèces organiques telles que l'acide fulvique ou l'acide humique (Santé Canada 1992). En solution aqueuse, les ions cuivriques sont plus stables que les ions cuivreux. La répartition des formes de Cu en fonction du pH et des conditions d'oxydoréduction est illustrée en *Annexe 2*.

Bien que le Cu soit un nutriment essentiel et indispensable au bon fonctionnement des plantes, des animaux et des êtres humains, il peut s'avérer toxique lorsqu'il est absorbé à des concentrations très élevées ou sur de longues périodes. Le Cu (II) permet le maintien du système immunitaire ainsi que la régulation du cholestérol et du glucose. L'Organisation Mondiale de la Santé a conclu, en 1996, qu'une déficience en Cu serait plus dangereuse pour la santé qu'une intoxication par excès. Cependant, des expositions chroniques au Cu, sous sa forme soluble  $\text{Cu}^{2+}$ , peuvent provoquer des dommages au foie et aux reins (CCME 1997). Aucun effet cancérigène, mutagène ou neurotoxique n'a été mis en évidence chez les humains. La concentration limite établie pour les eaux destinées à la consommation est de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  (World Health Organization 2008).

### 2.2.2. Chrome

Le chrome, de symbole chimique Cr, possède les propriétés d'un métal de transition. Son numéro atomique est le 24 et sa masse atomique est de  $51,996 \text{ g.mol}^{-1}$ . Cinq états d'oxydation différents du Cr existent, à savoir: 0, +II, +III, +IV, +VI. Les oxydes de Cr trivalent (+III) et hexavalent (+VI) sont les formes les plus stables et les plus prépondérantes dans l'Environnement. Le Cr trivalent, qui est modérément soluble, est la forme la plus stable du Cr alors que le Cr hexavalent est fortement soluble ce qui le rend plus biodisponible et plus toxique

pour les êtres vivants (Kotas et Stasicka 2000). La prédominance de ces espèces dépend à la fois du pH, des conditions d'oxydoréduction du milieu (*Annexe 2*) et de la concentration totale en Cr. Les espèces de Cr trivalent incluent  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  (formes aqueuses) et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (forme solide). Les espèces de Cr hexavalent incluent:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  (formes aqueuses) et  $\text{CrO}_3$  (forme solide). Dans les eaux naturelles où le pH est compris entre 4,5 et 6,5, les espèces prédominantes du Cr trivalent sont  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et celles du Cr hexavalent sont  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (Cieslak-Golonka 1996; Kotas et Stasicka 2000).

Le Cr hexavalent est classé par Environnement Canada parmi les substances cancérigènes pour l'être humain (Environnement Canada et Santé Canada 1994). Des effets non cancérigènes ont également été reportés après contact prolongé avec cette substance. En effet, l'inhalation de Cr (VI) peut provoquer des dommages du système respiratoire (asthme, bronchites, inflammation du larynx et des poumons), du foie (Cieslak-Golonka 1996; Kotas et Stasicka 2000), du système nerveux (Baral et Engelken 2002) et du système immunitaire (Dang et Chen 2003). La forte capacité d'absorption au niveau cellulaire de Cr (VI) et son fort pouvoir oxydant sont à l'origine de sa toxicité élevée (Cieslak-Golonka 1996; Kotas et Stasicka 2002). La concentration limite de Cr dans les eaux potables est de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (World Health Organization 2008). Le Cr trivalent, quant-à-lui, est un élément essentiel pour les êtres humains. Il joue un rôle important dans le contrôle du glucose et des lipides. Il est recommandé par le National Academy of Science de consommer de 50 à 200  $\mu\text{g}$  de Cr (III) par jour pour rester en bonne santé (Environnement Canada et Santé Canada 1994).

### 2.2.3. Arsenic

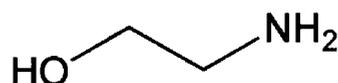
L'arsenic possède les propriétés des métalloïdes mais par souci de simplification nous utiliserons le terme métal dans la suite de ce manuscrit. Le symbole chimique de l'arsenic est As et son numéro atomique est 33. Sa masse atomique est de  $74,922 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'As est le 20<sup>ième</sup> élément chimique le plus présent sur Terre et il peut prendre plusieurs états d'oxydation: -III, 0, +III (arsénite) et +V (arséniate) (Henke 2009). Parmi les degrés d'oxydation existants, on retrouve le plus couramment l'arsénite (+III) et l'arséniate (+V). L'arsénite (+III) est plus mobile et plus toxique que l'arséniate (+V). Les espèces d'As (V) inorganiques incluent:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (acide arsénique),  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  et  $\text{AsO}_4^{3-}$  et les espèces d'As (III) inorganiques incluent:  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (acide arsénieux),  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ . À fort potentiel d'oxydoréduction, la forme pentavalente prédomine et à  $\text{pH}>2$ , seules les formes déprotonées  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  et  $\text{HAsO}_4^{2-}$  existent (*Annexe 2*).

Dans un milieu plus réducteur, les espèces d'arsénite sont majoritaires et l'acide arsénieux prédomine pour des pH allant de 0 à 9 (Kumaresan et Riyazuddin 2001). Dans des conditions très réductrices, l'arsine ( $H_3As$ ) qui est un gaz toxique peut se former (Henke 2009).

Les organismes mondiaux et nationaux ont répertoriés certains composés de l'As comme étant des substances dangereuses pour la santé (ATSDR 2007) et cancérigènes (USEPA, USNRC). L'inhalation chronique d'As peut causer des cancers des poumons alors qu'une ingestion de ce composé chimique peut être à l'origine de cancers du foie, de la vessie, de la peau ou de la langue (Cheng *et al.* 2009; Henke 2009; Ng *et al.* 2003). Des effets non cancérigènes ont également été répertoriés tels que des maladies cardiovasculaires ou cérébrovasculaires, du diabète (Chen *et al.* 2007; Henke 2009), des problèmes de la peau (hyperpigmentation ou kératoses), des lésions du système nerveux ou du système immunitaire (Duker *et al.* 2005). Les composés d'As inorganiques sont connus pour être plus toxiques que les formes organiques. Les études ont montré que les formes les plus toxiques de l'As sont les espèces minérales aux degrés d'oxydation As (III) et As (V). Les ions arsénates (V) ont une structure similaire au phosphore et peuvent interagir avec l'organisme à la place de ce nutriment, ce qui favorise l'accumulation d'As dans les os (Duker *et al.* 2005). Les ions arsénites (III) sont, quant-à-eux, 10 fois plus toxiques que As (V). La plus grande toxicité d'As (III) est due à sa plus grande capacité à traverser la membrane cellulaire et à interagir avec les groupes sulfhydriles des protéines et des enzymes modifiant ainsi leur régulation et leur activité (Gebel 1997). De plus, des études ont mis en évidence que l'As inorganique peut être converti en produits méthylés (MMA et DMA), moins toxiques que les formes minérales, mais qui restent cytotoxiques et génotoxiques (Kenyon *et al.* 2008).

#### **2.2.4. Monoéthanolamine**

L'éthanolamine (N° CAS 141-43-5) également appelé 2-aminoéthanol ou monoéthanolamine (MEA) est un composé organique appartenant à la famille des éthanolamines au même titre que la diéthanolamine (DEA) ou la triéthanolamine (TEA). La *Figure 2* illustre la structure chimique de la monoéthanolamine. Par souci de simplification, nous ne nous intéresserons qu'au cas de la monoéthanolamine qui sera appelée MEA dans ce manuscrit. Sa formule chimique est  $C_2H_7NO$  et sa masse moléculaire est de  $61,083 \text{ g.mol}^{-1}$  (Libralato *et al.* 2010). La MEA est un liquide visqueux incolore qui possède une odeur similaire à celle de l'ammoniaque. La MEA est parfaitement soluble dans la plupart des solvants polaires ( $H_2O$ , alcool) et peu soluble dans les solvants organiques.



**Figure 2** Représentation chimique de la monoéthanolamine (MEA) d'après Libralato *et al.* (2010)

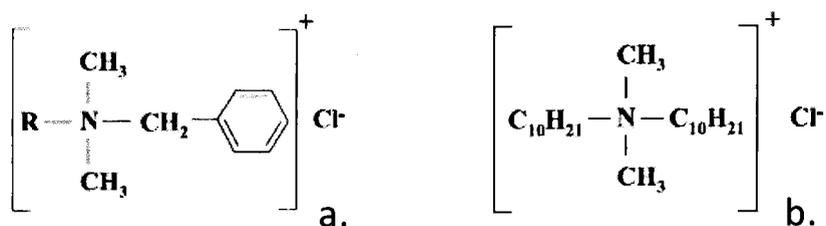
En présence de Cu (II), la MEA agit comme un ligand multidenté grâce à ses groupements amines, hydroxydes ou hydroxyles déprotonés. La nature du complexe ainsi formé dépend à la fois du pH de la solution et de la concentration en MEA. Une étude indique que, pour des pH inférieurs à 7 et en présence d'un excès de MEA, l'espèce majoritaire est  $\text{Cu}(\text{MEA})_4^{2+}$  (Mazela *et al.* 2005). Cassassas *et al.* (1989) ont mis en évidence que, pour des pH supérieurs à 5, l'ion cuivrique se lie à deux molécules de MEA à travers leur groupement amine. Avec l'augmentation du pH, une déprotonation des groupements hydroxydes est observée ainsi que la fixation des atomes d'oxygène au Cu par chélation. Dans la solution d'imprégnation utilisée lors de la préservation du bois (pH 9,0 – 9,5), le complexe majoritairement présent en solution serait donc sous la forme  $[\text{Cu}(\text{MEA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  ou  $[\text{Cu}(\text{MEA})(\text{MEA})(\text{H}_2\text{O})]^+$ .

Le MEA est une substance pouvant être absorbée par la peau, les poumons et les voies gastro-intestinales, puis transformée en phosphatidyléthanolamine ou en phosphatidylcholine. Ces dernières peuvent traverser les parois cellulaires et être converties en acide aminé ou servir de source d'énergie à la cellule. La toxicité aiguë du MEA est faible. Des études réalisées sur des animaux ont permis de conclure que cette molécule est « non toxique à faiblement toxique » (Libralato *et al.* 2010). Selon PAN Pesticides, cette molécule est classée parmi les substances à toxicité aiguë modérée car à fortes concentrations, le MEA peut entraîner des irritations de la peau ainsi que des lésions aux poumons, à la vessie et au foie. Aucun effet cancérigène ou mutagène n'a été mis en évidence.

### 2.2.5. Co-biocides

Les composés d'ammonium quaternaires sont des molécules organiques constituées d'une longue chaîne alkyl hydrophobe et d'une tête d'ammonium hydrophile chargée positivement quelque soit le pH de la solution. Ils peuvent être synthétisés par alkylation d'amine tertiaire ou par amination catalytique d'alcool. Les chlorures de N-AlkylBenzylDiméthylAmmonium (ABDAC) et les chlorures de DidécylDiméthylAmmonium (DDAC) sont parmi les composés d'ammonium

quaternaires les plus utilisés comme co-biocides dans l'industrie de préservation du bois. Les molécules d'ADBAC sont constituées d'un atome d'azote chargé positivement lié à un groupement benzyle, à deux groupements méthyles et à un groupement alkyle comme l'indique la *Figure 3*. La charge positive de l'azote est contrebalancée par la présence d'un ion chlorure. L'ADBAC, de coloration jaune pâle et à odeur d'amine, est très soluble dans l'eau ainsi que dans les alcools. Fortement cationique, ce composé se lie facilement aux composés organiques et inorganiques (carbonates, sulfates, métaux) (USEPA 2006a). Le DDAC, de formule  $C_{22}H_{48}NCl$  et de masse moléculaire  $362,076 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a été synthétisé pour la première fois en 1965. Constitué d'un atome d'azote lié à deux groupements alkyles et deux groupements méthyles (*Figure 3*), le DDAC est complètement soluble dans l'eau et dans le n-octanol. C'est un composé non-volatile qui se fixe facilement aux substances anioniques telles que les ions sulfates. Il se présente sous forme de liquide jaune clair avec une odeur d'éthanol (USEPA 2006b; CCME 1999).

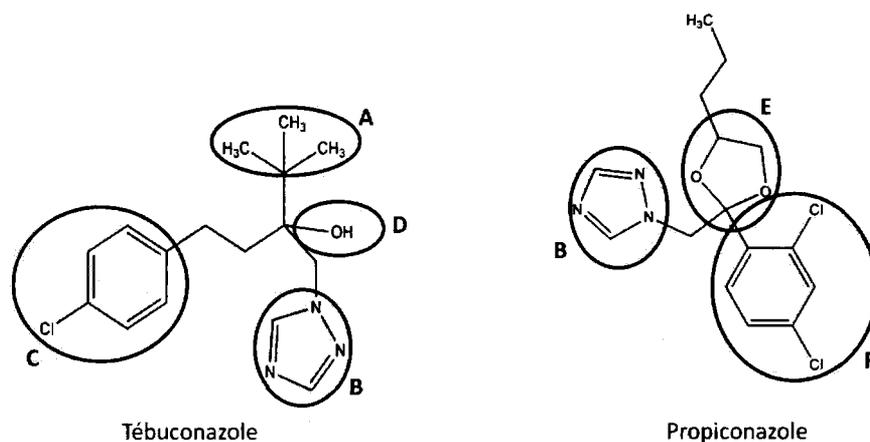


**Figure 3** Structures chimiques de l'ADBAC (a) et du DDAC (b) d'après Iannou *et al.* (2007)

Les études concernant la toxicité des composés d'ammonium quaternaires sont assez limitées. Selon l'USEPA (2006a, b), ces composés sont modérément toxiques par inhalation ou ingestion et peu toxiques par contact avec la peau. Juergensen *et al.* (2000) relatent des cas d'irritation de la peau, des yeux et même des dommages au niveau des voies digestives et plus particulièrement au niveau des reins lors d'expositions chroniques avec le DDAC. Aucun effet cancérigène, mutagène ou génotoxique n'a été mis en évidence pour le moment concernant ces deux molécules (USEPA 2006a,b).

Le tébuconazole et le propiconazole sont des substances appartenant à la famille des composés azolés et plus particulièrement des 1,2,4-triazoles appelés également S-triazoles. Les triazoles sont une classe de composés organiques à hétérocycles insaturés constitués de

cinq atomes: trois atomes d'azote (en position 1, 2 et 4) et deux atomes de carbone. Ces substances organiques sont synthétisées grâce à la réaction d'Einhorn-Brunner (réaction entre un imide et un alkylhydrazine) ou la réaction de Pellizari (réaction entre un amide et un hydrazide) (Potts 1961). Le tébuconazole (N° CAS 80443-41-0), de formule chimique  $C_{16}H_{22}ClN_3O$ , a été breveté en 1981. Sa masse moléculaire est de  $307,818 \text{ g.mol}^{-1}$ . Ce composé organique possède un groupement tert-butyle (A), un groupement triazole (B), un groupement para-chlorophényle (C) ainsi qu'une fonction alcool (D) (Figure 4). Le tébuconazole se présente sous forme de poudre incolore. C'est un composé soluble dans l'eau (solubilité de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) ainsi que dans certains solvants organiques tels que l'acétone (Ma *et al.* 2009). Le propiconazole (N° CAS 60207-90-1) a pour formule chimique  $C_{15}H_{17}Cl_2N_2O_3$  et pour masse moléculaire  $342,213 \text{ g.mol}^{-1}$  (PAN Pesticide 2010). La molécule de propiconazole porte un groupement triazole (B), un groupement dioxolane (E) et un groupement ortho,para-chlorophényle (F) (Figure 4). Ce composé chimique se présente sous forme de liquide jaune. Le propiconazole ayant un caractère acide ( $pK_a = 1.09$ ), il s'adsorbe facilement sur les composés basiques. Il est très soluble dans l'eau (solubilité de  $110 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et est miscible dans la plupart des solvants organiques (Adam *et al.* 2005).



**Figure 4** Structures chimiques du tébuconazole et du propiconazole d'après PAN Pesticides (2010)

Le tébuconazole et le propiconazole sont classés par l'USEPA parmi les substances possiblement cancérigènes (Groupe C) pour l'homme suite à l'augmentation des risques d'adénomes hépatiques chez des souris et des cancers du foie chez des rats. Ces composés sont considérés comme ayant une toxicité aiguë modérée par l'USEPA et comme toxique et persistante par l'Union Européenne (Adam *et al.* 2005). Des expositions chroniques au tébuconazole peuvent causer des troubles du système hépatique, du système nerveux, au niveau des glandes surrénales ainsi que des dommages du système immunitaire (Moser *et al.* 2001). Aucun effet génotoxique de cette substance n'a été mis en évidence. Des études ont montré que le propiconazole est à l'origine de troubles hépatiques (grossissement du foie, nécroses et tumeurs) chez des rats et des souris (Chen *et al.* 2008).

## **2.3. Comportement des métaux lors de la mise en service du bois traité**

### **2.3.1. Mode de fixation des métaux dans le bois**

De nos jours, les mécanismes de fixation des métaux dans le bois ne sont pas entièrement élucidés étant donné que les réactions qui interviennent entre le bois et les métaux sont très complexes. De nombreuses études EPR (Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy), EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), XRF (X-ray fluorescence spectrometry) ont été réalisées sur des bois traités à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ dans le but de mieux comprendre les différentes étapes de fixation des métaux dans le bois ainsi que la stabilité des produits formés dans le bois.

#### **2.3.1.1. Bois traité à l'ACC**

Les études réalisées afin de comprendre la fixation de l'As, du Cr et du Cu dans le bois traité à l'ACC mettent en évidence que les états d'oxydation majoritaires de ces trois métaux sont: As (V), Cr (III) et Cu (II). Selon Hingston *et al.* (2001), 10% du Cr initialement présent resterait fixé sous forme hexavalente aux composantes du bois alors que Dang *et al.* (2003) affirment que même si la réduction de Cr (VI) en Cr (III) peut prendre plusieurs mois, aucun Cr (VI) n'est retrouvé dans les bois mis en service depuis de nombreuses années.

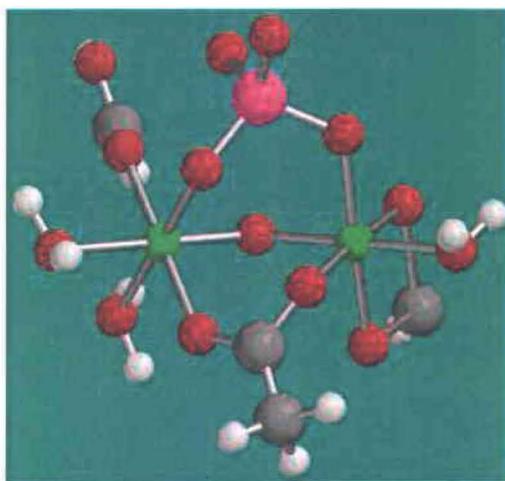
Le mécanisme de fixation de l'ACC est régi par la réduction du Cr (VI) en Cr (III) en présence de lignine, de carbohydrates ou d'extraits de bois (acides gras et résiniques, composés

phénoliques, terpènes) (Bull 2001; Tascioglu 1997). La réduction de Cr (VI), très consommatrice en protons  $H^+$  (Équation 1), entraîne une augmentation significative du pH.

**Équation 1 Réduction de Cr (VI) en Cr (III)**



La précipitation des métaux, la formation de complexes ou de « cluster » ainsi que la fixation de  $Cr^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  sur les groupements donneurs du bois sont favorisées par cette augmentation de pH. Selon Waldron (2005), la fixation de l'As dans le bois serait due à la formation d'un complexe d'arséniate de Cr de la forme  $CrAsO_4^-$ , favorisé par la réduction de Cr (VI) en Cr (III). L'hypothèse qu'il s'agisse d'un précipité de la forme  $CrAsO_4 \cdot nH_2O$  est mise en avant par une étude EXAFS réalisée par Bull *et al.* (2000). La formation de ce précipité apparaît pour des pH relativement faibles ( $pH \geq 2,3$ ). Des études de spectres XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS ont permis de caractériser la structure la plus probable du complexe formé entre l'As (V) et le Cr (III) (Nico *et al.* 2004) (Figure 5).



**Figure 5** Identification du cluster As/Cr formé lors de la fixation des métaux dans le bois d'après Nico *et al.* (2004). Dans ce modèle, l'oxygène est représenté en rouge, l'arsenic en rose, le chrome en vert, le carbone en gris et l'hydrogène en blanc

Il s'agit d'un « cluster » constitué de deux atomes de Cr reliés entre eux par un pont formé par  $\text{AsO}_4^-$  et par une liaison Cr-O-Cr. Les études réalisées à la fois sur des bois fraîchement traités et des bois ayant été soumis aux conditions extérieures indiquent que le « cluster » formé est stable dans le temps (Nico *et al.* 2004). Le Cr (III) semble également être présent sous forme d'hydroxydes ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) et de carbonates (Bull *et al.* 2000) ou sous forme  $\text{CrO}_4^{2-}$  complexé avec la lignine (Hingston *et al.* 2001). Les spectres EXAFS réalisés par Bull *et al.* (2000) ne permettent pas de mettre en évidence de cluster As/Cu ni d'interactions évidentes entre le Cu et le Cr. Le Cu est fixé directement au bois par échange ionique ou par formation de liaisons de coordination (liaison ionique ou liaison covalente) (Hingston *et al.* 2001; Hugues *et al.* 1994).

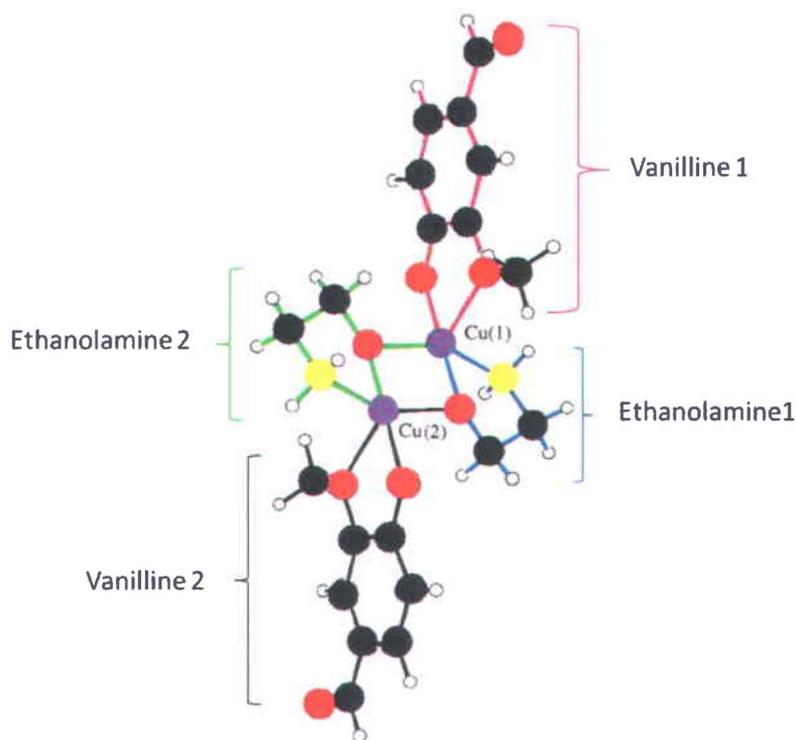
La répartition des métaux dans le bois n'est pas homogène. En effet, la concentration des métaux en périphérie du bois est plus importante que dans le cœur où peu de métaux se fixent. La formulation, la concentration en métaux et le pH de la solution de préservation ainsi que l'essence du bois, la température de fixation ou les conditions d'humidité sont autant de paramètres qui peuvent influencer la fixation des métaux dans le bois (Morris *et al.* 2002; Waldron 2005).

### **2.3.1.2. Bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ**

La fixation du Cu dans les bois traités au CAQ et à l'AC n'est pas encore complètement élucidée mais il semble évident que l'amine joue un rôle primordial. En effet, cette dernière peut affecter la stabilité, la solubilité et la polarité du complexe Cu-amine formé en solution (Humar *et al.* 2007).

Selon différentes études, les groupements phénoliques et les esters aromatiques de la lignine ainsi que les groupements carboxyliques de l'hémicellulose sont les sites de fixation préférentiels pour le Cu (Helsen *et al.* 2007; Ruddick *et al.* 2001; Zhang et Kamdem 2000a). Deux mécanismes de fixation peuvent être envisagés: le complexe Cu-amine se fixe au bois par échange ionique, relâchant une ou deux molécules d'amine ou les complexes non chargés de Cu-MEA se chargent lors de l'imprégnation et réagissent avec les groupements phénoliques et carboxyliques pour former des complexes bois-Cu-amine stables (Ruddick *et al.* 2001; Zhang et Kamden 2000b; Zhang et Zang 2009). Les études EPR (Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy), FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) et X-Ray réalisées par Ruddick *et al.* (2001), concernant le complexe formé entre le Cu et la vanilline (composé analogue aux composantes intrinsèques du bois), indiquent qu'il s'agit d'un dimère de formule  $[\text{Cu}(\text{Vanilline})(\text{MEA})]_2$ .

La structure de ce dimère, présentée en *Figure 6*, montre que chaque atome de Cu est lié à une molécule de vanilline via ses groupements hydroxy- et métoxy- ainsi qu'à une molécule d'éthanolamine via ses groupements amine et alcool (Ruddick *et al.* 2001).



**Figure 6** Représentation de la structure du complexe  $[Cu(\text{Vanilline})(\text{MEA})_2]$  d'après Ruddick *et al.* (2001). Les atomes de Cu sont représentés en violet, ceux d'azote en jaune, ceux d'oxygène en rouge, ceux de carbone en noir et ceux d'hydrogène en blanc

Les spectres EPR réalisés sur des bois traités au CAQ et à l'AC montrent que le Cu se fixe au bois sous la forme d'un complexe octaédrique. Le Cu se lie à deux molécules de MEA jouant le rôle de ligands bidentés via leurs groupements amine et alcool (Zhang et Kamdem 2000b). Ces observations sont confortées par celles réalisées par Mazela *et al.* (2005) à partir de bois traité au CAQ. Selon Mazela *et al.* (2005), le complexe  $\text{Cu}(\text{MEA})_2$  se lie alors aux atomes d'oxygène des composantes intrinsèques du bois. Les complexes  $\text{Cu}(\text{MEA})_2\text{O}_2$  ou  $\text{Cu}(\text{MEA})_2\text{O}$  (forme majoritaire) ainsi formés sont de géométrie octaédrique. Les études réalisées par Lee et Cooper (2010) mettent en évidence un mode de fixation différent de ceux observés précédemment. La

relation entre la capacité d'échange cationique (CEC) du bois et les quantités de Cu et de MEA fixées semblent indiquer que le Cu est fixé au bois à travers un seul site cationique. Les rapports Cu: MEA du complexe formé sont de 1: 1, indiquant que le complexe  $\text{Cu}(\text{MEA})_2$  en solution perd une molécule de MEA avant de se fixer au bois sous la forme  $\text{Cu}(\text{MEA})^+$  (Lee et Cooper 2010).

Les principales études réalisées sur la fixation du Cu dans les bois traités au MiCu se concentrent sur la micro-distribution du métal dans le bois. Des études ont été réalisées sur des bois traités au CAQ et au MCQ par ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy), EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry), EDAX (Emission scanning electron microscopy coupled with X-Ray microanalysis) et X-ray afin d'observer la distribution du cuivre micronisé dans le bois et de la comparer à celle du Cu dans le traitement conventionnel au CAQ. La micro-distribution du Cu semble être similaire pour les deux types de traitement envisagés (Matsunaga *et al.* 2007; McIntyre 2010; Stirling *et al.* 2008). Le mécanisme de fixation des particules de cuivre micronisées semble être régi par le dépôt physique de ces particules à l'intérieur de la structure du bois. Les chercheurs présument que les particules micronisées se fixent au bois grâce à une adhésion forte entre les dispersants, présents sur la surface des molécules de Cu, et la fibre du bois ou grâce à des interactions de faibles énergies (Van der Waals de type London) par induction de polarisation entre le Cu particulaire et les composantes intrinsèques du bois. Ce mode d'adhésion est similaire à celui des revêtements employés pour protéger le bois. Cette forte adhésion ancre les particules de cuivre micronisées et empêche leur lixiviation lors d'exposition aux conditions climatiques (Freeman et McIntyre 2008). Une fraction de Cu, toujours sous forme libre  $\text{Cu}^{2+}$ , se fixe au bois par échange ionique comme pour les traitements de bois conventionnels. Une autre hypothèse de mécanisme de fixation est avancée par Xue *et al.* (2010). Les particules de cuivre micronisées se fixent au bois de façon similaire aux traitements conventionnels formant des complexes octaédriques dans lesquels le Cu est lié à six atomes d'oxygène.

La fixation du Cu, présent dans les agents de préservation de remplacement (CAQ, AC et MCQ), dans le bois est influencée par l'essence de bois considérée, la température de fixation, l'humidité relative, la formulation de la solution d'imprégnation: source de Cu, type d'amine, ratio Cu : amine, pH (Pankras *et al.* 2009). Tout comme pour l'ACC, la fixation des métaux est hétérogène et diminue au fur et à mesure de l'augmentation de la profondeur du bois.

### 2.3.2. Lixiviation naturelle des métaux

La lixiviation des métaux présents dans le bois peut être favorisée par le ruissellement des pluies acides, les coulures, la volatilisation des sciures ainsi que par la décomposition du bois. Le taux de lixiviation des métaux est très élevé au cours des premiers mois de mise en service; puis diminue au fur et à mesure des années. Cette diminution du taux de lixiviation peut s'expliquer par le fait que la concentration en métaux dans la couche périphérique diminue et que la fixation des métaux aux composantes intrinsèques du bois devient de plus en plus forte (Hingston *et al.* 2001; Solo-Gabriele *et al.* 2004; Stirling *et Morris* 2010). Le taux de lixiviation après une année de mise en service semble être plus important pour l'As (11%) puis pour le Cu (1,9%) suivi par le Cr (1,3%) alors que dans la formulation ACC-C, le Cr est l'élément qui est présent en plus grande proportion (Hasan *et al.* 2010). Selon les tests de laboratoire simulant la lixiviation accélérée des métaux par l'eau de pluie, Cui (2004) a mis en évidence une lixiviation de 28% d'As, 0,5% de Cr et 6,0% de Cu présent initialement dans le bois traité à l'ACC. Des études comparatives récentes ont montrées que le Cu présent dans les bois de remplacement CAQ et AC avait tendance à lixivier plus facilement que dans le bois traité à l'ACC (Humar *et al.* 2007; Stook *et al.* 2005; Temiz *et al.* 2006; USDA 2000). Selon Stefanovic *et Cooper* (2005), après deux ans d'exposition, 1,3% du Cu est lixivié dans le cas de bois traité à l'ACC contre 1,8% pour un bois traité à l'AC et 3,8% pour un bois traité au CAQ. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus par Kennedy *et Collins* (2001), qui après 10 mois d'exposition en conditions extérieures, ont observé une perte de 1,2% du Cu initialement présent dans les bois traités à l'ACC contre 3,0% du Cu pour les bois traités à l'AC. Une étude récente a révélé que les particules de cuivre micronisées (MCQ) lixivient moins facilement (6,8%) que les particules de Cu des traitements conventionnels (8,2% pour bois traité au CAQ) (Stirling *et Morris* 2010). La lixiviation des métaux peut être influencée par l'essence du bois, le type de traitement, le taux de rétention, la perméabilité du bois, la taille et le volume de la pièce de bois considérée, la présence de revêtement ou non, la température, le degré d'exposition au soleil, la fréquence des intempéries et la nature du sol sur lequel la structure est posée (Hingston *et al.* 2001; Stefanovic *et Cooper* 2005).

La lixiviation des métaux présents dans les bois traités peut causer de nombreux problèmes environnementaux: contamination des sols, risque d'absorption des métaux par les humains ou les animaux. Comme mentionné précédemment, l'As, le Cr et le Cu peuvent s'avérer toxiques pour les humains, les animaux et les organismes marins. Une élévation significative des teneurs en métaux dans les sols en contact avec des structures en bois traité à base de composés

cuivrés a été mise en évidence. Cooper et Ung (1997) ont mesuré respectivement des teneurs en As, Cr et Cu de 500, 200 et 1 000 mg.kg<sup>-1</sup> dans des sols situés à proximité de poteaux traités à l'ACC. Selon Stilwell et Graetz (2001), les teneurs en As dans des sols à proximité de barrières d'autoroutes traitées à l'ACC peuvent être jusqu'à 20 fois supérieures à celles des sols de référence. Les teneurs retrouvées dans les sols en contact avec des structures en bois traité à l'ACC atteignent jusqu'à 350 mg As.kg<sup>-1</sup>, 150 mg Cr.kg<sup>-1</sup> et 350 à 500 mg Cu.kg<sup>-1</sup> (Stilwell et Gorny 1997). Très peu d'études ont été réalisées afin d'observer la contamination éventuelle de sols mis en contact avec des bois traités au CAQ ou à l'AC. Cependant, étant donné que ces types de traitement ont tendance à lixivier plus facilement, il est possible d'envisager que la contamination des sols par le Cu sera plus importante que dans les cas cités précédemment. Selon l'étude réalisée par Stefanovic et Cooper (2005), les sols situés en dessous de structures traitées à l'ACC contiennent 5,6 mg Cu.kg<sup>-1</sup> alors que ceux en contact avec respectivement du bois traité au CAQ et à l'AC en contiennent 28 mg Cu.kg<sup>-1</sup> et 135 mg Cu.kg<sup>-1</sup>. Une autre étude réalisée par l'USDA (2000) montre que les teneurs en Cu dans des sols mis en contact pendant 11 mois avec des bois traités au CAQ peuvent atteindre 49 à 1 894 mg.kg<sup>-1</sup> alors que les sols de référence ne contiennent que 25 mg.kg<sup>-1</sup>.

Selon Chirenje *et al.* (2003), la contamination des sols en Cr et Cu a lieu dans les premiers 15 cm de profondeur alors que l'As, plus mobile, semble se disperser plus facilement à des profondeurs atteignant jusqu'à 15 - 30 cm. Les teneurs en As mesurées dans les sols semblent être 2 à 4 fois plus importantes dans les 0 - 5 cm que dans les 30 - 40 cm (Gezer *et al.* 2005). Le pH et les propriétés physico-chimiques du sol, la présence de matière organique, d'argile, d'oxydes de fer, d'aluminium ou de manganèse ainsi que le taux d'humidité sont autant de facteurs qui influencent la lixiviation, la mobilité et la spéciation des métaux dans le sol (Cheng *et al.* 2009; Lespagnol 2003). L'arsenic, lixivié du bois sous sa forme pentavalente (V), se fixe aux hydroxydes d'aluminium et de fer ou aux fractions résiduelles du sol (Henke 2009; Zagury *et al.* 2008). Le Cr est majoritairement lixivié du bois sous sa forme trivalente (III) mais il peut également exister sous sa forme plus toxique Cr (VI). En contact avec le sol, le Cr (VI) est rapidement réduit en Cr (III) par la matière organique en conditions anaérobies et par les sulfures ou le Fe (II) en conditions anoxiques (Lespagnol 2003). La mobilité de Cr (III) dans les sols est très limitée car il s'adsorbe rapidement aux minéraux. Le Cu, quant-à-lui, est peu mobile dans le sol, il se fixe rapidement à la matière organique et aux hydroxydes de fer présents (Lespagnol 2003).

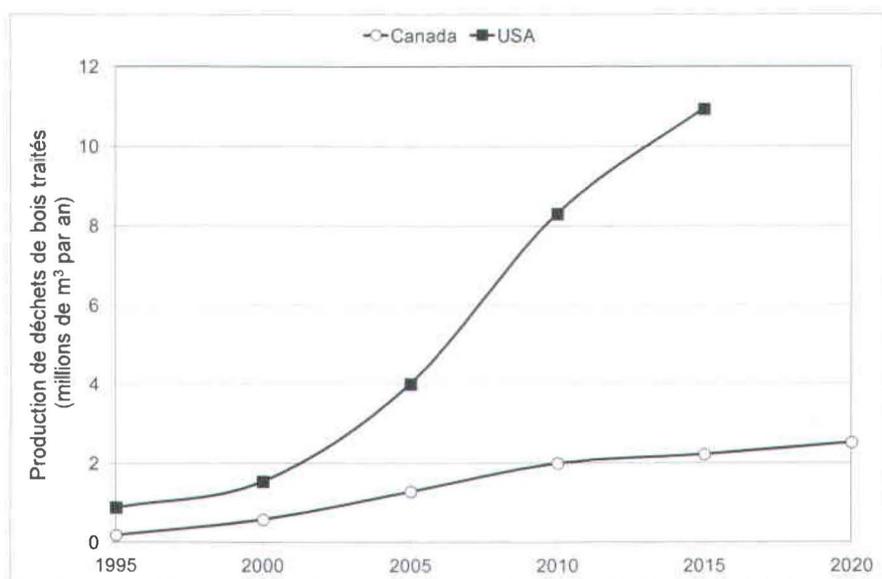
## 2.4. Gestion des déchets de bois traité

### 2.4.1. Volume de déchets à gérer

De nos jours, la gestion des déchets est devenue une problématique mondiale, environnementale et sociale. Le développement économique et la croissance démographique sont à l'origine de l'augmentation de la production de déchets. En 2006, environ 4 billions de tonnes de déchets d'origine résidentielle et non résidentielle ont été produits à travers le monde. Dans le même temps, près de 52 Mt de déchets municipaux et industriels non dangereux ont été générés au Canada. Environ 52% des déchets générés en 2006 au Canada ont été enfouis, 15% ont été recyclés et les 31% restants ont été gérés par les municipalités. Parmi les 13 Mt de déchets produits au Québec en 2006, seulement 2,5 Mt ont été recyclés ou compostés (Chalmin et Gaillochet 2009; Statistique Canada 2006). La gestion des déchets de bois traité à base de composés cuivrés s'avère de plus en plus problématique à cause du volume encombrant des pièces à gérer, de la nature non inerte du bois (sujet à la décomposition) et de la présence de contaminants inorganiques. De nos jours, la quantité de déchets de bois traité éliminée ne représente qu'une faible proportion de celui commercialisé au cours des dernières années. Par conséquent, une augmentation exponentielle du volume de déchets de bois traité à gérer dans les prochaines décennies est à prévoir (Solo-Gabriele et Townsend 1999).

La gestion du bois traité à l'ACC va donc s'avérer très délicate dans les prochaines années compte-tenu du nombre grandissant d'installations traitées arrivant en fin de vie. Selon des études, la durée de vie des installations en bois traité est estimée à 7 – 9 ans pour les applications résidentielles, 10 – 25 ans pour le domaine de la Construction et Démolition (C&D) et 20 – 70 ans pour les applications industrielles (Choi *et al.* 2012a; Cooper 2003; Hasan *et al.* 2011). En se basant sur la production de bois traité au cours des dernières années et de la durée de vie des installations en bois traité, des estimations des quantités de déchets générés dans les prochaines années ont été réalisées. Selon Smith (2005), la quantité de bois traité à l'ACC mis au rebut pourrait être multipliée par 9 entre 2000 et 2020. En Amérique du Nord, environ 3 à 4 Mm<sup>3</sup> de bois traité à l'ACC sont retirés du service chaque année et les projections indiquent que ces quantités pourraient atteindre jusqu'à 16 Mm<sup>3</sup> en 2020 (Sierra-Alvarez 2007). Selon Solo-Gabriele et Townsend (1998), les quantités de déchets de bois traité à l'ACC produites aux États-Unis pourraient atteindre 8,2 Mm<sup>3</sup> en 2011 et près de 11,1 Mm<sup>3</sup> en 2016 (Figure 7). Selon Copper (2003), les quantités annuelles de bois traité à l'ACC démantelées aux États-Unis devraient augmenter graduellement au cours des prochaines années pour atteindre

9 Mm<sup>3</sup> d'ici 2015. Jambeck *et al.* (2007) ont estimé que sur les 180 Mm<sup>3</sup> de bois traité à l'ACC toujours en service, environ 10 Mm<sup>3</sup> seront démantelés chaque année d'ici 2015 et 6 à 8 Mm<sup>3</sup> d'ici 2030 aux États-Unis. Le volume de bois traité mis au rebut au Canada devrait augmenter de 181 000 m<sup>3</sup> en 1995 à près de 2,5 Mm<sup>3</sup> en 2025 (Figure 7) (Cooper 2003).



**Figure 7** Estimation du volume de déchets de bois traité à l'ACC généré en fonction des années au Canada d'après Copper (2003) et aux États-Unis d'après Solo-Gabriele et Townsend (1998)

À notre connaissance, aucune étude prédisant les quantités précises de bois traité au CAQ et à l'AC attendues dans les prochaines n'est disponible à ce jour. Cependant, un changement de la composition du flux de déchets de bois traité est attendu dans les prochaines années en raison du remplacement, en janvier 2004, du bois traité à l'ACC par de nouveaux agents de préservation incluant les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ pour la majorité des applications résidentielles. En se basant sur la durée de vie des structures en bois traité pour des applications résidentielles (7 – 9 ans), les quantités de déchets de bois traité au CAQ et à l'AC devraient augmenter graduellement au cours de prochaines années et remplacer peu à peu les déchets de bois traité à l'ACC. Le changement de la composition du flux de déchets de bois traité dans le domaine du C&D devrait être plus étendu en raison de la plus grande durée

de vie des installations (10 – 25 ans) (Hasan *et al.* 2011). Malgré l'absence d'As et de Cr, l'élimination de ce type de déchets de bois traité risque de poser des problèmes environnementaux en raison des fortes teneurs en Cu présent dans les bois traités. La gestion des déchets de bois traité est un enjeu mondial qui perdurera dans le temps compte tenu du fait que la production de bois traité est toujours aussi importante de nos jours.

#### **2.4.2. Modes de gestion actuelle des déchets de bois traité**

Le mode de gestion des déchets de bois traité est fortement influencé par la définition même de ces déchets, cette dernière variant d'un pays à un autre (MDDEP 2011). En Colombie-Britannique, les déchets de bois traité sont considérés comme des « déchets spéciaux ». En Ontario et au Manitoba, des tests de lixiviation sont obligatoires afin de caractériser les déchets de bois traité et définir la manière la plus adéquate pour les gérer. Au Québec et aux États-Unis, les déchets de bois traité ne peuvent être considérés comme des déchets dangereux et sont donc disposés comme des déchets solides réguliers (MDDEP 2011). Dépendamment des réglementations en vigueur, deux filières de gestion des déchets de bois traité peuvent être envisagées, à savoir: l'enfouissement et l'incinération.

##### **2.4.2.1. Enfouissement**

Au Canada, l'enfouissement est la filière majoritaire de gestion des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC. Jusqu'en janvier 2009, deux règlements régissaient l'enfouissement du bois traité: le Règlement sur les déchets solides (RDS) et le Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles (REIMR). Actuellement, seul le REIMR gère les lieux d'enfouissement susceptibles d'accueillir les déchets de bois traité (MDDEP 2011). Depuis 2006, les déchets de bois sont bannis des sites d'enfouissement de débris de C&D (Art 101 du REIMR) et sont donc acheminés dans des sites d'enfouissement de déchets solides municipaux ou lieux d'enfouissement technique (LET). Selon Saxe *et al.* (2007), les déchets de bois représente 24% du volume des déchets des LET et environ 60% de ce bois serait traité à l'ACC. Plusieurs études ont mis en évidence que les conditions acides et réductrices des lieux d'enfouissement ainsi que l'élévation de la température liée à la décomposition de la matière organique favorisent la lixiviation des métaux présents dans les déchets de bois traité (Moghaddam et Mulligan 2008).

Certains chercheurs se sont intéressés à l'impact direct des déchets de bois traité à l'ACC dans les sites d'enfouissement en reproduisant les conditions de ces sites (2% de pièces de bois traité à l'ACC) dans des lysimètres (colonnes de 6,1 m de haut). Après 11 mois d'expérimentations, les teneurs en As retrouvées dans les eaux de lixiviation sont 4 fois supérieures au témoin (Khan *et al.* 2006). Jambeck (2004) a réalisé une étude sur des lysimètres contenant des déchets de sites d'enfouissement ainsi que sur des lysimètres contenant uniquement du bois traité à l'ACC. Les teneurs en As retrouvées dans les lixiviats des lysimètres simulant les sites d'enfouissement ne dépassent pas 2,3 mg.L<sup>-1</sup> alors que les lysimètres contenant 100% de bois traité à l'ACC atteignent 42 mg.L<sup>-1</sup>.

Des tests réglementaires ont été mis en place par l'USEPA (Méthode 1311) afin d'évaluer les risques de lixiviation des métaux présents dans les déchets de bois traité lorsque ces derniers sont enfouis. Les tests de lixiviation (Toxic Characteristic Leaching Procedure : TCLP) réalisés sur 13 échantillons de bois traité à l'ACC indiquent des teneurs moyennes en As, Cr et Cu de 6,9 – 2,6 et 9,9 mg.L<sup>-1</sup> respectivement (Townsend *et al.* 2004). Selon Stook *et al.* (2005), des concentrations de 8,0 mg As.L<sup>-1</sup>, 3,2 mg Cr.L<sup>-1</sup> et 8,5 mg Cu.L<sup>-1</sup> peuvent être mesurées dans les lixiviats issus des tests TCLP réalisés sur des bois traités à l'ACC. Une étude récente montre cependant que les tests TCLP ne sont pas très représentatifs des conditions réelles des sites d'enfouissement. En effet, la lixiviation des métaux semble plus importante dans les conditions réelles des sites d'enfouissement comparativement aux tests TCLP (Tableau 2).

**Tableau 2 Teneurs en As, Cr et Cu dans les lixiviats des sites municipaux et les lixiviats de tests TCLP d'après Dubey *et al.* (2010)**

Teneur en métaux (mg.L <sup>-1</sup> )	ACC			CAQ	AC
	As	Cr	Cu	Cu	Cu
Tests lixiviats municipaux	11	3,7	11	47	104
Tests TCLP	4,4	1,2	4,5	24	54

Les risques de lixiviation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ et à l'AC dans les sites d'enfouissement ont également été évalués par Stook *et al.* (2005). Selon les résultats des tests TCLP réalisés, il semblerait que les nouveaux agents de préservation lixivient 9 à 20 fois plus que les déchets de bois traité à l'ACC. En effet, les teneurs en Cu mesurées dans les lixiviats des tests TCLP sont respectivement de 8,5 – 80 et 180 mg.L<sup>-1</sup> pour les déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC. Des résultats similaires ont été obtenus par Dubey *et al.*

(2010) lors d'essais de lixiviation du Cu dans les conditions de sites d'enfouissement. Les concentrations en Cu mesurées sont respectivement de 11 – 47 et 104 mg.L<sup>-1</sup> pour les déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC. La forte tendance du Cu présent dans les déchets de bois traité à base de composés cuivrés à lixivier s'explique par la forte affinité de ce dernier pour les ions acétates formés lors de la dégradation de la matière organique en conditions anaérobiques (Dubey *et al.* 2010; Stook *et al.* 2005). Selon les résultats cités précédemment et les observations réalisées par Temiz *et al.* (2006), les déchets de bois traité au CAQ et à l'AC sont plus toxiques pour l'environnement et la vie aquatique que les déchets de bois traité à l'ACC. En effet, le Cu est un élément essentiel mais absorbé en trop grandes quantités, il peut s'avérer toxique pour les humains et les organismes aquatiques (Gaethe et Chow 2003; Kamdem 2008).

#### 2.4.2.2. Incinération

L'incinération est la filière majoritaire de gestion des déchets de bois traité en Europe. Ce mode de gestion permet de réduire le volume de déchets de façon significative (98 - 99% de réduction de la masse de bois) (Cooper 2003). L'incinération des déchets de bois traité à base de composés inorganiques peut s'avérer problématique en raison des risques de dispersion des métaux dans l'environnement. Dans le cas des déchets de bois traité à l'ACC, la volatilisation de l'As sous forme As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (gaz toxique) réduit fortement la possibilité de gestion de ces déchets par incinération (Cooper 2003; Cuypers *et Helsen* 2011; Henke 2009). La volatilisation de l'As semble être contrôlée par la réduction de l'As (V) en As (III) suite à la dissociation du complexe CrAsO<sub>4</sub> fixé au bois en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La réduction de l'As est favorisée par la présence de composés réducteurs formés lors de la combustion du bois (Helsen *et Van den Bulck* 2004, 2006). Les mécanismes favorisant la volatilisation de l'As peuvent être résumés de la façon suivante:



Selon Helsen *et Van den Bulck* (2006), l'incinération de déchets de bois traité à l'ACC entraîne la volatilisation de 0 à 95% de l'As, de 11% du Cr et de 15% du Cu en fonction de la température de combustion imposée et du temps de résidence des cendres à des températures élevées (> 1 100°C). Une autre étude révèle que lors de l'incinération des déchets de bois traité à l'ACC, 5% du Cu, 15% du Cr et 60% de l'As initialement présents sont volatilisés (Ludholm *et*

al. 2007). Selon Cooper (2003), la combustion de déchets de bois traité à l'ACC pendant 20 min à 350°C entraîne la volatilisation de 23% de l'As alors que celles du Cr et du Cu s'avère négligeables. La volatilisation de l'As peut être limitée lorsque l'incinération se déroule à des températures élevées (> 1 100°C) et des débits d'air limités. Cependant, ces conditions sont très difficiles à obtenir à une échelle industrielle.

En plus des risques liés à la volatilisation de l'As, l'incinération des déchets de bois traité entraîne la production de cendres, très contaminées en métaux qui doivent être disposées de façon sécuritaire. Selon Ludholm *et al.* (2007), les cendres produites lors de l'incinération des déchets de bois traité à l'ACC contiennent environ 36% en masse de métaux. Selon Solo-Gabriele *et Townsend* (1998) et Wu *et al.* (2000), une très forte disponibilité des métaux présents dans les cendres d'incinération a été observée lors de tests TCLP (Tableau 3). Les cendres d'incinération sont considérées comme des matières dangereuses et doivent être éliminées dans des lieux de dépôt définitifs (LDD) ou décontaminées par digestion acide (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou par électrodialyse (Pederson, 2002). Les essais réalisés par Bailey (2003) avec 10,5% en masse de bois traité indiquent que les cendres obtenues contiennent 26 fois plus d'As que la norme définissant ce qu'est un déchet dangereux.

**Tableau 3 Teneurs et disponibilités des métaux (tests TCLP) dans les bois traités à l'ACC et les cendres d'incinération**

Type de matrice	Teneurs en métaux dans la matrice (g.kg <sup>-1</sup> )			Teneurs des tests TCLP (mg.L <sup>-1</sup> )		Références
	As	Cr	Cu	As	Cr	
Bois	1,2	2,1	1,1	8	2,3	Solo-Gabriele <i>et Townsend</i> 1998
Cendres	33	16	22	180	0,2	
Bois	1,2	0,8	1,1	-	-	Jang <i>et al.</i> 2006
Cendres	21	19	22	-	-	

Les cendres d'incinération produites lors de la combustion d'un mélange de bois contenant 5% de bois traité à l'ACC et 95% de bois non traité ne respectent pas les normes des tests TCLP pour l'As et pour quelques essais pour le Cr. Les essais de spéciation des métaux présents dans les cendres indiquent que le Cr et le Cu sont présents sous formes de composés insolubles dans l'eau et que le Cr est majoritairement présent sous sa forme d'oxydation la plus toxique, Cr (VI) (Solo-Gabriele *et Townsend* 1998). La co-incinération avec 0,5% en masse de

bois traité à l'ACC permet d'obtenir des cendres qui respectent les normes des tests TCLP mais qui ne peuvent, cependant, pas être valorisées comme matières résiduelles fertilisantes à cause des teneurs élevées en As et en Cr. De nos jours, la co-incinération de déchets de bois traité est autorisée aux États-Unis et au Canada dans des installations accréditées (avec traitement des gaz émis) uniquement. Les incinérateurs de cimenterie utilisent les déchets de bois traité comme source d'énergie et les cendres produites sont ensuite solidifiées dans le « clinker ». Afin d'éviter toute contamination par les métaux, les teneurs finales dans le « clinker » ne doivent pas excéder 0,27 – 0,10 et 1,0 kg.t<sup>-1</sup> de clinker pour l'As, le Cr et le Cu respectivement (Cooper 2003).

#### **2.4.3. Perspectives de gestion de déchets de bois traité**

À l'heure actuelle, l'enfouissement et l'incinération des déchets ne s'intègrent pas dans la politique de Développement Durable mise en avant lors du Sommet Mondial sur le Développement Durable en 2002. Ce Sommet a permis de mettre en évidence l'importance d'une gestion adéquate et responsable des déchets incluant la réduction du volume de déchets, la réutilisation, le recyclage ou la valorisation (United Nations 2002). La politique québécoise de gestion des matières résiduelles 1998 – 2008 prône la réduction à la source des déchets, le réemploi, le recyclage, la valorisation plutôt que l'élimination (principe des 3RV-E) (Craft 2005). À travers cette politique, le Québec s'engage à réduire de 65% l'enfouissement de ces déchets « potentiellement récupérable ou valorisable ». Avec le *Plan d'Action 2011 - 2015*, le gouvernement québécois essaie de décourager l'élimination des déchets via les sites d'enfouissement ou l'incinération en imposant de nouvelles taxes. Depuis Janvier 2011, les taxes provinciales imposées lors de l'enfouissement ou de l'incinération des déchets s'élèvent à 11,19 \$.t<sup>-1</sup>. Une taxe supplémentaire non indexée de 9,50 \$.t<sup>-1</sup> peut s'appliquer, elle a été mise en place afin de détourner les matières résiduelles de l'enfouissement et ainsi de favoriser leur recyclage et leur valorisation (MDDEP 2012b, 2012c). À travers l'action 13 de son *Plan d'Action 2011 – 2015*, le gouvernement québécois souhaite bannir les déchets de bois des lieux d'élimination et les déchets de bois traité ne font pas exception (MDDEP 2012b). Le durcissement des réglementations concernant l'incinération ou l'enfouissement des déchets, l'augmentation des frais associés à la gestion des déchets de bois traité ainsi que les risques de dispersion des métaux dans l'environnement sont autant de facteurs qui motivent le développement de nouveaux modes de gestion.

#### **2.4.3.1. Réutilisation/Recyclage**

La majorité du bois traité à utilisation résidentielle est mis au rebut pour des questions de manque d'esthétisme du bois vieilli ou par envie de changement mais pas à cause de la perte des propriétés structurelles du bois. Smith et Helena (2008) ont mis en évidence une légère perte des propriétés physiques du bois suite à l'exposition aux conditions climatiques mais ils ont conclu, tout de même, que le bois mis au rebut peut être réutilisé ou recyclé. Par conséquent, les manufacturiers ont évalué la possibilité de réutiliser ou de recycler les bois traités à l'ACC démantelés pour fabriquer de nouveaux produits. Le démantèlement, plutôt que la destruction des structures de bois traité vieillissantes augmente le potentiel de réutilisation des pièces de bois en banc, poubelle en bois, patio, chaise, treillis, table de pique-nique, palettes (Bailey 2003). Le cœur du bois, non contaminé en métaux, peut être réutilisé, après séparation mécanique de l'aubier, pour de nouvelles applications telles que la production de glissières d'autoroute après traitement du cœur à l'ACC par incision (Clausen 2003).

#### **2.4.3.2. Valorisation des déchets de bois traité**

La valorisation de matières résiduelles consiste en sa réutilisation sous forme de matière première dans la fabrication d'un nouveau produit à valeur ajoutée positive. Les deux principaux modes de valorisation envisagés pour les déchets de bois traité sont le compostage et la fabrication de bioéthanol.

##### **Fabrication de compost**

Le compostage est une méthode de traitement biochimique permettant la transformation de matière organique en composés humiques à valeur ajoutée sous l'action de microorganismes aérobies. Le compost peut ensuite être utilisé en agriculture comme fertilisant (apport de nutriments) ou comme amendement pour améliorer la structure du sol (Banega *et al.* 2007). Des études ont mis en évidence que des sciures ou des copeaux de bois peuvent être utilisés comme agents de structuration ou de foisonnement afin d'améliorer les performances de compostage et d'obtenir un compost de bonne qualité (Adhikani *et al.* 2009; Hu *et al.* 2009; McMahon *et al.* 2008). McMahon *et al.* (2008) ont mis en évidence que le bois est un matériau relativement résistant à la décomposition à cause de la lignine et de la lignocellulose qui sont des composés récalcitrants. Une fois la maturation du compost atteinte, les particules de bois sont encore visibles (Adhikani *et al.* 2009 ; Plourde 2012).

Le bois traité à l'ACC non décontaminé peut difficilement être employé comme matière première notamment à cause de l'interdiction de dilution selon le règlement des matières dangereuses mais aussi à cause du risque de lixiviation des métaux. Au Québec, les teneurs en métaux dans le compost sont réglementées à 13, 210 et 400 mg.kg<sup>-1</sup> d'As, de Cr et de Cu pour le compost de qualité AA et 75 mg.kg<sup>-1</sup> d'As pour le type B (CAN BNQ 0413-200/2005). Des essais de compostage ont été réalisés en utilisant du bois traité à l'ACC et du bois traité puis remédié comme agent de foisonnement et amendement. Après 102 jours d'expérimentation, les teneurs en métaux mesurées dans les composts sont de 1 010 – 1 320 et 2 280 mg.kg<sup>-1</sup> d'As, de Cr et Cu pour les essais menés en présence de bois traité à l'ACC et de 36,3 – 270 et 280 mg.kg<sup>-1</sup> d'As, de Cr et Cu pour les essais menés en présence de bois remédiés. D'après les résultats obtenus, le compost produit à partir de bois traité à l'ACC ne respecte pas les critères pour les composts de type AA et B alors que le compost produit à partir de bois remédié rencontre les critères pour le compost de type B (Plourde 2012).

#### **Fabrication de bioéthanol**

Le bioéthanol est l'un des biocarburants les plus prometteurs pour réduire les effets néfastes liés à la combustion des carburants fossiles. Dans le futur, l'éthanol pourra se substituer aux carburants fossiles mais pour le moment, il est utilisé en complément du gasoil ou de l'essence (Galbe *et* Zacchi 2002). La production d'éthanol à partir de matières cellulosiques est un procédé très complexe se décomposant en plusieurs étapes (Baba *et al.* 2011). Des chercheurs se sont tournés vers la fabrication de bioéthanol à partir de bois non traité. Okuda *et al.* (2008) ont mis en évidence la présence dans le bois de composés qui s'avèrent toxiques pour les levures lors de la fermentation. Selon ces auteurs, il serait préférable de les extraire lors d'un pré-traitement afin de favoriser la production de bioéthanol. Il est possible de prévoir, compte-tenu de la toxicité des métaux, qu'une remédiation des déchets de bois traité avant fermentation sera indispensable à l'obtention de bons rendements de production d'éthanol.

#### **Fabrication de panneaux de particules, bois composite et autres**

Des études ont été réalisées afin de déterminer le potentiel de recyclage du bois traité sous forme de particules agglomérées, de composites bois-plastique ou bois-ciment (Kamdem *et al.* 2004; Li *et al.* 2004; Shupe *et* Hse 2003). Ces différents produits sont obtenus après déchiquetage du bois en copeaux ou en sciures puis par compression des résidus de bois avec des résines adhésives. Les chercheurs soulignent des problèmes liés à la lixiviation des métaux, au manque de cohésion entre les particules de bois et les résines à cause de la

présence des métaux ainsi qu'une diminution des propriétés physiques du produit fini (Shupe et Hse 2003; Vick *et al.* 1996). Cependant, un sondage réalisé auprès de manufacturiers indique que ces derniers sont réticents à fabriquer de nouveaux produits à partir de bois traité à l'ACC démantelé à cause des produits chimiques restants (métaux) et du manque de résistance des produits finis (Bailey 2003). Actuellement, la réutilisation du bois traité est limitée en raison du manque d'infrastructures de collecte et de tri des matériaux et du coût de démantèlement 2 à 3 fois plus élevé que celui de la démolition des structures en bois (Cooper 1999).

## 2.5. Remédiation des déchets de bois traité

### 2.5.1. Remédiation physique

#### 2.5.1.1. Électrodialyse

L'électrodialyse est une méthode de traitement qui utilise le courant électrique comme « agent de remédiation ». La cellule de décontamination est constituée de trois compartiments (Figure 8). Les copeaux ou sciures de bois à décontaminer sont placés dans le compartiment II, délimité par une membrane cationique d'un côté et anionique de l'autre. Deux électrodes, une anode et une cathode, sont placées dans les compartiments extérieurs I et III.

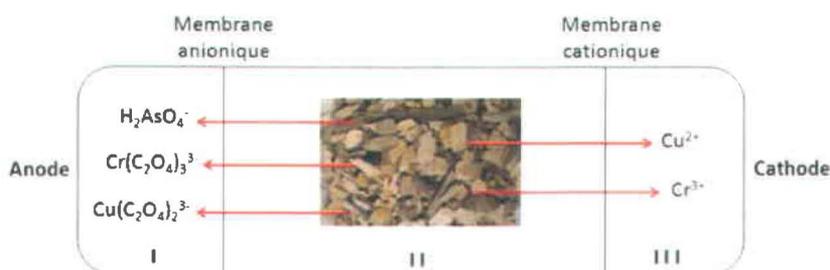


Figure 8 Représentation d'une cellule d'électrodialyse utilisée pour la décontamination de déchets de bois traité

De nombreuses études réalisées en laboratoire (Ribeiro *et al.* 2000; Velizarova *et al.* 2002; Virkutyte *et al.* 2005) et à l'échelle pilote (Christensen *et al.* 2004; Pederson *et al.* 2005) sur des copeaux de bois (Christensen *et al.* 2004; Ribeiro *et al.* 2005; Velizarova *et al.* 2002) ou des sciures de bois (Ribeiro *et al.* 2000; Virkutyte *et al.* 2005) révèlent que ce procédé de remédiation peut être appliqué avec succès à la décontamination des déchets de bois traité à l'ACC.

Ribeiro *et al.* (2000) ont étudié l'influence d'un pré-traitement (eau déminéralisée, acide oxalique (AO) à 2,5 – 5,0 et 7,5%) suivi d'un traitement électrodialytique (30 jours) sur la solubilisation des contaminants inorganiques. Les résultats mettent en évidence un meilleur rendement de solubilisation avec un prétraitement réalisé à l'AO à 2,5% (99% As, 95% Cr, 93% Cu) qu'avec de l'eau déminéralisée (27% As, Cr négligeable, 91% Cu). D'autres essais de pré-traitement effectués avec de l'eau déminéralisée, du chlorure de sodium, de l'acide oxalique, de l'acide formique, de l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) ont permis de mettre en évidence que le pré-traitement à l'AO à 2,5% pendant 24 h semble être le plus efficace avec des enlèvements atteignant 87% pour le Cr et 81% pour le Cu. En présence d'acide oxalique, le Cu et le Cr forment des composés chargés positivement ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) et négativement [ $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ ] qui migrent vers la cathode et vers l'anode et s'accumulent sur les membranes ou dans les électrolytes (Figure 8) (Ribeiro *et al.* 2000; Velizaroba *et al.* 2002; Virkutyte *et al.* 2005). Les études réalisées par Ribeiro *et al.* (2007) sur des copeaux de bois mettent en évidence l'efficacité du procédé d'électrodialyse pour l'enlèvement des métaux. Après un pré-traitement à l'acide oxalique à 2,5% pendant 36 h suivi de l'électrodialyse à 40 mA pendant 25 jours, les rendements d'extraction de l'As, du Cr et du Cu sont respectivement de 99 – 97 et 45%. Cette étude met en évidence l'efficacité de la dialyse passive pour la solubilisation du Cr et de l'As ainsi que la nécessité du courant électrique pour obtenir de bons rendements d'extraction pour le Cu. Une étude plus récente effectuée sur des copeaux de bois révèle l'efficacité d'une étape de post-traitement à l'acide oxalique 0,8%. Le procédé de remédiation comprend alors une étape de pré-traitement (AO = 0,8% t = 6 h), une électrodialyse pendant 7 jours et une étape de post-traitement (AO = 0,8%, t = 6h). Suite à ce procédé, 81% de l'As, 64% du Cr et 67% du Cu initialement présents dans les déchets de bois traité sont extraits (Isosaari *et al.* 2010).

Deux études ont été réalisées à échelle pilote permettant de traiter simultanément près de 2 m<sup>3</sup> de bois, soit environ 97 kg (Christensen *et al.* 2004; Pederson *et al.* 2005). La cellule électrodialytique utilisée pour les essais à échelle pilote fait 3 m de long, 1 m de large et 1 m de

haut. Les copeaux de bois ( $2 < x < 4$  cm) ont préalablement été trempés dans une solution d'acide phosphorique pendant 18 – 24 h puis dans de l'AO à 5% pendant 18 h avant de subir une électrodialyse à 2 – 5 A pendant 3 semaines. Cette technologie a permis l'extraction de 95% de l'As, 81% du Cr et 87% du Cu d'après Christensen *et al.* (2004) et 96% pour l'As, 82% pour le Cr et 88% pour le Cu d'après Pederson *et al.* (2005). Les coûts de traitement de cette technologie incluant les coûts d'opérations et de capitaux sont estimés à 275 \$CAN par tonne de bois traité (tbt) alors que les revenus incluant la vente du bois remédié pour valorisation thermique et des effluents métalliques pour la préservation du bois sont estimés à 255 \$CAN.tbt<sup>-1</sup> (Villumsen 2001).

#### **2.5.1.2. Traitement thermique**

Trois principaux procédés de conversion thermochimique ont été développés afin de convertir la biomasse en formes utiles d'énergie (chaleur, charbon ou encore gaz combustible). Ces procédés de conversion thermochimique sont la combustion ou l'incinération, la gazéification et la pyrolyse. Ces techniques de conversion diffèrent les unes des autres de part la température imposée, la quantité d'oxygène requise et les produits de conversion obtenus. La combustion (T élevées et sous O<sub>2</sub>) des déchets produit de la chaleur (5 000 – 7560 MJ.m<sup>-3</sup>) qui doit être utilisée immédiatement pour chauffer alors que la gazéification (T élevées et faible quantité de O<sub>2</sub>) et la pyrolyse (T faible et absence de O<sub>2</sub>) génèrent des produits secondaires (Smith et Bolin 2010). La gazéification produit un gaz combustible (CO, H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>) possédant une valeur énergétique comprise entre 5 et 20 MJ.m<sup>-3</sup> en fonction de la quantité d'oxygène utilisée lors de la gazéification (Helsen et Van den Bulck 2006). Ce gaz combustible peut ensuite être brûlé pour produire de la chaleur ou être utilisé pour produire de l'énergie électrique à l'aide d'une turbine. Le traitement thermochimique par pyrolyse produit du charbon, de l'huile et du gaz (CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Les proportions de chacun des produits de pyrolyse dépendent de la température imposée et de la rampe de température utilisée (Helsen et Van den Bulck 2006; Morrell 2004).

La combustion des déchets de bois traité a été développée précédemment dans la section concernant la gestion actuelle des déchets de bois traité. Nous nous consacrerons dans cette partie au traitement par pyrolyse des déchets de bois traité. Selon l'étude thermodynamique réalisée par Helsen et Van den Bulck (2005), les meilleurs modes de disposition des déchets de bois traité seraient la gazéification ou la pyrolyse à faible température. Le traitement des déchets de bois traité à l'ACC par pyrolyse semble être une bonne option afin de réduire les

émissions d'As ou les teneurs résiduelles en Cr et Cu présentes dans les déchets solides formés. Des essais ont été réalisés afin de mesurer les teneurs en métaux dans les cendres et le charbon provenant de la combustion à 800 - 900°C ou de la pyrolyse à 300 - 400°C (Ottosen *et al.* 2004). Les teneurs en As, Cr et Cu mesurées dans les cendres sont respectivement de 35 000 mg.kg<sup>-1</sup>, 62 000 mg.kg<sup>-1</sup> et 69 000 mg.kg<sup>-1</sup> et celles retrouvées dans le charbon issu de la pyrolyse sont de 990 mg As.kg<sup>-1</sup>, 2 500 mg Cr .kg<sup>-1</sup> et 690 mg Cu.kg<sup>-1</sup>. Les essais de pyrolyse à 500°C réalisés par Kim *et al.* (2012) sur des déchets de bois traité à l'ACC et au CAQ indiquent des comportements similaires. La production de gaz, d'huile et de charbon est respectivement de 34%, 43% et 23% pour le bois traité à l'ACC et de 37%, 47% et 16% pour le bois traité au CAQ. Dans les deux cas, le Cu est majoritairement retrouvé dans le charbon produit, une très faible quantité est retrouvée dans l'huile de pyrolyse.

De nos jours, un procédé de pyrolyse à basse température a été développé à l'échelle industrielle (1 500 kg.h<sup>-1</sup>, 10 Gt.an<sup>-1</sup>) en France. Le procédé *Charthem* constitué de trois étapes (déchiquetage du bois, traitement thermique, séparation) est capable d'opérer sur n'importe quel agent de préservation du bois et ce quelque soit la teneur initiale en contaminants (Hery 2005). Après déchiquetage, le bois est chauffé (carbonisé) à 350°C en présence de 1,5% d'oxygène ce qui empêche la volatilisation de l'As. Le résidu minéral obtenu ayant une forte teneur en carbone (95 – 99%) est ensuite broyé (< 1,5 µm) et les métaux sont extraits du charbon par centrifugation pneumatique. Cette technologie permet d'obtenir 280 kg de charbon d'une capacité calorifique de 6 500 kcal.kg<sup>-1</sup> (27MJ.kg<sup>-1</sup>) et 50 kg de déchets métalliques à partir d'une tonne de bois traité (Helsen *et al.* 1998; Hery 2005).

### 2.5.2. Remédiation biologique

La bioremédiation des déchets de bois traité à base de composés cuivrés est basée sur la capacité des bactéries et des champignons à convertir les métaux lourds en composés métalliques solubles. Différentes bactéries productrices d'acide oxalique ou lactique (*Bacillus coagularis*, *Bacillus licheniformis*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Pseudomonas putida* et *Streptococcus thermophilus*) ainsi que des champignons (*Antrodia radiculosa*, *Antrodia vaillantii*, *Fomitopsis palustris*, *Gloeophyllum trabeum*, *Laetiporus sulphureus*, *Leucocyrophana pinastri*, *Meruliporia incrassata*, *Poria monticola*, *Polyporus hirsuta* et *Trametes versicolor*) ont été étudiés pour leur capacité à solubiliser les métaux présents dans les déchets de bois traité.

Les études menées par Clausen *et al.* (2000) portent sur l'efficacité de la bactérie *Bacillus licheniformis* CC01 pour l'enlèvement de l'As, du Cr et du Cu présents dans les déchets de bois

traité à l'ACC. Selon leurs résultats, la culture bactériologique seule ne permet pas de solubiliser de façon efficace le Cr alors que la solubilisation du Cu se fait principalement lors du traitement biologique. Les bactéries productrices d'acide oxalique ou d'acide lactique favorisant la solubilisation de l'As et du Cr par augmentation de l'acidité du milieu ont largement été étudiées (Chang *et al.* 2012, Clausen et Smith 1998, Cole et Clausen 1997, Humar et Pohleven 2004). Cole et Clausen (1997) ont observé que la bactérie *B. licheniformis* est plus efficace pour l'enlèvement de l'As (7%), du Cr (9%) et du Cu (46%) présents dans des déchets de bois traité que *P. putida* ou *B. coagulans* après 3 semaines de fermentation. La combinaison d'un traitement chimique (1% AO pendant 24 h) suivi d'un traitement biologique (*B. licheniformis* pendant 10 jours) permet d'augmenter de façon considérable l'efficacité d'enlèvement d'As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100% vs 45%), de CrO<sub>3</sub> (80% vs 15%) et de CuO (90 vs 91%) comparé à un traitement biologique seul (Clausen et Smith 1998). Clausen et Kenealy (2004) ont développé un procédé de bioremédiation à l'échelle pilote permettant de solubiliser efficacement les métaux présents dans les déchets de bois traité. Leur procédé comprend une extraction à l'acide oxalique suivie d'un traitement biologique à l'aide de la bactérie *B. licheniformis* pendant 7 jours. Cette approche basée sur la biolixiviation des métaux permet l'enlèvement de 81% de l'As, 64% du Cr et 65% du Cu présents dans les copeaux de bois traité. Les coûts en acide oxalique et nutriments nécessaires au développement des bactéries, sont estimés à 2 140 \$CAN.tbt<sup>-1</sup>. Un procédé de bioremédiation faisant appel à des bactéries productrices d'acide lactique (*Lactobacillus bulgaricus* et *Streptococcus thermophilus*) a récemment été développé à l'échelle laboratoire par Chang *et al.* (2012). Après deux étapes de fermentation de 4 jours chacune, plus de 98% de l'As, 87% du Cr et 93% du Cu ont été solubilisés.

L'utilisation de champignons pour solubiliser les métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC a largement été explorée au cours de ces dernières années. La solubilisation des métaux est favorisée par la production d'acide oxalique par les champignons puis par la biosorption des contaminants inorganiques à travers les cellules membranaires des champignons (Kartal *et al.* 2004a, Kim *et al.* 2010). L'acide oxalique est un acide organique fort et un excellent agent chélatant ce qui permet d'améliorer la solubilisation des contaminants inorganiques présents dans les déchets de bois traité (Kartal *et al.* 2006; Sierra-Alvarez 2007). Sierra-Alvarez (2007) a étudié 24 champignons de pourriture brune et 10 champignons de pourriture blanche pour leur capacité à tolérer de fortes concentrations en contaminants inorganiques et à dégrader le bois. Les champignons de pourriture brune montrent une plus grande tolérance au Cu et une plus forte production d'AO que les champignons de pourriture blanche. Parmi 106 isolats de champignons testés, *F. palustris* semble être le plus efficace pour

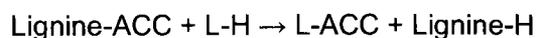
la solubilisation de l'As (79%  $As_2O_5$ ) et du Cr (78%  $CrO_3$ ) mais il s'avère modérément efficace pour l'enlèvement du Cu (30% CuO) (Kim *et al.* 2010). Selon Kartal *et al.* (2004b), 100% et 85% de l'As sont respectivement solubilisés en présence de *F. palustris* et *L. sulphureus* après 10 jours de traitement. Les essais réalisés par Choi *et al.* (2012b) mettent en évidence la solubilisation de 79% de l' $As_2O_5$ , 79% du  $CrO_3$  et 50% du CuO présents dans les déchets de bois traité à l'ACC après 3 semaines de fermentation en présence de *F. palustris*. Parmi 10 champignons tolérant au Cu, *P. funiculosum* et *Aspergillus Niger* ont été identifiés comme étant les plus performants pour dégrader les déchets de bois traité à l'ACC. *Aspergillus niger* a été étudié au cours des dernières années pour ses capacités à solubiliser les contaminants inorganiques présents dans les déchets de bois traité à l'ACC (Kartal *et al.* 2004b). Après 10 jours de traitement biologique, les auteurs ont observés la solubilisation de 97% de l'As, 55% du Cr et 49% du Cu initialement présents dans les déchets de bois traité à l'ACC. Selon les auteurs, ce procédé pourrait s'appliquer aux déchets de bois traité au CAQ et à l'AC mais des essais complémentaires doivent être réalisés pour le confirmer. Un autre champignon de pourriture brune, *A. vaillantii*, a été identifié comme étant tolérant au Cu et efficace pour l'enlèvement des contaminants inorganiques contenus dans les déchets de bois traité à l'ACC (Leithoff et Peek 1997; Stephan et Peek 1992). Une étude récente révèle qu'un pré-traitement à l'acide citrique (pH 3,10) augmente de façon significative l'enlèvement du Cu. La combinaison d'un pré-traitement à l'acide citrique suivi d'un traitement biologique (*A. vaillantii*) permet l'enlèvement de 100% de l'As, 80% du Cr et 95% du Cu (Sierra-Alvarez 2009).

### 2.5.3. Remédiation chimique

Les procédés de remédiation chimique sont basés sur la solubilisation des métaux à l'aide d'agents complexants (l'acide éthylènediamine tétraacétique: EDTA, l'acide éthylènediamine-N,N'-disuccinique: EDDS, l'acide nitrilotriacétique: NTA, la chitine, la chitosane), d'agents oxydants ( $H_2O_2$ , NaOCl), d'acides inorganiques ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) ou d'acides organiques (acide citrique, oxalique, oléique), en inversant le phénomène de fixation.

#### 2.5.3.1. Influence de la nature du réactif de lixiviation

Les **agents complexants** sont efficaces pour la solubilisation des métaux et notamment pour le Cr et le Cu, grâce à la formation de complexes solubles de la forme:



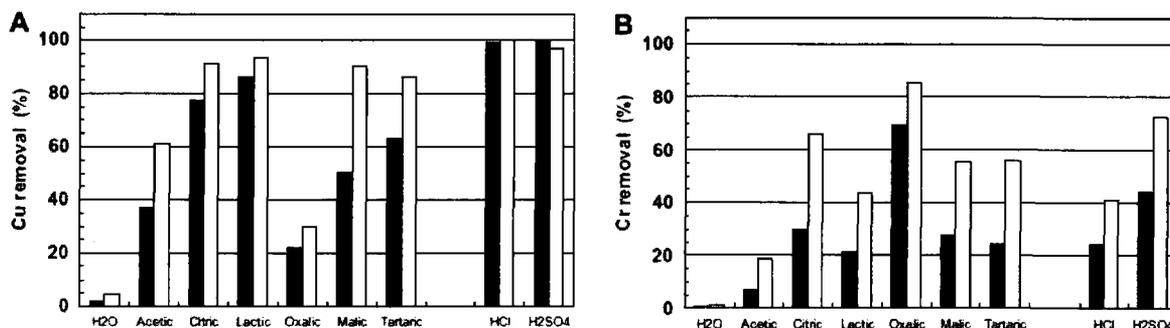
L'EDTA est l'un des agents complexants les plus testés pour la décontamination des déchets de bois traité grâce à sa forte capacité de complexation du Cu sur ses groupements amines et carboxyliques. Lors de son étude sur la solubilisation des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'aide d'EDTA, Kartal (2003) a mis en évidence que l'enlèvement du Cu est plus efficace que celui du Cr ou de l'As. L'utilisation de divers agents chélatants (EDTA, NTA et AO) pour l'enlèvement des contaminants inorganiques a été étudiée par Kartal et Koose (2003). Une seule étape d'extraction à l'aide d'une solution d'EDTA à 1% pendant 24 h permet de solubiliser 25% de l'As, 13% du Cr et 60% du Cu initialement présents dans les copeaux de bois traité. La combinaison d'AO avec un autre agent chélatant (EDTA ou NTA) permet d'enlever 100% de l'As et du Cu et 90% du Cr. Selon ces auteurs, ce procédé de remédiation chimique peut être appliqué avec succès aux nouveaux agents de préservation (CAQ, AC et MiCu) en raison de la forte affinité du Cu pour l'EDTA. La solubilisation de l'As, du Cr et du Cu en présence de différents agents chélatants (EDDS, EDTA, NTA) a été étudié par Ko *et al.* (2010). L'EDDS semble plus efficace pour l'enlèvement du Cr que l'EDTA (59-66% vs 44-53%) et plus performant pour la solubilisation du Cu que le NTA (85-93% vs 79-84%). La solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC à l'aide des ions oxalates (acide oxalique 0,125 M + NaOH) à 75°C a été explorée par Kakitani *et al.* (2006). Après une seule étape de 6 h, 90% du Cu initialement présent pour des bois traités à l'ACC, au CAQ-A et à l'AC-A a été solubilisé. Des essais réalisés sur un mélange de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC ont permis d'extraire plus de 80% des métaux. Ce processus de décontamination s'avère très prometteur, une étude économique pour évaluer sa viabilité à échelle industrielle serait intéressante. Des essais ont également été réalisés sur des agents chélatants d'origine naturelle (la chitine et la chitosane) et les résultats s'avèrent plutôt encourageants pour le Cu avec 74% d'extraction pour la chitine et 57% pour la chitosane (Kartal et Imamura 2005).

Kazi et Cooper (2006) ont étudié la solubilisation du Cr et du Cu en présence de peroxyde d'hydrogène, un puissant agent oxydant. L'oxydation du Cr sous sa forme hexavalente plus toxique mais aussi plus mobile favorise son extraction, et ce bien que le Cr soit très fortement fixé à la lignine et à l'hémicellulose du bois. Le Cu est également plus soluble en milieu oxydant. Kazi et Cooper (2006) obtiennent plus de 93% d'extraction des métaux après 6 h à 50°C en présence de peroxyde d'hydrogène à 10%. Une étude récente révèle l'efficacité de l'hypochlorite de sodium (NaOCl) comme agent oxydant pour solubiliser le Cr. Après deux étapes de traitement (une première étape de 1 h à T ambiante et une seconde étape de 2 h à 75°C) en présence d'hypochlorite de sodium à 5%, les auteurs observent la solubilisation d'environ 95% du Cr initialement présent. Le Cr est solubilisé sous sa forme hexavalente

facilitant sa réutilisation dans l'industrie de préservation du bois pour traiter à nouveau du bois (Gezer et Cooper 2009).

Les acides inorganiques et organiques ont été étudiés au cours de ces dernières années afin d'observer leur capacité à « casser » les liaisons Cr-lignine et Cu-lignine, favorisant ainsi la solubilisation des sels d'ACC. Afin d'empêcher la formation de précipités de Cr ou de Cu, le pH de la solution de lixiviation doit être inférieur à 5, mais pas trop acide non plus afin de ne pas dénaturer la structure du bois (lignine, hémicellulose) ce qui rendrait la valorisation du bois plus difficile (Kakitani et al. 2006). Les études réalisées en présence de six acides organiques et deux acides inorganiques par Sierra-Alvarez (2009) indiquent que la nature de l'acide utilisé a un impact important sur l'efficacité d'extraction du Cu (A) et du Cr (B) comme l'indique la Figure 9.

De manière générale, les acides inorganiques (HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) semblent plus efficaces que les acides organiques (acide oxalique (OA), acide citrique, acide lactique) pour la solubilisation de ces deux métaux. L'acide oxalique semble cependant efficace pour la solubilisation du Cr grâce à la formation de complexe Cr-oxalate alors que l'acide citrique semble très performant pour la solubilisation du Cu grâce à la formation de complexe Cu-citrate (Kakitani et al. 2004). Janin et al. (2009a) ont comparé l'efficacité de plusieurs acides inorganiques (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), d'un acide organique (AO), d'un agent chélatant (EDTA) et d'un agent oxydant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pour l'enlèvement des contaminants inorganiques présents dans des copeaux de bois traité à l'ACC. Selon ces auteurs, l'acide sulfurique semble être le meilleur compromis en termes d'efficacité et de coûts en réactif chimique.

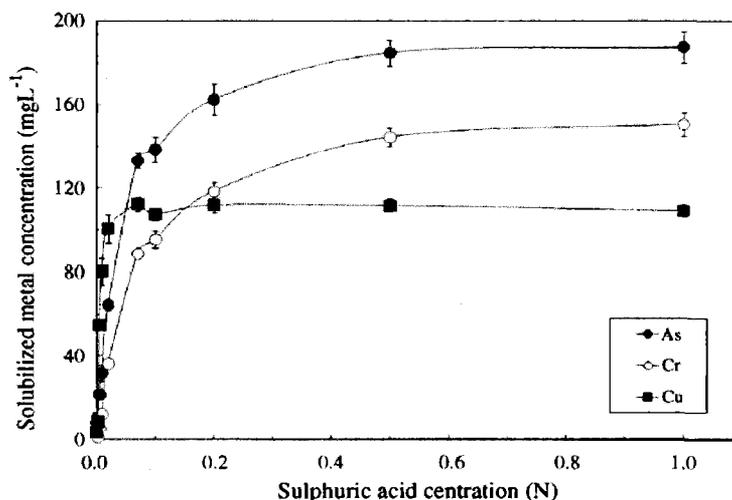


**Figure 9** Effet de la nature du réactif sur l'extraction du Cu (A) et du Cr (B) présents dans des déchets de bois traité à l'ACC sur des copeaux de bois (blocs noirs) et sur des sciures de bois (blocs blancs) (Sierra-Alvarez 2009)

L'acide oléique s'avère également performant pour solubiliser les contaminants inorganiques présents dans les déchets de bois traité à l'ACC (94% pour As, 78% pour Cr et 96% pour Cu) (Gezer *et al.* 2006). Selon Yu (2010), l'As est facilement extrait en présence d'acide organique avec des rendements de 90% rencontrés lors de l'utilisation d'acide acétique et 99% lors de l'utilisation d'acide oxalique ( $T = 160^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 30$  min). Une combinaison de plusieurs acides organiques peut également s'avérer efficace pour la décontamination de déchets de bois traité. Après 10 min à  $130^{\circ}\text{C}$  en contact avec 0,5% d'acide acétique et 2,75% d'acide phosphorique, l'As est solubilisé à 99,7%, le Cr à 93,5% et le Cu à 98,5% (Yu 2010). Une étude récente souligne l'efficacité de l'acide acétique (5%) pour solubiliser l'As, le Cr et le Cu. Après 24 h en présence d'une solution de l'acide acétique (5%) à 100% chauffée à  $75^{\circ}\text{C}$ , 95% de l'As, 78% du Cr et 85% du Cu présents dans les déchets de bois traité à l'ACC ont été solubilisés. Ce procédé s'avère également efficace pour la remédiation des déchets de bois traité au CAQ et à l'AC avec respectivement 98% et 96% d'enlèvement du Cu (Choi *et al.* 2012a.).

#### **2.5.3.2. Influence de la concentration du réactif de lixiviation**

La solubilisation des métaux est fonction de la nature du réactif sélectionné mais elle dépend également de la concentration en réactifs dans le milieu. Il est évident qu'une augmentation de la concentration en réactif sera favorable à une plus grande solubilisation des métaux. Cependant, il est important de prendre en compte l'augmentation des coûts associés au changement de concentration du réactif. Gezer et Cooper (2009) ont montré qu'une augmentation de la concentration en hypochlorite de sodium ( $\text{NaOCl}$ ) de 1,0% à 2,5% puis à 5,0% entraîne une augmentation respective des rendements d'extraction de l'As de 56% à 68% puis à 79% et du Cr de 58% à 71% puis à 84%. Une autre réalisée par Janin *et al.* (2009a) illustre l'augmentation de la solubilisation des métaux en fonction de la concentration en acide sulfurique après 22 h à température ambiante (*Figure 10*). Une augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entre 0 et 0,5 N entraîne une amélioration significative de la solubilisation des métaux. Un palier dans les performances de solubilisation est, cependant, atteint entre 0,5 et 1,0 N.



**Figure 10** Influence de la concentration en acide sulfurique sur la solubilisation de l'As, du Cr et du Cu après 22h à 25°C d'après Janin *et al.* (2009a)

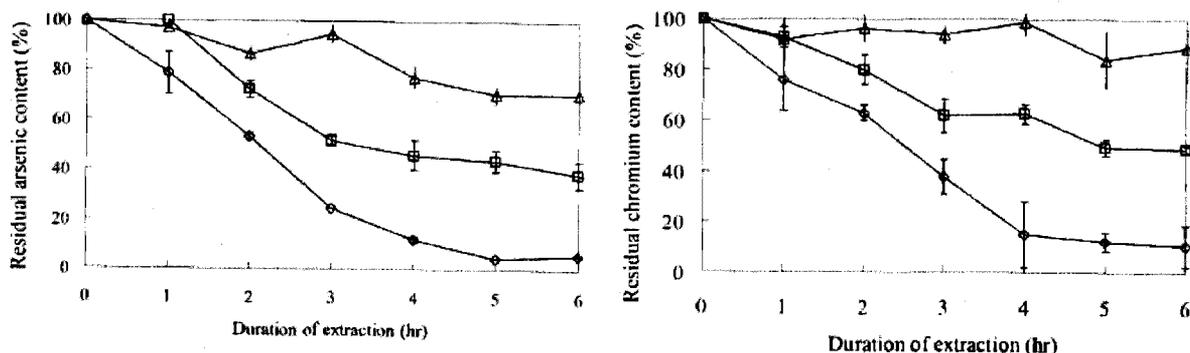
### 2.5.3.3. Influence de la taille des particules de déchets de bois traité

La remédiation des poteaux ou structures de bois traité en temps que tel s'avère très difficile. Dans la majorité des cas, les structures de bois traité sont déchiquetées en copeaux ou déchiquetées puis broyées en fines particules (sciures) avant d'être décontaminées. Plusieurs études indiquent que la taille des particules influence les performances de solubilisation des contaminants inorganiques. Il est possible de présumer que plus la taille des particules diminue, plus la surface spécifique augmente et plus les échanges entre le solvant et les particules de bois sont favorables, améliorant ainsi les rendements de solubilisation. Les études réalisées par Kakitani *et al.* (2006), Janin *et al.* (2009a.) et Sierra-Alvarez (2009) indiquent que plus la granulométrie des échantillons de bois est faible et plus les procédés d'extraction des contaminants inorganiques sont efficaces. Les différences de performances observées par Kakitani *et al.* (2006) lors de la solubilisation des métaux en présence de bioxalate de sodium entre les sciures et les copeaux sont assez faibles (100 vs 89% pour As, 88 vs 92% pour Cr et 96 vs 91% pour Cu). Dans le cas d'un procédé de remédiation faisant appel à de l'EDTA 1%, la granulométrie des particules de bois influence davantage les rendements d'extraction, notamment pour le Cr et le Cu (25 vs 38% pour As, 13 vs 36% pour Cr et 60 vs 93% pour Cu) (Kartal et Kose 2003). La taille des particules a également un impact sur la cinétique de la réaction, plus les particules sont fines et plus le rendement d'extraction maximum est atteint

rapidement. Cependant, le broyage du bois en fines particules entraîne une augmentation des coûts directs d'opérations non négligeable et limite le potentiel de valorisation du bois après remédiation.

#### 2.5.3.4. Influence de la température et du temps

La température du réacteur influence les performances ainsi que les cinétiques des procédés de remédiation chimique (Kakitani *et al.* 2004; Kazi *et al.* 2006; Janin *et al.* 2009a). La solubilisation du Cr et de l'As semble fortement influencée par la température imposée lors de la remédiation en présence de bioxalate de sodium (Figure 11).



**Figure 11** Influence de la température et du temps sur le pourcentage résiduel d'As (gauche) et de Cr (droite) dans le bois après traitement au bioxalate de sodium à 0,125 M et pH 3,2 à 25°C (triangle), à 50°C (carré) et à 75°C (losange) d'après Kakitani *et al.* (2007)

Les essais montrent que la solubilisation du Cu ne semble pas être influencée par la température (entre 25 et 75°C) alors que la solubilisation de l'As et du Cr est largement influencée passant de 29 à 94% entre 25 et 75°C pour l'As et de 11 à 89% pour le Cr (Kakitani *et al.* 2007). Yu (2010) a mis en évidence qu'une augmentation de la température de 60 à 160°C en présence d'acide acétique et d'acide phosphorique permet d'améliorer la solubilisation de Cr de 33 à 98%. Le temps de rétention est un paramètre influençant la solubilisation des métaux. Kakitani *et al.* (2006) ont observé des rendements d'extraction pour le Cu de 68% après 1 h et de 91% après 2 h en présence d'acide oxalique et d'oxalate de

sodium. Les essais effectués par Kakitani *et al.* (2007) illustrent l'influence du temps de réaction sur l'efficacité de décontamination. Selon ces auteurs, un palier semble être atteint après 4 à 5 h de réaction indiquant que l'équilibre chimique de la réaction est atteint. Un même constat est effectué par Janin *et al.* (2009a) avec une cinétique de réaction très importante dans les 4 à 5 premières heures, puis l'atteinte d'un palier par la suite.

#### 2.5.4. Synthèse

Un récapitulatif des différentes études de remédiation chimique des déchets de bois traité à l'ACC est présenté dans les *Tableaux 4 et 5*. Un procédé de remédiation chimique basé sur la solubilisation des métaux en présence d'acide sulfurique a été identifié à l'INRS (*Annexe 1*). Ce procédé consiste en trois étapes de lixiviation ( $T = 75^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 2 \text{ h}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,2 \text{ N}$ ) et permet d'extraire plus de 99% de l'As et du Cu et 91% du Cr (Janin *et al.* 2009a). Selon les auteurs, l'As est solubilisé sous sa forme As trivalente ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ), le Cr sous sa forme trivalente ( $\text{CrSO}_4^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) et le Cu sous sa forme Cu bivalente ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ).

**Tableau 4 Efficacité de solubilisation de l'As, du Cr et du Cu pour différents procédés de remédiation chimique**

	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	Rendement d'extraction (%)			Références
			As	Cr	Cu	
Pruche de l'Ouest traité	Ac. Oxalique (1N, 1 h)	Ac. Sulfurique (3h, 1N)	100	88	92	Kakitani <i>et al.</i> (2006)
	Ac. Oxalique (1N, 1 h)	Ac. Phosphorique (3h, 1N)	98	77	75	
	Ac. Oxalique (1N, 1 h)	Ammoniac (3h, 10%)	93	100	74	
	Ac. Citrique (1N, 1 h)	Ac. Sulfurique (3h, 1N)	100	90	88	
	Ac. Citrique (1N, 1 h)	Ac. Phosphorique (3h, 1N)	100	96	99	
Bois traité ACC-C âgé de 1 an (chips)	Ac. Sulfurique (0,07N, 22 h)	-	67	48	48	Janin <i>et al.</i> (2009a)
	Ac. Phosphorique (0,06N, 22 h)	-	31	11	93	
	Ac. Oxalique (0,07N, 22 h)	-	80	61	49	
	Peroxyde d'hydrogène (10%, 22 h)	-	71	58	83	
	EDTA (5-20g.L <sup>-1</sup> , 22 h)	-	<20	<4	-	

**Tableau 5 Efficacité de solubilisation de l'As, du Cr et du Cu pour différents procédés de remédiation chimique (suite)**

	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	Rendement d'extraction (%)			Références
			As	Cr	Cu	
Bois traité neuf ACC (chips)	Ac. Oxalique (0,125M) + NaOH (pH 3,2) (T=75°C, t = 6 h, S/L= 5%)	-	89	88	96	Kakitani <i>et al.</i> (2006)
Bois traité neuf CAQ ou AC (chips)			-	-	80-90	
Pruche et pin traité (sciures)	Chitine (12,5 g.L <sup>-1</sup> , 10 jours)	-	63	62	74	Kartal et Imamura (2005)
	Chitosane (12,5 g.L <sup>-1</sup> , 10 jours)	-	30	43	57	Ko <i>et al.</i> (2010)
Pin traité neuf (sciures)	EDDS (S/L = 10%, 6 h, pH 3-5)	-	58-62	59-66	85-93	
	EDTA (S/L = 10%, 6 h, pH 3-5)	-	50-60	44-53	85-93	
	NTA (S/L = 10%, 6 h, pH 3-5)	-	47-55	59-66	79-84	
	Ac. Oxalique (1%, 24 h)	NTA (1%, 24 h)	83	80	87	
	Ac. Oxalique (1%, 24 h)	EDTA (1%, 24 h)	99	90	100	
	Ac. Oxalique (1%, 24 h)	NTA (1%, 24 h)	98	90	99	
Pin neuf traité à l'ACC-C	Peroxyde d'hydrogène (10%, 6h, 50°C)	-	96-99	93-95	94-96	Kazi et Cooper (2006)
	Peroxyde d'hydrogène (2,5%, 2h, 90°C)	-	78	85	98	Kakitani <i>et al.</i> (2007)
Pin traité neuf (chips)	Bioxalate de sodium (0,125M, 6 h, T = 75°C)	-	94	89	88	
Bois traité agé de 2 ans (sciures)	Hypochlorite de sodium (5%, 1 h, T ambiante)	-	89	92	85	Gezer <i>et al.</i> (2009)
	Hypochlorite de sodium (5%, 1 h, T ambiante)	Hypochlorite de sodium (5%, 2 h, T=75°C)	96	95	99	
Bois traité ACC-C neuf (sciures)	Ac. Oxalique (0,5% - S/L = 5%)	-	99	99	36	Yu (2010)
	Ac. Acétique (0,5% - S/L = 5%)	-	90	13	77	
Bois traité ACC	Ac. Phosphorique (3,5%) + Ac. Acétique (1%) (30 min, T = 160°C)	-	99	98	98	
	Ac. Phosphorique (3,5%) + Ac. Oxalique (1%) (30 min, T = 160°C)	-	99	98	52	

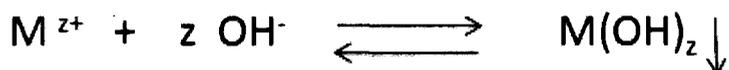
## 2.6. Méthodes de récupération des métaux après solubilisation

De nos jours, les modes de traitement des effluents industriels contaminés par des métaux les plus répandus et les plus efficaces sont la précipitation-coagulation, l'électrodéposition ou l'absorption sur résines échangeuses d'ions.

### 2.6.1.1. Précipitation-coagulation

La précipitation est un phénomène complexe résultant en la formation de précipités métalliques insolubles. Les contaminants inorganiques peuvent être précipités sous forme de carbonates, de sulfites, de phosphates ou d'hydroxydes. La précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes (Équation 2) est couramment utilisée pour le traitement d'effluents industriels acides par ajout d'agents alcalins tels que: les hydroxydes de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) ou de sodium ( $\text{NaOH}$ ) (Blais *et al.* 2008).

Équation 2 Réaction de précipitation d'un métal sous forme d'hydroxydes



Plusieurs études de traitement d'effluents par précipitation-coagulation menées en présence d'As, de Cr et de Cu montrent un bon potentiel de récupération des contaminants inorganiques (Agrawal *et al.* 2006; Janin *et al.* 2009b; Meunier *et al.* 2006; Mirza *et al.* 1988; Teodorescu *et al.* 2002). Selon ces études, la solubilité des hydroxydes métalliques formés dépend du pH de la solution. En effet, pour une précipitation complète du Cr (III), le pH doit se situer entre 6,2 et 6,5 et pour le Cu aux alentours de 7,5 (Teodorescu *et al.* 2002). L'ajustement du pH des effluents industriels acides est réalisé le plus souvent en présence de chaux ou de soude. L'un des inconvénients majeurs lié à l'utilisation de la chaux est qu'en présence d'ions sulfates, il y a formation de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La production de gypse augmente considérablement le volume des boues de précipitation produites et par conséquent le coût de disposition des déchets métalliques (Blais *et al.* 2008). Les performances du traitement des effluents par précipitation dépendent également de l'état d'oxydation sous lequel se trouve le métal considéré. En effet, la précipitation de As (III) est défavorable, il est donc préférable de l'oxyder biologiquement ou chimiquement ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$ , bioxyde de chlore) sous sa forme

pentavalente, moins soluble, avant de le précipiter (Blard 2005; Gaid *et al.* 1997). La précipitation du Cr (VI) est très difficile, il est conseillé de le réduire en Cr (III), moins soluble, pour obtenir de meilleurs taux d'enlèvement.

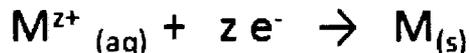
Dans les lixiviats issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, le Cr est majoritairement présent sous sa forme trivalente qui précipite facilement sous forme d'hydroxydes ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) ou sous forme  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH})_3$  pour des pH allant de 6,00 à 10,5 (Janin *et al.* 2009b). La précipitation de l'As, présent sous sa forme pentavalente, peut être facilitée par l'ajout d'un coagulant (Blard 2005; Janin *et al.* 2009b; Mirza *et al.* 1988). En industrie, les sels d'Al (III) et de Fe (III) sont utilisés comme coagulant pour abaisser le potentiel zéta des particules colloïdales, favorisant ainsi l'agglomération de ces dernières. La présence de chlorure ferrique permet d'obtenir un meilleur abattement pour l'As que l'ajout de chlorure d'aluminium (90 – 98% vs 80 – 85%) (Blard 2005). Une étude de précipitation-coagulation de l'As en présence de chlorure ferrique a été menée par Janin *et al.* (2009b.). Selon les auteurs, l'élimination de l'As débute à pH 2 avec la formation d'un précipité d'arséniate ferrique ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) puis par adsorption de l'As sur les hydroxydes ou oxyhydroxydes de fer formés à partir de pH 3 ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ou  $\text{FeOOH}$ ). En présence de Cr et de Cu, la formation des précipités  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$  ou  $\text{CrAsO}_4$  peut également être observée (Janin *et al.* 2009b; Mirza *et al.* 1988). Le Cu précipite sous forme d'hydroxydes ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) ou co-précipite avec les hydroxydes ou oxyhydroxydes de fer pour des pH variant de 5 à 7. Janin *et al.* (2009b) ont mis en place une méthode de précipitation d'effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC permettant l'élimination de plus de 99% des métaux initialement présents. Les conditions optimales de précipitation identifiées sont: la présence de chlorure ferrique (11 mM) et l'ajustement du pH à 7 par ajout de soude. Un agent de floculation (Polymère anionique: Magnafloc 10 à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) est ajouté pour accélérer la vitesse de décantation des particules et pour faciliter la séparation solide/liquide par filtration en augmentant la taille des floes.

L'un des principaux problèmes de la précipitation est la formation de boues métalliques très contaminées. La formation *in situ* de Fe par électrocoagulation permet de réduire le volume de boues générées tout en conservant l'efficacité de traitement. Cependant, une augmentation des coûts liés à l'utilisation de courant pour générer les ions ferriques est à prévoir (Kumar *et al.* 2004). Selon Agrawal *et al.* (2006), la précipitation est l'un des modes de traitements des effluents acides issus de l'électro-plaquage les moins chers ( $12,5 \text{ \$.m}^{-3}$ ) comparativement à l'échange ionique ( $100 \text{ \$.m}^{-3}$ ) ou à l'adsorption ( $500 \text{ \$.m}^{-3}$ ). Les estimations réalisées par Janin *et al.* (2009b) indiquent un coût de traitement des effluents de  $53,3 \text{ \$.tbt}^{-1}$ .

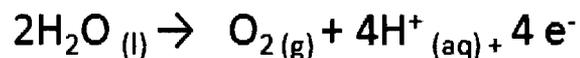
### 2.6.1.2. Électrodéposition

L'électrodéposition est un procédé électrochimique permettant la récupération de métaux présents en solution. Cette technologie est couramment utilisée dans les industries minières et métallurgiques afin de récupérer les métaux toxiques (Cu, Cr, Ni, Cd...) ou les métaux précieux (Ag, Pt, Au...) (Freeman 1997). L'électrodéposition est une technologie dite « verte » puisqu'elle ne nécessite pas l'apport de produits chimiques et qu'elle ne génère pas de boues métalliques. Le principe de l'électrodéposition consiste en l'application d'un courant entre des électrodes (anodes et cathodes) favorisant l'apparition du dépôt métallique à la surface de la cathode par réduction cathodique (Équation 3). Lors de l'électrodéposition, l'oxydation des molécules d'eau en oxygène gazeux (Équation 4) facilite le transfert du courant dans la solution électrolytique (Chen 2004). Les conductivités de la solution et du dépôt formé à la cathode ainsi que le pH et le transfert des électrons dans la solution sont autant de paramètres qui influencent l'efficacité d'enlèvement du métal et la qualité du dépôt formé.

Équation 3 Réduction cathodique du métal à électrodéposer



Équation 4 Oxydation anodique de l'eau



L'électrodéposition du Cr et du Cu est favorable en milieu acide (pH 1,3 - 1,6) car les ions  $H^{+}$  sont de très bons conducteurs (Janin *et al.* 2009b). L'électrodéposition du Cr est différente de celles des autres métaux dans le sens que si le Cr est seul en solution, il ne peut être déposé. La présence de radicaux acides, tels que les ions sulfates ( $SO_4^{2-}$ ), favorise le dépôt du Cr à la surface de la cathode. Cependant, si le ratio Cr : sulfates est inférieur à 1: 50 ou supérieur à 1: 500, aucun Cr ne sera déposé (Stern 2006). L'électrodéposition du Cu est favorable, la couche déposée à la surface de la cathode étant conductrice alors que celle de l'As est défavorable car le dépôt formé est un mauvais conducteur (Stern 2006). Une électrodéposition sélective du Cr et du Cu est possible compte-tenu de la différence entre leur potentiel d'oxydoréduction:  $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V$  et  $E^{\circ}(Cr^{3+}/Cr) = -0,72 V$ . Des essais d'électrodéposition

sélective de l'As, du Cr et du Cu ont été menés par Janin et al. (2009b), les résultats obtenus indiquent qu'il est difficile, voire impossible de récupérer sélectivement l'As, le Cr et le Cu présents dans les effluents issus de la remédiation de déchets de bois traité à l'ACC.

L'électrodéposition du Cu a largement été étudiée au cours des dernières années et les résultats obtenus sont prometteurs. Les études réalisées par Chen et Lim (2005) à l'aide d'une cathode en Cu et d'une anode en Ti/PtO<sub>2</sub> à 1 A (densité de courant 7,41 mA.cm<sup>-2</sup>) montrent une diminution exponentielle de la concentration en Cu présent en solution en fonction du temps. Fornari et Abbruzzese (1999) et Veglio *et al.* (2003) obtiennent plus de 99% de récupération du Cu après 2 h à une densité de courant variant entre 0,7 - 1,0 mA.cm<sup>-2</sup> à partir d'effluents acides provenant d'industries électroniques. Dans ces conditions, la consommation énergétique est évaluée à 2,13 kWh.kg<sup>-1</sup> de Cu formé. Hartfied *et al.* (1996) enlèvent plus de 99,9% du Cu initialement présent dans des effluents miniers à pH 2,6 et [Cu]<sub>i</sub> = 150 mg.L<sup>-1</sup>. Des essais d'électrodéposition du Cu ont été réalisés sur des effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC en présence d'électrodes en acier (cathodes) et en Ti/IrO<sub>2</sub> (anodes) (Janin *et al.* 2009b). Les résultats indiquent 99% d'enlèvement du Cu après 90 min à 10 A (densité de courant de 11,4 mA.cm<sup>-2</sup>). Dans ces conditions d'électrodéposition, un co-dépôt noir apparaît provenant de la formation d'arséniate de cuivre (Cu<sub>3</sub>As) lors de l'électrodéposition (Janin *et al.* 2009b; Stern 2006). Afin d'améliorer la qualité du dépôt, les auteurs ont effectués des tests de précipitation à pH 4 afin de précipiter l'As puis un ajustement du pH à 1,3 suivi d'un traitement par électrodéposition suivi par une précipitation à pH 7. Les résultats mettent en évidence la formation d'un dépôt de meilleure qualité ainsi qu'un enlèvement de l'As et du Cu de 99% et de 91% pour le Cr (Janin *et al.* 2009b).

L'électrodéposition du Cr a été étudiée par Saba *et al.* (2002) en présence d'électrodes rotatives cylindriques. Les auteurs arrivent à diminuer la concentration en Cr présent dans les effluents d'industries d'électro-plaquage de 5,0 à 1,5 g.L<sup>-1</sup> en trois étapes d'électrodéposition. Ces auteurs ont aussi mis en évidence l'influence de la densité de courant sur l'efficacité d'enlèvement du Cr. Une trop forte densité de courant entraîne une augmentation de la température ce qui est néfaste pour déposer efficacement le Cr. L'étude menée par Rana *et al.* (2004) sur des électrodes en carbone aérogel montre un enlèvement de 98% du Cr avec des concentrations initiales allant de 2 à 8 mg.L<sup>-1</sup>.

### 2.6.1.3. Échange ionique

L'échange ionique est un procédé de récupération des métaux très utilisé pour le traitement d'effluents industriels. Cette technologie est basée sur la permutation des ions contenus dans les résines échangeuses d'ions avec ceux présents dans l'eau à traiter permettant ainsi d'obtenir des rendements d'extraction très efficaces. Selon les spécificités des échangeurs ioniques, les ions métalliques peuvent être extraits simultanément ou de façon sélective. Une grande variété de résines échangeuses d'ions existe de nos jours, permettant ainsi de sélectionner le matériau échangeur d'ions en fonction de son affinité pour le métal considéré (Dabrowski *et al.* 2004). Les résines échangeuses d'ions dites « cationiques fortes » et « cationiques faibles » possèdent respectivement des groupements sulfoniques (Résine-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>/H<sup>+</sup>) et des groupements carboxyliques (Résine-COO<sup>-</sup>/H<sup>+</sup>) tandis que les résines « chélatantes » portent des groupements bis-picolyamine (faiblement basique: atome d'azote donneur) ou des groupements iminodiacétiques (IDA) (faiblement acide: atome d'oxygène et basique: atome d'azote) (Diniz *et al.* 2005). La récupération du Cr trivalent et du Cu par échange ionique est favorable alors que celle de l'As est plus difficile. Une résine chélatante Lewatit FO36 (groupement fonctionnel FeOOH) permet l'extraction sélective de l'As mais les ions sulfates peuvent compétitionner pour se sorber sur les sites de la résine (Choong *et al.* 2007). Selon Mohan *et al.* (2008), l'élimination de l'As par échange ionique possède de nombreux inconvénients: nécessité de main d'œuvre qualifiée, coût élevé, faible durée de vie des résines, génération de boues contaminées lors de l'élution. L'enlèvement du Cr et du Cu sur des résines cationiques (Amberlite IR 1200H, 1500H, IRN97H, SKN-1, IRN 77) ou sur des résines chélatantes (Lewatit TP 207, Chelex 100, Dowex XFS-4196, Dowex M4195) a été largement étudié au cours des dernières années (Dabrowski *et al.* 2004).

Rengaraj *et al.* (2002, 2003) ont étudié l'absorption du Cr présent dans des solutions synthétiques sur des résines cationiques fortes (Amberlite IR 1200H, 1500H, IRN97H, SKN-1, IRN 77). Les résultats indiquent que la sorption du Cr est plus favorable en milieu acide (pH 2 – 3) qu'en milieu basique où la formation de complexes Cr(OH)<sub>3</sub> devient problématique. L'adsorption du Cr sur les résines chélatantes (IDA), Lewatit TP 207 et Chelex 100, s'avère optimale à pH 4,5 avec des capacités d'échange de 0,341 et 0,288 mmol Cr.g<sup>-1</sup> de résine, respectivement (Gode et Pehlivan 2003). Les performances de la résine Purolite C106 (cationique faible) ont été étudiées par Agrawal *et al.* (2006) et Petruzelli *et al.* (1995). Les tests réalisés sur des effluents de tannerie contenant initialement 60 - 100 mg.L<sup>-1</sup> de Cr montrent l'efficacité de la résine Amberlite IRC 86 (cationique faible). La percée apparaît après 50 BV et

la régénération de la colonne par un mélange  $\text{H}_2\text{O}_2$  -  $\text{NaOH}$  puis par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permet d'éluer plus de 89% du Cr fixé (Kocaoba et Ackin 2004). L'absorption du Cr (III) sur la résine cationique Amberlite IR-120 est également très efficace et obéit à l'isotherme de Langmuir (Alguacil *et al.* 2004). L'utilisation en série de cette résine cationique avec une résine anionique faible (Amberlite IR67RF) permet l'enlèvement du Cr trivalent et hexavalent contenu dans les effluents d'industrie de plaquage (Tenorio *et Espinosa* 2001). Les teneurs résiduelles n'excèdent pas  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cr total ce qui représente près de 95 – 98% d'enlèvement.

Différentes études ont mis en évidence que les résines cationiques et chélatantes (Purolite S930 (Bulai *et al.* 2009); Lewatit TP-207 (Raghavan et Bhatt 1998)) possèdent une bonne sélectivité pour le Cu. Lin *et al.* (2008) ont testé la résine Amberlite IRC 748 (groupement IDA) pour l'extraction du Cu et du Ni présents dans des solutions synthétiques. La sorption du Cu semble moins favorable à pH 1,5 ( $0,806 \text{ mmol.kg}^{-1}$ ) qu'à pH 4,0 ( $1,133 \text{ mmol.kg}^{-1}$ ). Les tests effectués en colonne indiquent que la percée du Cu apparaît après 17 BV pour une solution à pH 4 contenant initialement  $18,3 \text{ mol.L}^{-1}$  de Cu. La régénération de la colonne se fait en présence d'EDTA. L'absorption du Cu présent dans des effluents acides sur la résine chélatante Dowex M4195 semble favorable (Sengupta *et al.* 1991). Selon ces auteurs, l'enlèvement du Cu n'est pas sensible au pH de la solution, aucune perte de performance à des pH acides n'a été observée. Diniz *et al.* (2002) ont étudié l'extraction du Cu, du Mn, du Ni et du Zn par la résine M4195. Selon ces auteurs, l'affinité de la résine dans l'ordre décroissant est  $\text{Cu} \gg \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn}$ . L'élution sélective des métaux a été étudiée par ces auteurs. En effet, l'acide sulfurique permet l'élution du Fe et du Ni alors qu'une solution d'hydroxyde d'ammonium à 4 M montre une bonne capacité d'élution du Cu sous forme de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Diniz *et al.* 2005). Un procédé de traitement des effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC a été mis en place par Janin *et al.* (2009c.). Ce procédé permet une extraction sélective du Cu et du Cr par passages successifs dans une colonne contenant une résine chélatante Dowex M4195 permettant l'extraction du Cu puis dans une colonne contenant une résine Amberlite IR 120 permettant l'extraction du Cr. L'absorption sur résines échangeuses d'ions permet la fixation de 96% du Cu et de 68% du Cr. L'élution de la résine Dowex M4195 à l'aide de  $\text{NH}_4\text{OH}$  permet la récupération de 96% du Cu fixé et celle de la résine Amberlite IR 120 à l'aide de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permet la récupération de 81% du Cr fixé. Afin d'éliminer le Cr et l'As restants en solution, une étape de précipitation à pH 7 est réalisée. L'ensemble du procédé de traitement des effluents permet d'extraire 99% des métaux.

## 2.7. Synthèse bibliographique

La gestion des déchets de bois traité à base de composés cuivrés est devenue une problématique environnementale, sociale et mondiale en raison des volumes importants produits chaque année. De nombreuses études estiment qu'environ 16 Mm<sup>3</sup> de déchets de bois traité à l'ACC seront produits chaque année d'ici 2020 en Amérique du Nord, soit environ 11 à 12 Mm<sup>3</sup> aux États-Unis et 3 à 4 Mm<sup>3</sup> au Canada (Cooper 2003; Sierra-Alvarez 2007; Solo-Gabriele *et* Townsend 1998). À l'heure actuelle, les modes de gestion des déchets de bois traité à base de composés cuivrés sont l'enfouissement et l'incinération. Les principales problématiques liées à ces modes de gestion sont le risque de dispersion des contaminants inorganiques dans l'environnement et le durcissement des réglementations fédérales et provinciales concernant l'enfouissement ou l'incinération des déchets. En effet, le gouvernement du Québec essaye de décourager l'élimination des déchets solides via les sites d'enfouissement ou l'incinération en imposant de nouvelles taxes. Depuis janvier 2011, les taxes provinciales imposées lors de l'enfouissement ou de l'incinération des déchets s'élèvent à 11,19 \$.t<sup>-1</sup>. Une taxe supplémentaire non indexée de 9,50 \$.t<sup>-1</sup> peut s'appliquer, elle a été mise en place afin de détourner les matières résiduelles de l'enfouissement et de favoriser leur recyclage ou leur valorisation (MDDEP 2012b, 2010). À travers l'action 13 de son *Plan d'Action 2011-2015*, le gouvernement québécois souhaite bannir les déchets de bois traité des lieux d'élimination (MDDEP 2012b). Le durcissement des réglementations et l'augmentation des frais associés à la gestion des déchets ainsi que les risques de dispersion des métaux dans l'environnement sont autant de facteurs qui motivent le développement de nouveaux modes de gestion.

Des procédés de remédiation physique, biologique et chimique ont été développés au cours de ces dernières années afin de solubiliser les métaux présents dans les déchets de bois traité en vue de leur valorisation. Les procédés électrodialytiques s'avèrent efficaces pour l'enlèvement des métaux mais les temps de rétention très longs limitent les applications industrielles de ces procédés (Christensen *et al.* 2004; Ribeiro *et al.* 2007; Virkutyte *et al.* 2005). Les méthodes thermiques s'avèrent très performantes mais nécessitent un contrôle des conditions de température et d'oxygène pour limiter les émissions d'As ainsi qu'une gestion appropriée des produits secondaires formés afin d'éviter toute dispersion des métaux dans l'environnement (Helsen *et* Van den Bulck 2005; Hery 2005; Kim *et al.* 2012). Des essais de remédiation biologique ont été réalisés faisant appel aux capacités des bactéries ou champignons à

convertir les métaux lourds en composés solubles (Chang *et al.* 2012; Sierra-Alvarez 2007). La production d'acide oxalique ou d'acide lactique par les bactéries ou champignons facilite l'enlèvement des métaux présents dans les déchets de bois traité. À ce jour, les temps de rétention de ces procédés biologiques ainsi que les coûts élevés en nutriments restreignent leur application industrielle. La solubilisation des métaux en présence de produits chimiques semble être la technique la mieux adaptée pour la remédiation des déchets de bois traité à base de composés cuivrés.

Les agents chélatants comme l'EDTA, le NTA ou l'EDDS, permettent de bons rendements d'extraction des métaux (Kartal 2003; Kartal et Koose 2003; Ko *et al.* 2010). Les essais réalisés en présence d'agents oxydants comme le peroxyde d'hydrogène ou l'hypochlorite de sodium mettent en évidence l'efficacité de ces composés pour solubiliser les métaux (Gezer et Cooper 2009; Kazi et Cooper 2006). Cependant, l'utilisation de réactifs chimiques tels que l'EDTA, le NTA, l'EDDS ou le peroxyde d'hydrogène peut entraîner des coûts de remédiation des déchets de bois traité très élevés, limitant l'application industrielle de tels procédés.

L'utilisation d'acides organiques (oxalique, lactique, oléique) ou inorganiques (sulfurique, nitrique, phosphorique) est considérée comme l'une des techniques les plus performantes pour l'enlèvement des métaux présents dans diverses matrices solides (Gezer *et al.* 2006; Janin *et al.* 2009a; Kakitani *et al.* 2004). L'acide oxalique a été étudié par Kakitani *et al.* (2004) pour ses propriétés à solubiliser les métaux contenus dans les déchets de bois traité grâce à la formation de complexes solubles. L'utilisation de l'acide oléique pour faciliter l'enlèvement des métaux a été étudiée par Gezer *et al.* (2006). Les acides inorganiques forts tels que l'acide sulfurique sont très performants pour l'extraction des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC (Janin *et al.* 2009a; Sierra-Alvarez 2009). La température a une forte influence sur la solubilisation du Cr qui est fortement fixé aux composantes intrinsèques du bois. Les études révèlent qu'une augmentation de la température facilite de façon significative l'enlèvement du Cr (Janin *et al.* 2009a).

Plusieurs études de traitement d'effluents industriels par précipitation-coagulation menées en présence d'As, de Cr et de Cu montrent un bon potentiel de récupération des contaminants inorganiques (Agrawal *et al.* 2006; Janin *et al.* 2009b; Meunier *et al.* 2006; Mirza *et al.* 1988; Teodorescu *et al.* 2002). La précipitation-coagulation en présence de chlorure ferrique permet un traitement très efficace aussi bien pour l'As, que pour le Cr ou le Cu (Janin *et al.* 2009b). L'électrodéposition est une technologie verte couramment utilisée dans les industries minières et métallurgiques afin de récupérer les métaux toxiques (Cu, Cr, Ni, Cd...) ou les métaux

précieux (Ag, Pt, Au...) (Freeman 1997). La récupération du Cu présent dans des effluents industriels a été étudiée au cours des dernières années et les résultats s'avèrent très encourageants (Fornarri et Abbruzzese 1999; Janin *et al.* 2009b; Veglio *et al.* 2003). L'échange ionique est une technique de récupération des métaux très utilisée de nos jours. La grande variété de résines échangeuses d'ions existante permet d'envisager une récupération sélective ou non des métaux. De nombreuses études de récupération du Cr et du Cu ont été réalisées avec succès sur des résines cationiques et chélatantes telles que: Purolite S930, Amberlite IR120 et IRC 748, Lewatit TP207, Dowex M4195 (Bulai *et al.* 2009; Diniz *et al.* 2002,2005; Janin *et al.* 2009b; Lin *et al.* 2008; Raghavan et Bhatt 1998; Sengupta *et al.* 1991; Tenorio et Espinosa 2001).



### **3. MÉTHODOLOGIE DU PROJET**

#### **3.1. Démarche méthodologique**

Les travaux de recherche de ce projet de recherche ont porté sur l'étude et l'optimisation d'un procédé de remédiation efficace et économique de solubilisation des métaux présents dans divers déchets de bois traité à l'ACC puis dans les effluents générés au cours du procédé. L'étude de l'applicabilité de ce procédé aux déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ a également été complétée.

Les études ont d'abord permis d'étudier les performances de ce procédé de remédiation sur différents déchets de bois traité à l'ACC ayant des teneurs initiales différentes et des temps écoulés entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation allant de 1 à 32 ans. Les essais effectués sur ces différents déchets de bois traité à l'ACC ont permis d'observer l'influence de la teneur initiale et du temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation sur l'efficacité du procédé à solubiliser les métaux. Ces essais ont également permis de définir les conditions optimales de solubilisation des métaux en termes d'efficacité et de coûts opératoires pour chacun des déchets de bois traité à l'ACC étudiés au cours de ce projet.

L'applicabilité de ce procédé de remédiation concernant la solubilisation du Cu contenu dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ en vue de leur valorisation a également été étudiée. Les conditions de solubilisation du Cu ont ensuite été optimisées en termes d'efficacité et de coûts opératoires à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences.

La récupération des contaminants métalliques a été étudiée par divers procédés chimiques (précipitation-coagulation, électrodéposition et échange d'ions). L'électrodéposition et l'échange d'ions ont été étudiés afin de récupérer de façon sélective les métaux permettant la valorisation du Cu. Suite à ces essais, une recirculation des eaux de procédé a été étudiée après traitement des lixiviats par précipitation-coagulation.

Les résultats encourageants de remédiation des bois traités à base de composés cuivrés a incité le développement d'une échelle intermédiaire (lot de traitement de 300 g de bois), puis d'une échelle pilote (lot de traitement de 12 kg de bois). La performance et la reproductibilité du procédé de remédiation ont été étudiées à l'échelle intermédiaire, puis à l'échelle pilote sur l'ensemble des déchets de bois traité. L'efficacité du procédé a également été observée à

l'échelle pilote sur des mélanges de déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC permettant de simuler l'évolution de la gestion des déchets de bois dans le futur.

Au cours de ce projet de doctorat, l'optimisation et la mise à l'échelle du procédé de remédiation des déchets de bois traité à base de composés cuivrés s'est déroulé en six étapes:

- L'évaluation de la performance du procédé pour la solubilisation des métaux contenus dans différents déchets de bois traité à l'ACC;
- L'évaluation de l'applicabilité de ce procédé aux bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ ainsi que l'identification, à l'échelle laboratoire, des conditions optimales du procédé pour l'enlèvement du Cu à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences;
- L'évaluation de la performance de différentes filières de traitement des lixiviats de remédiation, incluant des procédés de précipitation-coagulation, d'électrodéposition et d'échange ionique pour la récupération des métaux;
- La détermination du potentiel de réutilisation en contre-courant des eaux de procédé (lixiviats de remédiation et eaux de rinçage) pour la décontamination des bois traités à l'ACC;
- La mise à l'échelle du procédé de remédiation afin d'évaluer la performance et la reproductibilité de ce procédé à l'échelle intermédiaire puis à l'échelle pilote;
- La réalisation d'une étude technico-économique du procédé.

### **3.1.1. Performance du procédé pour l'enlèvement des métaux dans les bois traités à l'ACC**

L'analyse des métaux présents dans les bois après remédiation a permis, dans un premier temps, de déterminer l'efficacité du procédé pour l'enlèvement de l'As, du Cr et du Cu présents dans des déchets de bois traité à l'ACC ayant différents niveaux de rétention et différents temps écoulés entre l'application de l'agent de préservation et la décontamination allant de 1 à 32 ans. De nouveaux essais ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de la teneur initiale en métaux dans les déchets de bois traité à l'ACC et du temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation sur les performances du procédé. Ces essais ont été effectués sur des sciures de bois (taille des particules: 0 à 2 mm) afin de s'affranchir de l'effet de la granulométrie sur la performance du procédé de décontamination. Des essais

complémentaires ont été réalisés en faisant varier la concentration d'acide sulfurique entre 0,2 et 0,5 N afin d'évaluer les conditions optimales pour la solubilisation des métaux présents dans chacun des déchets de bois traité étudiés.

### **3.1.2. Applicabilité du procédé pour la solubilisation du Cu contenu dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ**

La performance de ce procédé de remédiation a ensuite été étudiée sur les produits de remplacement des bois traités à l'ACC, à savoir les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ. Cette étude a permis de s'assurer que le procédé de décontamination peut s'étendre à l'ensemble des déchets de bois traité à base de composés inorganiques présents au Canada afin de s'affranchir de l'étape de tri qui peut s'avérer complexe et coûteuse (Hasan *et al.* 2011; Jacobi *et al.* 2007).

Suite à cette étude, les travaux ont porté sur l'optimisation des conditions opératoires d'enlèvement du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ. Cette optimisation a permis de réduire les coûts opérationnels du procédé associés à la concentration d'acide sulfurique, à la température (coûts de chauffage), au nombre et à la durée des étapes de lixiviation (dimensionnement des équipements) sans observer de perte d'efficacité du procédé. L'optimisation des conditions opératoires a été effectuée par utilisation d'un plan d'expériences (Box Behnken) à l'aide du logiciel Design Expert 7 (2007, Stat-Ease Inc., Minneapolis). Les conditions de lixiviation optimales définies par le plan d'expériences ont ensuite été testées en triplicatas à échelle laboratoire (200 mL de solution de lixiviation ou de rinçage).

### **3.1.3. Récupération des métaux par précipitation-coagulation, électrodéposition et échange ionique**

Le traitement par précipitation-coagulation des effluents produits au cours du procédé de remédiation des déchets de bois traité à l'ACC a été étudié. Divers agents de coagulation (chlorure ferrique:  $\text{FeCl}_3$  et sulfate de fer:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) et des agents alcalins (soude:  $\text{NaOH}$ , bicarbonate de sodium:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , chaux:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ont été étudiés. Les surnageants ont été analysés pour déterminer si les teneurs en métaux respectent les normes de rejet des effluents dans les égouts ou si elles sont suffisamment faibles pour envisager leur réutilisation dans le procédé de décontamination. Le volume de boues métalliques produites (déchets dangereux à

disposer de manière appropriée) a également été mesuré de manière à déterminer les meilleures conditions de précipitation en termes d'efficacité et de coûts.

Diverses technologies de récupération du Cu solubilisé lors de la remédiation des déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ ont été évaluées: la précipitation-coagulation, l'électrodéposition et l'échange ionique. Les essais d'électrodéposition ont été réalisés sur des effluents produits lors de la décontamination des bois traités au CAQ. Diverses intensités variant de 1 à 10 A (1,14 à 11,4 mA.cm<sup>-2</sup>) et temps d'électrodéposition allant de 15 min à 90 min ont été testés afin de déterminer les meilleures conditions en termes de qualité et de quantité de Cu déposé. Des essais complémentaires ont été réalisés sur des électrodes en acier puis en cuivre afin d'observer l'influence de la nature de l'électrode sur le dépôt de Cu. Les meilleures conditions identifiées ont ensuite été testées sur les effluents provenant de la décontamination des déchets de bois traité à l'AC et au MCQ.

Les essais en mode « lot » de récupération du Cu par échange ionique ont été effectués sur plusieurs résines échangeuse d'ions (Dowex M4195, Amberlite IR 120, Lewatit TP 207) identifiées dans la littérature pour leur potentiel de fixation du Cu (Janin *et al.* 2009; Raghavan *et Bhatt* 1998; Sengupta *et al.* 1991). Des études de fixation et d'élution du Cu ont été réalisées à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote sur la résine la plus performante (Dowex M4195) afin de déterminer les débits et le volume d'effluent pouvant être traité. Différents agents d'élution (acide sulfurique: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ammoniacque: NH<sub>4</sub>OH et monoéthanolamine: C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO) ont été étudiés en fonction de leur capacité à éluer le Cu fixé sur la résine et de la forme envisagée sous laquelle le Cu pourra être valorisé.

#### **3.1.4. Réutilisation des eaux de procédé au cours d'une remédiation en contre-courant**

La performance du procédé de remédiation en contre-courant sans ou avec recirculation du lixiviat issu de la première étape de lixiviation (lixiviat 1) après traitement par précipitation-coagulation a été étudiée à l'échelle intermédiaire (2 L de solution de lixiviation ou de rinçage) sur des déchets de bois traité à l'ACC. Trois essais de décontamination en contre-courant ont été réalisés: un essai sans recirculation du *Lixiviat 1* (CC1), un essai avec recirculation du *Lixiviat 1* après traitement par précipitation totale en utilisant de la soude comme agent de neutralisation (CC2) et un dernier essai avec recirculation du *Lixiviat 1* après traitement par précipitation totale en utilisant la chaux comme agent de neutralisation (CC3). Cette étude a permis d'observer l'influence de l'accumulation des protons, des ions sulfates, des ions sodium

et des ions calcium ainsi que de la matière organique sur la solubilisation de l'As, du Cr et du Cu présents dans les déchets de bois traité. La recirculation des eaux de procédé permet de diminuer la consommation de produits chimiques, de limiter le volume de déchets produits et de réduire fortement le coût de procédé (Yu *et al.* 2007; Zakharov 2005).

### **3.1.5. Mise à l'échelle du procédé de remédiation**

Les résultats encourageants concernant l'enlèvement des métaux présents dans les déchets de bois traité à base de composés cuivrés puis des effluents générés ont permis le développement d'une échelle pilote. L'efficacité, la reproductibilité ainsi que la robustesse du procédé de remédiation ont donc été étudiées à l'échelle pilote sur les déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ. Une étude complémentaire a été réalisée sur des mélanges de bois traité dont les proportions de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC varient de manière à simuler l'évolution de la gestion des déchets de bois traité dans les prochaines années et de voir son impact sur les capacités du procédé de remédiation à s'adapter aux changements et sur les coûts du procédé. Ces essais ont permis d'obtenir des informations plus représentatives d'une échelle industrielle sur la consommation des produits chimiques, le volume des déchets produits et les difficultés pouvant être rencontrées lors d'une mise à l'échelle d'un tel procédé de remédiation.

### **3.1.6. Étude technico-économique**

La combinaison des résultats obtenus à l'échelle pilote et de l'étude portant sur la recirculation des eaux de procédé ont permis la réalisation d'une analyse technico-économique. Cette analyse technico-économique a pour but de déterminer les coûts liés à la solubilisation des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ et à la valorisation de ces derniers. Les volumes et masses de chaque intrant (bois, eau, réactifs) et extrant (bois remédié, effluents, boues de précipitation ou résidus métalliques concentrés) du procédé ont été mesurés lors des essais réalisés à l'échelle pilote afin d'établir des bilans massiques et volumiques. Ces travaux ont permis de définir, avec plus de précision, le type et la taille des équipements nécessaires au développement de ce procédé à une échelle industrielle. Ainsi, l'étude technico-économique a permis d'identifier la filière de valorisation des déchets de bois traité et des métaux la plus intéressante d'un point de vue économique en fonction du type de traitement que le bois a subi.

## 3.2. Méthodologie expérimentale

### 3.2.1. Préparation et caractérisation des échantillons de bois traité

Un récapitulatif de l'ensemble des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ utilisés au cours de ce projet ainsi que leur identification est présenté aux *Tableaux 6* et *7*.

**Tableau 6** Caractéristiques des différents échantillons de bois traité à l'ACC étudiés au cours de ce projet

Nom de l'échantillon	Essence de bois	Dimension initiale	Durée de mise en service (années)
ACC 1978	Pin jaune ( <i>Pinus ponderosa</i> )	poteaux	32
ACC 1991	Pin rouge ( <i>Pinus resinosa</i> )	poteaux	20
ACC 1996	Pin rouge ( <i>Pinus resinosa</i> )	poteaux	14
ACC 1999	Pin rouge ( <i>Pinus resinosa</i> )	poteaux	10
ACC 2005	Pin rouge ( <i>Pinus resinosa</i> )	poteaux	1
ACC 2008	Pin rouge ( <i>Pinus resinosa</i> )	poteaux	1
ACC 2009	Pin rouge ( <i>Pinus resinosa</i> )	poteaux	1
ACC 2010	Pin rouge ( <i>Pinus resinosa</i> )	poteaux	1

**Tableau 7** Caractéristiques des différents échantillons de bois traité à base des agents de remplacement étudiés au cours de ce projet

Nom de l'échantillon	Type de traitement	Essence de bois	Dimension initiale du bois	Fournisseur
Vieux AC	AC	Inconnu	89 mm x 89 mm x 250 cm	Éco-centre
AC-1 et 2	AC	Pin noir ( <i>Pinus nigra</i> )	38 mm x 140 mm x 150 cm	Home Dépôt
AC-T	AC	Pin jaune méridional ( <i>Pinus palustris</i> )	Copeaux < 2 mm	Université de Toronto
CAQ-1 et 2	CAQ	Pin noir ( <i>Pinus nigra</i> )	38 mm x 140 mm x 150 cm	Home Dépôt
CAQ-T	CAQ	Pin jaune méridional ( <i>Pinus palustris</i> )	Copeaux < 2 mm	Université de Toronto
MCQ-T	MCQ	Pin jaune méridional ( <i>Pinus palustris</i> )	Copeaux < 2 mm	Université de Toronto
MCQ-TS	MCQ	Pin jaune méridional ( <i>Pinus palustris</i> )	38 mm x 140 mm x 150 cm	Timber Specialties Co.

### 3.2.1.1. Préparation des déchets de bois et répartition granulométrique

Les déchets de bois traité à l'ACC utilisés lors de ces travaux provenaient de huit lots différents de poteaux. Au cours de ce projet, les échantillons de bois traité à l'ACC ont été identifiés en fonction de leur année de traitement (application de l'agent de préservation): ACC 1978, ACC 1991, ACC 1996, ACC 1999, ACC 2005, ACC 2008, ACC 2009 et ACC 2010. Les poteaux ont été traités sous pression selon les normes du Ministère du Transport du Québec. Ces poteaux ont été démantelés après différents temps de mise en service variant de 1 à 32 ans et découpés en sections pour faciliter le transport. Les sections de poteaux ont ensuite été tronçonnées en fins tronçons de 2,0 à 2,5 cm à l'aide d'une scie à chaînes (*Figure 12a*). Le cœur du bois non traité et les parties de l'aubier traitées ont été séparées à l'aide d'une scie circulaire, excepté pour les déchets de bois ACC 1991 et ACC 2005 dont les tronçons ont été déchiquetés directement (*Figure 12b*). Les sections de bois traité ont ensuite été collectées

puis déchiquetées par deux déchiqueteuses successives afin de générer des particules de bois de taille variant de 0 à 80 mm (*Figure 12c.*). La préparation des échantillons de bois a ensuite été achevée en tamisant les particules de bois à l'aide d'un tamis ayant une ouverture diagonale de 12 mm pour ne conserver pour les essais que les particules de bois dont la taille est comprise entre 0 et 12 mm (*Figure 12d.*). Les copeaux de granulométrie supérieure à 12 mm ont de nouveau été déchiquetés jusqu'à atteindre la granulométrie souhaitée. Pour certains essais de solubilisation de l'As, du Cr et du Cu présents dans les déchets de bois traité à l'ACC, les échantillons de bois ont été broyés à l'aide d'un broyeur à café, puis tamisés sur 2 mm pour ne garder que la fraction comprise entre 0 et 2 mm.



**Figure 12** Préparation des échantillons de bois traité à l'ACC: tronçonnage du bois en tronçons (a.), retrait du cœur du bois non traité (b.), déchiquetage du bois (c.), tamisage des copeaux de bois (d.)

Les échantillons de bois traité au CAQ et à l'AC provenaient de planches achetées dans des magasins locaux ou fournies par l'Université de Toronto (Toronto, Ontario, Canada). Dans le cas des échantillons obtenus de l'Université de Toronto, les planches de bois ont été exposées aux conditions climatiques pendant une année, puis déchiquetées. Un autre type de bois traité à l'AC a été récupéré auprès d'un éco-centre, le temps de mise en service est inconnu. Les échantillons de bois traité au MCQ provenaient de l'entreprise Timber Specialties Co. (Campbellville, Ontario, Canada) ou de l'Université de Toronto (Toronto, Ontario, Canada). Dans le cas des échantillons obtenus de l'Université de Toronto, les planches de bois traité au MCQ ont été exposées aux conditions extérieures pendant 3 ans. Pour tous les échantillons de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ, les planches ont été déchiquetées à l'aide de deux déchiqueteuses (*Figure 12c.*). Les particules de bois ont ensuite été tamisées à l'aide d'un tamis ayant une ouverture diagonale de 12 mm (*Figure 12d.*).

Le profil granulométrique de chaque déchet de bois traité a été établi après fractionnement de 200 g de bois à l'aide d'un tamiseur (Gilson Company INC, Model PS-3, Serial number 3199, États-Unis) sur quatre différents tamis rectangulaires ayant des ouvertures respectives de 6,30 – 3,38 – 1,18 – 0,60 mm. La durée du tamisage a été fixée à 3 min pour tous les échantillons de bois traité. Chaque fraction de particules de bois a ensuite été pesée à l'aide d'une balance analytique (Mettler Toledo, Model SB32000, Serial number P10549, États-Unis).

### **3.2.1.2. Évaluation de la disponibilité des métaux**

La mobilité de l'As, du Cr et du Cu présents dans les déchets de bois traité a été évaluée à partir du test réglementaire TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) proposé par l'USEPA (EPA Method 1311). La solution de lixiviation du test TCLP a été définie de manière à reproduire les conditions normales de lixiviation présentes dans les sites d'enfouissement.

Le pré-test effectué sur les déchets de bois traité a permis d'identifier la solution de lixiviation à utiliser pour évaluer la mobilité des métaux. La solution de lixiviation a été préparée en mélangeant 5,7 mL d'acide acétique glacial (ACS Grade - 12,1 M - EMD Chemical Inc, États-Unis - N° lot: 45287) avec 64,3 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1 N. Le mélange a ensuite été complété à 1 L avec de l'eau déminéralisée de manière à atteindre une solution ayant un pH de  $4,93 \pm 0,05$ . L'acide acétique est utilisé pour la préparation de la solution de lixiviation car il s'agit d'un des acides formés lors de la décomposition de la matière organique dans les sites d'enfouissement (USEPA 1992). La solution de lixiviation a ensuite été transférée dans une bouteille en plastique d'une capacité de 1 L. Cinquante grammes d'échantillon de bois préalablement tamisé sur 10 mm ont été pesés et ajoutés dans la bouteille contenant la solution de lixiviation. Le mélange a ensuite été agité à  $30 \pm 2$  rotations par minute (rpm) à l'aide d'une roue de lixiviation pendant  $18 \pm 2$  h puis filtré. Les lixiviats de TCLP ont ensuite été acidifiés à un pH inférieur à 2 puis stockés à 4°C jusqu'à l'analyse des métaux solubles par spectrophotométrie à émission de plasma induit (ICP-AES).

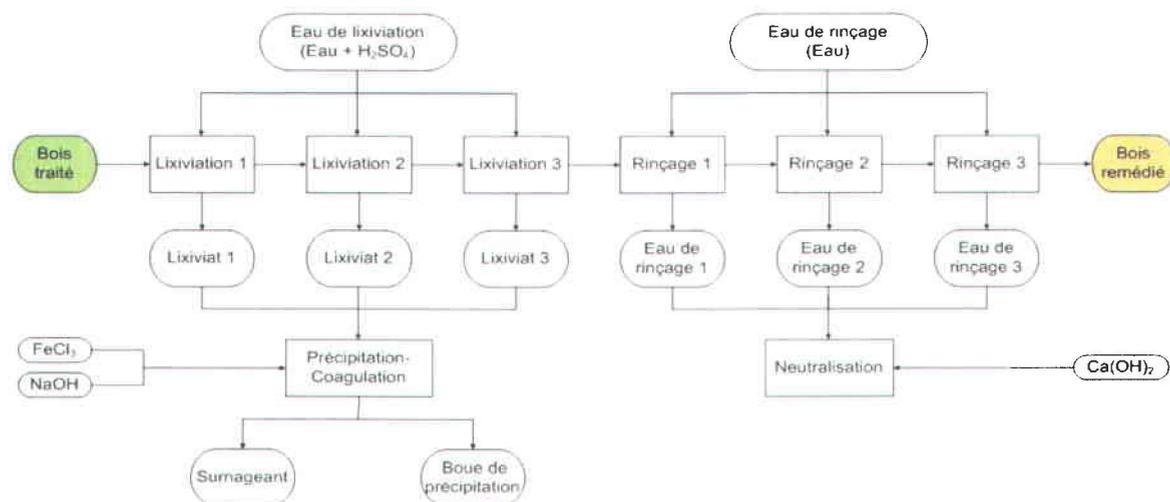
## **3.3. Remédiation des déchets de bois traité**

### **3.3.1.1. Décontamination des déchets de bois traité**

Le procédé conventionnel de remédiation développé et présenté en *Figure 13* comprend trois étapes de lixiviation réalisées en présence d'acide sulfurique suivies de trois étapes de rinçage (Janin *et al.* 2009a). L'acide sulfurique est utilisé de manière à séparer les métaux de la lignine

ou de l'hémicellulose en « cassant » les liaisons métal-lignine ou métal-hémicellulose, par échange ionique ou par formation de complexes chrome-sulfates ( $\text{CrSO}_4^+$ ) et cuivre-sulfates ( $\text{CuSO}_4$ ) solubles. La dégradation partielle des composantes intrinsèques du bois par l'attaque de l'acide sulfurique favorise également la solubilisation des métaux et de la matière organique. Les étapes de rinçage permettent l'enlèvement des métaux solubilisés au cours des étapes de lixiviation et qui sont encore présents dans les eaux interstitielles. Ces étapes de rinçage permettent également de réduire l'acidité des déchets de bois remédié.

Pour l'ensemble des essais réalisés au cours de ce projet, le ratio solide/liquide a été fixé à  $150 \text{ g.L}^{-1}$  pour les étapes de lixiviation et à  $50$  ou  $150 \text{ g.L}^{-1}$  pour les étapes de rinçage. En fonction des essais réalisés, la température des étapes de lixiviation variait entre  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  alors que les étapes de rinçage ont toujours été effectuées à température ambiante ( $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) et ce, quel que soit l'essai considéré.



**Figure 13** Schéma complet du procédé de remédiation des déchets de bois traité

Les effluents produits lors des étapes de lixiviation ont été collectés puis traités par précipitation-coagulation alors que les eaux de rinçage ont été neutralisées à l'aide de chaux (Figure 13). Dans le cas de la décontamination des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ, d'autres filières de traitement des effluents ont été testées, telles que l'électrodéposition ou l'échange ionique, dans le but de valoriser le Cu.

### 3.3.1.2. Présentation des différentes échelles étudiées

Au cours de ce projet de recherche, la décontamination des déchets de bois traité a été étudiée à diverses échelles: échelle laboratoire (30 g de bois) – échelle intermédiaire (300 g de bois) et échelle pilote (12 kg de bois). Le procédé de décontamination reste identique quelque soit l'échelle considérée, seuls le design des équipements, le mode d'agitation, le contrôle de la température, le mode de séparation solide/liquide varient en fonction de l'échelle considérée.

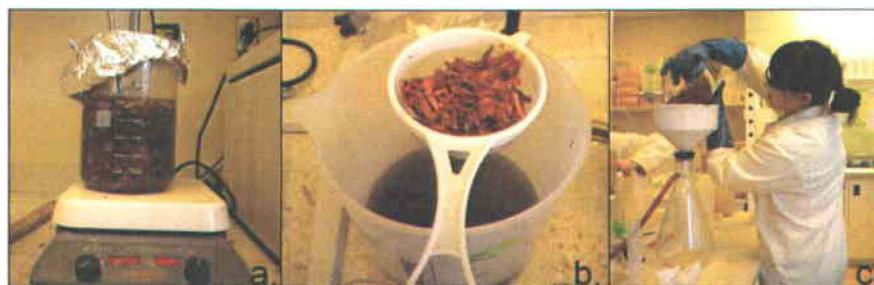
Les essais de lixiviation à l'échelle laboratoire ont été réalisés en triplicata avec 30 g de bois dans des erlenmeyers à chicanes d'une capacité de 500 mL (*Figure 14a.*). Le volume de solution de lixiviation a été fixé à 200 mL pour une densité de pulpe de 15% (p/v). Les solutions de lixiviation ont été préparées en diluant une certaine quantité d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  Grade analytique - 18,1 M - Pureté = 98% - Fisherbrand, Canada) dans de l'eau déminéralisée de manière à obtenir la concentration souhaitée. Le mélange a ensuite été mélangé à 150 rpm à l'aide d'une table agitatrice (Agitateur, Lab-line Envrionne-Shaker, modèle 3528) (*Figure 14b.*).



**Figure 14** Photographie des équipements de remédiation à l'échelle laboratoire: a. Erlenmeyer à chicanes utilisé lors de l'étape de lixiviation, b. Table oscillante avec bain-marie, c. Séparation solide/liquide par filtration

Pour les essais nécessitant un contrôle de la température, les erlenmeyers ont été fermés à l'aide d'un bouchon afin d'éviter la volatilisation des contaminants puis ont été placés dans un bain-marie réglé à la température souhaitée (*Figure 14b.*). Après chaque étape de lixiviation et de rinçage, le bois et la solution de lixiviation/rinçage ont été séparés par filtration sous vide (0,5 bar) sur papier filtre G6 (taille des pores = 1,5  $\mu$ m) (*Figure 14c.*).

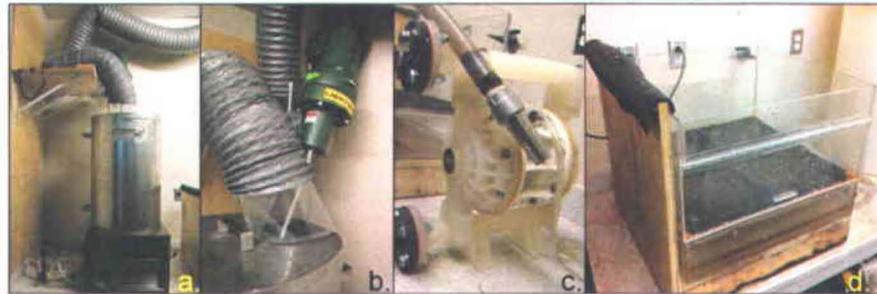
À l'échelle dite « intermédiaire », les essais ont été réalisés en triplicata dans un b cher en verre d'une capacité de 4 L en mélangeant 300 g de bois traité avec 2 L de solution de lixiviation/rinçage (*Figure 15a.*). Pour les essais de rémédiation réalisés sur les bois traités à l'ACC, la solution de lixiviation a été chauffée à  $75 \pm 5^\circ\text{C}$    l'aide d'une plaque chauffante avant d'introduire le bois. Durant les étapes de lixiviation, le b cher a été recouvert d'une feuille d'aluminium afin de limiter les pertes de chaleur et la volatilisation des contaminants. Lors des essais de décontamination des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ, les étapes de lixiviation et de rinçage ont été effectuées à température ambiante ( $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Pour l'ensemble des tests, les particules de bois et les solutions de lixiviation/rinçage ont été mélangées à 500 rpm à l'aide d'une hélice axiale immergée de 130 mm de diamètre entraînée par un moteur permettant le contrôle de la vitesse. Après chaque étape de lixiviation ou de rinçage, la séparation solide/liquide a été réalisée en deux temps. Dans un premier temps, le bois a été séparé de la solution de lixiviation par égouttage à l'aide d'une passoire pendant 5 minutes (*Figure 15b.*), puis le liquide interstitiel encore présent dans le bois a été récupéré par filtration sur filtre de cellulose (porosité 20-25  $\mu\text{m}$ ) (*Figure 15c.*).



**Figure 15** Photographie des équipements de rémédiation à l'échelle intermédiaire: a.  tape de lixiviation, b. Séparation solide/liquide à l'aide d'un  goutteur, c. Séparation solide/liquide par filtration

  l'échelle pilote, les étapes de lixiviation et de rinçage ont été effectuées dans une cuve en acier inoxydable 316 L d'une capacité de 130 L (*Figure 16a.*) (Janin *et al.* 2012). Afin d'éviter toute contamination due à la présence de Cr dans l'alliage de la cuve, une couche protectrice du revêtement Belzona<sup> </sup> 4341 a été appliquée sur l'ensemble de la cuve et du couvercle. Le couvercle en acier inoxydable a été tronqué pour permettre l'immersion de l'hélice permettant

l'homogénéisation du mélange dans la cuve (*Figure 16b.*). Les masses de 12 kg de particules de bois ont été mélangées aux 80 L de solution de lixiviation ou de rinçage à l'aide d'une hélice axiale de 230 mm de diamètre entraînée par un moteur (Lightnin Mixer 0.33 Horsepower Motor). Les conditions opératoires, optimisées aux échelles laboratoire puis intermédiaire pour chaque échantillon de bois traité, ont été validées à l'échelle pilote.



**Figure 16** Photographie des équipements de remédiation à l'échelle pilote: a. Étape de lixiviation – Cuve de lixiviation, b. Étape de lixiviation – Système de mélange, c. Séparation solide/liquide à l'aide d'une pompe, d. Séparation solide/liquide par égouttage

Les solutions de lixiviation ont été préparées en diluant de l'acide sulfurique concentré ( $H_2SO_4$  - Pureté 93% - Chemco Inc - Saint-Augustin des Maures, Qc, Canada) avec 80 L d'eau du robinet ( $0,029 \text{ mg As.L}^{-1}$ ,  $< 0,014 \text{ mg Cr.L}^{-1}$  et  $< 0,011 \text{ mg Cu.L}^{-1}$ ). Selon l'échantillon de bois considéré, le volume d'acide ajouté variait entre 286 mL et 1 100 mL afin de fixer la concentration d'acide entre 0,13 et 0,50 N (soit 6,38 et 24,5  $\text{g.L}^{-1}$ ). Dans le cas de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, les solutions de lixiviation ont été chauffées à  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  à l'aide d'une plaque chauffante (E20-SP Garland Electric Stok Pot Heater) avant d'introduire le bois dans la cuve. Un contrôle de la température a été réalisé toutes les 30 à 40 min afin de s'assurer que la température reste constante tout au long de l'expérience. Une récupération des éventuelles vapeurs acides était réalisée à l'aide d'un système de ventilation placé au dessus de la cuve de lixiviation lors des essais réalisés sur les déchets de bois traité à l'ACC. Après les trois étapes de lixiviation, le bois a été rincé trois fois à l'aide de 80 L d'eau froide ( $10 \pm 2^\circ\text{C}$ ) pendant 7 min pour chaque étape de rinçage. La séparation solide/liquide a été réalisée par pompage du lixiviat ou de l'eau de rinçage à l'aide d'une pompe Elima-Matic

ayant un débit de  $6,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (Figure 16c.). Le bois et le restant de liquide ont ensuite été transférés dans un égouttoir en Plexiglas et laisser à égoutter pendant une nuit (des essais ont mis en évidence que la majorité du restant de liquide est récupéré après une heure).

### 3.3.1.3. Solubilisation des métaux contenus dans les déchets de bois traité à l'ACC

L'applicabilité du procédé de décontamination a été étudiée sur différents déchets de bois traité (ACC 1991, ACC 1996, ACC 1999, ACC 2005, ACC 2009 et ACC 2010) à l'échelle laboratoire. Les essais ont été réalisés en suivant les conditions opératoires définies précédemment par Janin *et al.* (2009a). Les copeaux de bois (granulométrie: 0 à 12 mm) (Figure 17a.) ont subi trois étapes de lixiviation de 2 h chacune réalisées à  $75^\circ\text{C}$  avec une concentration en acide fixée à 0,2 N suivies par trois étapes de rinçage de 7 min chacune effectuées à température ambiante. Afin d'observer l'influence de la teneur initiale en métaux et du temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation, des essais complémentaires ont été réalisés dans les mêmes conditions sur des échantillons de bois broyés (0 à 2 mm) (Figure 17b.).



**Figure 17** Photographie illustrant la différence de taille de particules entre les copeaux de bois (0 – 12 mm) situés à gauche (a.) et les sciures de bois ou bois broyés (0 – 2 mm) situés à droite (b.)

Les échantillons de bois ont été broyés afin de s'affranchir de l'influence de la taille des particules et de leur répartition granulométrique sur les performances du procédé de remédiation. Des essais supplémentaires ont été effectués sur les sciures de bois afin d'observer l'influence de la concentration en acide (entre 0 et 1 N puis entre 0,2 et 0,5 N) sur la

solubilisation des métaux pour l'ensemble des déchets de bois traité à l'ACC. Ces essais ont permis d'identifier les conditions opératoires optimales pour chacun des échantillons de bois traité à l'ACC.

#### **3.3.1.4. Détermination des conditions optimales pour les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ**

La détermination des conditions optimales de solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ a été conduite en suivant une autre approche basée sur l'utilisation des plans d'expériences. La méthodologie des plans d'expériences est une démarche statistique permettant, avec le minimum d'expérimentations, de caractériser un processus à l'aide d'un modèle mathématique et d'évaluer l'effet de chaque paramètre affectant ce processus ainsi que leurs interactions éventuelles. Plusieurs outils statistiques permettent de valider le modèle mathématique établi en termes de significativité et de manque d'ajustement et permettent en outre de visualiser les éventuelles erreurs expérimentales. Il existe de nombreux types de plans d'expériences. Seuls les plans en surfaces de réponses permettent de décrire précisément le processus dans son domaine expérimental. Les plans centraux composites et Box Benhken sont les plans en surfaces de réponses les plus utilisés (Ferreira *et al.* 2007; Khajeh 2011; Körbahti *et al.* 2007; Kumar *et al.* 2008; Sakkas *et al.* 2010; Wantala *et al.* 2012; Zaviska *et al.* 2011). L'un des avantages des plans Box Benhken par rapport aux plans centraux composites est qu'ils permettent de réduire le nombre d'expérimentations tout en gardant une bonne information sur le manque d'ajustement du modèle mathématique. De plus, cette méthodologie permet d'étudier des effets non linéaires en choisissant au moins trois niveaux par paramètre sélectionné. L'inconvénient de ce type de plans d'expériences est son manque de précision aux limites du domaine expérimental (-1 ou +1). Dans le cadre de cette étude, un plan Box Benhken a été retenu.

L'objectif de cette étude a été de construire un plan en surfaces de réponses permettant de modéliser le processus de solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ et ce, en termes d'efficacité de solubilisation du Cu et de coûts de remédiation. Après étude du procédé de lixiviation chimique, il s'avère que la température ( $U_1$ ), la concentration en acide sulfurique ( $U_2$ ), le temps de rétention ( $U_3$ ), ainsi que le nombre d'étapes de lixiviation ( $U_4$ ) sont autant de paramètres pouvant influencer l'efficacité du procédé. Le domaine expérimental est donc composé de trois facteurs numériques ou quantitatifs que l'on peut faire varier dans leur domaine de définition ( $[H_2SO_4]$ , temps de rétention et

température) et d'un facteur catégorique (nombre d'étapes de lixiviation). Le nombre d'étapes de lixiviation est un facteur catégorique car il ne peut prendre que des valeurs entières (dans notre cas: 1, 2 ou 3). Une fois les paramètres influençant le procédé identifiés, les valeurs minimales et maximales de chaque paramètre ont été définies (*Tableau 8*). Il est important que ces valeurs soient soigneusement sélectionnées afin de pouvoir observer une bonne répartition des réponses de 10 à 100%, par exemple, plutôt qu'une répartition trop concentrée, par exemple, de 85 à 95%.

**Tableau 8** Définition des données pour l'optimisation des conditions de lixiviation: étendue du domaine expérimental et définition des niveaux pour chaque paramètre

Facteur (U <sub>i</sub> )	Facteurs codés (X <sub>i</sub> )	Unités	Domaine expérimental		
			Valeur minimum (-1)	Valeur maximum (+1)	Valeur moyenne 0
U <sub>1</sub> : Température	X <sub>1</sub>	°C	20,0	75,0	47,5
U <sub>2</sub> : [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	X <sub>2</sub>	N	0,01	0,20	0,11
U <sub>3</sub> : Temps de rétention	X <sub>3</sub>	min	15	180	97
U <sub>4</sub> : Nb étape lixiviation	X <sub>4</sub> et X <sub>5</sub>	-	1	3	2

Une fois les niveaux extrêmes (valeur minimale: -1 et valeur maximale: +1) de chaque paramètre établi, le logiciel a défini l'ensemble des expérimentations devant être effectuées. Le nombre d'essais expérimentaux à réaliser pour chacun des niveaux du facteur catégorique (nombre d'étape de lixiviation) peut être exprimé de la manière suivante (*Équation 5*).

**Équation 5** Détermination du nombre d'essais expérimentaux (N) en fonction du nombre de facteur numérique défini et du nombre de réplicats

$$N = (2k \times (k - 1)) + C_0$$

- Où
- N représente le nombre d'essais expérimentaux à réaliser;
  - k représente le nombre de facteur numérique (k = 3);
  - C<sub>0</sub> représente le nombre de points centraux ou réplicats (C<sub>0</sub> = 5).

Le domaine expérimental comprend trois séries (1, 2 ou 3 étapes de lixiviation) de 17 expérimentations chacune. Une fois la totalité des expérimentations réalisées, les rendements d'extraction ont été calculés en se basant sur la teneur en Cu initialement présente dans les bois et la masse de Cu extraite lors du procédé pour chaque type de traitement (CAQ, AC et MCQ) ainsi que les coûts de lixiviation associés. Ces résultats ont ensuite été analysés à l'aide du logiciel Expert Design 8.0<sup>®</sup> afin de modéliser le procédé de décontamination et d'établir les paramètres optimisés pour l'ensemble des trois types de traitement.

### 3.3.2. Traitement des effluents

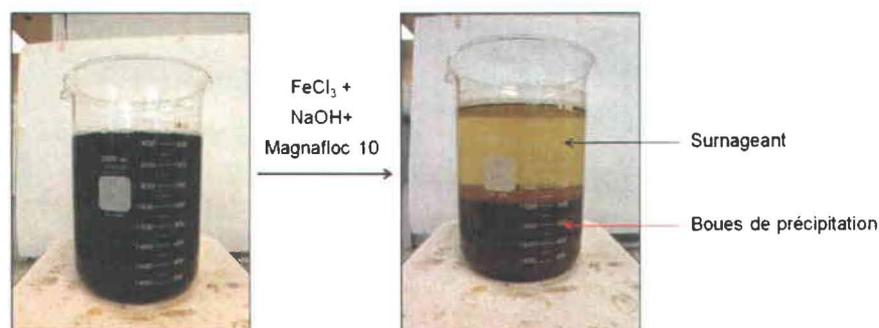
Des essais de traitement par précipitation-coagulation ont été réalisés à l'échelle laboratoire puis à l'échelle pilote sur les effluents issus de la décontamination des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ. Deux technologies de récupération du Cu solubilisé lors de la décontamination des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ ont été testées: l'électrodéposition et l'échange ionique.

#### 3.3.2.1. Précipitation-coagulation

Des essais de précipitation ont été menés afin de réduire les teneurs en contaminants inorganiques dans le but de permettre leur recirculation dans le procédé sans perte d'efficacité de solubilisation des métaux ou de rencontrer les normes de rejet des effluents dans les égouts municipaux.

Lors de la première série d'essais réalisés à l'échelle laboratoire, la concentration en chlorure ferrique (coagulant) à ajouter a été optimisée en termes d'efficacité d'enlèvement des métaux et de coûts de traitement. Ces essais ont été conduits sur l'ensemble des lixiviats produits lors de la remédiation de chacun des déchets de bois traité étudié au cours de ce projet. Dans le cas de l'optimisation des concentrations en coagulant, les expérimentations de précipitation ont été réalisées en triplicata sur 100 mL de solution de lixiviation placés dans des béciers de 200 mL (*Figure 18*). Les quantités de chlorure ferrique (solution à 131,5 g Fe.L<sup>-1</sup> - Laboratoire Mat - Québec, QC, Canada) testées étaient de 0 – 0,25 – 0,50 – 1,00 – 1,50 – 2,00 mL pour 100 mL de *Lixiviat 1*; 0 – 0,25 – 0,50 – 1,00 – 1,40 mL pour 100 mL de *Lixiviat 2* et de 0 – 0,10 – 0,35 – 0,70 mL pour 100 mL de *Lixiviat 3*. Le pH de la solution a ensuite été ajusté entre 7,0 et 7,2 par addition d'une solution de soude à 50 g L<sup>-1</sup>. L'ajout de ces réactifs chimiques a été réalisé sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté et à une vitesse approximative de 150 rpm. Des échantillons de 10 mL ont été prélevés à chaque unité de pH afin d'observer l'influence du

pH sur la récupération des métaux. Après une nuit de décantation, le surnageant est prélevé à l'aide d'une pipette graduée puis filtré sur membrane G6 (taille des pores = 1,5  $\mu\text{m}$ ) afin d'être analysé par ICP-AES.



**Figure 18** Photographie de la solution de lixiviation avant et après traitement par précipitation-coagulation puis décantation

Des études complémentaires ont été réalisées à l'échelle laboratoire sur le *Lixiviat 1* issu de la remédiation d'un déchet de bois traité à l'ACC afin d'identifier l'agent de neutralisation le plus performant et économique. Ces essais ont été menés en triplicata sur 1 L de solution de lixiviation placées dans des béchers de 4 L. 17,5 mL de la solution de chlorure ferrique ont ensuite été ajoutés sous agitation à 150 rpm puis le pH de la solution a été ajusté à la valeur souhaitée avec différents agents de neutralisation. Au cours des différents essais, le pH de la solution a été ajusté à 4 en présence de chaux ou de bicarbonate de sodium (poudres) puis à pH 7 à l'aide d'une solution de soude ( $100 \text{ g.L}^{-1}$ ) ou ajusté directement à pH 7 à l'aide d'une solution de soude, de chaux ou de bicarbonate de sodium (poudres). La quantité d'agent de neutralisation utilisée ainsi que le volume de boues produites après une nuit de décantation ont été mesurés. La teneur en contaminants inorganiques dans le surnageant a été déterminée par analyse ICP-AES.

Les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité réalisée à l'échelle pilote ont été traités par précipitation-coagulation dans un décanteur (Décanteur PolyAlto, Québec, QC, Canada) d'une capacité de 136 L muni d'un robinet afin de faciliter la récupération des boues de précipitation. La quantité requise (quantité optimisée à l'échelle laboratoire) de chlorure ferrique ( $131,5 \text{ g Fe.L}^{-1}$  - Laboratoire Mat - Québec, QC, Canada) a été ajoutée sous agitation à

500 rpm. L'homogénéisation de la solution de chlorure ferrique et de lixiviat a été réalisée à l'aide d'une hélice axiale immergée (127 mm de diamètre) entraînée par un moteur. Une solution de soude ( $200 \text{ g.L}^{-1}$  - 97% NaOH - ACS reagent - ACP Chemical - Montréal, QC, Canada) a été ajoutée sous agitation à l'aide d'une pompe péristaltique jusqu'à ce que le pH de la solution atteigne  $7,1 \pm 0,1$ . Afin de s'assurer de la stabilisation du pH, l'agitation du mélange était assurée pendant environ 1 h. Une solution de Magnafloc 10 ( $1 \text{ g.L}^{-1}$  - Magnafloc 10 - Ciba Specialty Chemicals Canada - Mississauga, ON, Canada), un flocculant anionique, a ensuite été ajoutée sous faible agitation pendant 30 - 45 secondes. Après une nuit de décantation, le surnageant a été pompé à l'aide d'une pompe péristaltique et les boues métalliques ont été collectées par le bas du décanteur à l'aide du robinet. Les teneurs en métaux dans le surnageant et dans les boues de précipitation ont été déterminées par ICP-AES.

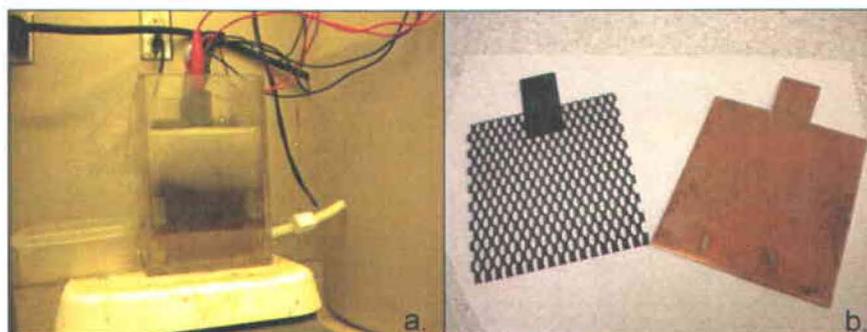
### 3.3.2.2. Électrodéposition

Des expériences d'électrodéposition ont été menées afin d'évaluer le potentiel de cette technologie pour la récupération du Cu présent dans les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ.

#### ***Essais en mode « lot »***

Les premiers essais d'électrodéposition ont été réalisés en mode « lot » sur le *Lixiviat 1* issu de la remédiation des déchets de bois traité au CAQ afin de déterminer les conditions optimales d'électrodéposition (intensité, temps de rétention). Ces essais ont été effectués dans une cellule électrochimique en acrylique d'une capacité de 2 L mesurant 2,5 cm (largeur) x 12 cm (longueur) x 12 cm (profondeur) et munie de huit électrodes (quatre anodes creuses en titane recouverte d'oxyde d'iridium ( $\text{Ti/IrO}_2$ ) et quatre cathodes pleines en acier) connectées en mode monopolaire à un générateur (DC power supply Xantrex XFR40-70 - Aca Tmetrix inc. - Mississauga, ON, Canada) (*Figure 19*). Afin de favoriser le déplacement des électrons et par conséquent la réduction du Cu, les tests ont été réalisés sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté. Différentes intensités ont été testées à savoir: 1,0 – 2,5 – 3,0 – 4,0 – 5,0 – 7,5 – 10 A (soit  $1,14$  –  $2,85$  –  $3,42$  –  $4,56$  –  $5,70$  –  $8,55$  et  $11,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) et des échantillons de 10 mL étaient prélevés toutes les 15 min jusqu'à atteindre 90 min d'électrodéposition. Une fois l'intensité et le temps de rétention optimisés, des essais complémentaires ont été réalisés avec des anodes en acier puis en cuivre afin d'étudier la nature de l'électrode sur l'efficacité de dépôt du Cu présent en solution. Les conditions optimales (intensité appliquée, temps de rétention,

nature de l'anode) ont ensuite été testées pour électro-déposer le Cu présent dans les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'AC et au MCQ.



**Figure 19** Photographie du système d'électrodéposition (a.), de la cathode (Ti/IrO<sub>2</sub>) et de l'anode (Cu) (b.)

### ***Essais en mode continu***

L'essai de traitement de l'effluent issu de la première étape de remédiation de déchets de bois traité au CAQ en mode continu a été réalisé à l'aide du même montage que celui utilisé en mode « lot ». Dans le mode en continu, les 68 L d'effluent traité au cours de cet essai ont été introduits dans le bas de la cellule électrolytique à un débit de 24 mL.min<sup>-1</sup> à l'aide d'une pompe péristaltique. Le trop-plein s'écoulait par le haut de la cellule électrolytique pour être ensuite récolté dans un baril en polypropylène d'une capacité de 100 L. Le temps de rétention de la solution dans la cellule électrolytique était d'environ 82 min. Des échantillons de 10 mL ont été collectés à la sortie du trop-plein à des instants spécifiques « t » et ainsi que dans le baril afin de déterminer la concentration en Cu présent dans l'effluent ayant été traité par électrodéposition entre le temps  $t = 0$  et le temps « t ».

Entre chaque essai réalisé en mode « lot » puis à la fin de l'essai en mode continu, les électrodes ont été lavées à l'aide d'acide nitrique 5% (v/v) puis rincées à l'eau déminéralisée.

### 3.3.2.3. Échange ionique

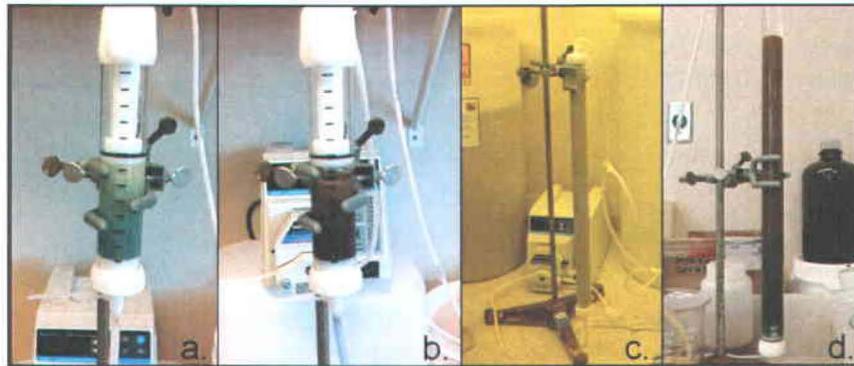
Des essais d'absorption du Cu présent dans les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité au CAQ et à l'AC sur différentes résines échangeuse d'ions ont été réalisés en vue de favoriser la valorisation du Cu. Les résines échangeuses d'ions étudiées au cours de ce projet étaient cationiques (Amberlite™ IR120) ou chélatantes (Dowex™ M4195, Lewatit® TP 207). Une première série d'essais a été réalisée en mode « lot » sur l'ensemble des trois résines échangeuses d'ions sélectionnées d'après la revue de littérature afin de mettre en évidence la plus performante. Des essais de fixation/élution en mode continu ont été réalisés à l'échelle laboratoire puis à l'échelle pilote afin de déterminer les débits optimaux de fixation et d'élution.

#### ***Essais en mode « lot »***

Dans un premier temps, des essais ont été réalisés en mode « lot » sur les *Lixiviats 1* issus de la remédiation des déchets de bois traité au CAQ et à l'AC afin d'évaluer les capacités d'absorption des différentes résines échangeuses d'ions sélectionnées. Différentes masses de résines (0,0 – 0,5 – 1,0 – 2,0 – 4,0 – 8,0 g) ont été mélangées avec 250 mL de lixiviat dans des erlenmeyers à chicanes de 500 mL. Afin de s'assurer d'atteindre l'équilibre de la cinétique d'absorption, le lixiviat et la résine ont été agités à 250 rpm pendant 24 h, puis ont été filtrés sur membrane G6. Les teneurs résiduelles en Cu dans les effluents après contact avec les résines échangeuses d'ions ont ensuite été mesurées par ICP-AES afin de tracer les isothermes d'adsorption et de déterminer les capacités d'échange expérimentales des différentes résines.

#### ***Essais en mode continu***

Des essais de fixation/élution en contre-courant ont été conduits dans deux colonnes de tailles et de capacités de résine différentes: une petite colonne appelée par la suite « échelle laboratoire » (*Figure 20a.,b.*) et une grande colonne appelée par la suite « échelle pilote » (*Figure 20c.,d.*).



**Figure 20** Photographie du montage de fixation (a.); élution (b.) à l'échelle laboratoire puis de fixation (c.), élution (d.) à l'échelle pilote

À l'échelle laboratoire, la colonne possède une capacité de résine de 30 mL, un diamètre interne de 2,5 cm et une hauteur de 15 cm (Omnifit - Supelco Sigma Aldrich - Oakville, ON, Canada). A l'échelle pilote, la colonne possède une capacité de résine de 240 mL, un diamètre interne de 2,5 cm et une hauteur de 50 cm (Omnifit - Supelco Sigma Aldrich - Oakville, ON, Canada). Pour les essais réalisés à l'échelle laboratoire, 10 L de *Lixiviat 1* issus de la remédiation de bois traité au CAQ ont été passés sur la résine alors que pour les essais réalisés à l'échelle pilote, approximativement 50 L de *Lixiviat 1* ont été traités par échange ionique. Différents débits de fixation, compris entre 2,00 et 20,0 BV.h<sup>-1</sup>, ont été testés aux échelles laboratoire et pilote. Lors des essais de fixation, des échantillons de 10 mL ont été récoltés en sortie de colonne à des instants « t » définis ainsi que des échantillons additionnels collectés directement dans le béccher ou le bidon de sortie, après homogénéisation. Ces échantillons permettent de calculer la quantité totale de Cu absorbée sur la résine à un instant « t » et de déterminer le point de percée et la saturation de la colonne. Les essais d'élution ont été réalisés en contre-courant en présence de différentes solutions d'élution (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 5 M, MEA à 2 M et NH<sub>4</sub>OH à 2 M) et différents débits d'élution (0,75 à 5,00 BV.h<sup>-1</sup>). Les différents essais réalisés sont récapitulés au *Tableau 9*.

**Tableau 9 Récapitulatif des conditions des différents essais de fixation/élution réalisés au cours de ce projet**

Essai	Échelle	[Cu] <sub>i</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Débit de fixation (BV.h <sup>-1</sup> )	Éluant	Débit d'élution (BV.h <sup>-1</sup> )
1	Laboratoire	139	20	NH <sub>4</sub> OH (2 M)	5,00
2	Laboratoire	136	10	-	-
3	Laboratoire	148	2,0	MEA (2 M)	5,00
4	Pilote	123	3,0	MEA (2 M)	1,50
5	Pilote	79,1	2,5	MEA (2 M)	0,75
6	Pilote	104	2,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5 M)	1,50

### 3.3.3. Décontamination en contre-courant avec recirculation des effluents

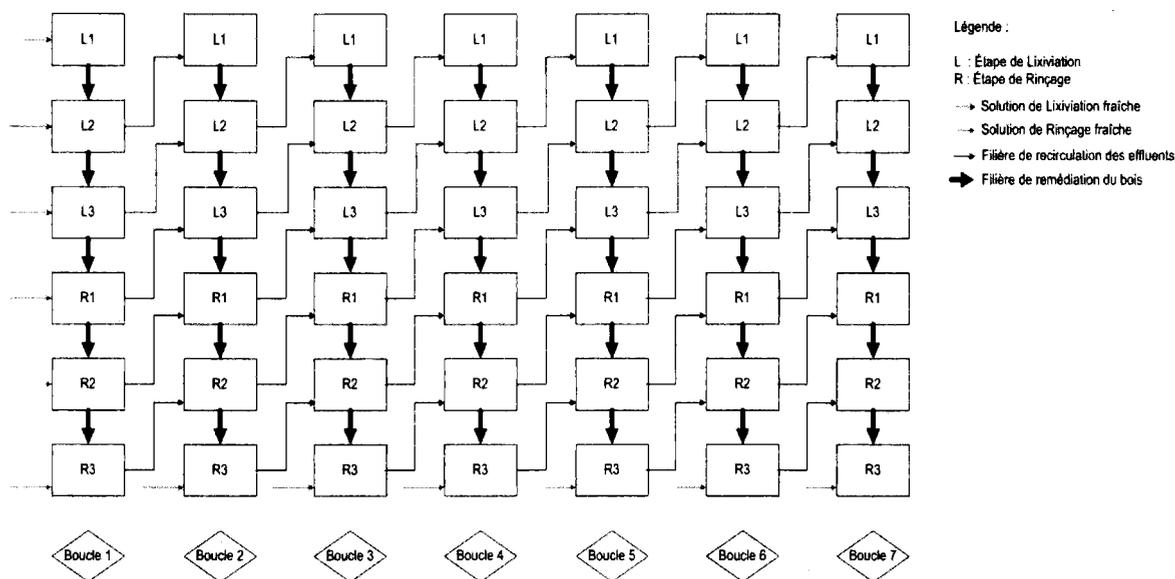
Des essais conventionnels (sans recirculation des effluents) ont été effectués à l'échelle intermédiaire sur un mélange de déchets de bois traité à l'ACC (50% ACC 1991 + 50% ACC 1996). Des essais complémentaires ont été réalisés sur ce mélange de déchets de bois traité en contre-courant avec recirculation des effluents. Les essais conventionnels ont permis d'évaluer la performance du procédé, servant ainsi de référence pour évaluer les effets de la recirculation des effluents lors des essais complémentaires. La réalisation d'essais de remédiation en contre-courant a été étudiée afin de réduire la consommation des produits chimiques et d'accroître les rendements de solubilisation des métaux (Gotfryd et Cox 2006; Massacheleyn *et al.* 1996; Meunier *et al.* 2004; Yu *et al.* 2007). L'objectif de cette étude est d'évaluer l'applicabilité du procédé de remédiation des déchets de bois traité en contre-courant, c'est-à-dire en boucles fermées en recirculant les effluents issus d'une boucle de remédiation (X) vers la boucle suivante (X+1) dans le but d'améliorer la productivité du procédé. Le procédé conventionnel de remédiation comprend trois étapes de lixiviation nommées respectivement: « *Lixiviation 1* », « *Lixiviation 2* », « *Lixiviation 3* » et trois étapes de rinçage nommées: « *Rinçage 1* », « *Rinçage 2* », « *Rinçage 3* ». Dans le cadre d'un procédé de remédiation en contre-courant, l'effluent du « *Rinçage 3* » de la boucle X est complété à 2 L avec de l'eau puis réutilisé pour le « *Rinçage 2* » de la boucle X+1. L'effluent du « *Rinçage 2* » de la boucle X est complété à 2 L à l'eau puis réutilisé pour le « *Rinçage 1* » de la boucle X+1. L'effluent du « *Rinçage 1* » de la boucle X est complété à 2 L avec de l'eau puis est acidifié avec de l'acide sulfurique. Cet effluent est ensuite réutilisé pour la « *Lixiviation 3* » de la boucle X+1. Les effluents des « *Lixiviation 3* » et « *Lixiviation 2* » de la boucle X sont complétée à 2 L avec une

solution de lixiviation fraîche puis sont respectivement réutilisés pour les « *Lixiviation 2* » et « *Lixiviation 1* » de la boucle suivante X+1. Au cours de cette étude, trois essais de remédiation différents ont été réalisés:

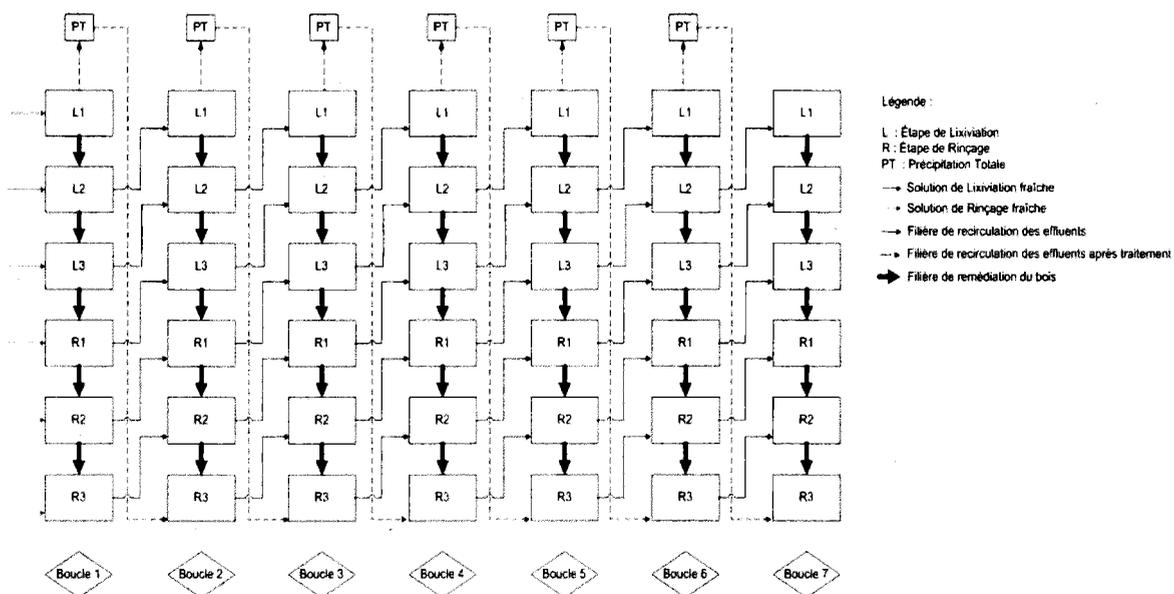
- CC1: l'effluent issu de la « *Lixiviation 1* » de la boucle X est conservé et une solution d'eau fraîche est utilisée pour le « *Rinçage 3* ».
- CC2: l'effluent issu de la « *Lixiviation 1* » de la boucle X est traité par précipitation totale à l'aide de NaOH pour ajuster le pH à 7 et le surnageant est complété à 2 L avec de l'eau fraîche puis est réutilisé pour le « *Rinçage 3* ».
- CC3: l'effluent issu de la « *Lixiviation 1* » de la boucle X est traité par précipitation totale à l'aide de  $\text{Ca(OH)}_2$  pour ajuster le pH à 7 et le surnageant est complété à 2 L avec de l'eau fraîche puis est réutilisé pour le « *Rinçage 3* ».

Chaque essai de remédiation en contre-courant a été réalisé sur sept lots de 300 g du mélange de bois traité à l'ACC défini précédemment. Les solutions de lixiviation ont été préparées en diluant 22 mL d'acide sulfurique dans 2 L d'eau puis chauffées à  $75 \pm 5^\circ\text{C}$ . Une fois la température atteinte, les 300 g de bois ont été introduits puis mélangés à la solution de lixiviation pendant 2 h. Après chaque étape de lixiviation ou de rinçage, le bois a été séparé par égouttage dans une passoire puis par filtration sur des filtres en cellulose (taille des pores = 20 - 25  $\mu\text{m}$ ). Des échantillons de 10 mL de chaque effluent ont été prélevés pour analyse des métaux par ICP-AES. Le volume et le pH de chaque effluent avant et après ajustement du volume à 2 L ont été mesurés. Dans le cadre des essais de remédiation en contre-courant CC2 et CC3, les effluents issus de la « *Lixiviation 1* » ont été traités par précipitation totale en présence de  $\text{FeCl}_3$  (25 mL.L<sup>-1</sup> d'une solution à 131,5 g Fe.L<sup>-1</sup>). Le pH de la solution a ensuite été ajusté à  $7,00 \pm 0,20$  à l'aide d'une solution de soude (100 g.L<sup>-1</sup>) pour le CC2 et d'une solution de chaux (100 g.L<sup>-1</sup>) pour CC3. Une solution de floculant anionique (Magnafloc® 10 – 1 g.L<sup>-1</sup> - 7,5 mL.L<sup>-1</sup> d'effluent) a été ajoutée afin d'augmenter la taille des floccs formés et de favoriser leur décantation. Des échantillons de 10 mL de chaque surnageant ont été prélevés puis le volume du surnageant a été complété à 2 L avec de l'eau fraîche pour ensuite être recirculé pour le « *Rinçage 3* » de la boucle suivante. Les boues de précipitation ont été pesées afin de suivre l'évolution de la quantité de boues produites au cours des boucles. Le taux d'humidité ainsi que les teneurs en métaux ont été mesurés pour chaque boue de précipitation et chaque bois remédié.

Les *Figures 21* et *22* présentent les sept boucles de remédiation avec recirculation des effluents pour les différents essais en contre-courant réalisés.



**Figure 21** Schéma du principe de remédiation en contre-courant (CC1) avec recirculation des effluents



**Figure 22** Schéma du principe de remédiation en contre-courant (CC2 et 3) avec recirculation des effluents après traitement par précipitation totale de l'effluent issu de la « Lixiviation 1 »

### 3.3.4. Mesures analytiques

#### 3.3.4.1. Détermination des solides totaux et du pH

Les taux d'humidité ont été mesurés en triplicata pour chaque échantillon selon le protocole de la méthode 2540B de l'APHA (1999). Environ 5,0 g de bois ou de boues ont été pesés précisément ( $m_h$ ) dans une coupelle en aluminium de masse déterminée ( $m_c$ ). L'ensemble coupelle + échantillon humide a été placé dans un four à  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  pour être séché pendant une nuit. Par la suite, l'ensemble coupelle + échantillon sec a été pesé ( $m_{s+c}$ ) afin de déterminer la masse de bois sec ( $m_s = m_{s+c} - m_c$ ). Le pourcentage d'humidité a ensuite été calculé selon l'Équation 6.

#### Équation 6 Détermination du taux d'humidité (%)

$$\% \text{ humidité} = \frac{(m_h - m_s)}{m_h} \times 100$$

Où % humidité représente le taux d'humidité de l'échantillon exprimé en %;

$m_h$  représente la masse de bois humide exprimée en g;

$m_s$  représente la masse de bois sèche exprimée en g.

Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre (Fisher Acumet modèle 915) muni d'une électrode double jonction de Cole Parmer avec une cellule de référence Ag/AgCl. Le pH-mètre a été calibré avec des solutions tampon certifiées (pH 2,00 – 4,00 et 7,00) lors de chaque série de mesures.

#### 3.3.4.2. Détermination des teneurs en métaux

Les teneurs en métaux (As, Cr, Cu) en solution ont été déterminées par ICP-AES sur un appareil *Varian* (modèle *Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES* - Palo Alto, États-Unis). Les solutions de calibration ont été préparées à l'aide de solutions certifiées (SCP Science, CA) et des solutions « contrôle » (SCP Science Multi éléments, CA) ont été insérées dans la séquence d'analyse tous les 20 échantillons afin de mettre en évidence toute dérive de l'appareil.

Les teneurs en métaux présents dans les bois avant et après remédiation ainsi que dans les boues de précipitation ont été déterminées par analyse ICP-AES après digestion partielle selon la méthode MENVIQ.89.12/213.Mét 1.3 (MENVIQ 1989). Chaque digestion a été effectuée, en triplicate, sur une masse de 0,5 g de bois broyé à l'aide d'un broyeur à café. Le broyage du bois permet d'avoir une meilleure répétabilité des résultats lors de la digestion. Cinq mL d'acide nitrique à 50% (v/v) ont été ajoutés puis le mélange a été laissé à réagir pendant 15 min dans un bloc de digestion à 90°C. Les tubes sont bouchés à l'aide de billes en verre pour favoriser la recirculation des vapeurs nitreuses dans le tube et empêcher la volatilisation des contaminants inorganiques. Cinq mL d'acide nitrique concentré ont ensuite été ajoutés et le mélange a été laissé à réagir pendant 1 h. Des ajouts successifs de 3 mL de peroxyde d'hydrogène concentré ont été réalisés à 15 min d'intervalles. Après le dernier ajout de peroxyde d'hydrogène, le mélange a été chauffé à 90°C dans le bloc de digestion pendant 2 h. Un dernier ajout de 2,5 mL d'acide nitrique concentré a été réalisé et le mélange a été chauffé à 90°C pendant 15 min. Après la digestion, le mélange a été transféré dans un tube de 50 mL puis complété jusqu'au trait de jauge avec de l'acide nitrique à 5% (v/v). Le digestat a ensuite été filtré sous vide sur membrane G6 (porosité : 1,5 µm). La teneur en métaux est définie selon l'Équation 7.

**Équation 7 Détermination de la teneur (mg.kg<sup>-1</sup>) en métaux dans les bois ou dans les boues de précipitation**

$$[M] = \frac{[M_d] \times V}{(m_b - m_b \times \% \text{ humidité} / 100)} \times 100$$

- Où
- [M] représente la teneur en métaux en base sèche dans les bois ou les boues exprimée en mg.kg<sup>-1</sup>;
  - [M<sub>d</sub>] représente la concentration en métaux mesurée dans le digestat exprimée en mg.L<sup>-1</sup>;
  - V représente le volume final de digestat exprimé en L;
  - m<sub>b</sub> représente la masse d'échantillon pesée pour digestion exprimée en g;
  - % humidité représente le taux d'humidité de l'échantillon digéré exprimé en %.



## 4. RESULTATS ET DISCUSSION

### 4.1. Caractérisation des déchets de bois étudiés

#### 4.1.1. Répartition granulométrique

Les résultats des analyses granulométriques réalisées sur les déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ étudiés au cours de projet sont présentés au *Tableau 10*. Les proportions de fines (< 1,18 mm), de moyennes (1,18 – 6,30 mm) et de grosses (> 6,30 mm) particules diffèrent légèrement entre les échantillons de bois traité étudiés.

La proportion de particules grossières varie entre 25 et 55% pour les déchets de bois traité à l'ACC, entre 9 et 10% pour les déchets de bois traité au CAQ, entre 16 et 21% pour les déchets de bois traité à l'AC et est d'environ 9% pour les déchets de bois traité au MCQ. Les particules de taille supérieure à 6,3 mm proviennent souvent des morceaux plus difficiles à déchiquter. Il peut s'agir des nœuds présents dans le bois ou de la couche extérieure du poteau (bois traité à l'ACC) durcie lors du traitement par pressurisation. La proportion de particules moyennes (1,18 – 6,30 mm) varie entre 43 et 70% pour les déchets de bois traité à l'ACC, entre 68 et 69% pour les déchets de bois traité au CAQ, entre 72 et 77% pour les déchets de bois traité à l'AC et est d'environ 86% pour les déchets de bois traité au MCQ. Les particules fines ne représentent que 0 à 6% pour les déchets de bois traité à l'ACC, 18 à 22% pour les déchets de bois traité au CAQ, 7 à 8% pour les déchets de bois traité à l'AC et seulement 5% pour les déchets de bois traité au MCQ.

La taille des particules ayant une influence sur l'efficacité du procédé de décontamination comme le suggère l'étude bibliographique (Janin *et al.* 2009a), l'étape de préparation des déchets de bois traité est primordiale pour obtenir de bons rendements de solubilisation. De manière générale, les particules issues des échantillons de bois traité à l'ACC semblent plus grossières que celles présentes dans les échantillons de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ laissant à présager que la décontamination de ces derniers sera facilitée par rapport aux déchets de bois traité à l'ACC. Les différences observées lors des profils granulométriques obtenus peuvent provenir de plusieurs facteurs tels que: la nature et l'âge du bois (dureté, nombre d'années de mise en service), le type de déchiquteuse utilisé ainsi que le nombre de passage dans la déchiquteuse qu'a subi le bois.

**Tableau 10 Répartition granulométrique (en %) des particules pour chaque échantillon de bois étudié à l'échelle laboratoire**

Type de bois	Tailles des ouvertures (mm)				
	x > 6,30	6,30 > x > 3,38	3,38 > x > 1,18	1,18 > x > 0,60	0,60 > x
ACC 1978	28	42	27	3	0,1
ACC 1991	46	33	20	1	1
ACC 1996	55	27	16	1,1	1,9
ACC 1999	40	45	13	1,2	0,8
ACC 2005	51	35	15	0	0
ACC 2009	25	36	35	3,1	2,9
ACC 2010	46	29	23	1	0
CAQ-1	9,2	37	36	16	1,8
CAQ-2	10	36	33	13	9
AC-1	21	39	33	5	3
AC-2	16	41	36	5,1	1,9
MCQ-T	9	45	41	4,6	0,4

#### 4.1.2. Détermination des teneurs en métaux

Pour un même déchet de bois traité, les essais de remédiation réalisés aux différentes échelles proviennent de plusieurs caisses ou « lots » dont les teneurs initiales en métaux et en eau peuvent varier en fonction de la caisse ou du lot considéré. Les teneurs présentées dans les *Tableaux 12 et 13* sont les moyennes des différents lots (ou caisses) de déchets de bois traité étudiés aux différentes échelles de remédiation.

Les teneurs en eau et en métaux présents dans les différents lots de déchets de bois traité à l'ACC étudiés au cours de ce projet sont présentées au *Tableau 11*. Des teneurs en eau similaires ont été observées dans les différents déchets de bois traité à l'ACC, variant de 12,8 à 22,7%. Les teneurs en As, Cr et Cu mesurées dans les différents échantillons de bois traité sont très élevées et variables d'un échantillon à l'autre. Les concentrations en métaux présentes dans les déchets de bois traité ACC 1978, ACC 1996 et ACC 2005 sont assez faibles avec respectivement 4 170 mg As.kg<sup>-1</sup>, 4 330 mg Cr.kg<sup>-1</sup> et 2 840 mg Cu.kg<sup>-1</sup> pour ACC 1978, 5 110 mg As.kg<sup>-1</sup>, 5 780 mg Cr.kg<sup>-1</sup> et 3 320 mg Cu.kg<sup>-1</sup> pour ACC 1996 et 5 260 mg As.kg<sup>-1</sup>, 5 590 mg Cr.kg<sup>-1</sup> et 3 190 mg Cu.kg<sup>-1</sup> pour ACC 2005. Les faibles teneurs mesurées dans les déchets de bois traité ACC 1978 et ACC 2005 peuvent provenir du fait que le cœur non traité

du bois n'a pas été retiré avant le déchetage, alors que pour les autres déchets de bois traité à l'ACC, seules les portions de bois traitées ont été déchetées. Des quantités élevées en métaux ont été mesurées dans les déchets de bois traité ACC 1991 avec respectivement 7 740 mg As.kg<sup>-1</sup>, 9 570 mg Cr.kg<sup>-1</sup> et 5 740 mg Cu.kg<sup>-1</sup>. Pour les autres échantillons de bois traité à l'ACC, les teneurs initiales varient entre 5 400 et 6 410 mg As.kg<sup>-1</sup>, 6 480 et 7 330 mg Cr.kg<sup>-1</sup>, 3 450 et 4 440 mg Cu.kg<sup>-1</sup>.

Les concentrations initiales en As, Cr et Cu mesurées dans les déchets de bois traité à l'ACC sont plus élevées que les teneurs indiquées dans la revue de littérature (Christensen *et al.* 2004; Gezer et Cooper 2009; Shiao *et al.* 2000). Cette différence peut s'expliquer par le fait que les déchets de bois traité étudiés au cours de ce projet proviennent de poteaux ayant des niveaux de rétention plus élevés (> 9,6 kg.m<sup>-3</sup>) que les planches de bois traité utilisées (4,0 à 6,4 kg.m<sup>-3</sup>) lors des essais cités dans la revue de littérature. Les teneurs initiales en métaux présents dans les déchets de bois traité peuvent avoir un impact direct sur le potentiel de recyclage des bois remédiés. En effet, les valeurs références à rencontrer en vue d'une valorisation des déchets de bois traité semblent plus difficiles à atteindre pour les échantillons ayant des teneurs initiales en métaux très élevées.

**Tableau 11 Taux d'humidité (%) et teneurs moyennes en métaux (mg.kg<sup>-1</sup>, base sèche) présents dans les déchets de bois traité à l'ACC**

Nom de l'échantillon	Taux d'humidité	Teneur en métaux		
		As	Cr	Cu
ACC 1978	19,8 ± 7,1	4 170 ± 500	4 330 ± 600	2 840 ± 360
ACC 1991	15,8 ± 5,7	7 740 ± 230	9 570 ± 520	5 740 ± 200
ACC 1996	22,7 ± 3,2	5 110 ± 230	5 780 ± 340	3 320 ± 260
ACC 1999	13,7 ± 1,4	6 410 ± 190	7 280 ± 70	4 260 ± 60
ACC 2005	13,8 ± 0,5	5 260 ± 140	5 590 ± 30	3 190 ± 160
ACC 2008	24,2 ± 0,8	5 400 ± 620	6 480 ± 860	3 450 ± 410
ACC 2009	12,8 ± 2,7	5 870 ± 190	7 120 ± 270	4 160 ± 190
ACC 2010	22,7 ± 0,2	6 120 ± 450	7330 ± 560	4 440 ± 450

Les teneurs en eau et en métaux présents dans les différents lots de déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ étudiés au cours de ce projet sont présentées au *Tableau 12*. Les taux d'humidité des déchets de bois traité à base de composés cuivrés sont similaires, variant entre

10,6 et 26,0%. Les concentrations en Cu mesurées dans les différents déchets de bois traité à base de composés cuivrés diffèrent selon leur provenance. Les teneurs en Cu présentes dans les bois traités au CAQ et à l'AC provenant des magasins locaux sont relativement faibles avec seulement  $1\,760 \pm 280 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour CAQ-1,  $1\,190 \pm 170 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour CAQ-2,  $2\,100 \pm 220 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour AC-1 et  $1\,880 \pm 110 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour AC-2. Les teneurs mesurées sont similaires à celles retrouvées dans la littérature avec respectivement  $2\,690 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour un bois traité au CAQ et  $1\,630 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour un bois traité à l'AC (Kakitani *et al.* 2006). Ces faibles teneurs peuvent être expliquées par le fait que les échantillons de bois traité au CAQ et à l'AC proviennent de planches (1"×2") vendues pour des utilisations résidentielles ayant une pénétration des agents de préservation faible (2 à 5 mm). Les sections traitées et non traitées des planches ont été déchiquetées ensemble pour les essais, les particules vertes (traitées) ne représentent pas plus de 30% de la masse totale. Les teneurs en Cu dans les échantillons de bois traité à l'AC provenant des éco-centres sont étonnamment élevées avec respectivement  $6\,130 \pm 370 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour Vieux AC-1 et  $3\,910 \pm 560 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour Vieux AC-2. Ces teneurs en Cu plus importantes sont dues à une meilleure pénétration des agents de préservation dans les planches 4"× 4" que dans les 1"×2" lors du traitement. Les échantillons fournis par l'Université de Toronto ont des teneurs en Cu élevées:  $5\,440 \pm 130 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour AC-T,  $6\,430 \pm 130 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour CAQ-T,  $3\,730 \pm 520 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour MCQ-T. L'imprégnation des agents de préservation présents dans les échantillons de bois traité au CAQ et à l'AC provenant de l'Université de Toronto a été réalisée par l'Université elle-même, ce qui peut expliquer pourquoi les teneurs initiales sont plus importantes. De plus, ces échantillons sont visuellement plus foncés et leur coloration est plus homogène que pour les échantillons achetés en magasin. Les teneurs en Cu mesurées dans les échantillons de bois traité au MCQ provenant de l'entreprise Timber Specialties ( $3\,440 \pm 490 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour MCQ-TS) sont similaires à celles retrouvées dans les échantillons provenant de l'Université de Toronto.

La valeur du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ est estimée à 7,65 \$CAN par kg de Cu selon le « London Exchange Metals » en date du 15/11/2012. Par conséquent, en fonction des teneurs initiales en Cu mesurées dans les différents échantillons de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ, le potentiel de valorisation du Cu estimé varie entre 9,10 et 49,2 \$CAN par tonne de bois traité (tbt). La valeur de valorisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ représente un argument supplémentaire en faveur du recyclage de ces déchets après solubilisation des contaminants inorganiques.

**Tableau 12 Taux d'humidité (en %) et teneur en Cu (mg.kg<sup>-1</sup>, base sèche) dans les différents déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ étudiés au cours de ce projet**

Nom de l'échantillon	Taux d'humidité	Teneur en Cu
Vieux AC-1	15,1	6 130 ± 370
Vieux AC-2	11,2	3 910 ± 560
AC-1	15,1	2 100 ± 220
AC-2	26,0	1 880 ± 100
AC-T	10,6	5 440 ± 130
CAQ-1	17,3	1 760 ± 280
CAQ-2	24,9	1 190 ± 170
CAQ-T	13,4	6 430 ± 130
MCQ-T	20,2	3 730 ± 520
MCQ-TS	11,5	3 440 ± 490

#### 4.1.3. Évaluation de la disponibilité des métaux

La disponibilité des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ lorsque ces derniers sont enfouis a été évaluée selon le test réglementaire « Toxic Characteristic Leaching Procedure » (TCLP). Les teneurs en As, Cr et Cu mesurées dans les fluides d'extraction issus des tests TCLP sont présentées au *Tableau 13*.

Les concentrations en As et Cr mesurées dans les effluents issus des tests TCLP réalisés sur les déchets de bois traité à l'ACC varient respectivement entre 3,98 et 19,8 mg As.L<sup>-1</sup> et entre 0,37 et 7,96 mg Cr.L<sup>-1</sup>. Ces résultats sont en accord avec les observations faites par Stook *et al.* (2005) qui ont mesurés 8,0 mg As.L<sup>-1</sup> et 3,2 mg Cr.L<sup>-1</sup> dans les effluents d'extraction lors de tests TCLP effectués sur des déchets de bois traité. Selon Townsend *et al.* (2004), les déchets de bois traité doivent être considérés comme des déchets dangereux étant donné les teneurs en As mesurées (3,7 à 12,5 mg.L<sup>-1</sup>) dans les effluents d'extraction issus du test TCLP. À l'exception des déchets de bois traité ACC 1991 et ACC 1996, les teneurs en As excèdent les concentrations limites (> 5 mg.L<sup>-1</sup>) définissant ce qu'est un déchet dangereux. Les teneurs en Cr mesurées dans les déchets de bois traité ACC 1999 et ACC 2010 dépassent également les concentrations limites établies pour la définition d'un déchet dangereux (> 5 mg.L<sup>-1</sup>). Étant donné les concentrations en As et Cr présentes dans les fluides d'extraction des tests TCLP, la majorité des déchets de bois traité à l'ACC étudiés au cours de projet devrait être considérée

comme déchets dangereux. Cependant, il faut noter qu'il existe une exception dans la définition des déchets dangereux concernant les déchets de bois traité dans les réglementations canadiennes et américaines (Gouvernement du Québec 2012, USEPA 2012).

**Tableau 13 Détermination de la mobilité des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ selon le test réglementé par l'USEPA « Toxic Characteristic Leaching Procedure » (TCLP)**

Échantillon de bois	Teneur en métaux (mg.L <sup>-1</sup> )		
	As	Cr	Cu
ACC 1978	7,40 ± 0,51	0,51 ± 0,05	9,47 ± 0,47
ACC 1991	4,80 ± 0,11	1,42 ± 0,14	20,1 ± 0,6
ACC 1996	3,98 ± 0,22	0,37 ± 0,03	7,70 ± 0,30
ACC 1999	19,8 ± 0,2	7,93 ± 0,31	27,2 ± 0,9
ACC 2005	6,82 ± 0,63	1,12 ± 0,13	12,5 ± 1,3
ACC 2009	3,84 ± 0,21	2,64 ± 0,21	30,3 ± 1,1
ACC 2010	9,86 ± 0,30	5,70 ± 0,53	23,5 ± 1,0
CAQ	-	-	29,2 ± 2,5
AC	-	-	20,4 ± 1,3
MCQ	-	-	42,3 ± 0,6

Les teneurs en Cu présentes dans les effluents des tests TCLP réalisés sur les déchets de bois traité à l'ACC sont comprises entre 7,70 et 30,3 mg.L<sup>-1</sup>. Les quantités de Cu solubilisées lors du test TCLP sont plus importantes que pour l'As, suivies par le Cr. La plus forte disponibilité du Cu présent dans les déchets de bois traité à l'ACC dans les conditions des sites d'enfouissement s'explique par la plus grande affinité du Cu pour les ions acétates présents dans la solution d'extraction résultant en la formation de complexes Cu-acétate fortement solubles. Les teneurs en Cu mesurées dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ sont respectivement de 29,2 – 20,4 et 42,3 mg.L<sup>-1</sup>. Selon les résultats des tests TCLP, les nouveaux agents de préservation lixivient 1,5 à 5,5 fois plus que les déchets de bois traité à l'ACC et ce, même si les teneurs initiales en Cu dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ sont 2 à 3 fois moins élevées. Des résultats similaires ont été obtenus par Dubey *et al.* (2010) lors d'essais de lixiviation du Cu présent dans des déchets de bois traité soumis aux conditions des sites d'enfouissement. Les concentrations en Cu mesurées sont respectivement

de 11 – 47 et 104 mg.L<sup>-1</sup> pour les déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC. La forte capacité du Cu, présent dans les déchets de bois traité, à lixivier dans les conditions acides et réductrices des sites d'enfouissement s'avère problématique pour l'environnement et la vie aquatique (Gaethe et Chow 2003; Kamdem 2008).

Selon les résultats obtenus, les métaux présents dans les déchets de bois traité à base de composés cuivrés lixivient plus ou moins facilement dans les conditions des sites d'enfouissement (milieu acide et réducteur). Le potentiel de lixiviation des métaux dans les sites d'enfouissement dépend à la fois du métal considéré, de l'agent de préservation imprégné dans le bois et de la teneur initiale en métaux présents dans les déchets de bois traité. En effet, la disponibilité du Cu est plus importante que celle de l'As ou celle du Cr. De plus, il semble que le Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ soit beaucoup plus facilement lixivié dans les conditions des sites d'enfouissement que celui présent dans les déchets de bois traité à l'ACC. Les déchets de bois traité à base de composés cuivrés doivent donc être gérés de façon sécuritaire afin d'empêcher tout risque de dispersion des contaminants inorganiques dans l'environnement.

## **4.2. Applicabilité du procédé à différents bois traités à l'ACC**

### **4.2.1. Élargissement du procédé à d'autres bois traités l'ACC**

L'analyse des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC avant et après remédiation a permis de déterminer l'efficacité du procédé pour l'enlèvement de l'As, du Cr et du Cu présents dans des déchets de bois traité à l'ACC ayant différents niveaux de rétention et des temps écoulés entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation allant de 1 à 20 ans. Les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions pour les six échantillons de déchets de bois traité à l'ACC étudiés au cours de ce projet (Conditions de lixiviation: 3 x 2 h - [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,2 N – Taille des particules = 0 à 12 mm, T = 75°C + Conditions de rinçage: 3 x 7 min – T = 20°C).

Le *Tableau 14* présente les teneurs en métaux dans les déchets de bois traité à l'ACC avant et après remédiation, ainsi que les rendements de solubilisation obtenus. Le procédé de remédiation permet une bonne solubilisation des métaux avec des rendements d'extraction allant de 86,8 à 95,7% pour l'As, de 69,1 à 91,2% pour le Cr et de 76,4 à 98,5% pour le Cu et ce, quelque soit le déchet de bois traité à l'ACC considéré. Selon ces résultats, le procédé de remédiation développé semble efficace pour l'enlèvement des métaux, mais les performances

de ce procédé varient fortement d'un échantillon à un autre. La solubilisation de l'As semble être moins influencée avec une différence de 8,9% entre les différents échantillons de bois traité étudiés que celle du Cr ou celle du Cu avec des différences observées de 22% entre les différents échantillons. Cette observation peut s'expliquer par le fait que l'As est le seul contaminant inorganique qui n'est pas directement fixé au bois, ce qui facilite sa solubilisation et rend cette dernière moins dépendante de l'échantillon de bois considéré. Pour l'ensemble des déchets de bois traité à l'ACC étudié, la solubilisation du Cr est moins efficace que celle de l'As ou du Cu. Plusieurs études ont mis en évidence que le Cr est fortement fixé aux composantes intrinsèques (lignine, hémicellulose) du bois (Bull *et al.* 2000; Nico *et al.* 2004). La forte affinité du Cr pour les composantes intrinsèques du bois peut expliquer pourquoi les performances de solubilisation du Cr sont légèrement moins bonnes que celles de l'As ou du Cu.

**Tableau 14** Teneurs en métaux ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) dans les déchets de bois traité à l'ACC avant et après remédiation et rendements de solubilisation (%) obtenus (Conditions de lixiviation: 3 x 2 h, T = 75°C, S/L = 15%,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  = 0,2 N, taille des particules: 0 à 12 mm – Conditions de rinçage: 3 x 7 min, T = 20°C, S/L = 15%)

Échantillon de bois	ACC 1991	ACC 1996	ACC 1999	ACC 2005	ACC 2009	ACC 2010
<b>Avant remédiation</b>						
Arsenic	7 610 ± 1 030	5 160 ± 170	6 620 ± 520	5 420 ± 760	5 970 ± 520	6 180 ± 250
Chrome	9 530 ± 1 390	5 800 ± 270	7 210 ± 620	5 990 ± 890	7 240 ± 620	7 430 ± 160
Cuivre	5 740 ± 740	3 450 ± 190	4 330 ± 360	3 330 ± 500	4 270 ± 110	4 520 ± 40
<b>Après remédiation</b>						
Arsenic	859 ± 50	127 ± 14	567 ± 72	76,2 ± 8,9	423 ± 22	501 ± 97
Chrome	2 130 ± 98	731 ± 20	1 960 ± 140	526 ± 12	1 890 ± 360	1 480 ± 160
Cuivre	418 ± 74	98,7 ± 48,4	878 ± 21	50,7 ± 7,6	116 ± 31	152 ± 17
<b>Rendements de solubilisation</b>						
Arsenic	88,7 ± 0,7	97,5 ± 0,3	90,1 ± 2,5	98,6 ± 0,8	86,8 ± 0,4	91,9 ± 1,6
Chrome	77,7 ± 1,0	87,4 ± 0,4	70,6 ± 4,3	91,2 ± 3,5	69,1 ± 4,9	80,2 ± 2,1
Cuivre	92,7 ± 1,3	97,1 ± 1,4	76,4 ± 4,7	98,5 ± 1,2	94,6 ± 0,7	96,6 ± 0,4

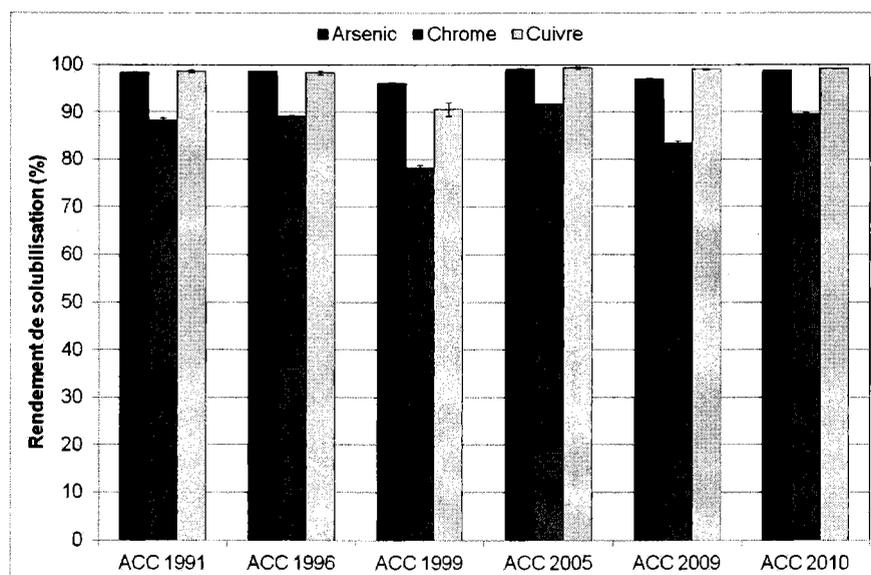
Afin de favoriser la conversion des déchets de bois traité à l'ACC en produits à valeur ajoutée, les teneurs en métaux dans les bois remédiés doivent être très faibles. Les teneurs finales en As mesurées varient entre 76,2 et 859  $\text{mg.kg}^{-1}$ , les teneurs en Cr varient entre 526 et 2 130  $\text{mg.kg}^{-1}$  et les teneurs en Cu varient entre 50,7 et 878  $\text{mg.kg}^{-1}$ . D'importantes variations

entre les teneurs résiduelles en As, Cr et Cu dans les bois remédiés sont observées en fonction du déchet de bois traité à l'ACC considéré. Les différences de performances observées sont probablement dues aux teneurs initiales présentes dans les déchets de bois traité à l'ACC, le temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation ainsi que la distribution de la taille des particules. En effet, les teneurs résiduelles mesurées dans les échantillons ayant de fortes teneurs initiales en métaux (5 970 – 7 610 mg As.kg<sup>-1</sup>; 7 210 – 9 530 mg Cr.kg<sup>-1</sup>; 4 270 – 5 740 mg Cu.kg<sup>-1</sup> telles que mesurées dans ACC 1991, ACC 1999, ACC 2009, ACC 2010) sont plus élevées que les teneurs résiduelles mesurées dans les échantillons ayant de faibles teneurs initialement (ACC 1996 et ACC 2005). Ces résultats indiquent que la teneur en métaux présents initialement dans les déchets de bois traité peut influencer les performances du procédé. De plus, la comparaison des échantillons ayant des teneurs initiales similaires (ACC 1996 et ACC 2005) met en évidence que les teneurs résiduelles mesurées pour l'échantillon ACC 1996 sont 1,4 à 2,0 fois plus élevées que pour l'échantillon ACC 2005. Des observations similaires peuvent être réalisées pour les échantillons ACC 1999, ACC 2009 et ACC 2010 ayant des teneurs en métaux initiales similaires. En effet, le procédé de remédiation semble moins efficace pour la solubilisation des métaux présents dans l'échantillon ACC 1999 que pour les échantillons ACC 2009 et ACC 2010. Il semblerait que les performances du procédé de remédiation soient influencées par le temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation pour les conditions expérimentales utilisées (3 x 2h, T=75°C, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,2 N). Cependant, étant donné que la répartition granulométrique des différents échantillons de bois traité diffère et que la taille des particules a une influence sur l'efficacité de solubilisation des métaux (Janin *et al.* 2009a; Sierra-Alvarez 2009), aucune conclusion concernant l'influence de la teneur initiale en métaux ou le temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation ne peut être faite.

#### **4.2.2. Influence de la teneur initiale en métaux et de l'âge du traitement sur la performance du procédé**

Afin de s'affranchir de l'influence de la répartition granulométrique des particules de bois sur l'efficacité du procédé de remédiation, des essais complémentaires ont été réalisés en triplicata sur des sciures de bois (0 à 2 mm) pour l'ensemble des échantillons de bois traité à l'ACC. Ces expérimentations ont permis de nous concentrer sur l'impact de la teneur initiale en métaux et du temps écoulé entre le traitement et la remédiation sur les performances de solubilisation de l'As, du Cr et du Cu. Les rendements de solubilisation obtenus après trois étapes de lixiviation suivies par trois étapes de rinçage sont présentés à la *Figure 23*.

Selon l'échantillon de bois traité à l'ACC considéré, les rendements de solubilisation de l'As, du Cr et du Cu varient respectivement entre 96,0 et 99,1% pour As, entre 78,2 et 91,7% pour Cr et entre 90,6 et 99,3% pour Cu. Les quantités de contaminants inorganiques solubilisés au cours du procédé de remédiation sont plus importantes pour les essais réalisés sur les sciures que pour les expérimentations effectuées sur les copeaux indiquant une influence de la taille des particules sur l'enlèvement de l'As, du Cr et du Cu. Cependant, de grandes différences dans les rendements de solubilisation de l'As, du Cr et du Cu sont observées pour les essais réalisés sur les sciures de bois. Les variations observées indiquent que la distribution de la taille des particules n'est pas le seul facteur influençant les performances du procédé de remédiation. D'autres paramètres peuvent également influencer les performances du procédé de remédiation telles que la composition du bois (hémicellulose, cellulose, lignine), les propriétés physiques et chimiques de l'échantillon de bois (dureté, densité, porosité intrinsèque,...), la teneur initiale en métaux ou le temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation, etc....



**Figure 23** Solubilisation des métaux après trois étapes de lixiviation et trois étapes de rinçage (Conditions de lixiviation: 3 x 2 h, T = 75°C, S/L = 15%, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,2 N, Taille des particules = 0 à 2 mm – Conditions de rinçage: 3 x 7 min, T = 20°C, S/L = 15%)

En comparant des échantillons ayant des teneurs initiales en métaux similaires (ACC 1996 – ACC 2005 ou ACC 1999 – ACC 2009 – ACC 2010), nous supposons que le temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation a une influence sur l'enlèvement des métaux. En effet, les rendements d'extraction de l'As, du Cr et du Cu sont respectivement de 98,6 - 89,1 et 98,3% pour ACC1996 contre 99,1 - 91,7 et 99,3% pour ACC 2005. Afin de déterminer si le temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation influence les performances du procédé de remédiation, un test d'égalité des moyennes a été réalisé en se basant sur l'Équation 8.

**Équation 8** Détermination de la valeur de t pour la comparaison de deux moyennes

$$\frac{\bar{Y}_a - \bar{Y}_b}{S_P \sqrt{\frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_b}}} \sim t (n_A + n_B - 2)$$

Avec :

$$S_P^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} (Y_{a,z} - \bar{Y}_a)^2 + \sum_{i=1}^{n_B} (Y_{b,z} - \bar{Y}_b)^2}{n_A + n_B - 2}$$

- Où t représente la valeur de Student calculée
- $\bar{Y}_i$  représente la moyenne arithmétique des rendements de solubilisation des essais de la série i;
- $Y_{i,z}$  représente le rendement de solubilisation de l'essai z de la série i;
- $n_i$  représente le nombre d'essais pour la série i (n=3);

Selon le test d'égalité des moyennes réalisé pour les déchets de bois traité à l'ACC 1996 et ACC 2005, les valeurs de t obtenues sont respectivement de 7,08 – 12,9 et 4,29 pour les rendements de solubilisation de l'As, du Cr et du Cu. La valeur théorique de Student ( $t_{\text{théorique}}$ ) obtenue pour un intervalle de confiance de 95% et un degré de liberté de 4 est de 2,776. Par

conséquent, les valeurs calculées de  $t$  sont supérieures à la valeur théorique obtenue dans les tables de Student indiquant que les moyennes comparées ne sont pas égales.

Des observations similaires peuvent être réalisées pour les échantillons de bois traité ACC 1999, ACC 2009 et ACC 2010. La solubilisation des métaux présents initialement dans l'échantillon ACC 1999 (96,0% As, 78,2% Cr et 90,6% Cu) semble être moins efficace que pour l'échantillon ACC 2009 (96,9% As, 83,4% Cr et 99,0% Cu) ou pour l'échantillon ACC 2010 (98,8% As, 89,6% Cr et 99,2% Cu). D'après les tests d'égalité des moyennes, les valeurs calculées de  $t$  sont de 5,67 – 11,7 et 10,5 pour les rendements de solubilisation de l'As, du Cr et du Cu lors de la comparaison entre les déchets de bois traité à l'ACC 1999 et ACC 2009 et de 20,5 – 29,4 et 10,7 pour les rendements de solubilisation de l'As, du Cr et du Cu lors de la comparaison entre les déchets de bois traité à l'ACC 1999 et ACC 2010. Comparativement à la valeur théorique de  $t$  obtenue dans les tables de Student pour un intervalle de confiance de 95% ( $t_{\text{théorique}} = 2,776$ ), les valeurs de  $t$  calculées sont supérieures indiquant que les moyennes ne sont pas égales. Par conséquent, nous pouvons supposer que le temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation semble avoir une légère influence négative sur l'efficacité de solubilisation de l'arsenic, du chrome et du cuivre. Les mécanismes de fixation du Cr et du Cu aux composantes du bois dans le temps et le phénomène de lixiviation des métaux solubles durant la première année de mise en service peuvent être responsables des éventuelles pertes de performances du procédé observées (Bull 2001; Dahlgren 1975). Une hypothèse plausible serait que la fixation de Cr et de Cu aux composantes du bois devient de plus en plus forte avec le temps, ce qui pourrait expliquer pourquoi il est plus difficile d'extraire le chrome et le cuivre présents dans les « vieux » échantillons de bois (ACC 1991, ACC 1996, ACC 1999) que dans ceux « fraîchement » traités (ACC 2005, ACC 2009, ACC 2010). De plus, une fixation incomplète des métaux dans les échantillons de bois fraîchement traité peut aussi expliquer pourquoi la solubilisation des métaux est plus efficace que dans les « vieux » échantillons de bois traité.

Les teneurs résiduelles en métaux dans les échantillons de bois après remédiation varient de 73,7 à 263 mg As.kg<sup>-1</sup>, de 635 à 1 572 mg Cr.kg<sup>-1</sup> et de 57,8 à 407 mg Cu.kg<sup>-1</sup>. Les concentrations résiduelles en métaux mesurées dans les bois remédiés ayant initialement de fortes teneurs en métaux (ACC 1991, ACC 1999, ACC 2009 et ACC 2010) sont plus élevées que celles retrouvées dans les échantillons de bois ayant initialement des teneurs en métaux faibles (ACC 1996 et ACC 2005). Il semblerait que la teneur initiale en métaux dans les échantillons de bois traité ait une influence sur la teneur résiduelle mesurée après remédiation.

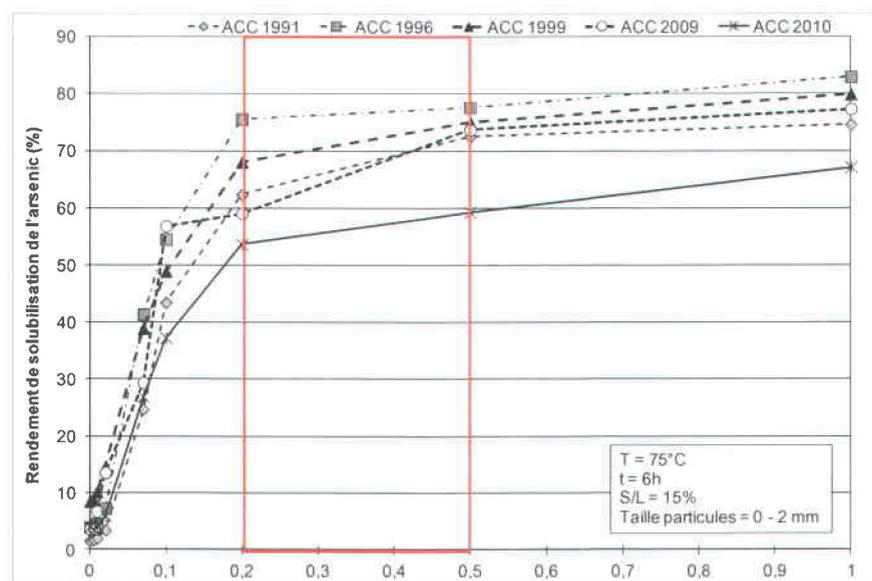
Excepté pour les échantillons ACC 1996 et ACC 2005, les teneurs résiduelles mesurées dans les échantillons de bois remédiés sont trop élevées pour pouvoir envisager une valorisation du bois remédié en produits à valeur ajoutée. Des essais complémentaires ont été réalisés pour observer l'influence de certains paramètres opératoires (concentration en acide sulfurique, taille des particules) sur l'enlèvement des métaux afin d'améliorer les performances du procédé pour l'ensemble des déchets de bois traité à l'ACC étudié au cours de ce projet.

### **4.2.3. Ajustement des paramètres opératoires en fonction du déchet de bois traité**

#### **4.2.3.1. Ajustement de la concentration en acide**

Plusieurs études ont mis en évidence l'influence de la concentration du réactif utilisé sur l'enlèvement des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC (Gezer et Cooper 2009; Janin *et al.* 2009a). L'influence de la concentration en acide sulfurique a été étudiée en faisant varier cette dernière de 0,0 à 1,0 N (0 – 0,005 – 0,009 – 0,02 – 0,07 – 0,1 – 0,2 – 0,5 et 1,0 N). La *Figure 24* présente l'évolution des rendements de solubilisation de l'As en fonction de la concentration en acide sulfurique utilisée lors de l'étape de lixiviation. Des variations similaires sont observées concernant les rendements d'extraction du Cr et du Cu mais elles ne sont pas présentées dans ce manuscrit.

De manière générale, l'augmentation de la concentration d'acide sulfurique de 0 à 1 N permet une augmentation significative de la solubilisation de l'As (63 - 79%), du Cr (61 - 81%) et du Cu (63 - 80%) pour l'ensemble des déchets de bois traité à l'ACC étudiés. La solubilisation des métaux augmente de façon significative lorsque la concentration en acide sulfurique passe de 0 à 0,2 N, puis un ralentissement de cette augmentation est observé entre 0,2 et 0,5 N. Les gains concernant l'extraction de l'As, du Cr et du Cu sont très faibles entre 0,5 et 1,0 N. Ces observations sont en accord avec celles réalisées par Janin *et al.* (2009a.) sur un échantillon de bois traité à l'ACC en présence d'acide sulfurique. En effet, selon ces auteurs, aucune amélioration concernant l'enlèvement de l'As, du Cr et du Cu n'est observée lorsque la concentration en acide est augmentée entre 0,5 et 1,0 N. Il est possible de conclure qu'une augmentation de la concentration en acide améliore de manière significative la solubilisation de l'As, du Cr et du Cu et, plus particulièrement, entre 0 et 0,5 N pour ensuite atteindre un palier de solubilisation entre 0,5 et 1,0 N. Cependant, l'augmentation de la concentration en acide de 0 à 0,5 N entraîne une augmentation des coûts en acide sulfurique de 0 à 41 \$CAN.tbt<sup>-1</sup> pour chaque étape de lixiviation.



**Figure 24 Solubilisation de l'As contenu dans les déchets de bois traité à l'ACC en fonction de la concentration en acide sulfurique**

Des essais complémentaires ont été menés avec des concentrations en acide variant de 0,2 à 0,5 N afin de réduire les teneurs en métaux dans les bois remédiés à un niveau acceptable pour permettre leur conversion en produits à valeur ajoutée. Les teneurs résiduelles en métaux mesurées dans les déchets de bois traité à l'ACC après remédiation en fonction de la concentration en acide utilisée lors des étapes de lixiviation sont présentées au *Tableau 15*.

Comme attendu, l'augmentation de la concentration en acide entre 0,2 et 0,4 N a considérablement amélioré la solubilisation de l'As, du Cr et du Cu, alors qu'aucune amélioration significative n'est observée entre 0,4 et 0,5 N. En effet, les teneurs résiduelles en As mesurées dans les bois remédiés diminuent de  $131 \pm 13$  à  $44,4 \pm 0,6$   $\text{mg.kg}^{-1}$  pour ACC 1991, de  $73,7 \pm 5,8$  à  $33,3 \pm 0,8$   $\text{mg.kg}^{-1}$  pour ACC 1996, de  $263 \pm 15$  à  $71,9 \pm 3,8$   $\text{mg.kg}^{-1}$  pour ACC 1999, de  $181 \pm 10$  à  $43,7 \pm 1,1$   $\text{mg.kg}^{-1}$  pour ACC 2009 et de  $77,6 \pm 1,1$  à  $38,1 \pm 1,9$   $\text{mg.kg}^{-1}$  pour ACC 2010 lorsque la concentration en acide est augmentée de 0,2 à 0,4 N.

**Tableau 15** Teneurs en métaux ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) dans les déchets de bois traité à l'ACC après trois étapes de lixiviation et trois étapes de rinçage (Conditions de lixiviation: 3 x 2 h, T = 75°C, S/L = 15%,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  = 0,2 – 0,4 et 0,5 N, Taille des particules = 0 à 2 mm – Conditions de rinçage: 3 x 7 min, T = 20°C, S/L = 15%)

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (N)	Échantillon de bois	ACC 1991	ACC 1996	ACC 1999	ACC 2009	ACC 2010
0,2	Arsenic	131 ± 13	73,7 ± 5,8	263 ± 15	181 ± 10	77,6 ± 1,1
	Chrome	1 126 ± 52	635 ± 19	1 572 ± 43	1 199 ± 35	769 ± 23
	Cuivre	80,7 ± 17,4	57,8 ± 12,0	407 ± 60	43,7 ± 4,7	37,4 ± 6,4
0,4	Arsenic	44,4 ± 0,6	33,3 ± 0,8	71,9 ± 3,8	43,7 ± 1,1	38,1 ± 1,9
	Chrome	811 ± 32	445 ± 13	1 007 ± 28	741 ± 12	634 ± 13
	Cuivre	63,2 ± 3,4	66,2 ± 23,2	128 ± 26	23,7 ± 2,4	40,2 ± 2,3
0,5	Arsenic	43,4 ± 2,9	34,6 ± 9,5	56,4 ± 6,2	48,3 ± 1,3	31,1 ± 0,9
	Chrome	764 ± 38	397 ± 20	896 ± 32	723 ± 18	520 ± 19
	Cuivre	64,3 ± 2,5	52,5 ± 17,0	75,9 ± 16,5	25,4 ± 2,3	30,1 ± 0,7

Des observations similaires concernant les teneurs résiduelles en Cr et Cu ont été observées lors de l'augmentation de la concentration en acide. Comme observé précédemment, le Cr est le contaminant inorganique le plus résistant à la solubilisation comparativement à l'As et au Cu suite à l'augmentation de la concentration en acide. Selon les résultats obtenus, les performances du procédé de remédiation peuvent être améliorées en augmentant la concentration en acide sulfurique durant les étapes de lixiviation. Cependant, l'augmentation de la concentration en acide de 0,2 à 0,5 N entraîne une augmentation de 16 à 41 \$CAN.tbt<sup>-1</sup> des coûts liés à l'utilisation de ce réactif chimique pour chaque étape de lixiviation. Afin de limiter les coûts opératoires de ce procédé de remédiation sans pour autant affecter les performances du procédé, la concentration en acide devrait être ajustée pour chaque échantillon de bois traité à l'ACC en fonction de la teneur initiale en métaux et du temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation.

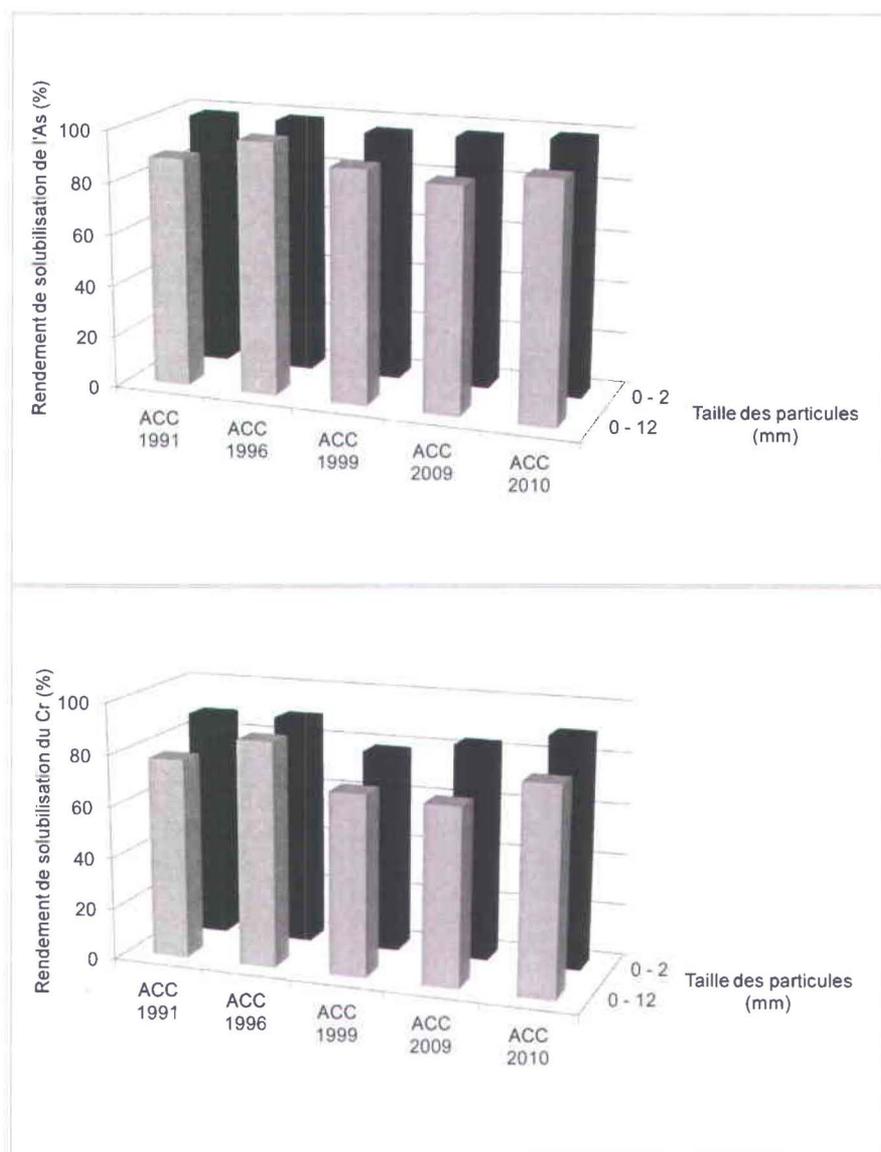
Au cours des essais de remédiation réalisés, quelques tendances ont été observées concernant l'influence de la teneur initiale et du temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation sur les performances du procédé permettant de prédire la concentration en acide nécessaire pour chaque échantillon de bois traité. Pour les échantillons fraîchement traités (0-5 ans) et ayant un faible niveau de rétention (4 500 – 5 500 mg As.kg<sup>-1</sup>; 4 500 – 6 000 mg Cr.kg<sup>-1</sup>; 3 000 – 4 000 mg Cu.kg<sup>-1</sup>), la concentration en acide peut être fixée à 0,2 N

alors que pour des échantillons ayant un niveau de rétention élevé (7 500 – 8 000 mg As.kg<sup>-1</sup>; 8 000 – 10 000 mg Cr.kg<sup>-1</sup>; 5 000 – 6 000 mg Cu.kg<sup>-1</sup>), la concentration en acide devrait être ajustée à 0,5 N. Pour les échantillons ayant des niveaux de rétention intermédiaires, la concentration en acide devrait être ajustée entre 0,3 et 0,4 N. Pour des échantillons de bois plus anciens (5 -30 ans), des concentrations en acide plus élevées sont nécessaires par rapport à celles énoncées pour les échantillons fraîchement traités, afin d'obtenir des teneurs résiduelles en métaux suffisamment faibles pour une valorisation des bois remédiés par voie thermique, par compostage ou pour la fabrication de panneaux de particules ou de bioéthanol.

#### 4.2.3.2. Ajustement de la taille des particules

Jusqu'à présent, tous les essais d'optimisation des conditions opératoires du procédé de remédiation pour l'enlèvement des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC ont été réalisés sur des échantillons de bois broyés dont la taille de particules varie entre 0 et 2 mm. Cependant, l'étape de broyage des échantillons de bois peut s'avérer onéreuse à une échelle industrielle; en plus de réduire le potentiel de revalorisation du bois remédié. Des essais complémentaires ont été réalisés afin d'étudier l'applicabilité des conditions de concentration en acide optimisée précédemment sur des copeaux de bois (0 à 12 mm) ainsi que l'influence de la taille des particules sur les performances du procédé. La *Figure 25* présente les rendements de solubilisation de l'As et du Cr obtenus après remédiation de sciures (blocs en noir) ou de copeaux (blocs en gris) de bois traité à l'ACC. Selon les résultats obtenus, les performances du procédé de remédiation sont influencées par la taille des particules de bois traité. Pour l'ensemble des échantillons de bois traité à l'ACC, la solubilisation des métaux présents dans les copeaux de bois traité à l'ACC s'avère moins efficace que celle observée pour les essais menés sur les sciures de bois traité. La diminution de la taille des particules permet d'augmenter la surface spécifique et les échanges entre les particules de bois et l'acide, améliorant ainsi les rendements de solubilisation pour l'ensemble des métaux. Selon les tests d'égalité des moyennes réalisés sur les rendements de solubilisation de l'As pour les essais menés sur les copeaux versus les essais menés sur les sciures, les valeurs calculées de t sont de 24,4 – 14,6 – 21,9 – 64,1 et 8,66 pour les déchets de bois traité à l'ACC 1991 – 1996 – 1999 – 2009 et 2010 respectivement. Concernant les tests d'égalité des moyennes pour les rendements de solubilisation du Cr et du Cu, les valeurs calculées de t sont de 15,7 – 5,93 – 19,0 – 5,01 et 7,72 pour le Cr et de 7,66 – **1,42** – 7,35 – 10,3 et 10,8 pour le Cu pour les déchets de bois traité à l'ACC 1991 – 1996 – 1999 – 2009 et 2010 respectivement. Excepté pour le rendement de solubilisation de Cu pour le bois traité à l'ACC 1996, les valeurs calculées

de t sont supérieures à la valeur théorique obtenue dans les tables de Student ( $t$  théorique = 2,776) indiquant que les moyennes ne sont pas égales et que les rendements de solubilisation obtenus pour les essais réalisés sur les copeaux sont différents de ceux obtenus pour les essais menés sur les sciures.



**Figure 25 Solubilisation de l'As et du Cr présents dans les sciures et les copeaux de bois traité à l'ACC**

Les résultats indiquent que le procédé de remédiation est plus performant sur les sciures que sur les copeaux de bois traité. Cependant, l'étape de broyage des déchets de bois traité entre 0 et 2 mm s'avère onéreuse et elle réduit grandement le potentiel de revalorisation du bois remédié. Il est, donc, préférable de poursuivre les essais de remédiation sur les particules de bois traité comprises entre 0 et 12 mm.

De manière générale, il est possible de conclure que les performances du procédé de remédiation peuvent être influencées par la teneur initiale en métaux et le temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation. Un ajustement de la concentration en acide s'avère nécessaire pour obtenir de bons rendements de solubilisation et pour atteindre des teneurs résiduelles acceptables pour permettre la conversion des bois remédiés en produits à valeur ajoutée.

### **4.3. Applicabilité du procédé à d'autres types de traitement**

L'objectif de cette partie est d'élargir le procédé de remédiation développé précédemment aux nouveaux produits de préservation remplaçant le bois traité à l'ACC; à savoir les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ.

#### **4.3.1. Élargissement du procédé à d'autres types de traitement**

Afin d'évaluer l'applicabilité du procédé de remédiation développé par Janin *et al.* (2009a.) sur les nouveaux agents de préservation (CAQ, AC, MCQ) remplaçant le bois traité à l'ACC, des essais ont été réalisés en triplicata dans les mêmes conditions opératoires que celles définies par ces auteurs; à savoir trois étapes de lixiviation de 2 h chacune à 75°C avec une concentration en acide fixée à 0,2 N suivies par trois étapes de rinçage de 7 min chacune à température ambiante.

Les teneurs initiales et finales en Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ ainsi que les rendements de solubilisation obtenus sont présentés au *Tableau 16*. Les teneurs résiduelles en Cu mesurées dans les déchets de bois à la fin du procédé de remédiation sont respectivement de  $79 \pm 16 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour Vieux AC,  $31 \pm 4 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour AC-N,  $52 \pm 4 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour AC-T,  $23 \pm 5 \text{ mg.kg}^{-1}$  CAQ-N,  $65 \pm 6 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour CAQ-T,  $10 \pm 2 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour MCQ-T et  $30 \pm 3 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour ACC. Les teneurs résiduelles mesurées dans les déchets de bois traité Vieux AC, AC-N et CAQ-N sont plus élevées que pour les autres déchets de bois traité. Les différences observées proviennent du fait que les teneurs initiales sont elles aussi

plus élevées dans les déchets de bois traité Vieux AC, AC-N et CAQ-N. La solubilisation du Cu semble être plus importante dans le cas de l'échantillon MCQ-T que pour l'échantillon CAQ-T avec des teneurs résiduelles 6 fois moins importantes pour l'échantillon MCQ-T alors que les concentrations initiales en Cu sont relativement identiques dans les 2 échantillons. Le mode de fixation, différent entre le bois traité au CAQ et celui traité au MCQ peut être à l'origine de la variation de performance observée entre ces deux bois. Le mécanisme de fixation des particules de cuivre micronisées dans le bois traité au MCQ semble être régi par le dépôt physique de ces particules à l'intérieur de la structure du bois ou par des interactions de faible énergie de type London par induction de polarisation, alors que la fixation du Cu dans le bois traité au CAQ se fait par formation de liaisons de forte énergie (liaison ionique ou covalente). Une plus faible fixation du Cu contenu dans le bois traité au MCQ peut expliquer le fait que le procédé de solubilisation soit plus efficace.

**Tableau 16** Teneurs en métaux ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) dans les déchets de bois traité avant et après remédiation et rendements de solubilisation (%) obtenus (Conditions de lixiviation: 3 x 2 h, T = 75°C, S/L = 15%,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  = 0,2 N, Taille des particules = 0 à 12 mm – Conditions de rinçage: 3 x 7 min, T = 20°C, S/L = 5%)

Type de traitement du bois	ACC	Vieux AC	AC-N	AC-T	CAQ-N	CAQ-T	MCQ-T
<b>Avant remédiation</b>							
Taux d'humidité (%)	20,8	15,1	15,1	10,7	17,3	13,4	7,21
Teneur en Cu ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	2 620	6 130	2 100	5 440	1 760	6 430	5 210
<b>Après remédiation</b>							
Taux d'humidité (%)	77 ± 1	71 ± 1	70 ± 0	73 ± 2	70 ± 1	70 ± 4	65 ± 2
Teneur en Cu ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	30 ± 3	79 ± 16	31 ± 4	52 ± 4	23 ± 5	65 ± 6	10 ± 2
<b>Rendement de solubilisation</b>							
(%)	98,9	98,7	98,5	99,0	98,7	99,0	99,8

Les teneurs résiduelles en Cu mesurées sont très faibles indiquant que le procédé de remédiation développé peut être appliqué avec succès aux agents de préservation (CAQ, AC, MCQ) remplaçant le bois traité à l'ACC. Une valorisation des déchets de bois remédiés par

compostage, pour la fabrication de bioéthanol ou de panneaux de particules ou thermique peut alors être envisagée. De manière générale, les rendements d'extraction du Cu obtenus varient de 98,5 à 99,8% pour l'ensemble des déchets de bois traité étudiés. Il semblerait qu'en absence de Cr, le métal le plus difficile à extraire, les conditions du procédé d'extraction soient trop « agressives » et qu'elles puissent être optimisées pour ces nouveaux agents de préservation en termes d'efficacité de solubilisation du Cu et de coûts d'opération.

#### 4.3.2. Optimisation des conditions opératoires

La solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ peut être influencée par plusieurs paramètres. Une approche par utilisation de plan d'expériences en surfaces de réponses a été envisagée afin d'évaluer l'influence de chaque paramètre opératoire sur l'efficacité du procédé et de définir les conditions optimales de remédiation en termes de performance et de coûts opératoires. Les paramètres étudiés sont la température ( $X_1$ ), la concentration en acide sulfurique ( $X_2$ ), le temps de rétention ( $X_3$ ) (facteurs quantitatifs) et le nombre d'étape de lixiviation ( $X_4$  et  $X_5$ ) (facteur catégorique). Le domaine expérimental est composé de trois facteurs quantitatifs à trois niveaux et d'un facteur catégorique à trois niveaux complétés par cinq réplicats au centre du domaine expérimental. La matrice d'expérimentations peut être représentée par un ensemble de trois cubes d'expérimentations (un pour chaque niveau du facteur catégorique) dans lequel les essais se situent au centre des arrêtes (12 expériences) complétés par les cinq réplicats au centre du cube, ce qui constitue un ensemble de 17 expériences par cube. Les 51 expérimentations (17 expérimentations x 3 niveaux du facteur catégorique) décrites dans le plan d'expériences ont été réalisées pour chaque déchet de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ et les résultats sont répertoriés au *Tableau 17*.

Les rendements de solubilisation du Cu sont compris entre 18,4 et 100% pour le bois traité au CAQ, entre 12,6 et 100% pour le bois traité à l'AC et entre 10,6 et 100% pour le bois traité au MCQ. Les coûts de remédiation ont été calculés en tenant compte des coûts liés aux produits chimiques, aux dépenses énergétiques ainsi qu'aux installations et à la main d'œuvre. Ces derniers s'étendent de 28,4 à 104 \$CAN.tbt<sup>-1</sup>. Les larges variations observées concernant les réponses enregistrées (rendements de solubilisation du Cu et coûts opératoires) soulignent la pertinence des domaines de définition choisis pour chaque facteur.

**Tableau 17 Plan d'expérimentations et résultats expérimentaux (rendements d'extraction du Cu obtenus pour les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ et coûts du procédé de remédiation) (Teneurs initiales en Cu: CAQ-N: 1 720 mg.kg<sup>-1</sup>, Vieux AC-2: 3 920 mg.kg<sup>-1</sup> et MCQ-T: 3 730 mg.kg<sup>-1</sup>)**

Expér.	T (°C)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (N)	Temps de rétention (min)	Nb d'étapes de lixiviation	Rendement d'extraction Cu (%)			Coûts
					CAQ	AC	MCQ	
1	20,0	0,01	97,5	1	20,4	12,8	10,6	28,4
2	75,0	0,01	97,5	1	21,1	16,9	11,9	42,3
3	20,0	0,20	97,5	1	60,5	65,3	67,9	36,2
4	75,0	0,20	97,5	1	88,7	73,0	77,9	50,1
5	20,0	0,11	15,0	1	46,9	47,1	36,7	31,2
6	75,0	0,11	15,0	1	68,0	60,2	59,3	45,1
7	20,0	0,11	180	1	72,0	61,9	55,4	33,0
8	75,0	0,11	180	1	94,4	80,7	77,9	46,9
9	47,5	0,01	15,0	1	18,4	17,3	12,3	34,2
10	47,5	0,20	15,0	1	49,6	66,1	49,5	42,1
11	47,5	0,01	180	1	19,3	21,8	10,5	36,0
12	47,5	0,20	180	1	77,9	85,9	83,1	43,8
13	47,5	0,11	97,5	1	63,5	68,3	65,0	39,3
14	47,5	0,11	97,5	1	64,7	70,6	73,2	39,3
15	47,5	0,11	97,5	1	68,1	69,1	66,1	39,3
16	47,5	0,11	97,5	1	66,0	74,3	72,2	39,3
17	47,5	0,11	97,5	1	67,2	72,7	69,9	39,3
18	20,0	0,01	97,5	2	44,0	35,1	28,7	33,8
19	75,0	0,01	97,5	2	54,9	40,7	37,0	61,4
20	20,0	0,20	97,5	2	71,8	81,8	72,4	49,4
21	75,0	0,20	97,5	2	95,8	89,4	94,8	77,1
22	20,0	0,11	15,0	2	58,9	57,9	45,0	39,4
23	75,0	0,11	15,0	2	77,7	66,1	68,8	67,1
24	20,0	0,11	180	2	81,6	79,5	81,4	42,9
25	75,0	0,11	180	2	100	82,3	84,9	70,7
26	47,5	0,01	15,0	2	33,7	32,7	21,0	45,4
27	47,5	0,20	15,0	2	70,2	77,0	62,4	61,0
28	47,5	0,01	180	2	37,6	47,4	28,8	48,9
29	47,5	0,20	180	2	100	96,4	92,2	64,6
30	47,5	0,11	97,5	2	92,1	79,3	81,2	55,5
31	47,5	0,11	97,5	2	86,3	86,2	86,2	55,5
32	47,5	0,11	97,5	2	94,4	86,6	82,7	55,5
33	47,5	0,11	97,5	2	87,7	82,8	90,6	55,5
34	47,5	0,11	97,5	2	91,0	81,4	90,4	55,5
35	20,0	0,01	97,5	3	54,6	49,8	42,4	39,1
36	75,0	0,01	97,5	3	56,1	49,9	34,3	80,6
37	20,0	0,20	97,5	3	92,0	81,9	83,2	62,5
38	75,0	0,20	97,5	3	100	93,7	100	104
39	20,0	0,11	15,0	3	82,7	62,3	48,6	47,5
40	75,0	0,11	15,0	3	85,5	73,8	73,0	89,0
41	20,0	0,11	180	3	94,9	95,6	91,6	66,8
42	75,0	0,11	180	3	100	96,5	100	94,4
43	47,5	0,01	15,0	3	43,0	43,9	26,5	56,5
44	47,5	0,20	15,0	3	84,8	82,7	62,9	79,9
45	47,5	0,01	180	3	63,0	59,9	42,7	61,9
46	47,5	0,20	180	3	100	96,4	94,8	85,3
47	47,5	0,11	97,5	3	95,3	97,0	89,9	71,6
48	47,5	0,11	97,5	3	100	90,7	91,1	71,6
49	47,5	0,11	97,5	3	100	85,2	95,3	71,6
50	47,5	0,11	97,5	3	95,1	82,6	89,1	71,6
51	47,5	0,11	97,5	3	96,9	92,0	97,9	71,6

L'utilisation du logiciel Expert Design 8.0 (State Ease, 2008) a permis de compiler et d'analyser l'ensemble des réponses obtenues. Une modélisation mathématique du procédé de remédiation a été établie pour chaque déchet de bois traité en utilisant une méthode matricielle basée sur l'hypothèse des moindres carrés. Cette modélisation mathématique prend la forme d'une équation polynomiale quadratique (*Équation 9*).

**Équation 9** Expression générale de l'équation quadratique permettant de modéliser le procédé de remédiation des déchets de bois traité à base de composés cuivrés

$$Y_i = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_5 X_5 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{14} X_1 X_4 + b_{15} X_1 X_5 + b_{23} X_2 X_3 + b_{24} X_2 X_4 + b_{25} X_2 X_5 + b_{34} X_3 X_4 + b_{35} X_3 X_5$$

- Où  $Y_i$  représente la réponse (rendement de solubilisation ou coût opératoire);  
 $X_i$  représente le facteur considéré ( $[H_2SO_4]$ , température, temps ou nombre d'étapes de lixiviation);  
 $b_0$  représente la moyenne des valeurs des réponses des 51 expérimentations;  
 $b_i$  ( $i=1$  à 5) représente les effets principaux des facteurs  $X_1, X_2, X_3, X_4$  ou  $X_5$ ;  
 $b_{ij}$  ( $i$  et  $j = 1$  à 5) représente les effets d'interaction d'ordre 1 entre les facteurs.

### **Significativité des modèles mathématiques**

L'étape suivante consiste à vérifier la significativité du modèle mathématique établi pour chacun des agents de préservation du bois à l'aide de tests statistiques tels que l'analyse de la variance (ANOVA). L'ANOVA est une méthode statistique permettant d'évaluer si la relation existant entre plusieurs variables est significative ou non. Les tests de Fisher (F) permettent d'évaluer la significativité du modèle par rapport au résidu ainsi que la significativité de l'erreur liée au manque d'ajustement du modèle par rapport à l'erreur pure expérimentale.

Selon les résultats ANOVA, les « Valeurs de F » sont très élevées pour l'ensemble des modèles mathématiques (CAQ, AC et MCQ), indiquant que la majorité des résultats obtenus expérimentalement peuvent être expliqués par le modèle mathématique (*Tableau 18*).

**Tableau 18** Significativité des modèles mathématiques définis par le logiciel Expert Design 8.0 pour les réponses « rendements de solubilisation du Cu » dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ

Test ANOVA du modèle linéaire de surface pour les rendements d'enlèvement du Cu							
Traitement du bois	Source	Degré de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Valeur de F	Prob > F(p)	Conclusion
Bois traité au CAQ <sup>1</sup>	Modèle	17	28668	1686	63	< 0,0001	significatif
	Résidu	33	883	27			
	Manque d'ajustement	21	803	38	6	0,0017	significatif
	Erreur pure	12	80	7			
Bois traité à l'AC <sup>2</sup>	Modèle	17	24807	1459	80	< 0,0001	significatif
	Résidu	33	601	18			
	Manque d'ajustement	21	407	19	1	0,3833	non significatif
	Erreur pure	12	194	16			
Bois traité au MCQ <sup>3</sup>	Modèle	17	35196	2070	90	< 0,0001	significatif
	Résidu	33	755	23			
	Manque d'ajustement	21	570	27	2	0,1569	non significatif
	Erreur pure	12	185	15			

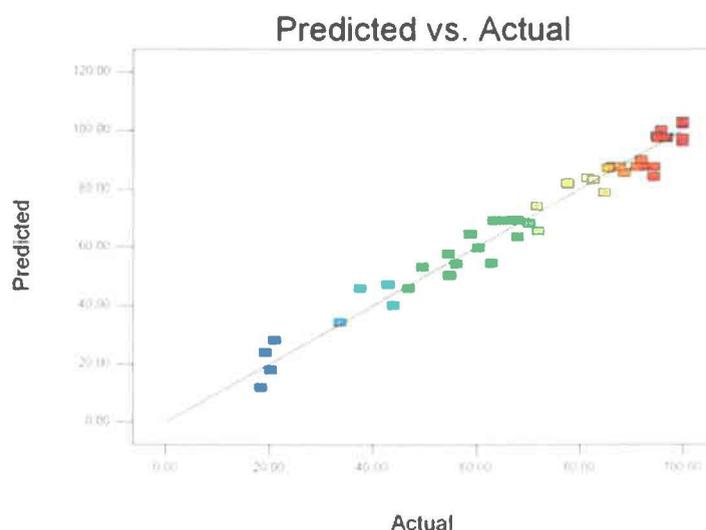
  

<sup>1</sup> $R^2 = 0.97$	$R^2_{ajust} = 0.95$	$R^2_{prédit} = 0.91$	Précision uniforme = 29.6
<sup>2</sup> $R^2 = 0.98$	$R^2_{ajust} = 0.96$	$R^2_{prédit} = 0.94$	Précision uniforme = 34.6
<sup>3</sup> $R^2 = 0.98$	$R^2_{ajust} = 0.97$	$R^2_{prédit} = 0.94$	Précision uniforme = 34.6

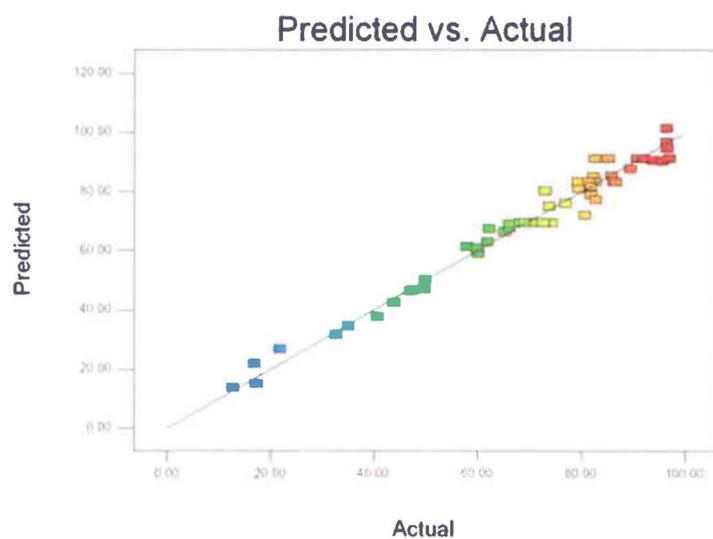
D'après le logiciel Expert Design 8.0, lorsque « Prob > F(p) » est inférieur à 0,05, le modèle mathématique obtenu est significatif. D'après les valeurs obtenues, les modèles mathématiques établis pour modéliser la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ sont significatifs. Le processus de remédiation du bois peut être caractérisé à l'aide des modèles mathématiques établis. Les réplicats effectués au centre du domaine expérimental donnent une estimation précise de l'erreur pure expérimentale ainsi qu'une indication concernant le manque d'ajustement du modèle, critère important pour évaluer la significativité d'un modèle. Les valeurs de F concernant le manque d'ajustement indique que ce dernier n'est pas significatif pour les modèles définis pour les bois traités à l'AC et au MCQ mais qu'il s'avère légèrement significatif pour le modèle établi pour le bois traité au CAQ. Ce manque d'ajustement vient probablement du fait que certaines valeurs mesurées expérimentalement diffèrent de celles prédites et que la différence observée est plus importante que la variation mesurée expérimentalement entre les réplicats.

Les valeurs des coefficients de régression ( $R^2$ ,  $R^2_{\text{ajust}}$  et  $R^2_{\text{prédit}}$ ) sont comprises entre 0,91 et 0,98 pour l'ensemble des modèles établis, ce qui signifie que seules 2 à 9% des valeurs obtenues expérimentalement parmi les 51 essais ne peuvent être expliquées par les modèles proposés. Ces coefficients indiquent que les réponses mesurées expérimentalement sont en parfaite adéquation avec les modèles mathématiques et ce pour l'ensemble des trois agents de préservation du bois étudiés. Selon Kumar *et al.* (2008), la précision uniforme, qui correspond au ratio signal/bruit de fond, est un critère important permettant de s'assurer que le modèle défini n'est pas attribuable au bruit de fond. Selon ces auteurs, une valeur de la précision uniforme supérieure à 4 permet de conclure que le modèle mathématique établi répond bien aux essais expérimentaux. Pour les modèles mathématiques définis pour les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ, les valeurs de ce critère sont respectivement de 29,6 – 34,6 et 34,6. Selon les résultats obtenus, les modèles mathématiques définis sont significatifs et permettent de bien prédire le comportement du procédé de solubilisation du Cu dans le domaine expérimental défini.

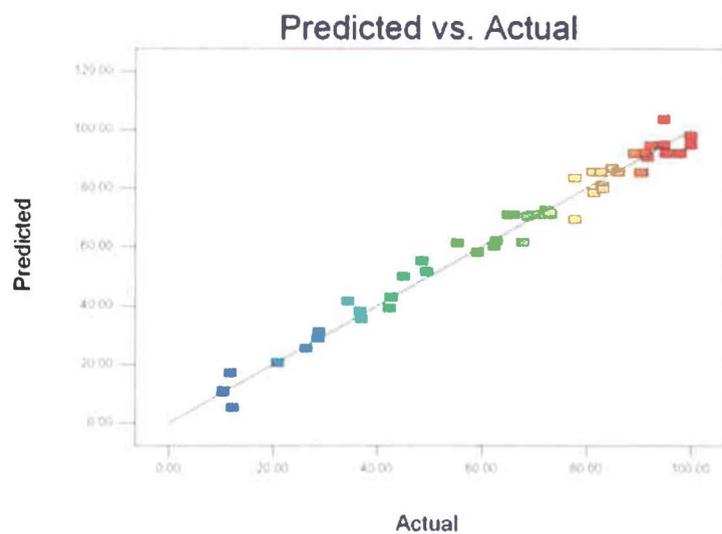
Les variations observées entre les valeurs actuelles (expérimentales) versus les valeurs prédites (calculées par le logiciel) concernant les rendements de solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ sont présentées en Figures 26 à 28.



**Figure 26** Variations entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par le logiciel pour la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ



**Figure 27** Variations entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par le logiciel pour la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité à l'AC



**Figure 28** Variations entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par le logiciel pour la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au MCQ

Une corrélation satisfaisante est observée entre les rendements de solubilisation obtenus expérimentalement et ceux prédits pour l'ensemble des déchets de bois traité étudiés. L'adéquation des modèles mathématiques proposés pour prédire la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ est confirmée par ces représentations illustrant une corrélation satisfaisante. Par conséquent, on peut conclure que les modèles mathématiques établis sont significatifs et qu'ils permettent de prédire avec précision la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ, et ce dans l'ensemble du domaine expérimental défini.

### Influence des paramètres et de leurs interactions sur la réponse

Un des objectifs de cette étude est de déterminer l'influence de plusieurs paramètres: température ( $X_1$ ), concentration en acide sulfurique ( $X_2$ ), temps de rétention ( $X_3$ ), nombre d'étapes de lixiviation ( $X_4$  et  $X_5$ ) sur l'efficacité de solubilisation du Cu. La significativité de chacun des paramètres étudiés et de leurs interactions éventuelles a été étudiée à l'aide du logiciel Expert Design 8.0 (Tableau 19).

**Tableau 19** Significativité des facteurs et de leurs interactions pour les modèles mathématiques définis par le logiciel Design Expert 8.0

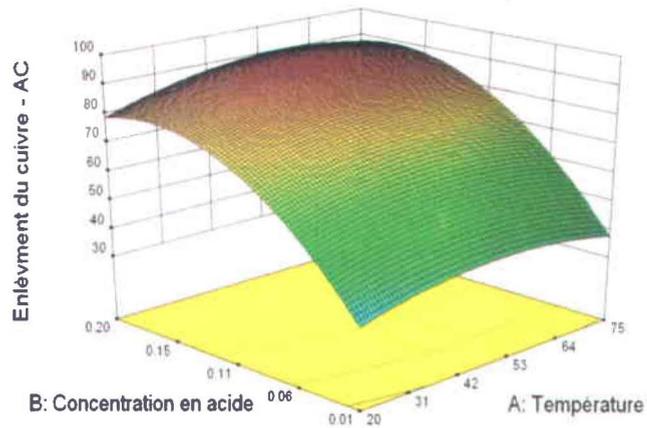
Source	Bois traité au CAQ		Bois traité à l'AC		Bois traité au MCQ	
	Valeur de F	Prob > F	Valeur de F	Prob > F	Valeur de F	Prob > F
$X_1$ - Température	40,81	< 0,0001	19,46	0,0001	44,260	< 0,0001
$X_2$ - [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	429,5	< 0,0001	721	< 0,0001	732	< 0,0001
$X_3$ - Temps de rétention	76,25	< 0,0001	108,0	< 0,0001	139,8	< 0,0001
$X_4$ - Nb étapes lixiviation	129,0	< 0,0001	113,7	< 0,0001	88,870	< 0,0001
$X_1X_2$	6,910	0,013	<b>1,37</b>	<b>0,250</b>	8,27	0,007
$X_1X_3$	<b>0,032</b>	<b>0,859</b>	<b>0,490</b>	<b>0,491</b>	4,80	0,036
$X_1X_4$	4,680	0,016	<b>0,870</b>	<b>0,430</b>	<b>0,45</b>	<b>0,640</b>
$X_2X_3$	7,320	0,011	<b>1,430</b>	<b>0,240</b>	19,420	0,000
$X_2X_4$	<b>1,830</b>	<b>0,177</b>	8,500	0,0011	<b>2,080</b>	<b>0,141</b>
$X_3X_4$	<b>0,500</b>	<b>0,612</b>	<b>1,170</b>	<b>0,323</b>	<b>3,270</b>	<b>0,050</b>
$X_1^2$	<b>0,088</b>	<b>0,769</b>	26,51	< 0,0001	8,710	0,006
$X_2^2$	221,5	< 0,0001	213,7	< 0,0001	308,2	< 0,0001
$X_3^2$	10,73	0,003	6,590	0,015	57,38	< 0,0001

Selon les résultats obtenus, on peut constater que les valeurs de « Prob > F » sont toutes inférieures à 0,0001 indiquant que les paramètres étudiés ont tous une influence significative sur la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, l'AC et au MCQ. Certaines interactions entre les paramètres étudiés (en gras) ont un effet négligeable (« Prob > F » supérieur à 0,05) alors que d'autres ont un effet significatif sur l'efficacité de récupération du Cu. Néanmoins, on peut constater que les effets des interactions sur la performance du procédé sont inférieurs à ceux des facteurs étudiés.

Les *Figures 29 à 34* illustrent l'influence des interactions  $X_1X_2$  (température et  $[H_2SO_4]$ ) et  $X_2X_3$  ( $[H_2SO_4]$  et temps de rétention) sur l'enlèvement du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ. Selon les valeurs de « Prob > F » obtenues, les interactions  $X_1X_2$  sont significatives pour les modèles définis pour les bois traités au CAQ et au MCQ alors que cette interaction est négligeable pour le modèle défini pour les bois traités à l'AC. En effet, la température ( $X_1$ ) a une influence sur la solubilisation du Cu présent dans les bois traités au CAQ et au MCQ mais cet impact dépend de la concentration en acide ( $X_2$ ) alors que pour le bois traité à l'AC, la température a une influence constante sur toute la gamme de concentration en acide étudiée. Par exemple, après deux étapes de lixiviation de 97 min chacune, lorsque la concentration en acide ( $X_2$ ) est à son plus bas niveau (0,01 N), l'augmentation de la température de 20 à 75°C entraîne une légère augmentation du rendement de solubilisation de 41 à 50% pour le bois traité au CAQ, de 28 à 35% pour le bois traité au MCQ et de 34 à 39% pour le bois traité à l'AC. Cependant, lorsque la concentration en acide ( $X_2$ ) est à son plus haut niveau (0,2 N), l'augmentation de la température a un impact plus important que celui observé précédemment pour les bois traités au CAQ et au MCQ alors qu'un impact similaire est observé pour le bois traité à l'AC. Les variations des rendements de solubilisation du Cu entre 20 et 75°C sont respectivement de 77 à 100%, de 72 à 94% et de 79 à 86% pour les bois traités au CAQ, au MCQ et à l'AC. Concernant l'interaction  $X_1X_3$ , des observations similaires peuvent être réalisées, à savoir que le temps de rétention ( $X_3$ ) a une influence négligeable lorsque la concentration en acide ( $X_2$ ) est à son plus bas niveau (0,01 N) et une forte influence lorsque la concentration en acide ( $X_2$ ) est à son plus haut niveau (0,2 N) pour les bois traités au CAQ et au MCQ. Par exemple, après trois étapes de lixiviation, l'augmentation du temps de rétention ( $X_3$ ) de 15 à 90 min entraîne une augmentation des rendements de solubilisation de + 10% et + 14% pour les bois traités au CAQ et au MCQ lorsque la concentration en acide ( $X_2$ ) est à son plus bas niveau (0,01 N) et une augmentation de + 30 et + 37% lorsque que son niveau est au plus haut niveau (0,2 N), soit le double.

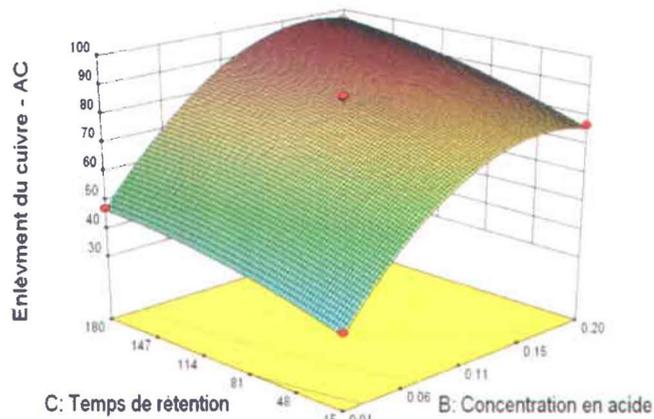


Design Expert® Software  
 Factorial Design, Actual  
 Enlèvement du cuivre - AC  
 120  
 21 = A: Température  
 10 = B: Concentration en acide  
 Actual Factors  
 1: Temps de rétention = 96.19  
 2: Nombre d'étapes de lixiviation = 2



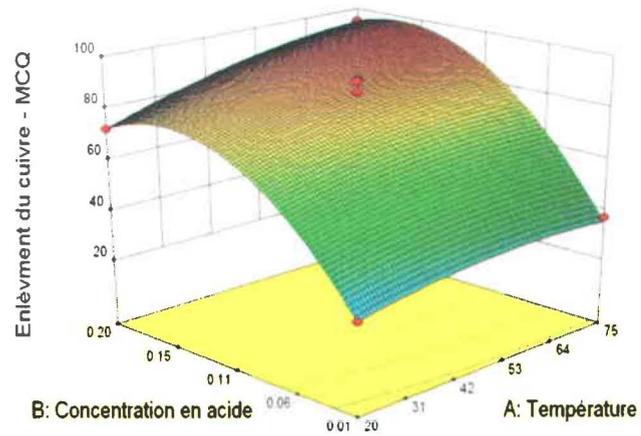
**Figure 31** Surface de réponses du rendement d'enlèvement du Cu présent dans les déchets de bois traité à l'AC en fonction de la concentration en acide et de la température (t = 97,5 min, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)

Design Expert® Software  
 Factorial Design, Actual  
 Enlèvement du cuivre - AC  
 120  
 21 = B: Concentration en acide  
 10 = C: Temps de rétention  
 Actual Factors  
 A: Température = 47.50  
 D: Nombre d'étapes de lixiviation = 2



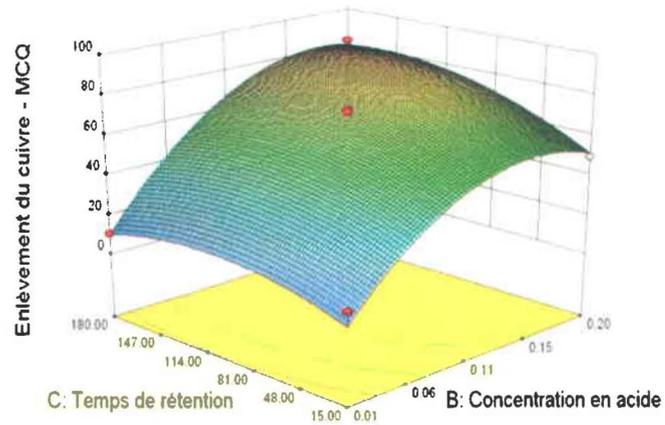
**Figure 32** Surface de réponses du rendement d'enlèvement du Cu présent dans les déchets de bois traité à l'AC en fonction du temps de rétention et de la concentration en acide (T= 47,5°C, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)

Design-Expert Software  
 Factor Coding Actual  
 Enlèvement du cuivre - MCQ  
 • Design points (based on standard order)  
 •  
 100  
 0  
 11 = A: Température  
 12 = B: Concentration en acide  
 Actual Factors  
 C: Temps de rétention = 97.50  
 D: Nombre d'étapes de lixiviation = 2



**Figure 33** Surface de réponses du rendement d'enlèvement du Cu présent dans les déchets de bois traité au MCQ en fonction de la concentration en acide et de la température (t = 97,5 min, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)

Design-Expert Software  
 Factor Coding Actual  
 Enlèvement du cuivre - MCQ  
 • Design points (based on standard order)  
 •  
 100  
 0  
 13 = B: Concentration en acide  
 14 = C: Temps de rétention  
 Actual Factors  
 A: Température = 47.50  
 D: Number of leaching steps = 1



**Figure 34** Surface de réponses du rendement d'enlèvement du Cu présent dans les déchets de bois traité au MCQ en fonction du temps de rétention et de la concentration en acide (T= 47,5°C, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)

Les équations mathématiques (*Équations 10, 11 et 12*), en termes de facteurs codés, permettant de prédire le rendement de solubilisation du Cu en fonction des valeurs codées des différents paramètres, donnent donc pour chaque agent de préservation du bois:

**Équation 10** Équation quadratique établie par le logiciel Expert Design 8.0 pour la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ

$$Y_1 = 84.55 + 6.75 X_1 + 21.88 X_2 + 9.22 X_3 - 15.45 X_4 + 2.84 X_5 + 3.93 X_1X_2 + 0.27 X_1X_3 + 2.30 X_1X_4 + 2.27 X_1X_5 + 4.04 X_2X_3 + 2.80 X_2X_4 - 0.93 X_2X_5 + 0.87 X_3X_4 + 0.62 X_3X_5 + 0.43 X_1^2 - 21.66 X_2^2 - 4.77 X_3^2.$$

**Équation 11** Équation quadratique établie par le logiciel Expert Design 8.0 pour la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité à l'AC

$$Y_2 = 81.25 + 3.84 X_1 + 23.39 X_2 + 9.05 X_3 - 11.93 X_4 + 2.10 X_5 + 1.44 X_1X_2 - 0.86 X_1X_3 + 1.62 X_1X_4 - 0.82 X_1X_5 + 1.48 X_2X_3 + 4.30 X_2X_4 + 0.20 X_2X_5 - 1.60 X_3X_4 - 0.063 X_3X_5 - 6.18 X_1^2 - 17.55 X_2^2 - 3.08 X_3^2.$$

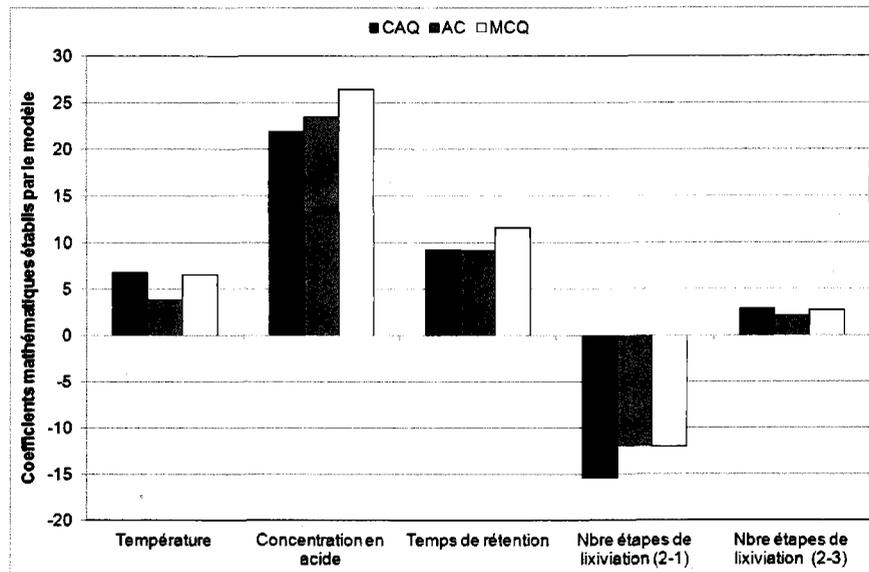
**Équation 12** Équation quadratique établie par le logiciel Expert Design 8.0 pour la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au MCQ

$$Y_3 = 82.72 + 6.49 X_1 + 26.43 X_2 + 11.55 X_3 - 12.01 X_4 + 2.63 X_5 + 3.97 X_1X_2 - 3.03 X_1X_3 + 0.56 X_1X_4 + 0.75 X_1X_5 + 6.09 X_2X_3 + 2.70 X_2X_4 - 0.65 X_2X_5 - 2.91 X_3X_4 - 0.29 X_3X_5 - 3.97 X_1^2 - 23.63 X_2^2 - 10.20 X_3^2.$$

Selon les *Équations 10 à 12* et la *Figure 35*, on constate que la concentration en acide, le temps de rétention, la température et le nombre d'étapes de lixiviation (de 2 vers 3) ont une influence positive sur la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ alors que le nombre d'étapes de lixiviation (de 2 vers 1) a un impact négatif. Une influence positive du facteur indique qu'une augmentation de ce facteur entraîne une amélioration de la solubilisation du Cu. L'effet négatif observé pour le nombre d'étapes de lixiviation (de 2 vers 1) est dû au fait que la réduction du nombre d'étapes de lixiviation de 2 vers 1 entraîne une diminution significative de la quantité de Cu solubilisée. La valeur des coefficients mathématiques attribués à chaque facteur dans l'équation quadratique en termes de facteurs codés donne une bonne indication de l'importance du paramètre considéré sur l'enlèvement du Cu. Il apparaît que, pour l'ensemble des déchets de bois traité étudiés, la concentration en acide est le paramètre qui influence le plus la solubilisation du Cu suivi par le nombre d'étapes de lixiviation (de 2 vers 1) puis par la température et le temps de rétention avec une influence

similaire. Selon Janin *et al.* (2009a), la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité à l'ACC est peu influencée par le temps de rétention ou la température comparativement à l'impact de la concentration en acide sulfurique.

De plus, on peut constater que les coefficients des équations quadratiques établies pour les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ sont similaires. Concernant les bois traités au CAQ et à l'AC, nous nous attendions à une conclusion de cet ordre étant donné que le mode de fixation du Cu au bois est identique et que les teneurs initiales en Cu dans les bois sont similaires.



**Figure 35** Coefficients des paramètres étudiés illustrant leur influence sur les performances de solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ

### Détermination des conditions opératoires optimales

Le second objectif de cette étude est de déterminer les conditions opératoires optimales pour la solubilisation du Cu présent dans les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ en utilisant la méthodologie des plans d'expériences en surfaces de réponses. Quatre réponses doivent être prises en compte pour déterminer les conditions optimales: rendements de solubilisation du Cu présent dans les bois traités au CAQ ( $Y_1$ ), à l'AC ( $Y_2$ ) et au MCQ ( $Y_3$ ) ainsi que les coûts de remédiation ( $Y_4$ ). Lorsque plusieurs réponses sont considérées lors de

l'optimisation des conditions opératoires des procédés, un compromis doit être défini (Bradley 2007).

Les critères d'optimisation des conditions opératoires du procédé de remédiation ont été définis comme suit: maximiser les rendements de solubilisation du Cu ( $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$ ) et minimiser les coûts de remédiation ( $Y_4$ ). Les critères définis ont été combinés par le logiciel en termes de « fonction désirabilité » dans le but de déterminer les conditions opératoires optimales. La désirabilité est une fonction objective dont les valeurs varient entre 0 (satisfaction basse) et 1 (satisfaction élevée) dépendamment du niveau auquel le ou les critère(s) imposé(s) sont atteints ou non (Sakkas *et al.* 2010). En se basant sur les critères définis, le logiciel Design Expert 8.0 propose 11 solutions classées en fonction de la désirabilité obtenue (capacité à répondre parfaitement aux critères imposés), ces solutions sont présentées en *Tableau 20*.

**Tableau 20 Solutions proposées par le logiciel Expert Design 8.0 pour maximiser les rendements de solubilisation du Cu présent dans les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ et minimiser les coûts de remédiation**

N° Solution	T (°C)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (N)	Temps (min)	Nb étapes lixiviation	Rendement d'extraction du Cu prédit (%)			Coût de remédiation (\$/t.b.t <sup>-1</sup> )	Désirabilité
					CAQ	AC	MCQ		
1	43,8	0,15	173,5	2	97,9	96,7	96,0	59,2	0,86
2	<b>20,0</b>	<b>0,13</b>	<b>162,4</b>	<b>3</b>	<b>100</b>	<b>92,7</b>	<b>95,6</b>	<b>60,5</b>	<b>0,85</b>
3	20,0	0,13	162,1	3	101	92,6	95,5	60,4	0,85
4	20,0	0,13	162,7	3	102	92,8	95,7	60,6	0,85
5	20,0	0,13	161,2	3	101	92,6	95,6	60,5	0,85
6	20,0	0,13	160,2	3	101	92,5	95,4	60,3	0,85
7	20,0	0,13	163,3	3	101	92,6	95,4	60,4	0,85
8	20,0	0,14	152,1	3	102	92,5	95,9	61,0	0,85
9	71,8	0,18	170,6	1	94,4	85,7	86,4	48,1	0,84
10	57,3	0,15	126,8	2	100	94,1	98,4	64,4	0,84
11	43,1	0,13	84,2	3	98,8	92,1	92,6	71,2	0,78

Pour l'ensemble des solutions proposées, la désirabilité varie entre 0,78 et 0,86 et le logiciel prédit des rendements de solubilisation du Cu supérieurs à 85% avec des coûts de remédiation compris entre 48,1 et 71,2 \$CAN.tbt<sup>-1</sup>. La solution n°2 semble être le meilleur compris en termes d'efficacité d'enlèvement du Cu, de coûts opératoires et de faisabilité industrielle. Bien que les solutions 1, 9, 10 et 11 prédisent des coûts opératoires moins élevés ou des meilleurs

rendements de solubilisation du Cu, elles requièrent un chauffage des solutions de lixiviation. À une échelle industrielle, le chauffage et le maintien de la température des solutions de lixiviation ainsi que la gestion des effluents « chauds » peuvent s'avérer contraignants et peuvent par conséquent restreindre l'application industrielle du procédé.

Les conditions optimales retenues (solution n°2) prédisent 100% d'enlèvement du Cu pour le bois traité au CAQ, 92,7% pour le bois traité à l'AC et 95,6% pour le bois traité au MCQ. Le procédé de décontamination envisagé comporte trois étapes de lixiviation de 2 h 40 min chacune avec une concentration en acide sulfurique fixée à 0,13 N suivi de trois étapes de rinçage de 7 min chacune à température ambiante.

Afin de vérifier les conditions optimales (solution n°2) définies par le logiciel, des essais de confirmation ont été réalisées en triplicata sur chacun des bois traités afin de s'assurer que les rendements prédits correspondent bien à ceux obtenus expérimentalement. Le *Tableau 21* résume les valeurs des rendements de solubilisation du Cu obtenus expérimentalement et ceux prédits par le logiciel ainsi que la déviation entre ces valeurs.

**Tableau 21 Validation des paramètres optimisés pour la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ**

<b>Agent de préservation du bois</b>	<b>CAQ</b>	<b>AC</b>	<b>MCQ</b>
Rendement d'extraction du Cu <b>prédit</b> (%)	100,0	92,7	95,6
Rendement d'extraction <b>expérimental</b> (%)	90,1 ± 4,0	90,2 ± 5,5	93,0 ± 2,8
Erreur-type (%)	9,9	2,7	2,7

Le procédé de remédiation permet d'obtenir expérimentalement des rendements de solubilisation du Cu de 90,1 – 90,2 et 93,0% pour les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ. Les rendements de solubilisation prédits par le logiciel Expert Design 8.0 sont légèrement plus élevés que ceux obtenus expérimentalement. Il semblerait que les conditions optimales de lixiviation du procédé de remédiation aient été légèrement surestimées par le logiciel. Il est possible de constater que les différences entre les valeurs prédites et celle obtenues expérimentalement sont aux alentours de - 2,7% pour les bois traités à l'AC et au MCQ. Concernant le bois traité au CAQ, une différence plus importante (- 9,9%) est observée, ce qui peut être dû au léger manque d'ajustement du modèle mis en évidence précédemment. Cependant, les variations mesurées entre les valeurs prédites et expérimentales sont similaires

à celles observées entre les réplicats, indiquant que les conditions optimisées peuvent être validées.

L'approche par utilisation de plan d'expériences en surfaces de réponses envisagée afin de définir les conditions opératoires optimales pour les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ a permis de réduire les coûts opératoires (directs et indirects) de 300 – 310 \$CAN.tbt<sup>-1</sup> à environ 170 – 180 \$CAN.tbt<sup>-1</sup>. À notre connaissance, peu d'analyse économique ont été menées sur les procédés de remédiation des déchets de bois traité. Selon Villumsen (2001), les coûts de traitement des déchets de bois traité par électrodialyse incluant les coûts d'opérations et de capitaux sont estimés à 275 \$CAN.tbt<sup>-1</sup>. Le traitement biologique des déchets de bois traité en présence d'une bactérie tolérante au Cu (*B. licheniformis*) a été estimé à 2 140 \$CAN.tbt<sup>-1</sup>, ce qui est extrêmement cher comparé aux technologies chimiques ou électrochimiques de remédiation et aux modes de gestion actuels des déchets de bois traité (Clausen et Kenealy 2004). Le procédé de remédiation développé et optimisé pour les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ peut s'avérer compétitif par rapport aux modes de gestion actuels des déchets de bois traité dont les coûts varient entre 40 et 180 \$CAN.tbt<sup>-1</sup> en fonction de la région du Québec considérée (discussion personnelle avec le Professeur Guy Mercier). Ce procédé de remédiation offre donc une solution adaptée pour répondre à la problématique actuelle de gestion des déchets de bois traité à base de composés cuivrés.

#### **4.4. Caractérisation et traitement des effluents**

##### **4.4.1. Caractérisation des effluents**

Le procédé de remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ génère des effluents acides plus ou moins chargés en métaux. Ces lixiviats acides (pH 1,2 – 1,7) ont fait l'objet d'études de traitement par précipitation-coagulation, électrodéposition et échange ionique de manière à récupérer les contaminants inorganiques et à recycler les effluents dans le procédé ou à les rejeter dans les égouts municipaux.

Les *Tableaux 22* et *23* présentent les teneurs en métaux mesurées dans les lixiviats issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ. Les teneurs en As, Cr et Cu mesurées dans les effluents sont très variables et dépendent à la fois de l'étape de lixiviation et de l'échantillon de bois traité considéré.

**Tableau 22 Teneurs en As, Cr et Cu (mg.L<sup>-1</sup>) mesurées dans les effluents acides issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC**

Échantillon de bois	ACC 1978	ACC 1991	ACC 1996	ACC 1999	ACC 2005	ACC 2009	ACC 2010
<b>[As]</b>							
L1	323 ± 13	871 ± 22	589 ± 7	776 ± 22	623 ± 11	686 ± 13	348 ± 6
L2	124 ± 6	299 ± 1	174 ± 4	312 ± 20	203 ± 3	269 ± 6	182 ± 55
L3	41,2 ± 1,7	81,4 ± 8,1	52,9 ± 6,9	107 ± 7	60,0 ± 2,1	90,3 ± 1,0	136 ± 25
<b>[Cr]</b>							
L1	285 ± 11	960 ± 24	595 ± 8	775 ± 28	627 ± 10	736 ± 19	359 ± 17
L2	125 ± 6	341 ± 2	183 ± 5	325 ± 22	207 ± 3	296 ± 6	174 ± 71
L3	50,9 ± 1,7	102 ± 12	62,5 ± 7,9	118 ± 8	65,2 ± 2,4	105 ± 1	158 ± 27
<b>[Cu]</b>							
L1	248 ± 13	756 ± 18	423 ± 8	551 ± 16	412 ± 5	571 ± 12	337 ± 45
L2	65,9 ± 1,8	174 ± 7	102 ± 3	212 ± 17	118 ± 2	152 ± 6	154 ± 28
L3	19,4 ± 0,9	37,3 ± 3,1	26,2 ± 3,2	82,5 ± 6,0	29,8 ± 1,3	37,0 ± 1,3	54,7 ± 11,4

**Tableau 23 Teneurs en Cu (mg.L<sup>-1</sup>) mesurées dans les effluents acides issus de la remédiation des déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ**

Échantillon de bois	CAQ	AC	MCQ
L1	176 ± 6	115 ± 5	308 ± 7
L2	46,5 ± 1,5	31,5 ± 3,2	87,2 ± 1,0
L3	16,1 ± 2,1	10,6 ± 1,6	25,6 ± 2,0

Les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC ayant de hauts niveaux de rétention (ACC 1991, ACC 1999, ACC 2009 et ACC 2010) contiennent des teneurs élevées en As, Cr et Cu comparativement aux effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité ayant de faibles niveaux de rétention (ACC 1978, ACC 1996 et ACC 2005). De plus, les teneurs en métaux mesurées dans les effluents diminuent tout au long du procédé de remédiation. Par conséquent, les concentrations en métaux mesurées dans les effluents issus de la première étape de lixiviation sont plus élevées que celles mesurées dans les effluents provenant de la troisième étape de lixiviation.

Les teneurs en As varient de 323 à 871 mg.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 1* (L1), de 124 à 312 mg.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 2* (L2), de 41,2 à 136 mg.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 3* (L3) pour l'ensemble des échantillons de bois traité à l'ACC étudié. Les teneurs en Cr et Cu varient respectivement de 285 à 960 mg Cr.L<sup>-1</sup> et de 248 à 756 mg Cu.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 1*, de 248 à 756 mg Cr.L<sup>-1</sup> et de 65,9 à 212 mg Cu.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 2*, de 50,9 à 158 mg Cr.L<sup>-1</sup> et de 19,4 à 82,5 mg Cu.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 3*. Les teneurs en Cu mesurées dans les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ sont également très variables. Les teneurs en Cu présentes dans les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ sont plus faibles que celles mesurées dans les effluents provenant de déchets de bois traité à l'ACC. Ces différences peuvent être expliquées par les faibles teneurs initiales en Cu présentes dans les bois traités avant remédiation. Les teneurs en Cu dans les effluents varient de 115 à 308 mg.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 1*, de 31,5 à 87,2 mg.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 2*, de 10,6 à 25,6 mg.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 3*.

La spéciation et la forme sous laquelle les métaux se trouvent dans les effluents ont une grande influence sur leur potentiel de récupération. D'après Janin *et al.* (2009a), l'As, le Cr et le Cu présents dans les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC sont respectivement sous forme As (V), Cr (III) et Cu (II). Les états d'oxydation sous lesquels se trouvent l'As et le Cr sont favorables à un traitement par précipitation sans oxydation ou réduction préalable (Blard 2005; Gaïd *et al.* 1997; Mirza *et al.* 1988). Selon les diagrammes de Pourbaix et les simulations MINEQL, l'As est majoritairement sous forme anionique (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>), le Cr est sous forme cationique (Cr<sup>3+</sup> et CrSO<sub>4</sub><sup>+</sup>) et le Cu est sous forme cationique ou neutre (Cu<sup>2+</sup> et CuSO<sub>4</sub>) (Janin *et al.* 2009a). Dans le cas des effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité au CAQ et l'AC, le Cu peut se trouver sous sa forme cationique Cu<sup>2+</sup> mais il peut aussi complexé à la monoéthanolamine (solvant utilisé lors de la préservation). Selon Mazela *et al.* (2005), à pH acide, l'ion cuivrique se lie à quatre molécules de MEA à travers leur groupement amine pour former un complexe soluble et stable Cu(MEA)<sub>4</sub><sup>2+</sup>.

#### **4.4.2. Traitement des effluents par précipitation-coagulation**

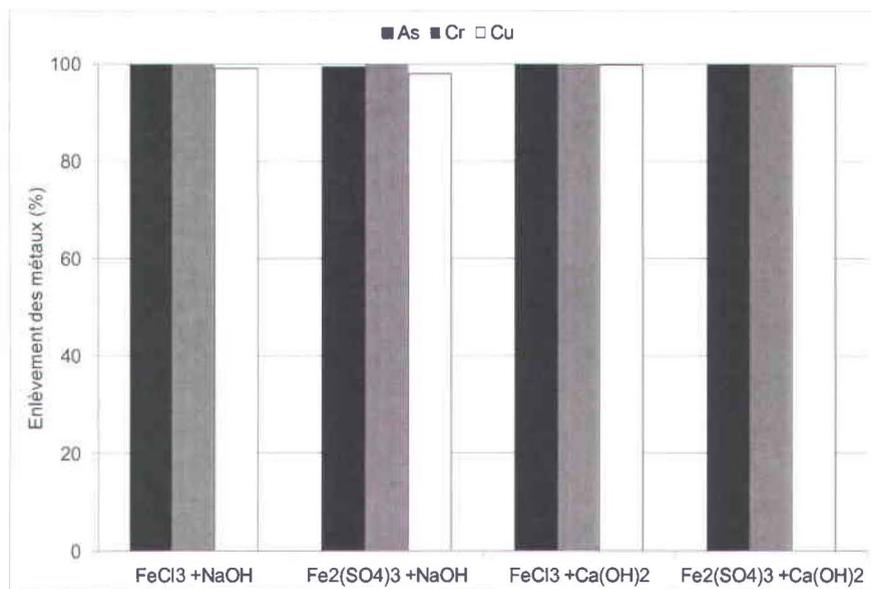
La remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ génère de grands volumes d'effluents chargés en contaminants inorganiques et en matière organique. Le rejet des effluents industriels dans les égouts municipaux des villes de Québec et de Montréal sont réglementés (< 1 mg As.L<sup>-1</sup> et < 5 mg.L<sup>-1</sup> pour Cr et Cu). Un traitement des effluents par

précipitation-coagulation s'avère nécessaire pour rencontrer les normes de rejet pour les effluents générés lors de la remédiation des déchets de bois traité.

#### 4.4.2.1. Optimisation de la concentration en coagulant

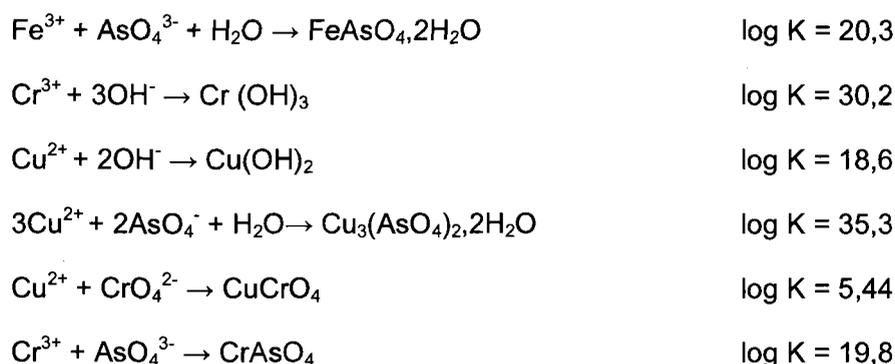
Dans un premier temps, des essais de précipitation-coagulation ont été menés sur les effluents issus de la remédiation d'un déchet de bois traité à l'ACC afin d'évaluer le coagulant le plus performant pour récupérer les métaux. L'étude bibliographique ayant mis en évidence que les sels de fer sont plus performants pour la récupération de l'As que les sels d'aluminium (Blard 2005), les essais ont été réalisés en triplicata sur 100 mL de *Lixiviat 1* en présence de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) et de sulfate ferrique ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ).

La *Figure 36* présente les résultats de récupération de l'As, du Cr et du Cu suite à l'ajout de  $\text{FeCl}_3$  (25 mL.L<sup>-1</sup> d'une solution à 131,5 g Fe.L<sup>-1</sup>) ou de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (25 mL.L<sup>-1</sup> d'une solution à 115 g Fe.L<sup>-1</sup>) puis ajustement du pH à  $7,0 \pm 0,2$  en présence d'hydroxyde de sodium (solution à 100 g.L<sup>-1</sup>) ou d'hydroxyde de calcium (poudre).



**Figure 36** Rendements d'enlèvement des métaux présents dans les effluents acides en fonction des agents de coagulation et de neutralisation utilisés ( $[\text{As}]_i = 694 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[\text{Cr}]_i = 694 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $[\text{Cu}]_i = 495 \text{ mg.L}^{-1}$ )

Selon les résultats obtenus, on constate que l'utilisation de chlorure ferrique ou de sulfate ferrique permet d'obtenir une bonne récupération des métaux avec près de 99% de récupération pour l'As, 100% de récupération pour le Cr et 97 – 99% de récupération pour le Cu. La récupération de l'As est due à la fois à la formation d'un précipité insoluble d'arséniate de fer ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et à l'adsorption de l'As sur les hydroxydes ou oxyhydroxydes de fer formés ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ou  $\text{FeOOH}$ ) (Janin *et al.* 2009b; Mirza *et al.* 1988). La précipitation du Cr et du Cu se fait principalement sous forme de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mais peut se produire sous d'autres formes plus minoritaires, dues aux interactions métal-métal, à savoir  $\text{CuCrO}_4$ ,  $\text{CrAsO}_4$  ou  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  comme l'indique les équations suivantes (Blais *et al.* 2008, Lee *et Nriagu* 2007).

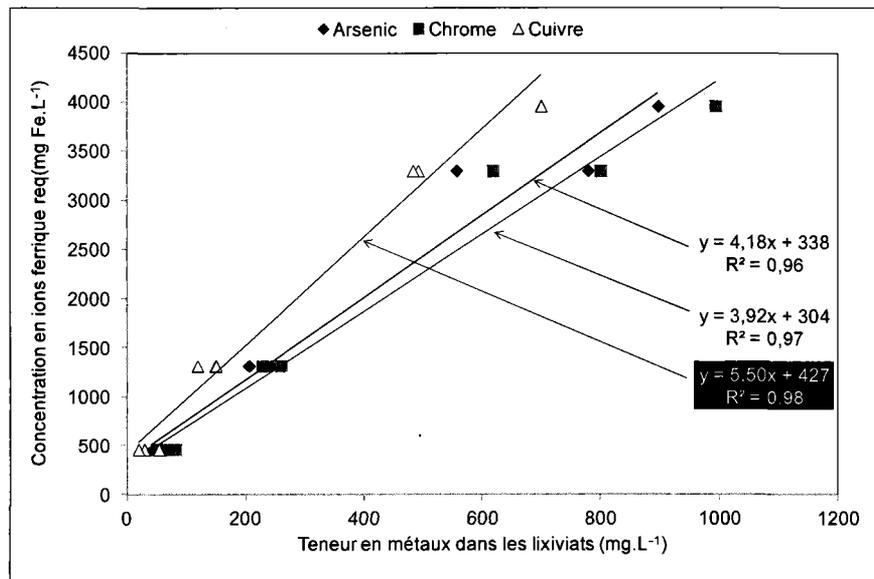


La nature du coagulant utilisé lors du traitement par précipitation a peu d'influence sur l'efficacité de récupération des métaux mais elle possède une influence importante sur la quantité d'agent de neutralisation ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) nécessaire pour atteindre la neutralité ainsi que sur le volume de boues (déchet ultime) produites. En effet, l'utilisation de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  permet de réduire d'environ 21% la quantité de  $\text{NaOH}$  ou de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  requise pour ajuster le pH de la solution mais elle entraîne une augmentation de 5 à 10% de la production de boues de précipitation. Par exemple, la quantité de  $\text{NaOH}$  requise pour ajuster le pH à  $7,0 \pm 0,2$  diminue de 26,2 kg par  $\text{m}^3$  d'effluent à traiter en présence de  $\text{FeCl}_3$  à 20,7  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  en présence de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Les différences de consommation en  $\text{NaOH}$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  observées pour ajuster le pH proviennent du fait que la solution de  $\text{FeCl}_3$  utilisée est fortement acide requérant davantage d'agent de neutralisation pour atteindre la neutralité. L'augmentation de la production de boues métalliques en présence de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  provient de la présence d'ions sulfates et notamment de la production de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) lors de l'utilisation d'hydroxyde de calcium pour ajuster le pH. D'un point de vue efficacité/coût opératoire, l'utilisation de  $\text{FeCl}_3$  semble être préférable

en raison des coûts élevés liés à la gestion des boues de précipitation qui sont considérées comme des déchets dangereux en raison de leurs fortes teneurs en As et Cr.

La quantité de chlorure ferrique a été optimisée, en termes d'efficacité d'abattement des métaux et de coûts en réactifs chimiques, pour chaque effluent issu de la remédiation de chaque déchet de bois traité à l'ACC. Chaque essai d'optimisation a été mené en triplicata sur 100 mL d'effluent après ajout du coagulant puis ajustement du pH à  $7,0 \pm 0,2$  en présence d'hydroxyde de sodium. Le volume de chlorure ferrique à ajouter lors du traitement par précipitation-coagulation dépend principalement des teneurs initiales en As, Cr et Cu présentes dans le lixiviat. En effet, plus les teneurs en métaux mesurées dans les lixiviats sont élevées et plus la quantité de  $\text{FeCl}_3$  requise pour rencontrer les normes de rejet des effluents industriels pour les villes de Québec et Montréal ( $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$  pour As et  $< 5 \text{ mg.L}^{-1}$  pour Cr et Cu) est grande. Pour les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, la quantité de  $\text{FeCl}_3$  à ajouter varie entre  $1,31 \text{ g Fe.L}^{-1}$  et  $3,96 \text{ g Fe.L}^{-1}$  pour le *Lixiviat 1*, entre  $0,66 \text{ g Fe.L}^{-1}$  et  $1,32 \text{ g Fe.L}^{-1}$  pour le *Lixiviat 2* et entre  $0,13 \text{ g Fe.L}^{-1}$  et  $0,46 \text{ g Fe.L}^{-1}$  pour le *Lixiviat 3*. À l'aide des conditions définies, le traitement par précipitation-coagulation permet de récupérer plus de 99% des métaux et de rencontrer ainsi les normes de rejet pour les effluents industriels.

Les différents essais d'optimisation réalisés sur l'ensemble des effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC ont permis d'établir une relation mathématique entre la concentration initiale en métaux dans les lixiviats (axe x) et la quantité de chlorure ferrique requise (axe y) lors du traitement par précipitation-coagulation (*Figure 37*). Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus entre la quantité de Fe requise et la teneur en As, Cr ou Cu sont de 0,96 pour la corrélation Fe-As, de 0,97 pour celle de Fe-Cr et de 0,98 pour celle de Fe-Cu. Les équations mathématiques (*Équation 13*) établies permettent de prédire la quantité de chlorure ferrique à ajouter en fonction de la teneur en As, Cr ou Cu mesurée dans l'effluent à traiter.



**Figure 37** Relations entre la concentration (mg Fe.L<sup>-1</sup>) en ions ferrique nécessaire pour rencontrer les normes de rejet et les teneurs initiales en As, Cr et Cu (mg.L<sup>-1</sup>) dans les lixiviats

**Équation 13** Relations entre la quantité de Fe requise lors du traitement par précipitation-coagulation et la teneur en As, Cr ou Cu présente dans le lixiviat

$$[\text{Fe}] = 4,18 [\text{As}] + 338$$

$$[\text{Fe}] = 3,92 [\text{Cr}] + 304$$

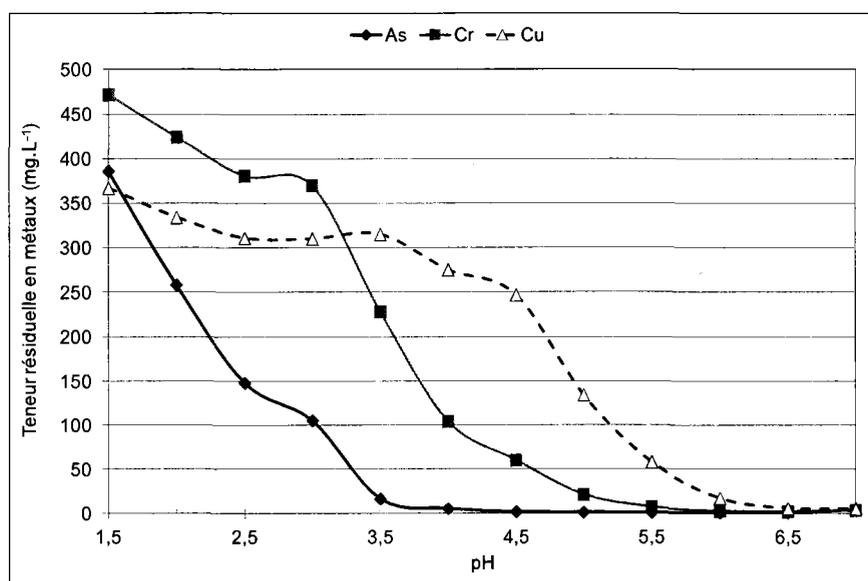
$$[\text{Fe}] = 5,50 [\text{Cu}] + 427$$

- Où
- [Fe] représente la concentration en Fe requise exprimée en mg Fe.L<sup>-1</sup>;
  - [As] représente la concentration en As mesurée dans les lixiviats exprimée en mg.L<sup>-1</sup>.
  - [Cr] représente la concentration en Cr mesurée dans les lixiviats exprimée en mg.L<sup>-1</sup>.
  - [Cu] représente la concentration en Cu mesurée dans les lixiviats exprimée en mg.L<sup>-1</sup>.

Les essais de précipitation-coagulation menés en triplicata sur les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité au CAQ et à l'AC montrent qu'en l'absence de  $\text{FeCl}_3$  et à pH neutre, la précipitation du Cu n'est pas totale. La précipitation du Cu à pH 7 devrait être totale si ce dernier était présent uniquement sous sa forme ionique  $\text{Cu}^{2+}$  dans le lixiviat (Janin *et al.* 2009b), ce qui signifie qu'une partie du Cu n'est pas présente sous la forme d'un cation bivalent. Le Cu étant un métal de transition, il a tendance à se lier avec des ligands pour former des complexes. Selon Mazela *et al.* (2005), à pH acide, le Cu peut se lier à des molécules de monoéthanolamine pour former un complexe  $\text{Cu}(\text{MEA})_4^{2+}$  soluble. Avec l'augmentation du pH lors de la précipitation, une déprotonation des groupements hydroxydes peut être observée entraînant la fixation des atomes d'oxygène de la MEA au Cu par chélation et la formation du complexe soluble  $\text{Cu}(\text{MEA})_2$  (Cassassas *et al.* 1989; Davis et Patel 1968). On peut présumer que la stabilité et la solubilité de ces complexes formés ( $\text{Cu}(\text{MEA})_4^{2+}$  et  $\text{Cu}(\text{MEA})_2$ ) est plus grande que celle des hydroxydes de cuivre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) empêchant une précipitation complète de Cu en l'absence de coagulant. Le fait qu'une partie du Cu puisse également être complexé à la matière organique peut être responsable de la précipitation incomplète du Cu observée. Des essais d'optimisation de la quantité de coagulant à ajouter pour atteindre les normes de rejet des effluents industriels ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC. Pour les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ, les concentrations en ions ferrique requises sont de  $1,32 \text{ g Fe.L}^{-1}$  pour le *Lixiviat 1*,  $0,33 \text{ g Fe.L}^{-1}$  pour le *Lixiviat 2* et  $0,13 \text{ g Fe.L}^{-1}$  pour le *Lixiviat 3*. À l'aide des conditions définies, le traitement par précipitation-coagulation permet de récupérer plus de 99% du Cu et de rencontrer ainsi les normes de rejet pour les effluents industriels.

#### **4.4.2.2. Détermination du meilleur agent de neutralisation et du pH optimal**

Des essais de précipitation ont été réalisés en triplicata sur 700 mL de *Lixiviat 1* provenant de déchets de bois traité à l'ACC en présence de chlorure ferrique ( $10 \text{ mL.L}^{-1}$  d'une solution à  $131,5 \text{ g Fe.L}^{-1}$ ) puis ajustement du pH entre 2 et 7 à l'aide d'hydroxyde de sodium afin d'évaluer l'influence du pH sur la récupération des métaux. La *Figure 38* illustre la variation des teneurs en métaux dans les effluents en fonction du pH final de précipitation.



**Figure 38** Variation de la teneur en métaux dans le lixiviat en fonction du pH final lors du traitement par précipitation-coagulation ( $[As]_i = 441 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[Cr]_i = 508 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $[Cu]_i = 407 \text{ mg.L}^{-1}$ )

Le pH a une influence sur la précipitation des métaux présents dans les lixiviats générés lors de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC. La précipitation de l'As, du Cr et du Cu apparaît à des pH très différents pour chacun des composés inorganiques. L'As commence à précipiter à des pH se situant aux alentours de 1,5 – 2,0, ce qui coïncide avec l'apparition du précipité d'arséniate de fer ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La précipitation totale de l'As est observée à pH 3,0 – 3,5, correspondant à la formation des hydroxydes et des oxyhydroxydes de fer et à l'adsorption de l'As sur les  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{FeOOH}$  formés. Le Cr commence à précipiter à des pH situés entre 5,0 et 6,5 suite à la formation des hydroxydes de chrome ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) alors que le Cu précipite à pH 6,5 – 7,0 sous la forme d'hydroxydes de cuivre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Afin de précipiter totalement l'ensemble des métaux présents dans les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, le pH doit être ajusté aux alentours de 7.

Des essais complémentaires de précipitation-coagulation ont été réalisés en triplicata sur 700 mL d'effluent issu de la remédiation d'un déchet de bois traité à l'ACC. Ces essais ont permis d'évaluer l'influence de la nature de l'agent de neutralisation (hydroxydes: NaOH ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et carbonates:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sur la récupération des métaux ainsi que sur les coûts de traitement.

L'utilisation d'hydroxyde de sodium ou de calcium permet de précipiter les métaux sous forme d'hydroxydes alors que l'utilisation de bicarbonate de sodium permet de précipiter les métaux sous forme de carbonates. Selon la littérature, la majorité des carbonates métalliques ont une solubilité plus grande que celle des hydroxydes métalliques (Blais *et al.* 2008).

Le *Tableau 24* présente les rendements de récupération des métaux ainsi que la quantité d'agent de neutralisation nécessaire pour ajuster le pH à 7, le volume de boues sèches produites en fonction de l'agent de neutralisation utilisé ainsi que les coûts liés au traitement des effluents par précipitation-coagulation. Les coûts de précipitation ont été définis en se basant sur la consommation en produits chimiques et les coûts unitaires suivant: 0,5 \$CAN.kg<sup>-1</sup> pour FeCl<sub>3</sub>, 0,5 \$CAN.kg<sup>-1</sup> pour NaOH, 0,14 \$CAN.kg<sup>-1</sup> pour Ca(OH)<sub>2</sub>, 0,55 \$CAN.kg<sup>-1</sup> pour Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 300 \$CAN.t<sup>-1</sup> pour la disposition des boues comme déchet dangereux (ICIS 2006).

**Tableau 24** Évaluation de différents agents de neutralisation pour ajuster le pH du lixiviat à 7 en termes de récupération des métaux, de quantité d'agent de neutralisation requis, de production de boues sèches et de coûts de traitement

Essai de précipitation	Récupération des métaux (%)			Quantité d'agent neutralisant (kg.m <sup>-3</sup> )			Volume de boues sèches (kg.m <sup>-3</sup> )	Coûts de traitement (\$CAN.m <sup>-3</sup> )
	[As]	[Cr]	[Cu]	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>		
NaOH à pH 7	99,9	99,7	98,8	15	-	-	6,8	10,2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> à pH 2 puis NaOH	100	99,9	98,5	5,2	13	-	5,0	12,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> à pH 3 puis NaOH	100	100	99,5	3,3	16	-	5,0	12,7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> à pH 4 puis NaOH	100	99,9	99,2	1,3	18	-	3,6	12,3
Ca(OH) <sub>2</sub> à pH 2 puis NaOH	100	100	99,1	5,2	-	9,9	9,6	7,59
Ca(OH) <sub>2</sub> à pH 3 puis NaOH	100	99,9	99,0	2,5	-	13	9,3	6,59
Ca(OH) <sub>2</sub> à pH 4 puis NaOH	100	100	99,1	1,4	-	14	7,1	5,49

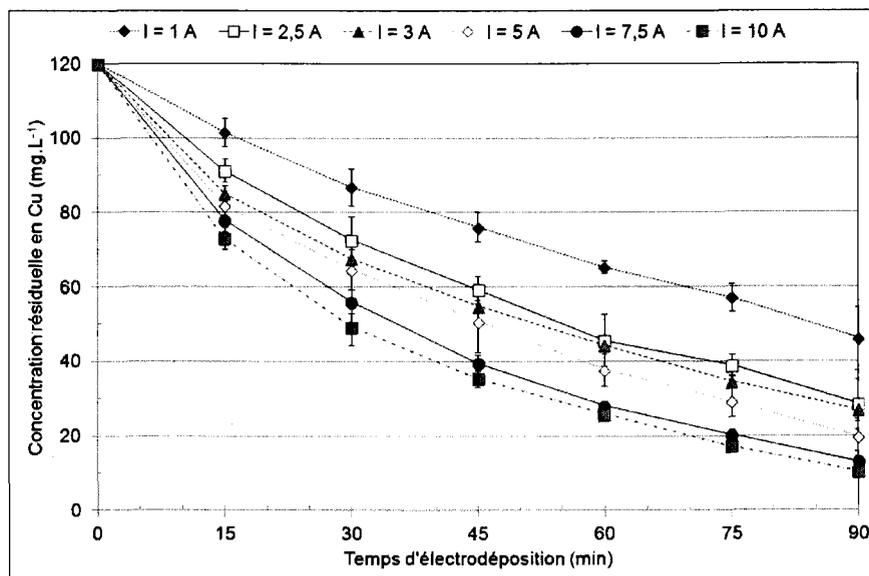
Selon les résultats obtenus, la nature de l'agent de préservation (NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) n'a aucune influence sur la récupération des métaux. Pour l'ensemble des essais, les teneurs résiduelles en métaux dans l'effluent après traitement sont comprises entre 0,007 et 0,5 mg As.L<sup>-1</sup>, entre 0,004 et 1,5 mg Cr.L<sup>-1</sup> et entre 1,9 et 6,1 mg Cu.L<sup>-1</sup>. Excepté pour l'essai

effectué en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  jusqu'à pH 2 puis de  $\text{NaOH}$  jusqu'à pH 7, les teneurs en métaux après traitement respectent les normes de rejet des effluents industriels dans les égouts municipaux ( $< 1 \text{ mg As.L}^{-1}$ , et  $< 5 \text{ mg Cr ou Cu.L}^{-1}$ ). Aucun impact concernant la récupération des métaux n'a été observé en fonction de la nature de l'agent de neutralisation utilisé.

Cependant, la quantité d'agent de neutralisation requis pour ajuster le pH ainsi que le volume de boues métalliques (déchet ultime) produites ainsi que les coûts associés sont influencés par la nature de l'agent de neutralisation utilisé. En effet, l'utilisation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entraîne une augmentation des coûts liés à la consommation des agents de neutralisation de 30 à 40% comparativement aux essais menés en présence de  $\text{NaOH}$  seulement. La chaux, quant-à-elle, permet de réduire les coûts liés à la consommation en agent de neutralisation de 47 à 64% comparativement aux essais menés en présence de  $\text{NaOH}$  seulement. Cependant l'utilisation de  $\text{Ca(OH)}_2$  augmente la quantité de boues produites de 4 à 41% comparativement aux essais menés en présence de  $\text{NaOH}$  seulement, en raison de la forte production de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) qui augmente considérablement le volume de boues produites. De manière générale, l'utilisation de  $\text{Ca(OH)}_2$  permet de réduire les coûts de traitement de 11 à 16% alors que l'utilisation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entraîne une augmentation des coûts de traitement de 16 à 29% comparativement à  $\text{NaOH}$ . En termes d'efficacité de récupération des métaux et de coûts de traitement, l'utilisation de  $\text{Ca(OH)}_2$  semble favorable. Cependant, la solubilisation difficile de la chaux rend plus difficile le contrôle du pH limitant l'utilisation de  $\text{Ca(OH)}_2$  à une échelle industrielle. Pour la suite, les essais de traitement par précipitation-coagulation seront réalisés en présence d'hydroxyde de sodium.

#### **4.4.3. Récupération du Cu par électrodéposition**

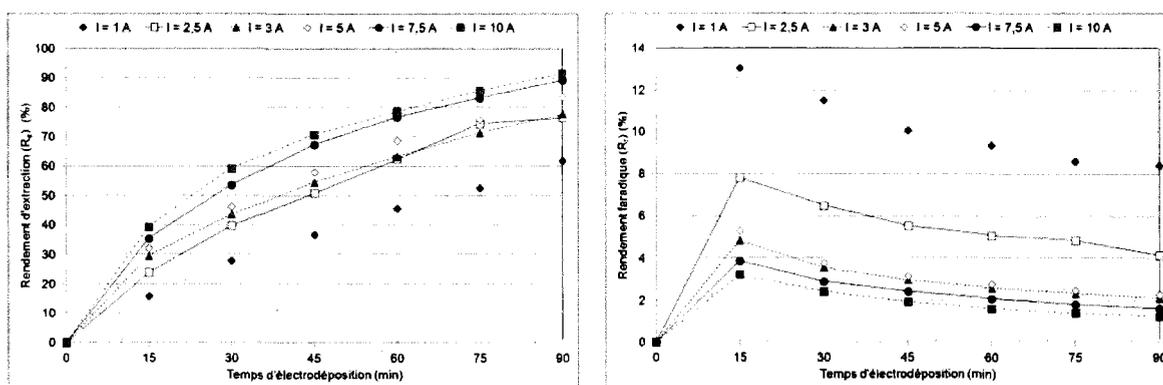
Les inconvénients du traitement des effluents par précipitation-coagulation sont liés à la neutralisation des effluents empêchant la réutilisation de la solution acide et l'incapacité de valoriser les métaux présents en solution et notamment le Cu. Des essais d'électrodéposition en mode « lot » ont été menés afin d'évaluer le potentiel de récupération du Cu présent dans les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ. Différents paramètres opératoires tels que l'intensité imposée (1 à 10 A) et le temps d'électrodéposition (15 à 90 min) ont été testés afin d'évaluer les conditions optimales en termes de récupération du Cu, de qualité de dépôt et de coûts opératoires. La *Figure 39* présente les teneurs résiduelles en Cu mesurées dans l'effluent après traitement par électrodéposition en fonction de l'intensité imposée et du temps d'électrodéposition.



**Figure 39** Influence de l'intensité imposée et du temps d'électrodéposition sur la récupération du Cu présent dans le Lixiviat 1 issu de la remédiation d'un déchet de bois traité au CAQ ( $[Cu]_i = 120 \text{ mg.L}^{-1}$ )

Selon les résultats obtenus, on observe une diminution rapide de la concentration en Cu dans l'effluent au cours du temps et ce, quelque soit l'intensité imposée. Plus le temps d'électrodéposition est long et plus la concentration en Cu mesurée dans l'effluent après traitement diminue. L'intensité imposée au cours du traitement semble également avoir une influence importante sur la quantité et la qualité de Cu déposé. En effet, une augmentation de l'intensité imposée de 1 à 10 A au cours du traitement par électrodéposition entraîne une augmentation de la quantité de Cu déposé de 90 g à 110 g de Cu par m<sup>3</sup> d'effluent traité. Après 90 min, la teneur résiduelle en Cu mesurée dans l'effluent après traitement est de 46,2 mg.L<sup>-1</sup> pour les essais menés à 1 A et de 10,4 mg.L<sup>-1</sup> pour les essais réalisés à 10 A.

La Figure 40 illustre l'influence de l'intensité et du temps d'électrodéposition sur le rendement d'extraction ( $R_e$ ) du Cu (à gauche) ainsi que sur le rendement faradique ( $R_f$ ) (à droite).



**Figure 40** Influence de l'intensité imposée (A) et du temps d'électrodéposition (min) sur le rendement d'extraction ( $R_e$ ) à gauche et sur le rendement faradique ( $R_f$ ) à droite

Le rendement d'extraction de Cu représente le ratio de la quantité de Cu déposée à la cathode sur la quantité totale de Cu présent en solution et pouvant être électrodéposé. Le rendement faradique, quant-à-lui, représente la quantité d'électrons utilisés pour la réduction du Cu sur la quantité totale d'électrons fournis par le système. Les évolutions des rendements d'extraction et des rendements faradiques au cours du temps sont similaires et ce, quelque soit l'intensité imposée. En effet, on observe une augmentation constante des rendements d'extraction tout au long du temps d'électrodéposition alors qu'une diminution constante des rendements faradiques est observée entre 15 et 90 min, et ce pour des intensités variant de 1 à 10 A. L'intensité imposée semble avoir une influence importante sur les valeurs des rendements d'extraction et des rendements faradiques. En effet, après 90 min, environ 74,6% du Cu est récupéré pour une intensité de 1 A contre 91,6% pour une intensité de 10 A, soit un gain de 17%. Une diminution du rendement faradique de 8,4 à 1,2% est observée lorsque l'intensité imposée augmente de 1 à 10 A après 90 min d'électrodéposition. Les faibles rendements faradiques obtenus peuvent s'expliquer par une faible diffusion des électrons ainsi que la présence de réactions parasites consommatrices d'électrons telles que l'oxydation de la matière organique ou encore la décomposition de l'eau. Des cellules d'électrodéposition plus complexes ont été développées au cours des dernières années afin de réduire les réactions parasites liées à la décomposition de l'eau et d'augmenter les rendements faradiques, tout en diminuant la consommation en électricité.

La Figure 41 illustre l'évolution de la valeur de revente du Cu ainsi que celle des coûts en électricité en fonction de l'intensité imposée lors du traitement. La valeur de revente du Cu a été évaluée en se basant sur la quantité de Cu électrodéposée après 90 min et son coût sur le marché en date du 31 août 2012, à savoir 7,68 \$CAN.kg<sup>-1</sup> alors que les coûts en électricité ont été définis en se basant sur la consommation en électricité et les coûts en électricité unitaires pour la Province de Québec s'élevant à 0,06 \$CAN.kWh<sup>-1</sup>.

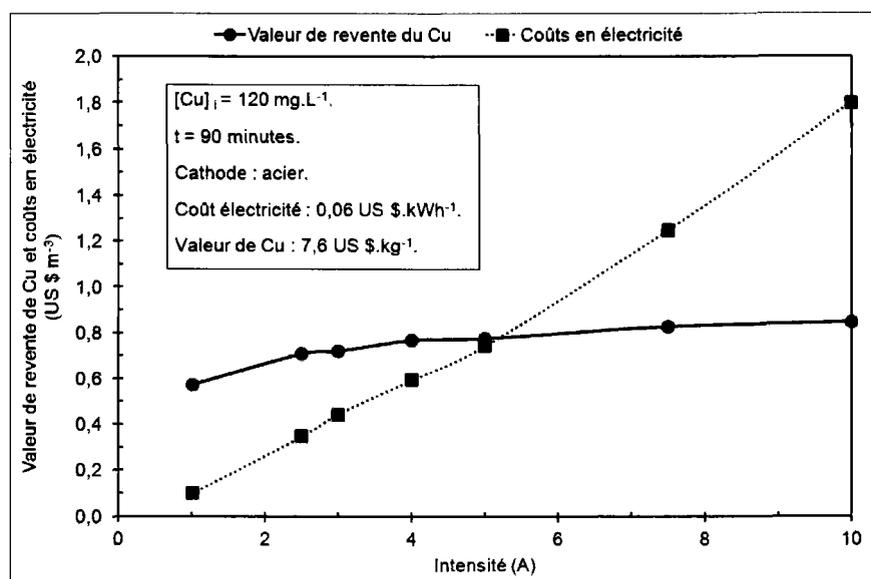


Figure 41 Comparaison de la valeur de revente du Cu (\$CAN.m<sup>-3</sup>) et des coûts en électricité (\$CAN.m<sup>-3</sup>) en fonction de l'intensité imposée

Selon les résultats obtenus, on observe qu'au-dessus de 5 A, les coûts en électricité deviennent plus élevés que les revenus liés à la revente du Cu électrodéposé. Par conséquent, il n'existe aucun intérêt financier à augmenter l'intensité au-dessus de 5 A lors du traitement par électrodéposition. De plus, l'augmentation de l'intensité imposée entre 5 et 10 A au cours de l'électrodéposition entraîne la formation d'un co-dépôt noir indiquant que le Cu déposé n'est pas pure. Selon Janin *et al.* (2009), la présence de matière organique et d'ions sulfates dans l'effluent acide n'est pas responsable de la formation de ce co-dépôt noir. La formation de ce dépôt noir serait due à la formation d'un co-dépôt de Cu et d'As (Cu<sub>3</sub>As) à la cathode. En l'absence d'As dans l'effluent, une hypothèse serait qu'une partie du Cu déposé à des intensités

élevées ( $> 5 \text{ A}$ ) s'oxyderait à la cathode pour former un « co-dépôt » noir d'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ). Comme pour beaucoup de procédé de valorisation des métaux, il est important de trouver un compromis entre l'efficacité et la faisabilité économique. Afin de répondre à ces exigences, l'intensité doit être fixée à  $3 \text{ A}$  et le temps d'électrodéposition à  $90 \text{ min}$ , ce qui permet de récupérer  $78\%$  du  $\text{Cu}$  avec un rendement faradique estimé à  $2,1\%$  et un bénéfice de  $0,28 \text{ \$CAN.m}^{-3}$ . Des essais complémentaires ont été menés en triplicata afin d'identifier l'influence de la nature de l'électrode (acier ou  $\text{Cu}$ ) sur la récupération du  $\text{Cu}$ . Les résultats obtenus indiquent que les électrodes en  $\text{Cu}$  permettent d'améliorer les rendements de récupération du  $\text{Cu}$  de près de  $10\%$  comparativement aux électrodes en acier après  $90 \text{ min}$  à  $3 \text{ A}$ . Pour la suite des essais, les électrodes en  $\text{Cu}$  seront donc utilisées en raison de leurs plus grandes efficacités à électrodéposer le  $\text{Cu}$ .

Ces conditions ( $I = 3 \text{ A}$ ,  $t = 90 \text{ min}$  et électrodes en  $\text{Cu}$  pour les cathodes) ont également été testées sur les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'AC et au MCQ. Les teneurs initiales et finales en  $\text{Cu}$  mesurées dans les effluents ainsi que les rendements de récupération et les rendements faradiques sont présentés au *Tableau 25*. L'électrodéposition du  $\text{Cu}$  présent dans les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ s'avère très efficace et permet d'obtenir une bonne récupération du  $\text{Cu}$ . En effet, après  $90 \text{ min}$  à  $3 \text{ A}$ , on observe une récupération d'environ  $86,6\% - 87,9\%$  et  $89,8\%$  du  $\text{Cu}$  présent dans les *Lixiviats 1* issus respectivement de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et MCQ, ce qui correspond à des teneurs résiduelles en  $\text{Cu}$  de  $23,8 - 14,3$  et  $34,6 \text{ mg.L}^{-1}$  respectivement. Les concentrations en  $\text{Cu}$  mesurées dans les effluents après traitement ne rencontrent pas les normes de rejet des effluents industriels dans les égouts municipaux et le pH final se situe aux alentours de  $1,3 - 2,1$ . Cependant, les concentrations en  $\text{Cu}$  finales sont suffisamment faibles pour permettre une recirculation des effluents dans le procédé de remédiation.

**Tableau 25** Teneurs en  $\text{Cu}$  mesurées dans les effluents avant et après traitement par électrodéposition ainsi que les rendements d'extraction et les rendements faradiques obtenus après  $90 \text{ min}$  à  $3 \text{ A}$  avec des cathodes en cuivre

Échantillon de bois	$[\text{Cu}]_i \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$[\text{Cu}]_f \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	$R_e \text{ (\%)}$	$R_f \text{ (\%)}$
CAQ	178	$23,8 \pm 0,9$	$86,6 \pm 0,5$	$5,79 \pm 0,03$
AC	119	$14,3 \pm 0,9$	$87,9 \pm 0,8$	$3,91 \pm 0,03$
MCQ	340	$34,6 \pm 1,3$	$89,8 \pm 0,4$	$11,5 \pm 0,0$

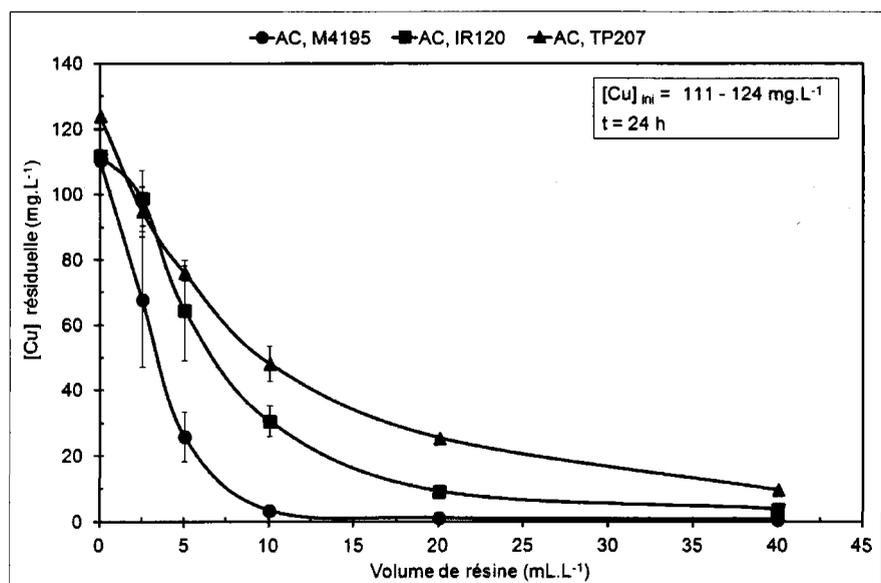
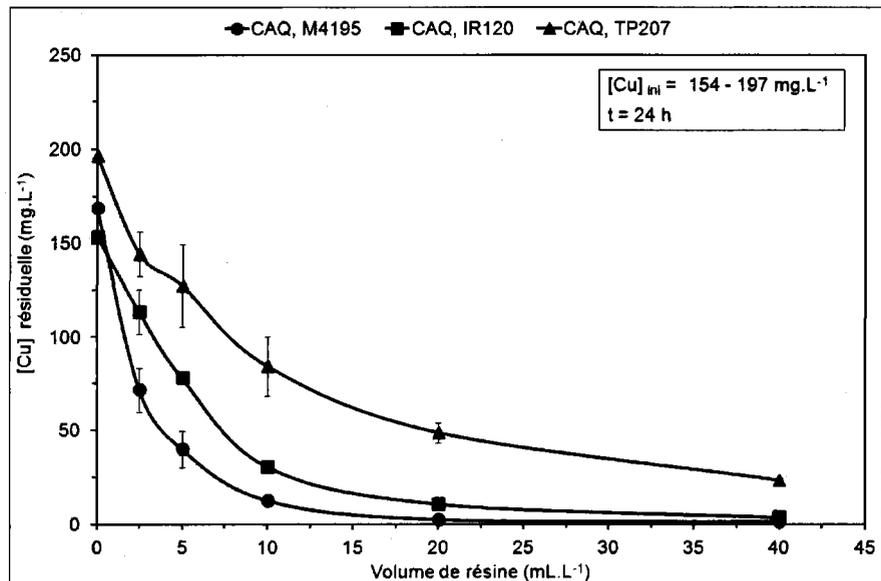
#### 4.4.4. Récupération du Cu par échange ionique

Des essais de récupération du Cu présent dans les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ et à l'AC par échange ionique ont été conduits en mode « lot », puis en mode continu, à l'échelle laboratoire.

##### 4.4.4.1. Évaluation de la résine échangeuse d'ions

Des essais d'échange ionique ont été menés afin d'évaluer le potentiel de récupération du Cu présent dans les effluents provenant des bois traités au CAQ et à l'AC. Les essais en mode « lot » ont été réalisés sur des résines chélatantes (Dowex M4195 et Lewatit TP 207) et une résine cationique (Amberlite IR120), ayant été identifiée comme ayant une bonne capacité de sorption du Cu. Différentes masses de résines (comprises entre 0 et 40 g) ont été mélangées pendant 24 h (équilibre chimique atteint) avec 250 mL de *Lixiviat 1* issu de la remédiation de bois traité au CAQ ( $[Cu]_i = 154 - 197 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et à l'AC ( $[Cu]_i = 111 - 124 \text{ mg.L}^{-1}$ ) dont le pH est compris entre 1,4 et 1,6. Ces essais en mode « lot » permettent d'établir les isothermes de Langmuir et de Freundlich et, par conséquent, de définir si la sorption du Cu est favorable. À partir de ces isothermes, les capacités de sorption du Cu ont été définies afin de déterminer quelle résine est la plus performante. La *Figure 42* présente les teneurs résiduelles en Cu mesurées dans les effluents après contact pendant 24 h avec différentes masses de résines pour les trois résines sélectionnées.

Les profils de sorption du Cu obtenus sont similaires pour les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ et à l'AC et ce, même si les teneurs initiales en Cu mesurées dans les *Lixiviats* sont légèrement différentes. L'absorption du Cu sur les différentes résines testées semble être favorable pour le Cu présent dans les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ et à l'AC. La résine Dowex M4195 offre une bonne capacité de sorption du Cu avec une récupération de 76 et 77% du Cu présent dans les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ et à l'AC avec seulement 5 mL.L<sup>-1</sup> de résine. Pour le même volume de résine, l'Amberlite IR 120 permet une récupération de 49 et 42% pour les effluents de CAQ et d'AC alors que la résine Lewatit TP 207 permet seulement 35 et 39% de récupération du Cu. Les résines Dowex M4195 et Amberlite IR 120 permettent de rencontrer les normes de rejet des effluents dans les égouts ( $< 5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) pour des volumes de résine de 40 mL.L<sup>-1</sup>. Pour le même volume de résine Lewatit TP 207, les teneurs résiduelles en Cu sont respectivement de 23,1 et 9,8 mg.L<sup>-1</sup> pour les effluents de CAQ et d'AC.



**Figure 42** Teneurs résiduelles en Cu mesurées dans les effluents issus de la remédiation du bois traité au CAQ (à gauche) et à l'AC (à droite) après sorption du Cu en fonction du volume de résine (Dowex M4195, Amberlite IR 120 et Lewatit TP 207) ajouté

La construction des isothermes de Langmuir et de Freundlich permet d'évaluer la capacité de sorption du Cu dans les conditions spécifiques de nos effluents (pH, présence de matière organique). Le *Tableau 26* présente les coefficients de corrélation et les constantes des isothermes ainsi que les capacités de sorption théoriques (fournisseur) et expérimentales (isothermes). La sorption monocouche du Cu proposée par l'isotherme de Langmuir apparaît comme étant la plus représentative du phénomène d'adsorption de ce métal sur l'ensemble des trois résines sélectionnées observé expérimentalement.

Il semble que les capacités d'échange mesurées expérimentalement dans les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ et à l'AC soient 5 à 10 fois plus faibles que celle indiquées par le fournisseur pour les résines Lewatit TP 207 et Amberlite IR 120. En effet, pour la résine TP 207, la capacité d'échange mesurée expérimentalement ( $Q_{max}$ ) est de  $0,19 \text{ mmol.g}^{-1}$  pour les effluents de CAQ et d'AC, alors que sa capacité d'échange théorique est de  $1,98 \text{ mmol.g}^{-1}$ . Pour la résine Amberlite IR 120, les capacités d'échange mesurées sont respectivement de  $0,15$  et  $0,31 \text{ mmol.g}^{-1}$  pour les effluents de CAQ et d'AC alors que la capacité théorique annoncée par le fournisseur est de  $1,77 \text{ mmol.g}^{-1}$ . La plus faible capacité de sorption du Cu observée pour ces résines peut venir du faible pH de l'effluent issu de la remédiation des bois traités au CAQ et à l'AC (pH 1,4 – 1,6). Selon certaines études, les groupements carboxyliques portés par la fonction imminodiacétique (IDA) de la résine Lewatit TP 207 ainsi que les groupements sulfoniques de la résine Amberlite IR 120 sont majoritairement protonés à des pH aux alentours de 1,3 (Digze *et al.* 2009; McKeivitt et Dreisinger 2012; Mendes et Martins 2004). Le fait que ces groupements soient protonés diminue la capacité des groupements à sorber le Cu présent en solution, ce qui réduit par conséquent la capacité d'échange des résines.

**Tableau 26 Coefficients de corrélation et constantes des isothermes de Langmuir et Freundlich définis**

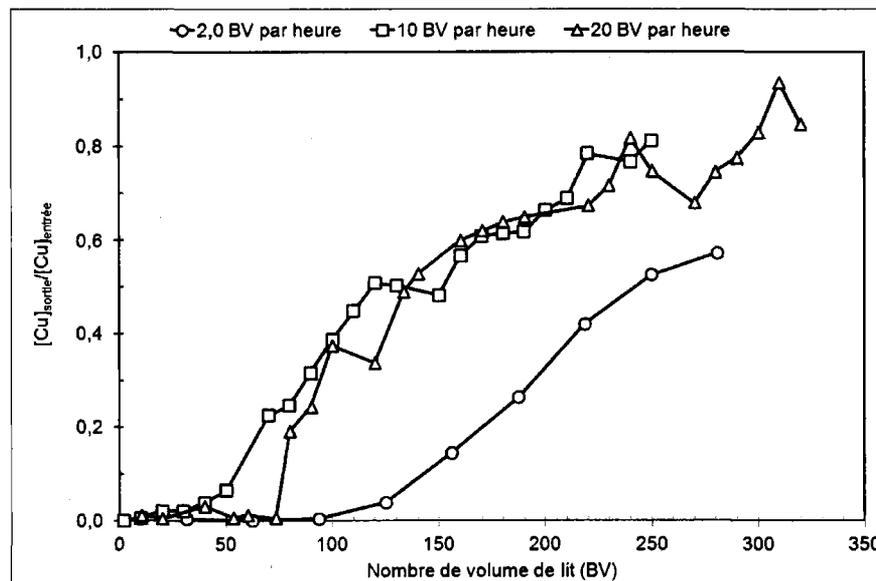
Effluent	Résine	Capacité d'échange théorique (mmol.g <sup>-1</sup> )	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
			R <sup>2</sup>	Constante empirique (L.mmol <sup>-1</sup> )	Q <sub>max</sub> (mmol.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Constante empirique (n)	Constante empirique (m)
CAQ	M4195	0,65	0,983	7,72	0,508	0,978	0,506	4,26
CAQ	IR 120	1,77	0,992	3,99	0,310	0,987	0,486	2,14
CAQ	TP 207	1,98	0,948	1,08	0,190	0,992	0,636	0,47
AC	M4195	0,65	0,977	11,9	0,390	0,903	0,407	4,29
AC	IR 120	1,77	0,996	5,33	0,154	0,903	0,396	1,59
AC	TP 207	1,98	0,983	1,75	0,190	0,999	0,583	0,68

Concernant la résine Dowex M4195, les capacités d'échange mesurées (0,59 et 0,39 mmol.g<sup>-1</sup>) sont 1,3 à 1,8 fois plus faibles que la capacité d'échange théorique (0,65 mmol.g<sup>-1</sup>). Il semble que les groupements bis-picolylamine (une amine aliphatique et deux groupements pyridines), soient moins affectés par le pH de la solution que les groupements IDA et sulfoniques des résines Lewatit TP 207 et Amberlite IR 120. Selon Grinstead (1984), l'amine aliphatique est susceptible d'être protonée à pH acides alors que les groupements pyridines ne sont pas protonés. Par conséquent, les groupements pyridines restent disponibles pour fixer le Cu présent en solution, expliquant pourquoi la résine possède une capacité d'échange relativement élevée malgré le pH acide. Lors de leurs essais menés sur la sorption du Cu en présence de la Dowex M4195, Diniz *et al.* (2002) ont conclu qu'un pH acide (pH 1,3) peut influencer la sorption du Cu et réduire la capacité d'échange de la résine. De plus, les valeurs théoriques sont mesurées par le fournisseur dans des solutions synthétiques de Cu alors que les effluents générés lors de la remédiation des bois traités contiennent du Cu ainsi que d'autres composés organiques. La présence de matière organique provenant de la dégradation des copeaux de bois lors de l'attaque acide peut colmater la résine, réduisant la disponibilité de certains sites de fixation de la résine pour sorber le Cu en solution. De plus, le fait qu'une partie du Cu puisse être complexée à la matière organique ou à la monoéthanolamine peut expliquer la diminution de la quantité sorbée de Cu et, par conséquent, la réduction de la capacité d'échange des différentes résines étudiées (Ewin *et al.* 2003).

Malgré les conditions non idéales (pH acide, présence de co-produits), la résine Dowex M4195 offre la meilleure capacité de sorption du Cu. Cette résine semble prometteuse pour récupérer le Cu présent dans les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ et à l'AC.

#### 4.4.4.2. Fixation/Élution du Cu présent dans les effluents

Des essais en colonne (mode continu) ont été réalisés sur la résine échangeuse d'ions la plus performante, à savoir la Dowex M4195, en faisant varier le débit de fixation entre 2,0 et 20 BV.h<sup>-1</sup>. Pour chaque essai, un volume d'environ 8 à 10 L de *Lixiviat 1* issu de la remédiation du bois traité au CAQ, dont la teneur initiale en Cu est respectivement de 139 – 136 et 148 mg.L<sup>-1</sup> pour les essais menés à 2,0 – 10 et 20 BV.h<sup>-1</sup>, a été passé à travers la colonne. Les expériences en mode continu permettent d'étudier les performances de récupération du Cu dans des conditions similaires à celles employées en industrie. La *Figure 43* illustre la fixation du Cu ( $[\text{Cu}]_{\text{sortie}}/[\text{Cu}]_{\text{entrée}}$ ) en fonction du volume de *Lixiviat 1* passé sur les 60 mL de résine.



**Figure 43** Fixation du Cu présent dans le *Lixiviat 1* issu de la remédiation du bois traité au CAQ sur la résine Dowex M4195 en fonction du débit de fixation (60 mL de résine,  $[Cu]_i = 139 - 136$  et  $148 \text{ mg.L}^{-1}$  pour les essais menés à 2,0 – 10 et 20  $\text{BV.h}^{-1}$ )

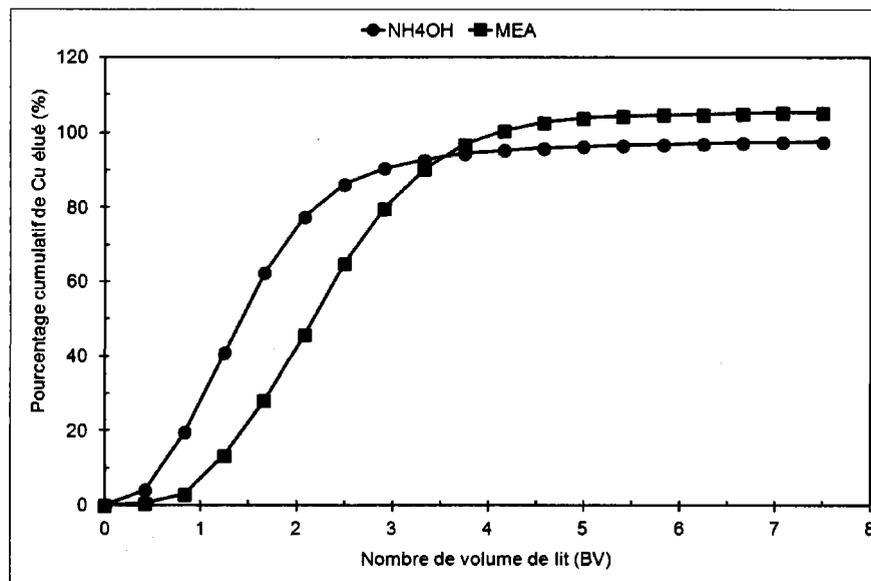
Lors des différents essais de fixation, il a été possible de constater qu'au fur et à mesure que le Cu s'absorbe sur la résine, cette dernière se colore en bleu turquoise, ce qui permet d'avoir une vague idée du moment où la percée est atteinte. D'après les mesures des teneurs en Cu dans les échantillons collectés en sortie de colonne, il apparaît que les débits de fixation élevés conduisent à une percée rapide, à partir de 30 BV et 73 BV respectivement avec un débit de fixation fixé à 10  $\text{BV.h}^{-1}$  et 20  $\text{BV.h}^{-1}$ . La quantité de Cu sorbée entre le temps «  $t=0$  » et le temps de la percée représente 62 et 56% de la quantité de Cu passée à travers la colonne pour des débits de fixation fixé à 10 et 20  $\text{BV.h}^{-1}$  respectivement. Les courbes de fixation obtenues pour les essais réalisées à 10 et 20  $\text{BV.h}^{-1}$  sont saccadées, laissant à penser que ces débits sont trop élevés, entraînant ainsi la formation d'un flux perturbé au sein de la colonne.

Les quantités sorbées de Cu avant d'atteindre la percée sont respectivement de 12 – 2,0 et 5,1  $\text{mg Cu.g}^{-1}$  de résine pour des débits de fixation de 2,0 – 10 et 20  $\text{BV.h}^{-1}$ . Des débits de fixation élevés (10 et 20  $\text{BV.h}^{-1}$ ) entraînent une mauvaise sorption du Cu présent dans la solution. La réduction du débit de fixation de 10 – 20  $\text{BV.h}^{-1}$  à 2,0  $\text{BV.h}^{-1}$  permet de retarder la percée qui apparaît respectivement de 30 - 73 BV à 125 BV. Pour l'essai réalisé à 2,0  $\text{BV.h}^{-1}$ , la courbe de fixation du Cu possède une meilleure allure et un taux de récupération du Cu de

89,6%. L'absorption du Cu présent dans les effluents issus de la remédiation du bois traité au CAQ est favorable pour de faibles débits ( $2,0 \text{ BV.h}^{-1}$ ).

La *Figure 44* présente les efficacités cumulées d'élution du Cu fixé sur la résine Dowex M4195 en présence de deux solutions basiques : une solution d'hydroxyde d'ammonium (2 M) et une solution de monoéthanolamine (2 M). Les essais d'élution ont été menés en contre-courant à un débit de  $5 \text{ BV.h}^{-1}$ .

Les deux amines testées s'avèrent très efficaces pour éluer le Cu fixé sur la résine avec des rendements de récupération de 97,5 et 105,5% pour l'hydroxyde d'ammonium et la MEA. Une élution supérieure à 100% peut être expliquée par le mode de calcul utilisé pour définir la quantité de Cu fixée sur la colonne à un instant « t ». En effet, la quantité de Cu sorbée n'est pas définie directement mais elle est calculée théoriquement par différence entre la quantité de Cu passée sur la colonne et celle retrouvée en sortie dans le bidon collecteur. Ce mode de calcul ne tient pas compte des traces potentielles de Cu restantes sur la résine provenant d'une élution incomplète lors d'essais précédents ni du Cu complexé à la matière organique qui se fixe en entrée de colonne. L'élution complète du Cu apparaît après 3,8 BV en présence d'hydroxyde d'ammonium et 4,6 BV en présence de MEA. L'hydroxyde d'ammonium permet une élution légèrement plus rapide que la MEA. Cependant, l'utilisation de MEA s'avère intéressante pour une valorisation du Cu sous forme de Cu-MEA qui pourrait être réutilisée dans l'industrie de préservation du bois pour le traitement de nouveaux bois. Le traitement des effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ par échange ionique permet de récupérer efficacement le Cu en vue de sa valorisation. Il permet également de réduire le volume de solution à gérer de 94 – 95% en fonction de la solution d'élution sélectionnée.



**Figure 44** Élu­tion cumulative (%) du Cu fixé sur la résine Dowex M4195 en présence de NH<sub>4</sub>OH ou de MEA

#### 4.4.5. Comparaison des techniques de traitement des effluents

Le traitement des effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ par précipitation-coagulation s'avère très efficace. Les essais de récupération du Cu présent dans les effluents issus de la remédiation de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ par électrodéposition ou par échange ionique mettent en évidence des résultats très encourageants.

La précipitation-coagulation en présence de FeCl<sub>3</sub> (0,7 kg.m<sup>-3</sup>) et de NaOH (6,5 kg.m<sup>-3</sup>) pour ajuster le pH à 7,0 ± 0,2 s'avère très efficace et reproductible permettant l'enlèvement de 99% du Cu présent dans les effluents. Cependant, le traitement des effluents par précipitation-coagulation ne permet pas la valorisation du Cu et entraîne la formation d'environ 7,6 kg de boues métalliques sèches par m<sup>3</sup> d'effluent traité. Les coûts de précipitation ont été estimés en se basant sur la consommation en produits chimiques et les coûts unitaires suivants: 0,5 \$CAN.kg<sup>-1</sup> pour FeCl<sub>3</sub> (solide), 0,5 \$CAN.kg<sup>-1</sup> pour NaOH et 120 \$CAN.kg<sup>-1</sup> pour la gestion des boues métalliques (déchet ultime) comme déchets spéciaux.

Les conditions optimales d'électrodéposition identifiée (3 A pendant 90 min) permettent de récupérer 87% du Cu présent en solution. Cette technique s'avère très efficace et permet de valoriser 135 g de Cu par m<sup>3</sup> d'effluent traité. Les coûts de traitement par électrodéposition ont été estimés en se basant sur des coûts en électricité de 0,06 \$CAN.kWh<sup>-1</sup> et une valeur de revente du Cu de 7,7 \$CAN.kg<sup>-1</sup> (London Exchange en date du 26/08/2012).

La récupération du Cu présent dans les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité au CAQ par échange ionique s'avère très efficace. En effet, la sorption du Cu sur la résine Dowex M4195 permet la récupération de 89% du Cu présent en solution (90% de fixation suivi par 99% d'éluion du Cu fixé). Le traitement par échange d'ions permet de réduire le volume de solution (effluent vers solution de Cu-MEA) à gérer de 94 – 95%. Les coûts du traitement par échange ionique ont été estimés en se basant sur une durée de vie de la résine de 400 cycles. Le prix de la résine est de 240 \$CAN.kg<sup>-1</sup> (données du fournisseur), le prix de la solution de MEA est de 1,6 \$CAN.kg<sup>-1</sup> et la valeur de revente du Cu sous forme de Cu-MEA est de 3,8 \$CAN.kg<sup>-1</sup>.

Le *Tableau 27* compare les différentes techniques de traitement des effluents issus de la remédiation de bois traité au CAQ en termes d'efficacité et de coûts de traitement.

**Tableau 27 Étude comparative des différents modes de traitement des effluents étudiés**

Traitement	Précipitation	Électrodéposition	Échange ionique
Efficacité	++++	+++	+++
Rejet égout	+	-	-
Recirculation	+	++	++
Valorisation Cu	-	++	+
Coûts de traitement	4,51	1,08	6,02
Revenus de Cu	-	1,03	0,11
<b>Total des coûts</b>	<b>4,51</b>	<b>0,05</b>	<b>5,91</b>

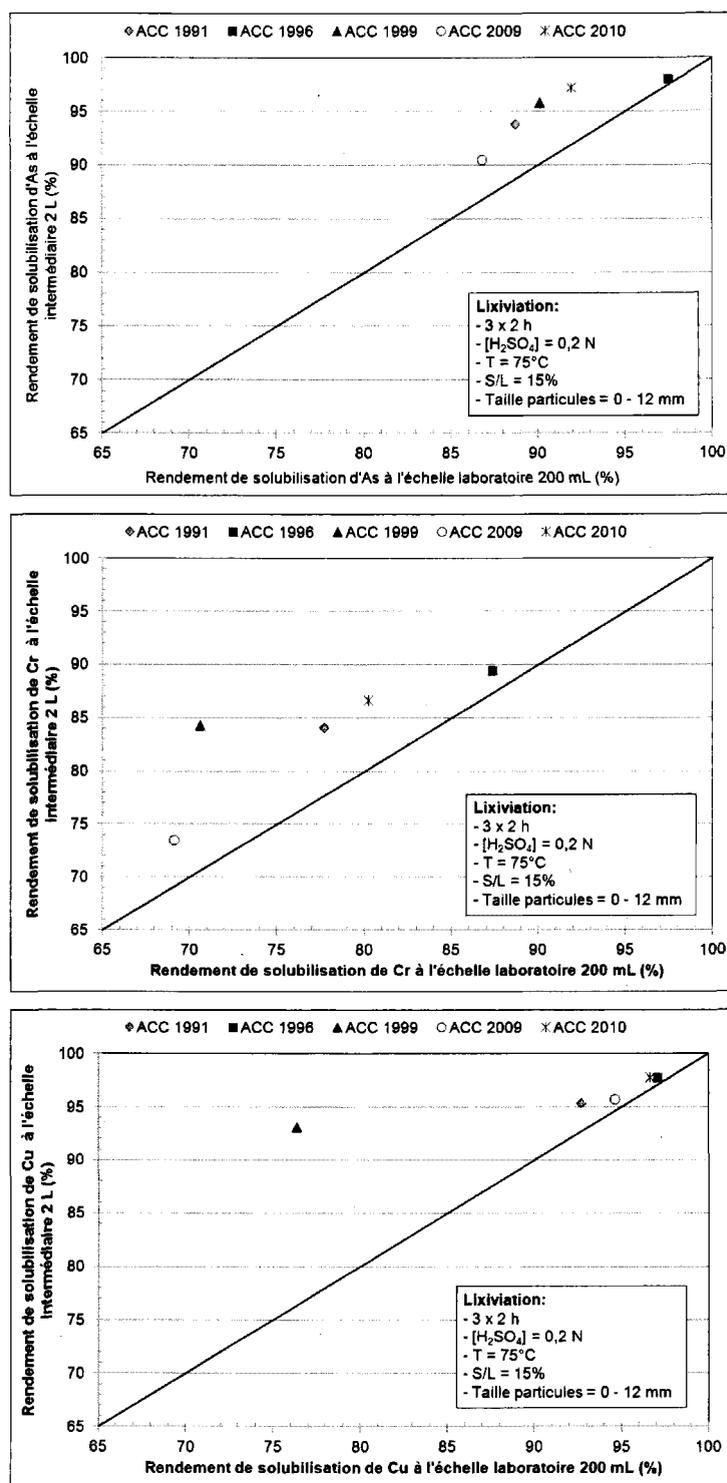
En conclusion, il est possible de constater que le traitement des effluents par précipitation-coagulation, électrodéposition et échange ionique s'avère très efficace pour l'ensemble des techniques, avec des récupérations de Cu variant de 87 à 99%. Le traitement par précipitation-coagulation entraîne la réduction de la concentration en Cu et la neutralisation de l'effluent ce qui permet de rencontrer les normes de rejet dans les égouts municipaux. Les traitements par

électrodéposition et échange d'ions permettent de réduire la teneur en Cu dans les effluents à un niveau acceptable mais ne permettent pas le rejet des effluents dans les égouts municipaux en raison du pH acide des effluents après traitement. Quelque soit le mode de traitement des effluents envisagé, les teneurs en Cu mesurées dans les effluents après traitement sont suffisamment faibles pour permettre leur recirculation dans le procédé de décontamination. Dans le cas des traitements par électrodéposition et par échange d'ions, le caractère acide de l'effluent permet la recirculation des effluents dans les étapes de lixiviation réduisant ainsi la consommation d'acide alors que le pH neutre de l'effluent après traitement par précipitation-coagulation augmente légèrement la consommation d'acide par rapport aux deux autres techniques de traitement. Les coûts de traitement des effluents estimés varient entre 1,08 et 6,02 \$CAN.m<sup>-3</sup> en fonction de la technique considérée. L'électrodéposition et l'échange ionique permettent une valorisation du Cu avec des bénéfices estimés à 1,03 et 0,11 \$CAN.m<sup>-3</sup> respectivement. De manière générale, les coûts totaux de traitement par précipitation-coagulation et par échange ionique sont estimés à 4,51 \$CAN.m<sup>-3</sup> et 5,91 \$CAN.m<sup>-3</sup> respectivement alors que les coûts d'électrodéposition sont estimés à seulement 0,05 \$CAN.m<sup>-3</sup>. L'électrodéposition semble être la meilleure technique de traitement des effluents issus de la remédiation de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ en termes d'efficacité et de coûts de traitement. Cependant, une modification du design de la colonne d'échange ionique (rapport hauteur/largeur) à une échelle pilote permettrait d'augmenter la récupération du Cu ce qui rendrait la technologie plus intéressante d'un point de vue efficacité et économique.

## **4.5. Procédé de solubilisation des métaux à l'échelle intermédiaire.**

### **4.5.1. Décontamination des déchets de bois traité à l'ACC**

Une mise à l'échelle du procédé a été conçue afin d'évaluer l'efficacité et la robustesse du procédé de remédiation pour des volumes de déchets de bois traité plus importants (300 g). La *Figure 45* présente les rendements de solubilisation de l'As, du Cr et du Cu obtenus à l'échelle dite « intermédiaire » (axe des y) versus ceux obtenus à l'échelle laboratoire (axe des x).



**Figure 45** Rendements de solubilisation de l'As, du Cr et du Cu après remédiation à l'échelle intermédiaire (2 L) versus à l'échelle laboratoire (200 mL)

Une corrélation parfaite entre les résultats obtenus aux échelles laboratoire et intermédiaire est représentée, pour l'ensemble des graphiques, par la droite d'équation  $y = x$ . Les performances du procédé de remédiation à l'échelle intermédiaire sont légèrement meilleures qu'à l'échelle laboratoire. Pour l'échantillon ACC 1996, les points sont proches de la droite indiquant que l'efficacité de solubilisation de l'As, du Cr et du Cu pour cet échantillon est similaire aux échelles laboratoire et intermédiaire. Pour les autres échantillons de déchets de bois traité à l'ACC étudiés au cours de ce projet, les points comparatifs concernant la solubilisation de l'As et de Cr sont situés au-dessus de la droite d'équation  $y = x$ . Ces résultats indiquent que la solubilisation de l'As et du Cr est meilleure à l'échelle intermédiaire qu'à l'échelle laboratoire. Concernant l'enlèvement du Cu, les points comparatifs sont proches de la droite d'équation  $y = x$ , indiquant que la solubilisation du Cu est peu influencée par le design des équipements et la mise à l'échelle du procédé. Selon ces résultats, on constate que la solubilisation du Cr est plus fortement influencée par la mise à l'échelle du procédé suivie par celle de l'As et enfin par celle du Cu. Ces différences d'efficacité de solubilisation entre le Cr et le Cu peuvent provenir du fait que le Cr est fortement fixé aux composantes intrinsèques du bois comparativement au Cu. Le mode d'agitation utilisé à l'échelle intermédiaire (hélice immergée) versus celui utilisé à l'échelle laboratoire (table agitatrice) peut influencer l'enlèvement des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC.

#### **4.5.2. Décontamination des déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ**

Les conditions optimales de lixiviation identifiées à l'échelle laboratoire (200 mL) concernant la solubilisation du Cu présent dans les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ ont été testées à l'échelle intermédiaire (2 L). Le *Tableau 28* présente les teneurs en Cu mesurées dans les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ avant et après remédiation ainsi que les rendements de solubilisation obtenus à la fin du procédé.

La mise à l'échelle du procédé de remédiation optimisé à l'aide des plans d'expériences pour les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ entraîne une amélioration de la solubilisation du Cu. Tout comme pour les essais menés sur les déchets de bois traité à l'ACC, on peut constater que les performances du procédé de remédiation à l'échelle intermédiaire sont meilleures qu'à l'échelle laboratoire. En effet, les teneurs résiduelles en Cu mesurées dans les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ sont respectivement de  $143 \pm 48 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $99 \pm 39 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $373 \pm 51 \text{ mg.kg}^{-1}$  à l'échelle laboratoire et de  $115 \pm 18 \text{ mg.kg}^{-1}$ ,  $82 \pm 44 \text{ mg.kg}^{-1}$  et  $206 \pm 16 \text{ mg.kg}^{-1}$  à l'échelle intermédiaire.

**Tableau 28** Teneurs en Cu mesurées dans les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ avant et après remédiation ainsi que les rendements de solubilisation calculés après remédiation à l'échelle intermédiaire (2 L) versus à l'échelle laboratoire (200 mL)

Type de traitement	Échelle laboratoire (200 mL)			Échelle intermédiaire (2 L)		
	CAQ-2	AC-2	MCQ-T	CAQ-2	AC-2	MCQ-T
<b>Avant remédiation</b>						
Humidité (%)	24,9	26,0	20,2	24,9	26,0	20,2
Teneur en Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	1 190 ± 1170	1 880 ± 100	3 730 ± 520	1 190 ± 1 170	1 880 ± 100	37 30 ± 520
<b>Après remédiation</b>						
Humidité (%)	68,1 ± 2,9	68,9 ± 1,0	56,4 ± 2,6	65,1 ± 1,6	68,9 ± 1,0	57,3 ± 0,6
Teneur en Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	143 ± 48	99 ± 39	373 ± 51	115 ± 18	82 ± 44	206 ± 16
<b>Rendement extraction (%)</b>	87,9 ± 1,9	90,9 ± 3,5	90,0 ± 1,4	90,3 ± 1,5	92,5 ± 4,0	94,5 ± 0,4

Les rendements de solubilisation obtenus aux échelles laboratoire et intermédiaire sont respectivement de 87,9 versus 90,3% pour le bois traité au CAQ, de 90,9 versus 92,5% pour le bois traité à l'AC et de 90,0 versus 94,5% pour le bois traité au MCQ. L'hypothèse émise précédemment pour les déchets de bois traité à l'ACC semble se confirmer. Il semblerait que le mode d'agitation ait une influence sur les performances de solubilisation des métaux. En effet, à l'échelle laboratoire, l'agitation se fait à l'aide d'une table agitatrice alors qu'à l'échelle intermédiaire, l'hélice immergée permet une meilleure agitation. Un meilleur contact entre les particules de bois et la solution de lixiviation dû à l'utilisation d'une hélice immergée peut expliquer l'amélioration de la solubilisation de l'As, du Cr et du Cu lors de la mise à l'échelle du procédé pour l'ensemble des déchets de bois traité à base de composés cuivrés.

#### 4.5.3. Décontamination en contre-courant avec recirculation des effluents

##### 4.5.3.1. Évolution des teneurs en métaux dans les déchets de bois

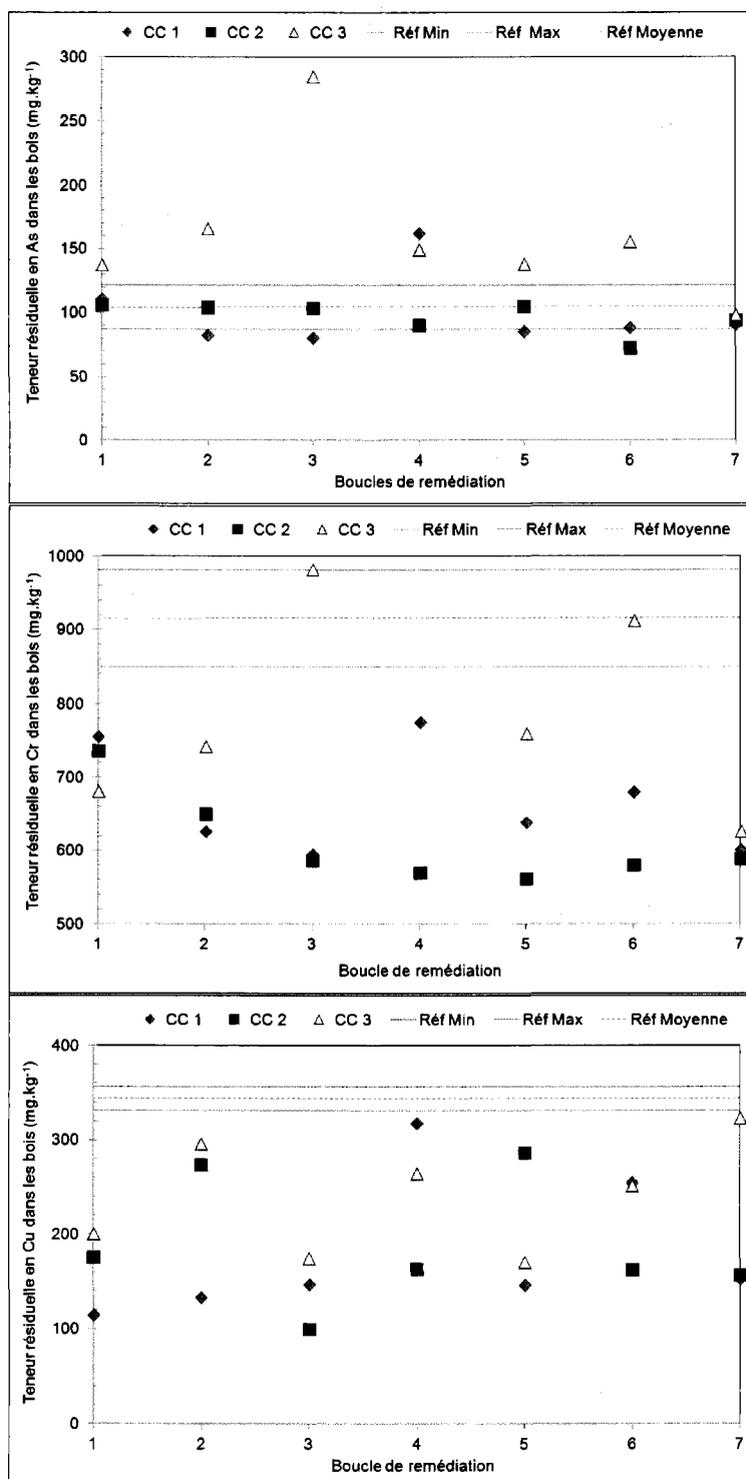
Des essais « conventionnels » de remédiation de déchets de bois traité à l'ACC ont été menés en triplicata à l'échelle intermédiaire (2 L) sur un mélange de bois traité ACC 1991 (50%) et ACC 1996 (50%) afin d'évaluer les performances de ce procédé sur ce mélange et de servir de « référence ». Des séries d'essais complémentaires de remédiation (CC1, CC2 et CC3) ont été réalisées sur sept lots de 300 g de mélange de bois traité à l'ACC en contre-courant afin d'évaluer l'influence de la recirculation des effluents sur l'efficacité de solubilisation des métaux présents dans les déchets de bois traité. Certains essais de remédiation en contre-courant ont

été effectués avec un traitement du *Lixiviat 1* par précipitation-coagulation en présence de NaOH ou Ca(OH)<sub>2</sub> puis recirculation en *Rinçage 3* (CC2 et CC3) permettant de travailler en circuit fermé et un autre essai a été mené sans traitement du *Lixiviat 1* et utilisation d'une solution fraîche pour le *Rinçage 3* (CC1) afin d'évaluer les performances d'un traitement par précipitation-coagulation sur la recirculation du surnageant.

Les teneurs initiales en As, Cr et Cu présents dans le mélange de bois traité composé à 50% d'ACC 1991 et à 50% d'ACC 1996 sont respectivement de  $6\,840 \pm 370$  mg As.kg<sup>-1</sup>,  $7\,810 \pm 450$  mg Cr.kg<sup>-1</sup> et  $4\,540 \pm 240$  mg Cu.kg<sup>-1</sup>.

La *Figure 46* présente l'évolution des teneurs résiduelles en As, Cr et Cu mesurées dans les bois remédiés au cours des différentes séries d'essais en contre-courant ainsi que les valeurs minimales, moyennes et maximales mesurées lors des essais de référence. Dans un premier temps, on peut constater qu'aucune perte d'efficacité du procédé de remédiation n'est observée pour la solubilisation de l'As, du Cr et du Cu lors de la recirculation des effluents comparativement aux essais de référence, excepté pour la solubilisation de l'As lors de l'essai CC3.

Les teneurs résiduelles en As mesurées dans les bois remédiés lors des essais de référence varient de 93,0 à 124 mg.kg<sup>-1</sup>, ce qui représente près de 98,6 à 98,2% d'enlèvement de l'As. Pour les essais de remédiation en contre-courant, les teneurs résiduelles en As sont comprises entre 81,5 et 163 mg.kg<sup>-1</sup> pour CC1, entre 73,8 et 106 mg.kg<sup>-1</sup> pour CC2 et entre 99,1 et 285 mg.kg<sup>-1</sup> pour CC3. Excepté pour l'essai en contre-courant CC3, les teneurs résiduelles en As mesurées sont dans le même ordre de grandeur pour les essais réalisés en contre-courant que pour les essais de référence. Ces résultats mettent en évidence que la recirculation des effluents n'a aucune influence négative sur la solubilisation de l'As présent dans les déchets de bois traité à l'ACC. Lors de l'essai en contre-courant, la légère perte d'efficacité observée concernant la solubilisation de l'As peut être due à l'utilisation de chaux lors du traitement par précipitation-coagulation.



**Figure 46** Teneurs finales en métaux dans les bois après traitement en contre-courant avec recirculation des effluents et comparaison avec les essais de référence

La solubilisation du Cr ne semble pas être affectée de manière négative par la recirculation des effluents, une amélioration des quantités de Cr solubilisées lors des essais en contre-courant est même observée comparativement aux essais de référence. En effet, les concentrations en Cr mesurées dans les bois remédiés de référence varient entre 845 et 975 mg.kg<sup>-1</sup> alors que celles mesurées dans les bois issus des essais en contre-courant sont comprises entre 602 et 776 mg.kg<sup>-1</sup> pour CC1, entre 562 et 736 mg.kg<sup>-1</sup> pour CC2 et entre 627 et 1 063 mg.kg<sup>-1</sup> pour CC3. Cette amélioration de la solubilisation du Cr peut être expliquée par l'accumulation des protons (H<sup>+</sup>) et des sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) observée tout au long des boucles de remédiation. Cette accumulation des protons, confirmée par la diminution du pH des solutions de lixiviation et de rinçage tout au long des boucles de remédiation, facilite la solubilisation du Cr. En effet, les études précédentes ont mis en évidence l'influence de la concentration en acide et, par conséquent, en protons, sur la solubilisation du Cr. Plus la concentration en acide sulfurique augmente et plus les quantités extraites de Cr augmentent également.

La recirculation des effluents semble également améliorer les performances du procédé de remédiation concernant la solubilisation du Cu. En effet, les teneurs résiduelles en Cu mesurées dans les bois remédiés issus des essais en contre-courant (114 – 318 mg.kg<sup>-1</sup> pour CC1, 101 – 287 mg.kg<sup>-1</sup> pour CC2 et 171 – 324 mg.kg<sup>-1</sup> pour CC3) sont plus faibles que celles mesurées dans les bois remédiés issus des essais de référence (335 – 350 mg.kg<sup>-1</sup>). Tout comme pour le Cr, il semblerait que l'accumulation des protons et des sulfates améliore la solubilisation du Cu fixé aux composantes intrinsèques du bois. Ces observations sont confortées par les essais de remédiation réalisés à l'échelle laboratoire sur les déchets de bois traité à l'ACC. En effet, les essais d'optimisation réalisés à l'échelle laboratoire ont mis en évidence l'amélioration significative de la solubilisation de l'As, du Cr et du Cu lors de l'augmentation de la concentration en acide sulfurique utilisée lors des étapes de lixiviation.

D'après les teneurs résiduelles en As, Cr et Cu mesurées dans les bois remédiés issus des essais en contre-courant, il est possible de conclure que la recirculation des effluents n'a pas d'influence négative sur les performances du procédé et qu'une amélioration de la solubilisation de Cr et Cu peut même être observée due à l'accumulation des protons et des sulfates. Les rendements de solubilisation de l'As sont respectivement compris entre 97,6 et 98,8% pour CC1, entre 98,4 et 98,9% pour CC2 et entre 95,8 et 98,6% pour CC3. Les rendements de solubilisation obtenus pour l'enlèvement de Cr et Cu sont supérieurs à 86,4% et à 92,9% pour l'ensemble des essais de remédiation en contre-courant.

Le traitement des effluents par précipitation-coagulation en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour ajuster le pH est assez performant pour permettre une recirculation efficace des eaux de procédé, sans aucune perte d'efficacité de solubilisation des contaminants inorganiques. Le traitement des effluents par précipitation-coagulation en présence d'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ne semble pas assez efficace pour permettre la recirculation des effluents en circuit fermé dans le procédé de remédiation puisque de légères pertes d'efficacité ont été observées concernant la solubilisation de l'As au cours des différentes boucles de recirculation.

#### 4.5.3.2. Évolution des teneurs en métaux et de la matière organique dans les effluents

La remédiation des déchets de bois traité à l'ACC en contre-courant peut entraîner une accumulation des contaminants inorganiques, des sulfates ainsi que de la matière organique dans les effluents. Le *Tableau 29* présente les teneurs en contaminants inorganiques, en soufre et en carbone organique dissous mesurées dans les *Lixiviats 1* issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC pour les différents essais menés en contre-courant (CC1, CC2 et CC3). Des évolutions similaires des contaminants inorganiques et organiques sont observées (non présentées dans le manuscrit) dans l'ensemble des effluents (eaux de lixiviation et eaux de rinçage) issus du procédé de remédiation.

L'accumulation de la matière organique et du carbone organique dissous (COD) dans les effluents au cours des boucles de remédiation peut s'avérer problématique, entraînant d'éventuelles pertes d'efficacité du procédé. Les teneurs en COD mesurées dans les *Lixiviats 1* issus des essais de remédiation en contre-courant augmentent progressivement au cours des boucles de remédiation. Les teneurs en COD mesurées pour les *Lixiviats 1* issus de la boucle 1 varient entre 1 200 et 1 800  $\text{mg.L}^{-1}$  alors que celles mesurées dans les *Lixiviats 1* issus de la boucle 7 sont comprises entre 3 900 et 4 400  $\text{mg.L}^{-1}$ . Les traitements par précipitation-coagulation sont suffisamment performants pour contrôler l'accumulation de la matière organique et du carbone organique dissous à des niveaux acceptables et identiques à CC1 (équivalent à l'utilisation de solution de rinçage fraîche pour le *Rinçage 3*). L'accumulation du carbone organique dissous observée n'entraîne pas de perte d'efficacité du procédé de remédiation sur l'ensemble des 7 boucles réalisées.

Une forte accumulation des contaminants inorganiques (As, Cr et Cu) est observée entre la boucle 1 et la boucle 2 suivie par une légère accumulation ou une stabilisation au cours des boucles suivantes. Les teneurs mesurées dans les effluents sont similaires d'un essai de remédiation en contre-courant à un autre indiquant que les traitements par précipitation-

coagulation sont efficaces et permettent un bon enlèvement des métaux, réduisant ainsi leur accumulation. En effet, les teneurs en métaux mesurées dans les effluents issus des essais en contre-courant avec traitement des *Lixiviats 1* par précipitation-coagulation sont comparables à celles mesurées lors de l'essai en contre-courant effectué en utilisant une solution d'eau fraîche pour le *Rinçage 3*.

**Tableau 29 Teneurs en As, Cr, Cu, S et COD dans les *Lixiviats 1* issus de la remédiation des déchets de bois traité pour les différents essais réalisés en contre-courant avec recirculation des effluents**

Teneur (mg.L <sup>-1</sup> )	Boucle 1	Boucle 2	Boucle 3	Boucle 4	Boucle 5	Boucle 6	Boucle 7
<b>Arsenic</b>							
CC1	694	856	856	872	892	921	848
CC2	638	770	802	819	837	930	869
CC3	564	725	787	829	859	801	947
<b>Chrome</b>							
CC1	706	877	888	917	926	961	878
CC2	633	812	829	859	875	982	905
CC3	574	762	834	873	908	834	1 000
<b>Cuivre</b>							
CC1	472	573	564	567	579	595	543
CC2	471	521	543	544	561	624	583
CC3	394	498	533	558	567	524	620
<b>Soufre</b>							
CC1	6 522	6 825	7 104	8 057	8 026	8 424	8 148
CC2	6 894	7 137	7 660	8 019	8 511	9 544	9 985
CC3	6 035	6 719	6 861	7 027	7 236	7 690	7 842
<b>COD</b>							
CC1	1 773	2 570	2 980	3 810	3 730	4 050	3 940
CC2	1 833	2 830	3 130	3 560	3 800	3 880	4 350
CC3	1 230	1 882	2 650	3 580	3 960	4 160	4 435

Une accumulation du soufre, mettant en évidence une accumulation des sulfates, est observée entre la boucle 1 et la boucle 4 pour l'essai CC1, suivie par une stabilisation de la concentration de cet élément chimique. Concernant les essais CC2 et CC3, une accumulation constante est mise en évidence par les résultats obtenus. Il est possible de remarquer que l'accumulation est

plus importante pour l'essai CC2 indiquant que le traitement par précipitation-coagulation en présence de NaOH n'est pas assez efficace pour empêcher ou ralentir l'accumulation du soufre dans les effluents. Cependant, aucune perte d'efficacité concernant la solubilisation de l'As, du Cr et du Cu présents dans les déchets de bois traité à l'ACC n'a été observée au cours des sept boucles de remédiation. Le traitement des effluents par précipitation-coagulation en présence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  s'avère plus performant. En effet, il permet l'enlèvement d'une partie des sulfates sous forme de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et par conséquent ralentit l'accumulation du soufre en solution au même niveau que CC1 pour lequel une solution d'eau fraîche est introduite en *Rinçage 3* pour ralentir l'accumulation des contaminants, du soufre et de la matière organique. Cependant, une légère perte d'efficacité a été observée qui peut être liée à une diminution trop importante des ions sulfates en solution due à la formation de gypse lors du traitement des effluents par précipitation-coagulation.

Ces résultats suggèrent que la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC en contre-courant en boucles fermées pourra être réalisée à une échelle industrielle sur plusieurs boucles de remédiation sans perte d'efficacité du procédé. Le traitement des effluents par précipitation-coagulation en présence de NaOH est suffisamment performant pour permettre une recirculation des effluents en boucles fermées sans affecter les performances de solubilisation des contaminants inorganiques présents dans les déchets de bois traité à l'ACC.

#### **4.5.3.3. Traitement des effluents par précipitation-coagulation en vue d'une recirculation**

Afin d'éviter d'éventuelles pertes d'efficacité du procédé liées à une trop grande accumulation des contaminants inorganiques et de la matière organique, un traitement des *Lixiviats 1* par précipitation-coagulation est nécessaire afin d'abaisser la concentration en As, Cr, Cu, et éventuellement des ions sulfates et de la matière organique. Des essais de précipitation-coagulation en présence de NaOH (CC2) ou de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (CC3) ont été réalisés afin d'évaluer les performances des traitements par précipitation-coagulation et d'évaluer les possibilités de recirculation des effluents en boucles fermées. Le *Tableau 30* présente les teneurs en As, Cr, Cu, S et COD mesurées dans les effluents après traitement par précipitation-coagulation en présence de 25 mL  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  et ajustement du pH par ajout d'une solution à 200  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  de NaOH (CC2) ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (CC3).

**Tableau 30 Teneurs en As, Cr, Cu, S et COD dans les effluents après traitement des *Lixiviats 1* par précipitation-coagulation en présence de NaOH (CC2) ou de Ca(OH)<sub>2</sub> (CC3) au cours des boucles de remédiation**

	Boucle 1	Boucle 2	Boucle 3	Boucle 4	Boucle 5	Boucle 6
<b>Teneur en Arsenic (mg.L<sup>-1</sup>)</b>						
CC2	0,87	0,12	0,09	0,11	0,11	0,15
CC3	0,57	0,66	0,57	0,54	0,85	1,13
<b>Teneur en Chrome (mg.L<sup>-1</sup>)</b>						
CC2	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,08
CC3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Teneur en Cuivre (mg.L<sup>-1</sup>)</b>						
CC2	0,09	0,99	1,5	0,41	1,45	1,4
CC3	0,07	1,26	6,53	2,46	6,98	20,2
<b>Teneur en Soufre (mg.L<sup>-1</sup>)</b>						
CC2	2 870	2 803	3 098	3 211	3 210	3 668
CC3	303	284	290	293	302	310
<b>Teneur en COD (mg.L<sup>-1</sup>)</b>						
CC2	1 409	1 997	2 060	2 410	2 554	2 693
CC3	864	1 254	1 709	1 463	1 694	1 705
<b>Production de boues sèches (g)</b>						
CC2	62,6	73,8	73,7	65,6	63	61,3
CC3	65,8	88,6	94,3	96,9	105	99,7
<b>Réduction des déchets (%)</b>						
CC2	79,1	75,4	75,4	78,1	79	79,6
CC3	78,1	70,5	68,6	67,7	65	66,8

Après traitement par précipitation-coagulation, les volumes de surnageant sont compris entre 0,5 et 0,9 L pour CC2 et entre 0,7 et 0,9 L pour CC3. La recirculation des surnageants pour réaliser le *Rinçage 3* permet de réduire la consommation en eau du procédé de 25 à 45% pour CC2 et de 35 à 45% pour CC3 comparativement à l'essai de remédiation en contre-courant CC1 pour lequel on ajoute de l'eau fraîche pour effectuer le *Rinçage 3*.

Le traitement par précipitation-coagulation doit, cependant, être très efficace pour éviter tout risque de contamination du bois remédié ou toute perte d'efficacité du procédé à cause d'une eau de *Rinçage 3* trop chargée en contaminants organiques ou inorganiques. Le traitement des *Lixiviats 1* en présence de chlorure ferrique et d'hydroxyde de sodium (CC2) ou de calcium (CC3) pour ajuster le pH à 7 s'avère très efficace pour l'enlèvement des métaux avec

respectivement 99,8 – 100% d'enlèvement pour As, 100% d'enlèvement pour Cr et 99,7 – 99,9% d'enlèvement pour Cu dans le cas de CC2 et 96,1 – 100% d'enlèvement pour Cu dans le cas de CC3. Les teneurs résiduelles en métaux sont comprises entre 0,1 et 0,9 mg As.L<sup>-1</sup> pour CC2 et entre 0,5 et 1,1 mg As.L<sup>-1</sup> pour CC3; entre 0,01 et 0,08 mg Cr.L<sup>-1</sup> pour CC2 et CC3 et entre 0,09 et 1,5 mg Cu.L<sup>-1</sup> pour CC2 et entre 0,07 et 20,2 mg Cu.L<sup>-1</sup> pour CC3. L'augmentation de la teneur résiduelle en Cu dans les surnageants issus de l'essai CC3 pourrait être expliquée par la taille des floccs formés. En effet, lors de la filtration des échantillons récoltés, nous avons pu observer la présence de boues métalliques très fines et très difficiles à décanter. Un ajustement de la quantité de flocculant anionique à ajouter pourrait résoudre ce problème et réduire la quantité de Cu présent dans le surnageant liée à la filtration des fines boues de précipitation entraînant la re-solubilisation du Cu.

Les teneurs résiduelles en soufre mesurées dans les surnageants sont comprises entre 2 800 et 3 700 mg.L<sup>-1</sup> pour CC2, correspondant à un enlèvement de 58 – 62% et entre 280 et 310 mg.L<sup>-1</sup> pour CC3, correspondant à un enlèvement de 94 – 96%. Les teneurs résiduelles en soufre sont 10 fois moins importantes lors du traitement par précipitation-coagulation en présence d'hydroxyde de calcium que celles mesurées dans les surnageants provenant du traitement par précipitation en présence d'hydroxyde de sodium. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité de la chaux pour réduire la quantité de sulfates par formation de gypse (CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O).

L'utilisation de chaux s'avère également plus efficace pour l'enlèvement du carbone organique dissous (COD) avec des enlèvements compris entre 30 et 60% comparativement à l'utilisation de soude qui permet de l'enlèvement de seulement 23 à 34% du COD. Une hypothèse serait que le carbone organique dissous s'adsorbe sur les complexes ou les floccs formés ainsi qu'au gypse produit en présence de chaux, expliquant le meilleur enlèvement observé.

Les quantités de boues sèches produites sont estimées à 61,3 – 73,8 g pour CC2 et à 65,8 à 105 g pour CC3. Une augmentation constante du volume de boues de précipitation est observée lors de l'essai en contre-courant CC3, ce qui est probablement dû à la formation de gypse (CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O) et au meilleur enlèvement du carbone organique dissous qui se retrouve emprisonné dans les boues de précipitation. Un procédé de remédiation conventionnel (sans recirculation des effluents) produit en moyenne 115 g de boues de précipitation pour l'ensemble des lixiviats traités (*Lixiviats 1, 2 et 3*) par précipitation-coagulation, soit une réduction de la masse de déchets à gérer d'environ 62%. La gestion des boues de précipitation produites s'avère délicate et onéreuse (300 \$CAN.t<sup>-1</sup>) en raison des teneurs élevées en As et Cr qui en

font un déchet dangereux, il est donc préférable de limiter au maximum la quantité de boues de précipitation produite. Le procédé de remédiation des déchets de bois traité à l'ACC en contre-courant permet de réduire de 75 – 80% la masse de déchets à gérer dans le cas de CC2 et de 65 – 80% dans le cas de CC3. Ces résultats mettent en évidence l'un des avantages d'un procédé de remédiation en contre-courant, à savoir la réduction significative de la quantité de déchets ultimes produits (60 - 105 g) comparativement à un procédé de remédiation conventionnel sans recirculation (115 g).

#### **4.5.3.4. Bilan de masse**

Le calcul des bilans de masse est une étape importante dans un procédé de remédiation puisqu'il permet de contrôler le procédé en s'assurant que tout ce qui rentre dans le système en ressort (pas de perte, de fuite ou de contamination) et de vérifier les résultats obtenus (rendements de solubilisation). La situation idéale, permettant de conclure qu'il n'y a aucune perte, contamination ou accumulation dans le procédé, est lorsque les « entrées » sont égales aux « sorties », bien qu'un écart de  $\pm 10 - 15\%$  est acceptable (Blais 2012). Au cours des essais de remédiation en contre-courant, de nombreuses données ont été recueillies afin de pouvoir établir les bilans de masse pour l'ensemble des boucles de remédiation ainsi que pour l'ensemble des essais réalisés en contre-courant (*Annexe 3*):

- Les masses initiales et finales du bois ainsi que leur taux d'humidité;
- Les concentrations en As, Cr et Cu dans les déchets de bois traité avant et après remédiation;
- Les volumes des solutions de lixiviation et de rinçage avant de les compléter pour les recirculer;
- Les teneurs en As, Cr et Cu dans les lixiviats, les eaux de rinçage et les surnageants;
- Les volumes et taux d'humidité des boues de précipitation produites;
- Les teneurs en As, Cr et Cu présentes dans les boues de précipitation.

Les bilans de masse du bois (ratio sortie/entrée) ont été calculés en tenant compte des masses de bois initiales et finales ainsi que des taux d'humidité des bois avant et après remédiation. Les bilans de masse de l'As, du Cr et du Cu ont été calculés en tenant compte des teneurs initiales et finales en métaux dans les bois et de leurs taux d'humidité; de la teneur en métaux dans les boues ainsi que de la quantité de boues sèches produites; et de la teneur en métaux dans les effluents entrant et sortant de la boucle de remédiation considérée.

Le procédé de remédiation des déchets de bois traité à l'ACC comprend trois étapes de lixiviation suivies par trois étapes de rinçage. Entre chaque étape de remédiation, les copeaux de bois et la solution de lixiviation ou rinçage sont séparés par égouttage dans une passoire puis par filtration sur des filtres en cellulose (Taille des pores = 20 – 25 µm). Ces étapes de séparation solide/liquide peuvent entraîner des pertes au niveau des fines particules de bois. Il est donc important de déterminer les bilans de masse du bois afin de s'assurer de la qualité du procédé et de l'étape de séparation solide/liquide. Les bilans de masse du bois sont compris entre 78 et 94% pour CC1, entre 72 et 90% pour CC2 et entre 86 et 112% pour CC3. Les diminutions des masses de bois en sortie du procédé peuvent s'expliquer par la solubilisation partielle du bois estimée à environ 2 – 4% d'après les analyses de COD et à une légère perte de copeaux de bois lors des étapes de séparation solide/liquide qui peuvent rester collés à la passoire ou au filtre. Cependant, la majorité des ratios sortie/entrée est comprise dans l'écart acceptable de  $\pm 10 - 15\%$  confirmant la performance du procédé et des étapes de séparation solide/liquide.

Les bilans de masse des métaux estimés pour l'essai en contre-courant CC1 sont respectivement de 85 – 94% pour As, 83 – 92% pour Cr et 83 – 93% pour Cu. Pour les essais en contre-courant CC2 et CC3, les bilans de masse sont respectivement de 97 – 112% et 104 – 119% pour As, de 92 – 112% et 102 – 117% pour Cr et de 95 – 119% et 105 – 116% pour Cu. Pour l'ensemble des essais en contre-courant, les bilans de masse se situent dans l'écart acceptable, ce qui permet de conforter l'exactitude des analyses et la cohérence des rendements de solubilisation obtenus. En effet, aucune perte ni contamination en As, Cr et Cu n'est observée lors des différents essais de remédiation en contre-courant. Les bilans de masse établis pour les trois essais de remédiation en contre-courant permettent de confirmer que le procédé de remédiation en contre-courant est efficace, fiable et valide.

#### **4.5.3.5. Avantages de la remédiation en contre-courant**

L'amélioration des performances de solubilisation des métaux est l'un des nombreux avantages d'un procédé de remédiation des déchets de bois traité à l'ACC en contre-courant avec recirculation des effluents. Cependant, le principal avantage d'un procédé en contre-courant avec recirculation des effluents est avant tout économique. Selon les essais réalisés à l'échelle intermédiaire, nous avons pu constater que le recyclage des effluents permet de réduire considérablement la consommation en eau et en réactifs chimiques; en plus de limiter la quantité d'effluents à traiter par précipitation-coagulation. Une étude comparative (*Tableau 31*)

des quantités d'eau et de réactifs chimiques nécessaires à la remédiation d'une tonne de déchets de bois traité sans contre-courant, avec contre-courant mais sans recirculation du *Lixiviat 1* (CC1) et en contre-courant avec recirculation des effluents (CC2 et CC3) a été réalisée afin de quantifier l'impact du recyclage des effluents sur les coûts de remédiation. Les consommations en eau, acide sulfurique, chlorure ferrique, hydroxyde de sodium ont été calculées pour un procédé de remédiation comportant trois étapes de lixiviation à 75°C réalisées avec une concentration en acide sulfurique fixée à 0,4 N et un ratio S/L de 15% suivies par trois étapes de rinçage ayant un ratio S/L de 15%. Pour le traitement des effluents, par précipitation-coagulation, nous avons pris en compte la consommation de  $\text{FeCl}_3$  (25 mL d'une solution à 131,5 g Fe. L<sup>-1</sup>), d'hydroxyde de sodium (30 g) ou de calcium (65 g) nécessaire pour traiter 1 L d'effluent. Dans le cas d'un procédé en contre-courant, seul l'effluent issu de la *Lixiviation 1* doit être traité par précipitation-coagulation, alors que dans le cas d'un procédé de remédiation conventionnel, l'ensemble des lixiviats (*Lixiviats 1, 2 et 3*) doit être traité par précipitation-coagulation. On considère que nous avons environ 1,5 L d'effluent à traiter pour le *Lixiviat 1* et 1,75 L pour les *Lixiviats 2 et 3*. Les coûts unitaires des réactifs chimiques considérés pour les calculs sont de: 0,05 \$CAN.m<sup>-3</sup> pour l'eau; 0,08 \$CAN.kg<sup>-1</sup> pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0,50 \$CAN.kg<sup>-1</sup> pour  $\text{FeCl}_3$ ; 0,50 \$CAN.kg<sup>-1</sup> pour NaOH; 0,14 \$CAN.kg<sup>-1</sup> pour  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et 300 \$CAN.t<sup>-1</sup> pour la disposition des boues.

Dans un procédé de remédiation conventionnel (sans contre-courant), des solutions de lixiviation et de rinçage fraîches sont utilisées pour chaque étape de remédiation alors que dans un procédé de remédiation en contre-courant, il suffit de rajouter la quantité d'eau (eau de lixiviation ou eau de rinçage) qui a été absorbée par le bois. Dans un processus conventionnel de remédiation, 40 m<sup>3</sup> d'eau sont nécessaires à la remédiation d'une tonne de déchets de bois traité alors que des procédés de remédiation en contre-courant sans ou avec recirculation du *Lixiviat 1* consomment respectivement 8,5 et 5,9 m<sup>3</sup>. Le recyclage du surnageant issu de la précipitation du *Lixiviat 1* (CC2 ou CC3) n'a d'influence que sur la consommation en eau du procédé comparativement à un procédé de remédiation en contre-courant sans recirculation du *Lixiviat 1* (CC1). Le recyclage des effluents (88% pour les *Lixiviats 2 et 3* et 99% pour les *Rinçages*) permet donc de réduire d'environ 79 à 82% la consommation en eau du procédé de remédiation, ainsi que la consommation en acide sulfurique de 58%. En effet, la quantité d'acide sulfurique requise dans un procédé de remédiation conventionnel est de 220 kg.tbt<sup>-1</sup> alors que la recirculation des effluents en contre-courant permet de réduire cette quantité à 91,4 kg.tbt<sup>-1</sup> dans le cas d'un procédé de remédiation avec ou sans recirculation du *Lixiviat 1*. Concernant le traitement des effluents par précipitation-coagulation, la recirculation des

effluents permet de réduire par 2,5 à 3,0 la consommation en chlorure ferrique et en soude étant donné que seul le *Lixiviat 1* est traité alors que dans un procédé conventionnel, les 3 *Lixiviats* doivent être traités afin de pouvoir être rejetés dans les égouts municipaux. Les coûts de traitement des effluents par précipitation diminuent donc de 810 à 250 \$CAN.tbt<sup>-1</sup>.

De manière générale, la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC en contre-courant permet de réduire les coûts liés à la consommation des réactifs chimiques et la gestion des déchets générés de 840 \$CAN.tbt<sup>-1</sup> pour un procédé conventionnel (sans contre-courant) à seulement 240 – 270 \$CAN.tbt<sup>-1</sup> pour un procédé de remédiation en contre-courant, soit une réduction de 67 – 71% des coûts d'opération du procédé. Les gains d'efficacité du procédé de remédiation en contre-courant par rapport à un procédé de remédiation conventionnel; ainsi que la réduction des coûts liés à la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC en contre-courant mettent en évidence la nécessité de développer un procédé de remédiation en contre-courant. Les résultats encourageants obtenus aux échelles laboratoire et intermédiaire ont encouragés l'application de ce procédé à une échelle pilote en vue d'une industrialisation du procédé dans les prochaines années.

**Tableau 31** Quantité et coûts associés des réactifs chimiques et consommables nécessaires pour la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC pour chacun des essais réalisés sans ou avec contre-courant (CC1 – CC2 et CC3)

	Procédé sans contre-courant		Procédé en contre-courant sans recirculation (CC1)		Procédé de remédiation en contre-courant avec recirculation (CC2)		Procédé de remédiation en contre-courant avec recirculation (CC3)	
	Quantité (par tbt)	Coûts (\$ .tbt <sup>-1</sup> )	Quantité (par tbt)	Coûts (\$ .tbt <sup>-1</sup> )	Quantité (par tbt)	Coûts (\$ .tbt <sup>-1</sup> )	Quantité (par tbt)	Coûts (\$ .tbt <sup>-1</sup> )
Eau (m <sup>3</sup> )	40,0	2,00	8,50	0,43	5,90	0,30	5,90	0,30
Acide sulfurique (kg)	405	32,4	168	13,5	168	13,5	168	13,5
Chlorure ferrique (kg)	550	275	165	82,5	165	82,5	165	82,5
Hydroxyde de sodium (kg)	500	250	150	75,0	150	75,0	-	-
Hydroxyde de calcium (kg)	-	-	-	-	-	-	300	42,0
Boues de précipitation (kg)	945	284	315	94,5	315	94,5	330	99,0
<b>Total</b>		<b>843</b>		<b>266</b>		<b>266</b>		<b>237</b>

## 4.6. Démonstration de l'efficacité du procédé à échelle pilote

Les essais réalisés aux échelles laboratoire et intermédiaire ont permis de mettre en évidence l'efficacité du procédé de remédiation étudié pour la solubilisation de l'As, du Cr et du Cu présents dans différents déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ. L'objectif de cette étude est d'étudier les performances, la reproductibilité ainsi que la robustesse de ce procédé de remédiation sur différents déchets de bois traité à base de composés cuivrés à une échelle pilote (lot de 12 kg). Le traitement des effluents par précipitation-coagulation a également été étudié à l'échelle pilote sur l'ensemble des effluents produits au cours de la remédiation. Les traitements par électrodéposition et échange ionique ont été étudiés à l'échelle pilote sur les *Lixiviats 1* issus de la remédiation de bois traité au CAQ.

### 4.6.1. Solubilisation des métaux présents dans les déchets de bois traité

#### 4.6.1.1. Solubilisation des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC

L'analyse des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC avant et après remédiation a permis de déterminer l'efficacité du procédé de remédiation à l'échelle pilote pour l'enlèvement de l'As, du Cr et du Cu. Les essais ont été réalisés en triplicata dans des conditions similaires pour les neuf échantillons de déchets de bois traité à l'ACC étudiés au cours de ce projet (Conditions de lixiviation: 3 x 2 h, Taille des particules = 0 – 12 mm, T = 75°C + Conditions de rinçage: 3 x 7 min – T = 20°C). Seule la concentration en acide sulfurique utilisée lors des essais de remédiation a été ajustée en fonction de la teneur initiale en métaux et du temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation en se basant sur les essais réalisés aux échelles laboratoire, puis intermédiaire, comme indiqué ci-dessous:

- $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,2 \text{ N}$  pour ACC 1978 et ACC 2005
- $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,3 \text{ N}$  pour ACC 1996
- $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ N}$  pour ACC 1999; ACC 2009 et ACC 2010
- $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ N}$  pour ACC 1991

Les teneurs en métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC avant et après remédiation ainsi que les rendements de solubilisation sont présentés au *Tableau 32*.

**Tableau 32 Teneurs en métaux (mg.kg<sup>-1</sup>) dans les bois avant et après remédiation ainsi que les rendements de solubilisation (%) obtenus pour le procédé de remédiation à l'échelle pilote**

Échantillon de bois	ACC 1978	ACC 1991	ACC 1996	ACC 1999	ACC 2005	ACC 2008	ACC 2009	ACC 2010
<b>Avant remédiation</b>								
As	4 170 ± 500	7 600 ± 710	4 860 ± 300	6 300 ± 490	5 170	5 400 ± 620	5 990 ± 630	5 630 ± 420
Cr	4 330 ± 600	9 080 ± 820	5 430 ± 360	7 320 ± 380	5 590	6 480 ± 860	7 310 ± 800	6 720 ± 360
Cu	2 840 ± 360	5 540 ± 660	3 020 ± 110	4 220 ± 480	3 020	3 450 ± 410	4 260 ± 400	3 950 ± 30
<b>Après remédiation</b>								
As	105 ± 36 (CV=34)*	56,5 ± 4,9 (CV=8,7)	51,1 ± 1,9 (CV=3,7)	55,8 ± 16,6 (CV=30)	43,6	25,6 ± 13,2 (CV=50)	37,5 ± 8,9 (CV=24)	58,5 ± 19,3 (CV=33)
Cr	525 ± 145 (CV=28)	728 ± 27 (CV=3,7)	436 ± 25 (CV=5,6)	652 ± 114 (CV=18)	339	280 ± 109 (CV=40)	573 ± 70 (CV=12)	547 ± 73 (CV=13)
Cu	110 ± 21 (CV=19)	72,2 ± 23,9 (CV=33)	92,9 ± 18,4 (CV=20)	102 ± 73 (CV=72)	27,8	15,0 ± 5,3 (CV=35)	33,9 ± 8,6 (CV=26)	39,7 ± 15,9 (CV=40)
<b>Rendements de solubilisation (%)</b>								
As	97,5 ± 0,7	99,3 ± 0,1	98,9 ± 0,0	99,0 ± 0,2	99,2	100 ± 1	99,4 ± 0,1	98,9 ± 0,4
Cr	87,9 ± 2,3	91,9 ± 0,8	92,0 ± 0,3	89,8 ± 1,0	93,9	96,4 ± 0,3	92,2 ± 0,5	91,8 ± 1,4
Cu	96,1 ± 0,6	98,7 ± 0,6	96,9 ± 0,7	97,6 ± 1,4	99,1	100 ± 1	99,2 ± 0,5	99,0 ± 0,4

Les teneurs résiduelles en As mesurées dans les différents bois remédiés varient de 25,6 à 105 mg.kg<sup>-1</sup>, les teneurs résiduelles en Cr et en Cu, quant-à-elles, sont comprises entre 280 et 728 mg Cr.kg<sup>-1</sup> et entre 15,0 et 110 mg Cu.kg<sup>-1</sup>. Les teneurs en métaux mesurées dans les bois remédiés sont suffisamment faibles pour permettre la conversion de ces derniers en produits à valeur ajoutée, comme par exemple, en matières premières pour la fabrication de compost, de bioéthanol, de panneaux de particules ou en valorisation énergétique. La solubilisation des métaux présents dans les différents déchets de bois traité à l'ACC s'avère très efficace à l'échelle pilote, et ce tout au long du procédé de remédiation. Selon les résultats obtenus, la solubilisation de l'As, du Cr et du Cu présents dans les déchets de bois traité à l'ACC est légèrement plus efficace à l'échelle pilote que celles observées aux échelles laboratoire et intermédiaire. Après les trois étapes de lixiviation et les trois étapes de rinçage menées dans les conditions optimales pour chacun des déchets de bois traité à l'ACC étudié, près de 97,5 – 100%; 87,9 – 96,4% et 96,1 – 100% de l'As, du Cr et du Cu ont respectivement été solubilisés. Les excellents rendements de solubilisation obtenus pour l'ensemble des déchets de bois traité à l'ACC et ce, quelque soit la teneur initiale en métaux ou le temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation, permettent de conclure que le procédé de remédiation développé à l'échelle pilote est efficace et robuste.

La reproductibilité d'un procédé est un autre paramètre important à étudier, en plus de son efficacité et de sa robustesse afin de pouvoir évaluer correctement ses performances. La reproductibilité d'un procédé diminue habituellement avec la mise à l'échelle de ce dernier. Le *Tableau 33* présente les coefficients de variation (CV) obtenus à partir des essais réalisés en triplicata à l'échelle pilote. Pour l'échantillon ACC 2005, les essais n'ont pu être réalisés en triplicata à l'échelle pilote en raison d'un manque de matière première (copeaux de bois). Excepté pour l'échantillon ACC 1999, les coefficients de variation sont compris entre 3,7 et 50% pour l'enlèvement de l'As, entre 5,6 et 40% pour l'enlèvement du Cr et entre 19 et 40% pour l'enlèvement du Cu. Ces variations de performances entre les essais effectués en triplicata peuvent être dues à la fiabilité des analyses permettant la détermination des teneurs en As, Cr et Cu dans les échantillons de bois qui est estimée à  $\pm 10 - 15\%$ . La difficulté à contrôler exactement la température de la solution de lixiviation peut également être à l'origine des variations observées entre les essais réalisés en triplicata. Les larges variations observées entre les triplicatas réalisés sur l'échantillon ACC 1999 peuvent être expliquées par de larges variations de température des solutions de lixiviation entre les essais (entre 71 et 79°C). Comme attendu, la reproductibilité du procédé de remédiation est plus faible (variations plus grandes entre les réplicats) qu'à l'échelle laboratoire ou à l'échelle intermédiaire. La

reproductibilité du procédé concernant l'enlèvement du Cu semble être plus affectée par la mise à l'échelle que la reproductibilité concernant l'enlèvement de l'As ou du Cr. Selon ces résultats, nous pouvons conclure que le procédé de remédiation développé à l'échelle pilote est raisonnablement reproductible pour l'enlèvement des métaux présents dans les différents déchets de bois traité à l'ACC étudiés.

Le *Tableau 33* présente les teneurs mesurées dans les effluents issus des tests TCLP réalisés sur des déchets de bois traité et sur des bois remédiés. Cette étude permet d'évaluer l'influence du procédé de remédiation des déchets sur la disponibilité des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC.

Le procédé de remédiation permet de réduire de manière significative la disponibilité des métaux. En effet, la disponibilité des métaux présents dans les bois remédiés est réduite de 77,1 – 96,9% pour l'As; de 19,6 – 98,2% pour le Cr et de 98,4 – 100% pour le Cu par rapport aux déchets de bois traité initiaux. Les concentrations en As mesurées dans les effluents issus des tests TCLP diminuent de 3,98 – 19,8 mg.L<sup>-1</sup> dans les bois initiaux à 0,21 – 1,10 mg.L<sup>-1</sup> dans les bois remédiés. Les teneurs en Cr et Cu mesurées dans les effluents provenant des tests TCLP menés sur les bois remédiés sont comprises entre 0,37 et 7,96 mg Cr.L<sup>-1</sup> et entre 0,10 et 0,78 mg Cu.L<sup>-1</sup>. À la fin du procédé de remédiation, les concentrations en As et Cr mesurées dans les effluents provenant des tests TCLP sont inférieures aux concentrations limites classifiant les déchets dangereux, indiquant que les bois remédiés ne peuvent plus être considérés comme des matières dangereuses.

**Tableau 33 Détermination de la mobilité des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC avant et après remédiation selon le test réglementé par l'USEPA « Toxic Characteristic Leaching Procedure » (TCLP)**

Échantillon de bois	ACC 1978	ACC 1991	ACC 1996	ACC 1999	ACC 2005	ACC 2009	ACC 2010
<b>Avant remédiation</b>							
As (mg.L <sup>-1</sup> )	7,40 ± 0,51	4,80 ± 0,11	3,98 ± 0,22	19,8 ± 0,2	6,76 ± 0,55	7,81 ± 0,22	9,86 ± 0,30
Cr (mg.L <sup>-1</sup> )	0,51 ± 0,03	1,42 ± 0,14	0,37 ± 0,03	7,96 ± 0,27	1,13 ± 0,10	2,62 ± 0,23	5,70 ± 0,53
Cu (mg.L <sup>-1</sup> )	9,47 ± 0,47	20,1 ± 0,6	7,70 ± 0,30	27,2 ± 0,9	12,5 ± 1,3	30,3 ± 1,1	23,5 ± 1,0
<b>Après remédiation</b>							
As (mg.L <sup>-1</sup> )	0,77 ± 0,03	1,10 ± 0,02	0,86 ± 0,23	0,66 ± 0,06	0,21 ± 0,05	0,61 ± 0,01	0,90 ± 0,04
Cr (mg.L <sup>-1</sup> )	0,41 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,23 ± 0,04	0,78 ± 0,04	0,13 ± 0,04	0,45 ± 0,02	0,10 ± 0,03
Cu (mg.L <sup>-1</sup> )	0,15 ± 0,11	< LD**	< LD	0,28 ± 0,04	0,02 ± 0,03	0,04 ± 0,02	< LD

\*\* LD = 0,0032 mg Cu.L<sup>-1</sup>.

#### 4.6.1.2. Solubilisation des métaux présents dans les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ

Des essais de remédiation ont été réalisés en triplicata à l'échelle pilote sur les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ afin de valider les conditions opératoires optimisées à l'échelle laboratoire à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences. Le procédé de remédiation comprend trois étapes de lixiviation de 2 h 40 min chacune réalisées à température ambiante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) et en présence d'acide sulfurique ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,13 \text{ N}$ ) suivies par trois étapes de rinçage de 7 min chacune effectuées à température ambiante.

La Figure 47 présente l'évolution des teneurs en Cu ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) mesurées dans les échantillons de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ tout au long du procédé de remédiation ainsi que les rendements de solubilisation (%) obtenus à la fin du procédé de remédiation à l'échelle pilote.

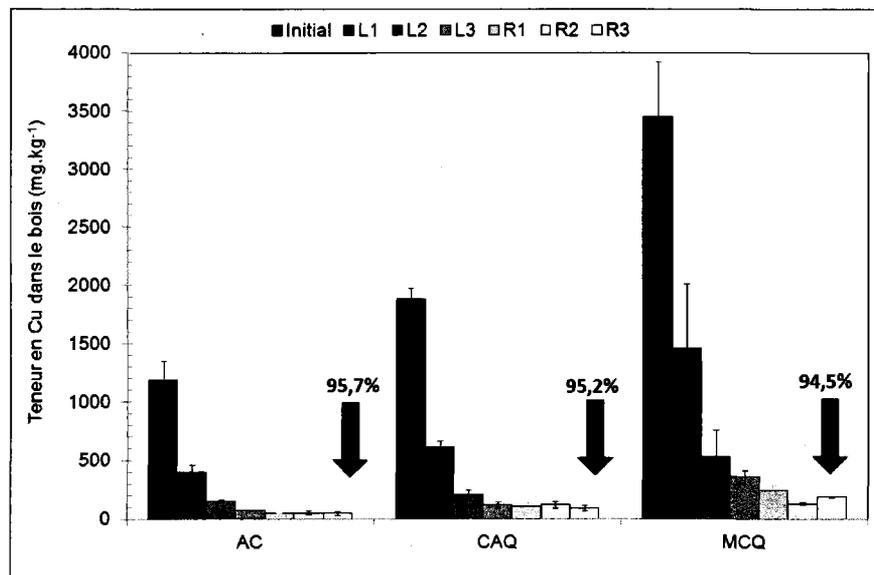


Figure 47 Évolution des teneurs en Cu ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) présentes dans les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ au cours du procédé de remédiation ainsi que des rendements de solubilisation obtenus à la fin du procédé

Les concentrations en Cu présent dans les échantillons de bois diminuent de  $1\,190 \pm 170$  à  $49 \pm 14 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour CAQ-2, de  $1\,880 \pm 100$  à  $90 \pm 23 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour AC-2 et de  $3\,440 \pm 485$  à  $190 \pm 5 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour MCQ-TS. L'évolution des teneurs en Cu dans les échantillons de bois au cours du procédé de remédiation indique que la majorité du Cu est solubilisée lors des étapes de lixiviation. En effet, après les trois étapes de lixiviation, plus de 93% – 94% et 90% du Cu ont été respectivement extraits des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ. À la fin du procédé de remédiation, près de 95,7% du Cu présent dans le bois traité au CAQ a été solubilisé, 95,2% pour le bois traité à l'AC et 94,5% pour le bois traité au MCQ, indiquant ainsi que les quantités de Cu extraites lors des étapes de rinçage sont très faibles. Les étapes de rinçage correspondent davantage à des étapes de finition de décontamination qui permettent de récupérer les métaux solubilisés lors des étapes de lixiviation et toujours présents dans les eaux interstitielles et de ramener le pH du bois remédié proche de sa valeur initiale.

La reproductibilité du procédé de remédiation à l'échelle pilote semble être meilleure pour les essais menés à température ambiante sur les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ que pour les essais réalisés à 75°C sur les déchets de bois traité à l'ACC. En effet, les coefficients de variations sont compris entre 3 et 28% pour l'enlèvement du Cu présent dans les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ et entre 19 et 40% pour les déchets de bois traité à l'ACC. De plus, la reproductibilité du procédé semble être moins sensible à la mise à l'échelle pour les essais réalisés à température ambiante (bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ) que pour les essais effectués à 75°C (déchets de bois traité à l'ACC). Selon ces résultats, nous pouvons supposer que le contrôle de la température à  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  à l'aide d'une plaque chauffante est un paramètre opératoire qui influence fortement la reproductibilité du procédé de remédiation. À une échelle préindustrielle ou industrielle, le contrôle de la température des solutions de lixiviation pourrait être amélioré et parfaitement contrôlé à l'aide de systèmes automatisés, améliorant ainsi la reproductibilité du procédé.

Tout comme pour les essais menés sur les déchets de bois traité à l'ACC, la disponibilité du Cu dans les conditions similaires aux sites d'enfouissement (tests TCLP) a fortement été réduite (> 99,6%) au cours du procédé de remédiation. Les teneurs en Cu mesurées dans les effluents provenant des tests TCLP diminuent de 29,1 à 0,01  $\text{mg.L}^{-1}$  pour le bois traité au CAQ, de 20,4 à 0,03  $\text{mg.L}^{-1}$  pour le bois traité à l'AC et de 42,3 à 0,1  $\text{mg.L}^{-1}$  pour le bois traité au MCQ. La réduction de la mobilité du Cu présent dans les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ est d'un grand intérêt environnemental en raison de la forte toxicité du Cu pour les organismes aquatiques.

## 4.6.2. Traitement des effluents

Les conditions opératoires de traitement des effluents par précipitation-coagulation ont été optimisées à l'échelle laboratoire pour l'ensemble des effluents produits lors de la remédiation des différents déchets de bois traité à base de composés cuivrés étudiés au cours de ce projet. Les conditions opératoires liées à la récupération du Cu présent dans les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ ont été optimisées à l'échelle laboratoire en mode « lot » pour l'électrodéposition et en mode « lot », puis continu pour l'échange ionique. L'objectif de cette étude est de valider les conditions opératoires retenues en étudiant les performances des différents modes de traitement des effluents à une échelle pilote.

### 4.6.2.1. Précipitation-coagulation

Le procédé de remédiation développé génère des volumes importants d'effluents acides ayant des concentrations en As, Cr et Cu élevées. De manière générale, les volumes d'effluent récoltés à l'échelle pilote varient de 50 à 55 L pour le *Lixiviat 1*, de 60 à 65 L pour le *Lixiviat 2* et de 60 à 70 L pour le *Lixiviat 3* pour l'ensemble des échantillons de bois traité étudiés. L'augmentation de la teneur en eau des échantillons de bois de 10 – 20% (bois initial) à 60 – 70% au cours de la première étape de lixiviation ainsi que sa stabilisation au cours de la seconde et de la troisième étape de lixiviation peut expliquer les consommations en eau plus importantes observées lors la première étape de lixiviation.

Les essais de précipitation-coagulation ont été réalisés en présence de chlorure ferrique, qui permet d'améliorer l'enlèvement des métaux, et d'hydroxyde de sodium afin d'ajuster le pH de la solution à  $7,2 \pm 0,1$ . Les quantités de chlorure ferrique ajoutées dépendent de l'agent de préservation et des teneurs initiales en métaux présents dans les effluents. Pour les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, les quantités de  $\text{FeCl}_3$  ajoutées varient de 1,31 à 3,30 g  $\text{Fe.L}^{-1}$  pour le *Lixiviat 1*, de 0,66 à 1,31 g  $\text{Fe.L}^{-1}$  pour le *Lixiviat 2* et de 0,13 à 0,45 g  $\text{Fe.L}^{-1}$  pour le *Lixiviat 3*. Concernant les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ, les quantités de  $\text{FeCl}_3$  ajoutées sont de 1,31 g  $\text{Fe.L}^{-1}$  pour le *Lixiviat 1*, de 0,32 g  $\text{Fe.L}^{-1}$  pour le *Lixiviat 2* et de 0,13 g  $\text{Fe.L}^{-1}$  pour le *Lixiviat 3*. Durant le traitement des effluents par précipitation-coagulation, le pH des solutions de lixiviation est augmenté de 0,5 – 1,7 à 7,1 – 7,3 par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium afin de précipiter le Cr et le Cu sous forme d'hydroxydes.

Les gammes de concentrations en As, Cr et Cu et de pH mesurés dans les effluents avant (Lixiviats) et après (Surnageants) traitement par précipitation-coagulation ainsi que les rendements d'enlèvement obtenus sont présentés au *Tableau 34*.

**Tableau 34** Teneurs en métaux (mg.L<sup>-1</sup>) présentes dans les effluents avant et après traitement par précipitation-coagulation ainsi que les rendements de solubilisation (%) obtenus à l'échelle pilote

Échantillon de bois	ACC			CAQ/AC/MCQ		
	L1	L2	L3	L1	L2	L3
<b>Lixiviats</b>						
pH	0,7 - 1,6	0,5 - 1,6	0,6 - 1,6	1,0 - 1,6	1,0 - 1,7	1,0 - 1,7
[As]	320 - 805	120 - 210	29 - 63	-	-	-
[Cr]	280 - 850	120 - 235	35 - 75	-	-	-
[Cu]	250 - 600	65 - 130	15 - 29	80 - 310	37 - 87	7,3 - 26
<b>Surnageant</b>	SL1	SL2	SL3	SL1	SL2	SL3
pH	6,8 - 7,4	6,7 - 7,3	6,6 - 7,3	7,1 - 7,4	7,1 - 7,3	6,8 - 7,1
[As]	0,01 - 0,8	0,2 - 0,9	0,2 - 0,7	-	-	-
[Cr]	0,03 - 0,4	0,1 - 0,7	0,1 - 0,6	-	-	-
[Cu]	0,02 - 1,3	0,01 - 1,2	0,1 - 0,9	0,01 - 1,7	0,01 - 1,1	0,01 - 0,3
<b>Rendements d'enlèvement (%)</b>						
As	99,5 - 99,9	99,5 - 99,9	95,4 - 99,5	-	-	-
Cr	99,6 - 100	99,6 - 99,9	95,7 - 100	-	-	-
Cu	99,2 - 99,9	98,8 - 99,9	93,2 - 100	98,9 - 99,9	96,9 - 100	96,8 - 99,5

Les teneurs en métaux mesurées dans les *Lixiviats* sont très variables et dépendent de l'agent de préservation, de l'échantillon de bois traité considéré (teneur initiale et temps entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation), de la concentration en acide sulfurique utilisée lors de l'étape de lixiviation et de l'étape de lixiviation considérée. Les teneurs en As mesurées dans les effluents sont comprises entre 320 et 805 mg.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 1*, entre 120 et 210 mg.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 2* et entre 29 et 63 mg.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 3*. Des tendances similaires sont observées concernant l'évolution des teneurs en Cr et Cu dans les effluents au cours du procédé avec respectivement 280 – 850 mg Cr.L<sup>-1</sup> et 250 – 600 mg Cu.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 1*; de 120 – 235 mg Cr.L<sup>-1</sup> et 65 – 130 mg Cu.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 2* et de 35 – 76 mg Cr.L<sup>-1</sup> et 15 – 29 mg Cu.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 3*. Les quantités de Cu solubilisées durant les

étapes de lixiviation sont plus faibles pour les essais réalisés sur des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ que celles extraites lors des essais effectués sur les déchets de bois traité à l'ACC. Les teneurs en Cu mesurées dans les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ varient de 80 à 130 mg.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 1*, de 37 à 87 mg.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 2* et de 7,3 à 26 mg.L<sup>-1</sup> pour le *Lixiviat 3*.

Le traitement des effluents par précipitation-coagulation en présence des quantités optimisées de chlorure ferrique s'avère très efficace pour l'enlèvement des métaux présents dans les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ. En effet, le traitement par précipitation-coagulation permet l'enlèvement de plus de 95,4% de l'As, de 95,7% du Cr et de 93,2% du Cu présents dans les effluents provenant des déchets de bois traité à l'ACC. Concernant les effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ, la précipitation-coagulation permet d'enlever plus de 96,8% du Cu initialement présent. Les teneurs en As et Cr mesurées dans les surnageants de précipitation sont inférieures à 0,9 mg As.L<sup>-1</sup> et à 0,7 mg Cr.L<sup>-1</sup> pour l'ensemble des effluents traités par précipitation-coagulation, rencontrant ainsi les normes de rejet des effluents industriels dans les égouts (< 1 mg As.L<sup>-1</sup> et < 5 mg Cr.L<sup>-1</sup>). Les concentrations en Cu dans les effluents après traitement par précipitation-coagulation sont comprises entre 0,1 et 1,3 mg.L<sup>-1</sup> pour les effluents provenant des déchets de bois traité à l'ACC et entre 0,01 et 1,7 mg.L<sup>-1</sup> pour ceux provenant des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ. Les teneurs résiduelles mesurées dans les effluents après traitement par précipitation-coagulation sont très faibles, permettant ainsi le recyclage des effluents dans le procédé de remédiation afin de réduire la consommation en produits chimiques sans affecter les performances du procédé. De plus, les teneurs finales mesurées dans les effluents après traitement par précipitation-coagulation rencontrent les normes de rejet des effluents industriels dans les égouts municipaux.

L'un des inconvénients du traitement des effluents par précipitation-coagulation est la production de boues de précipitation fortement concentrées en métaux.

Le *Tableau 35* présente les quantités de boues métalliques sèches produites au cours du procédé ainsi que les teneurs en métaux présentes dans ces boues. De manière générale, les boues de précipitation produites contiennent en moyenne entre 94 et 98% d'eau et ce, quelque soit l'effluent considéré. En se basant sur le volume de boues humides produites ainsi que sur le taux d'humidité des boues et leur densité, les quantités de boues sèches produites au cours du traitement des effluents par précipitation-coagulation ont été estimées pour les effluents provenant de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ.

**Tableau 35 Production (kg) et teneurs en métaux (g.kg<sup>-1</sup>) présentes dans les boues de précipitation générées lors du traitement par précipitation-coagulation des effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité**

Échantillon de bois	Lixiviats	Production de boues sèches (kg)	Teneur en As (g.kg <sup>-1</sup> )	Teneur en Cr (g.kg <sup>-1</sup> )	Teneur en Cu (g.kg <sup>-1</sup> )
ACC	L1	0,56 - 2,45	20,6 - 35,9	20,6 - 35,4	14,1 - 23,2
	L2	0,27 - 1,30	11,4 - 19,7	12,0 - 20,1	6,60 - 10,2
	L3	0,08 - 0,80	5,42 - 13,9	6,97 - 16,3	3,03 - 6,26
CAQ/AC/MCQ	L1	0,22 - 0,59	-	-	12,2 - 31,4
	L2	0,08 - 0,23	-	-	10,6 - 25,8
	L3	0,07 - 0,12	-	-	6,70 - 24,0

Pour les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, les quantités de boues produites varient entre 0,56 et 2,45 kg pour le *Lixiviat 1*, entre 0,27 et 1,30 kg pour le *Lixiviat 2* et entre 0,08 et 0,8 kg pour le *Lixiviat 3*. Les quantités de boues générées lors de la précipitation du *Lixiviat 1* sont plus importantes que celles produites lors du traitement par précipitation des *Lixiviats 2* et *3*. Les quantités plus importantes de boues produites lors du traitement du *Lixiviat 1* sont dues à la présence de métaux et de matière organique à des concentrations très élevées nécessitant des quantités de chlorure ferrique plus importantes. Les boues de précipitation générées contiennent des hydroxydes métalliques (Cr, Cu et Fe) ainsi que de la matière organique adsorbée aux hydroxydes métalliques formés ou floculée à l'aide du floculant anionique. Par conséquent, une augmentation de la teneur en métaux et en matière organique dans les effluents à traiter ainsi que l'utilisation d'une plus grande quantité de chlorure ferrique entraîne obligatoirement une augmentation de la quantité de boues métalliques formées.

La production de boues métalliques lors du traitement des effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ est moins importante que pour les effluents issus de la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC. En effet, les quantités de boues générées lors de la précipitation des effluents provenant des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ sont comprises entre 0,22 et 0,59 kg pour le *Lixiviat 1*, entre 0,08 et 0,23 kg pour le *Lixiviat 2* et entre 0,07 et 0,12 kg pour le *Lixiviat 3*. Les faibles quantités de boues produites viennent du fait que les concentrations en Cu dans les effluents sont plus faibles dans les effluents provenant des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ et que la quantité de chlorure ferrique requise lors du

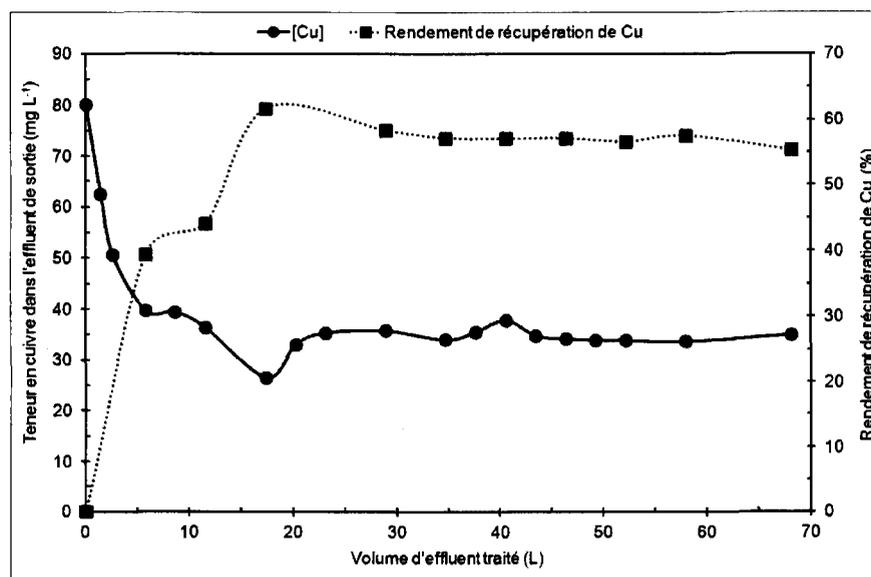
traitement par précipitation-coagulation est plus faible. Malgré les volumes importants de boues produites, le procédé de remédiation suivi par le traitement des effluents par précipitation-coagulation permet de réduire la masse de déchets ultimes à gérer de 60 à 90% dans le cas des déchets de bois traité à l'ACC et de 92 à 97% dans le cas des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ.

Les teneurs en métaux mesurées dans les boues de précipitation sont très variables et dépendent de la teneur en métaux présents dans les effluents initialement. Pour les effluents provenant des déchets de bois traité à l'ACC, les teneurs en As et Cr diminuent de 20,6 – 35,9 g As.kg<sup>-1</sup> et de 20,6 – 34,5 g Cr.kg<sup>-1</sup> pour les boues issues du traitement des *Lixiviats 1* à 5,42 – 13,9 g As.kg<sup>-1</sup> et 6,97 – 16,3 g Cr.kg<sup>-1</sup> pour les boues produites lors du traitement des *Lixiviats 3*. Les concentrations en Cu mesurées dans les boues sont comprises entre 14,1 et 23,2 g.kg<sup>-1</sup> pour les *Lixiviats 1* issus des bois traités à l'ACC et entre 3,03 et 6,26 g.kg<sup>-1</sup> pour les *Lixiviats 1* issus des bois traités au CAQ, à l'AC, au MCQ. Pour les boues de précipitation générées lors du traitement des *Lixiviats 3*, elles sont comprises entre 3,03 et 6,26 g.kg<sup>-1</sup> pour les effluents issus des déchets de bois traité à l'ACC et entre 6,70 et 24,0 g.kg<sup>-1</sup> pour les effluents issus des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ. Dans le cas du procédé de remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, étant donné les teneurs élevées en As, Cr et Cu mesurées dans les boues de précipitation, il semble important de les considérer comme des déchets dangereux et de les gérer de manière appropriée afin d'éviter tout risque de dispersion des métaux dans l'environnement. Dans le cas du procédé de remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ, le cuivre n'étant pas normé dans la définition des matières résiduelles dangereuses, les boues de précipitation seront considérées comme des déchets spéciaux et non comme des déchets dangereux.

#### 4.6.2.2. Électrodéposition

Un essai d'électrodéposition a été mené en mode continu à l'échelle pilote sur un *Lixiviat 1* issu de la remédiation de bois traité au CAQ dans la même cellule électrolytique que celle utilisée pour les essais à l'échelle laboratoire. Lors de cet essai, environ 68 L d'effluent ont été introduits par le bas de la cellule électrolytique à un débit de 24 mL.min<sup>-1</sup> de manière à avoir un temps de rétention de l'effluent dans la cellule de 82 min environ. L'intensité, fixée à 3 A (3,42 mA.cm<sup>-2</sup>), a été imposée en continu pendant 47 heures lors de cet essai réalisé à l'échelle pilote. La *Figure 48* présente les teneurs en Cu mesurées dans les effluents collectés en sortie

de la cellule en fonction du volume d'effluent traité ainsi que les rendements de récupération obtenus au cours de cet essai.



**Figure 48** Teneurs résiduelles en Cu présentes dans l'effluent en sortie du traitement en continu par électrodéposition ainsi que les rendements de récupération associés ( $[Cu]_i = 80 \text{ mg.L}^{-1}$ )

Selon les résultats obtenus, la teneur résiduelle en Cu mesurée dans l'effluent de sortie diminue rapidement de  $80 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $30 - 35 \text{ mg.L}^{-1}$  au cours de 14 premières heures ce qui correspond au traitement des 20 premiers litres d'effluents. Une stabilisation de la concentration résiduelle en Cu est ensuite observée entre 20 et 68 L d'effluent traité, indiquant que le système de traitement en continu a atteint son équilibre après avoir traité 20 L d'effluent soit au bout de 14 h de traitement. Les concentrations en Cu mesurées dans les effluents de sortie entre 20 et 68 L varient entre  $30$  et  $35 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ces teneurs sont légèrement plus élevées que les teneurs résiduelles ( $24 \text{ mg.L}^{-1}$ ) mesurées lors des essais en mode « lot » dans des conditions presque similaires. Le traitement de l'effluent par électrodéposition en mode continu a permis d'électrodéposer 2,1 g de Cu sur les 5,5 g de Cu disponibles dans l'effluent à traiter, ce qui représente au total 37% de récupération du Cu.

Les rendements de récupération du Cu obtenus augmentent rapidement de 0 à 61% lors du passage des 20 premiers litres d'effluent dans la cellule électrolytique. Ces rendements de récupération atteignent ensuite un plateau et se stabilisent aux alentours de 55 – 58%. Les rendements de récupération obtenus en mode continu sont légèrement plus faibles que ceux obtenus à l'échelle laboratoire (87%). Concernant les rendements faradiques, une observation similaire peut être réalisée puisque les rendements faradiques obtenus lors de l'essai en continu se situent aux alentours de 1,8 – 2,0% alors qu'ils atteignaient 5,8% pour les essais en mode « lot ». Les pertes d'efficacité du procédé de traitement des effluents par électrodéposition en mode continu versus les essais en mode « lot » peuvent être dues au design de la cellule électrolytique qui s'avère peu adapté pour réaliser des essais en mode continu sur des volumes d'effluents aussi importants. Des modifications du design de la cellule électrolytique (taille, nombre d'électrode, protection des électrodes par des sacs d'anodes) permettraient d'améliorer les efficacités de ce traitement des effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ, ce qui rendrait la technologie très intéressante d'un point de vue efficacité et coûts à une échelle industrielle.

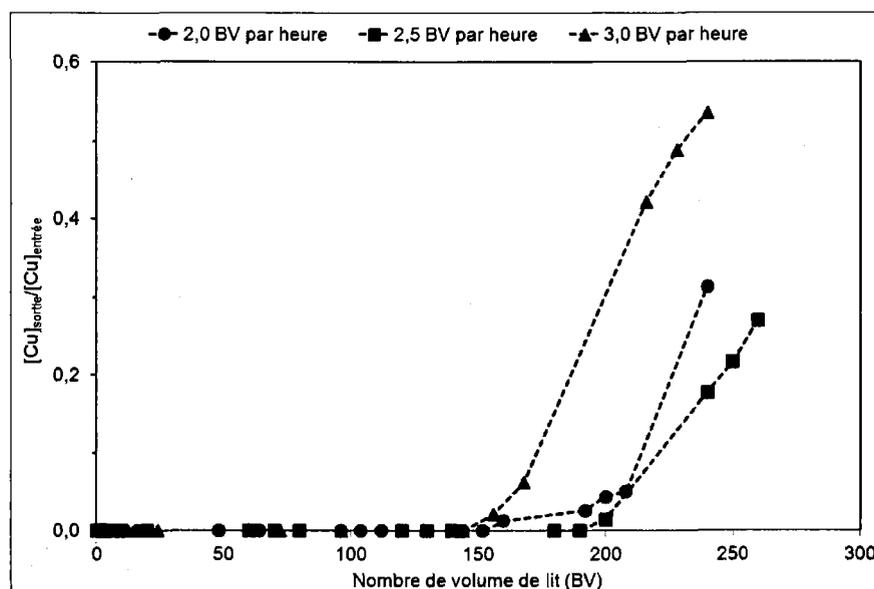
#### 4.6.2.3. Échange ionique

Des essais en colonne (mode continu) ont été réalisés à l'échelle pilote sur une colonne contenant 240 mL de résine Dowex M4195 et permettant de traiter approximativement 50 L de *Lixiviat 1* provenant de la remédiation de bois traité au CAQ. Les différents essais de fixation/élution réalisés à l'échelle pilote sont répertoriés au *Tableau 36*.

**Tableau 36** Récapitulatif des conditions de fixation/élution utilisées pour les différents essais de traitement des effluents par échange ionique réalisés à l'échelle pilote

Essai	[Cu] <sub>i</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Débit de fixation (BV.h <sup>-1</sup> )	Éluant	Débit d'élution (BV.h <sup>-1</sup> )
4	123	3,0	MEA (2 M)	1,50
5	79,1	2,5	MEA (2 M)	0,75
6	104	2,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5 M)	1,50

La *Figure 49* illustre la fixation du Cu ( $[\text{Cu}]_{\text{sortie}}/[\text{Cu}]_{\text{entrée}}$ ) en fonction du volume de *Lixiviat 1* passé sur les 240 mL de résine.



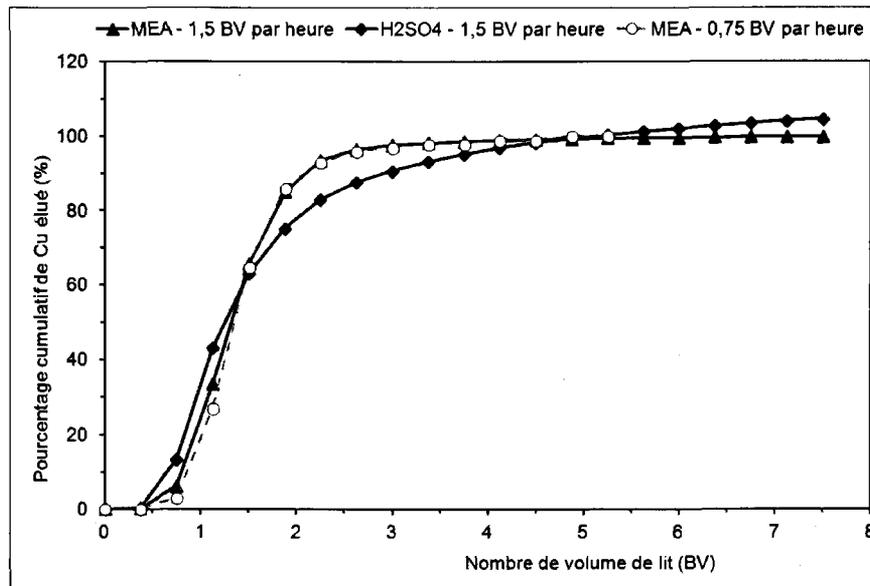
**Figure 49** Fixation du Cu présent dans le *Lixiviat 1* issu de la remédiation du bois traité au CAQ sur la résine Dowex M4195 en fonction du débit de fixation (240 mL de résine,  $[Cu]_i = 104 - 79,1$  et  $123 \text{ mg.L}^{-1}$  pour les essais menés à  $2,0 - 2,5$  et  $3,0 \text{ BV.h}^{-1}$ )

Les essais de fixation réalisés à l'échelle laboratoire ont permis de mettre en évidence que la sorption du Cu est très favorable pour de faibles débits de fixation ( $2,0 \text{ BV.h}^{-1}$ ) avec près de 89,6% de Cu sorbé (capacité de sorption de  $12 \text{ mg Cu.g}^{-1}$  de résine) et l'apparition de la percée après 125 BV. Pour le même débit de fixation ( $2,0 \text{ BV.h}^{-1}$ ), l'absorption du Cu semble être meilleure à l'échelle pilote avec plus de 99,9% de Cu fixé sur la résine (capacité de sorption de  $18,4 \text{ mg Cu.g}^{-1}$ ) et l'apparition de la percée après 192 BV. Les différences de concentrations initiales lors des deux essais ( $[Cu]_i = 139 \text{ mg.L}^{-1}$  à l'échelle laboratoire et  $[Cu]_i = 104 \text{ mg.L}^{-1}$  à l'échelle pilote) peuvent expliquer l'apparition plus tardive du point de percée à l'échelle pilote. De plus, le setup de la colonne est probablement plus efficace à l'échelle pilote. Le ratio hauteur/diamètre interne est de 2,3 pour la colonne utilisée à l'échelle laboratoire alors qu'il est de 20 pour la colonne utilisée à l'échelle pilote, ce qui favorise considérablement la fixation du Cu sur la résine.

Pour les essais réalisés à  $2,5$  et  $3,0 \text{ BV.h}^{-1}$ , les percées apparaissent respectivement à 200 et 156 BV. De manière générale, la diminution du débit de fixation permet de retarder l'apparition du point de percée. Dans la présente étude, la percée apparaît plus tardivement pour l'essai

réalisé à 2,5 BV.h<sup>-1</sup> (200 BV) que pour l'essai réalisé à 2,0 BV.h<sup>-1</sup> (192 BV). Les teneurs en Cu initialement présentes dans les effluents sont variables d'un essai à l'autre (79,1 mg.L<sup>-1</sup> pour l'essai réalisé à 2,0 BV.h<sup>-1</sup> et 104 mg.L<sup>-1</sup> pour l'essai réalisé à 2,0 BV.h<sup>-1</sup>), ce qui peut expliquer les différences observées entre la théorique et les résultats expérimentaux concernant l'apparition de la percée. En effet, étant donné que la concentration en Cu est plus élevée pour l'essai mené à 2,0 BV.h<sup>-1</sup>, la percée est atteinte plus rapidement que pour l'essai réalisé à 2,5 BV.h<sup>-1</sup> avec une teneur initiale plus faible. Les rendements de récupération du Cu sont respectivement de 99,9% – 97,7% et de 91,8% pour les essais menés à 2,0 – 2,5 et 3,0 BV.h<sup>-1</sup>. La récupération du Cu s'avère très efficace (> 98%) pour des débits de 2,0 et 2,5 BV.h<sup>-1</sup> et moins efficace pour un débit de 3,0 BV.h<sup>-1</sup> (92%), qui semble un peu trop élevé pour favoriser l'absorption du Cu sur la résine. Des débits légèrement plus faibles compris entre 2,0 et 2,5 BV.h<sup>-1</sup> s'avèrent donc plus appropriés pour favoriser l'absorption du Cu sur la résine à l'échelle pilote.

La *Figure 50* présente les efficacités cumulées d'élution du Cu fixé sur la résine Dowex M4195 en présence d'une solution acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 5 M) et d'une solution basique (MEA – 2 M). Les essais d'élution ont été menés en contre-courant à un débit de 0,75 ou 1,5 BV.h<sup>-1</sup>. Les solutions d'élution testées s'avèrent très efficaces pour éluer le Cu fixé sur la résine avec des rendements de récupération de 104,6 et 99,8% pour l'acide sulfurique et la MEA. Tout comme pour les essais menés à l'échelle laboratoire, une élution supérieure à 100% peut être expliquée par le mode de calcul utilisé pour définir la quantité de Cu fixée sur la colonne à un instant « t ». En effet, ce mode de calcul ne tient pas compte des traces potentielles de Cu restantes sur la résine provenant d'une élution incomplète lors d'essais précédents ni du Cu complexé à la matière organique qui se fixe en entrée de colonne. Concernant les essais d'élution réalisés en présence de MEA, il semble que le débit d'élution (entre 0,75 et 1,5 BV.h<sup>-1</sup>) n'ait pas d'influence sur la quantité de Cu éluee ou sur la quantité de solution de MEA nécessaire pour éluer 100% du Cu. L'élution complète du Cu apparaît après 4,9 BV en présence de MEA, quelque soit le débit d'élution et après 5,3 BV en présence d'acide sulfurique. L'utilisation de MEA permet d'obtenir une élution légèrement plus rapide (- 0,4 BV) que l'acide sulfurique. Cependant, les solutions de MEA ou d'acide sulfurique s'avèrent très intéressantes pour l'élution du Cu fixé sur la résine Dowex M4195 ainsi que pour son potentiel de valorisation.



**Figure 50** Élution cumulative (%) du Cu fixé sur la résine Dowex M4195 en présence d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à 1,5 BV.h<sup>-1</sup> ou de MEA à 0,75 et 1,5 BV.h<sup>-1</sup>

L'utilisation d'acide sulfurique pour l'élution de la résine s'avère très intéressante en raison de son faible coût et de la production de sulfate de Cu facile à valoriser (agriculture, industrie de galvanoplastie, raffinage du pétrole). D'un autre côté, l'utilisation de MEA pour l'élution de la résine permet de produire une solution de Cu-MEA qui peut être utilisée dans l'industrie de préservation du bois. La solution de Cu-MEA produite possède une concentration en Cu de 6,96 g.L<sup>-1</sup> et un ration Cu : MEA de 1 : 14. Le ratio Cu : MEA de la solution commerciale de Cu-MEA utilisée dans l'industrie de préservation du bois est de 1 : 2,75 pour le bois traité au CAQ et de 1 : 3,8 pour le bois traité à l'AC. Un ajustement du ratio Cu : MEA serait donc nécessaire afin de pouvoir valoriser la solution de Cu-MEA dans l'industrie de préservation du bois.

Le traitement des effluents issus de la remédiation des bois traités au CAQ par échange ionique permet de récupérer efficacement le Cu en vue de sa valorisation. Il permet également de réduire le volume de solution à gérer de 98% et ce, quelque soit la solution d'élution considérée.

### 4.6.3. Bilan de masse

Le calcul des bilans de masse est une étape importante dans un procédé de remédiation puisqu'il permet de contrôler le procédé en s'assurant que tout ce qui rentre dans le système en ressort (pas de perte, de fuite ou de contamination) et de vérifier les résultats obtenus (rendements de solubilisation). Afin de valider les résultats obtenus à l'échelle pilote, des bilans de masse ont été déterminés pour l'ensemble des essais réalisés sur les déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ suivis par un traitement des effluents par précipitation-coagulation. Les bilans de masse du procédé (ratio sortie/entrée) ont été calculés en tenant compte de chacun des éléments entrant dans le procédé (bois, eau, As, Cr et Cu) et de chacun des éléments sortant du procédé (bois, eau, boues, As, Cr et Cu). Un exemple de bilan de masse complet a été réalisé pour l'échantillon ACC 1978 et est présenté en *Annexe 4*. Le *Tableau 37* présente les gammes des éléments mesurés en entrée et en sortie du procédé de remédiation pour l'ensemble des essais réalisés à l'échelle pilote sur les déchets de bois traité à base de composés cuivrés.

**Tableau 37 Bilans de masse du bois, de l'eau, de l'As, du Cr et du Cu définis pour l'ensemble des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ étudiés à l'échelle pilote**

Type de bois		Bois (kg)	Eau (L)	Arsenic (g)	Chrome (g)	Cuivre (g)
ACC	Entrée	9,1 - 11	490 - 513	46,9 - 76,2	52,5 - 91,1	29,1 - 55,5
	Sortie	7,3 - 9,4	452 - 532	36,6 - 93,1	39,9 - 104	22,0 - 64,0
	<b>Sortie/Entrée</b>	<b>0,76 - 0,90</b>	<b>0,92 - 1,04</b>	<b>0,72 - 1,23</b>	<b>0,70 - 1,15</b>	<b>0,71 - 1,17</b>
CAQ/AC/MCQ	Entrée	8,6 - 9,1	468 - 493	-	-	10,7 - 33,6
	Sortie	7,7 - 8,2	479 - 484	-	-	8,46 - 33,0
	<b>Sortie/Entrée</b>	<b>0,85 - 0,95</b>	<b>0,98 - 1,02</b>	-	-	<b>0,72 - 0,99</b>

La situation idéale, permettant de conclure qu'il n'y a aucune perte, contamination ou accumulation dans le procédé, est lorsque les « entrées » sont égales aux « sorties », bien qu'un écart de  $\pm 10 - 15\%$  soit acceptable (Blais 2012).

Les bilans de masse du bois sont compris entre 76 et 90% pour les déchets de bois traité à l'ACC et entre 85 et 95% pour les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ. Les masses de bois plus faibles en sortie qu'en entrée du procédé peuvent s'expliquer par une solubilisation

partielle du bois estimée à environ 2 – 4% d'après les analyses de COD ainsi qu'à une légère perte de copeaux de bois lors des échantillonnages (2%) et lors des étapes de séparation solide/liquide. En effet, le procédé de remédiation des déchets de bois traité comprend trois étapes de lixiviation suivies par trois étapes de rinçage. Entre chaque étape de remédiation, les copeaux de bois et la solution de lixiviation ou de rinçage sont séparés par pompage du liquide puis par égouttage dans un égoutteur. Ces étapes de séparation solide/liquide peuvent entraîner des pertes au niveau des fines particules de bois. Cependant, la majorité des ratios sortie/entrée est comprise dans l'écart acceptable de  $\pm 10 - 15\%$  confirmant la performance du procédé et des étapes de séparation solide/liquide à l'échelle pilote.

Les bilans de masse de l'eau sont compris entre 92 et 104% pour les déchets de bois traité à l'ACC et entre 98 et 102% pour les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ. Les ratios sortie/entrée sont tous compris dans l'écart acceptable de  $\pm 10 - 15\%$ , indiquant qu'il n'y a aucune perte significative dans le système liée à d'éventuelles évaporations des eaux de procédé.

Les bilans de masse des métaux sont estimés à 72 – 123% pour As, 70 – 115% pour Cr et 71 – 117% pour Cu pour l'ensemble des essais réalisés à l'échelle pilote sur les déchets de bois traité à l'ACC. Les bilans de masse en Cu obtenus pour les essais réalisés sur les déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ varient entre 72 et 99%. Les faibles ratios sortie/entrée obtenus pour les essais réalisés sur l'échantillon ACC 1999 (72% pour As, 70% pour Cr et 71% pour Cu) et sur l'échantillon CAQ (72% pour Cu) sont dus à une lecture inadéquate des volumes de boues de précipitation-coagulation. En effet, la mauvaise graduation du décanteur servant à lire le volume des boues entraîne une sous-estimation du volume de  $\pm 15\%$ . Étant donné les teneurs élevées en métaux dans les boues de précipitation, une mauvaise lecture des boues peut entraîner une sous-estimation non négligeable de la quantité de métaux sortants du système et conduire à des ratios sortie/entrée faibles. La méthode de lecture des boues de précipitation a été modifiée par la suite entraînant une amélioration des ratios sortie/entrée respectant l'écart acceptable défini. Pour l'ensemble des essais de remédiation menés à l'échelle pilote sur les déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ, les bilans de masse se situent dans l'écart acceptable, ce qui permet de conforter l'exactitude des analyses et la cohérence des résultats obtenus (rendements de solubilisation). En effet, aucune perte ni contamination significative en As, Cr et Cu n'est observée lors des différents essais de remédiation à l'échelle pilote. Les bilans de masse établis permettent de confirmer que le

procédé de remédiation des déchets de bois traité à base de composés cuivrés à l'échelle pilote est efficace, fiable et valide.

#### **4.6.4. Évolution du procédé de remédiation dans le futur**

Un changement de la composition du flux de déchets de bois traité est attendu au cours des prochaines années en raison du remplacement, en janvier 2004, du bois traité à l'ACC par de nouveaux agents de préservation incluant les bois traités au CAQ et à l'AC pour la majorité des applications résidentielles. Des études ont mis en évidence la possibilité de trier les déchets de bois traité en fonction de l'agent de préservation appliqué initialement. Les techniques de tri par XRF ou LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy System) s'avèrent très efficaces mais peuvent parfois être onéreuses avec des coûts estimés à 10 – 35 \$.t<sup>-1</sup> et 7 – 26 \$.t<sup>-1</sup> respectivement ainsi que des investissements pouvant atteindre jusqu'à 550 000 \$ (Hasan *et al.* 2011). Afin de s'affranchir des coûts liés au tri des déchets de bois traité à base de composés cuivrés en fonction de l'agent de préservation utilisé, des essais ont été réalisés en triplicata à l'échelle pilote sur des mélanges de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC dont les proportions varient d'un mélange à un autre. L'objectif de cette étude est de simuler l'évolution de la composition du flux de déchets de bois traité dans le futur et d'étudier la capacité du procédé de remédiation développé à répondre aux changements de la composition du flux de déchets à venir dans les prochaines années. Les performances d'enlèvement des métaux présents dans différents mélanges de déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC ainsi que les conditions opératoires ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] et [FeCl<sub>3</sub>]) requises ont été explorées à l'échelle pilote. Les compositions des différents mélanges de bois traité ont été définis afin de simuler l'évolution du flux de déchets de bois traité dans le futur en se basant sur la production de bois traité et sur la durée de mise en service des structures en bois traité en fonction de leurs applications (Cooper 2003; Hasan *et al.* 2011).

##### **4.6.4.1. Caractérisation des mélanges de déchets de bois traité étudiés**

Le *Tableau 38* présente les proportions de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC ainsi que les teneurs initiales en métaux présents dans chacun des mélanges de bois traité étudiés à l'échelle pilote. Le *Mélange 1* contenant majoritairement des déchets de bois traité à l'ACC (75%) et partiellement des bois traités au CAQ (25%) et à l'AC (25%) représente la composition du flux de déchets de bois traité dans les 10 prochaines années. Le *Mélange 2* composé de 50% de déchets de bois traité à l'ACC et 50% de bois traité au CAQ et à l'AC représente le flux

de déchets de bois traité dans 30 – 50 prochaines années et le *Mélange 3* majoritairement composé de bois traité au CAQ (37,5%) et à l'AC (37,5%) représente, quant-à-lui, le flux de déchets de bois traité dans 60 – 70 prochaines années.

**Tableau 38** Composition (%) des différents mélanges de déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ ainsi que les teneurs initiales en métaux (mg.kg<sup>-1</sup>) présents initialement dans les mélanges

		Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
<b>Composition de bois traité (%)</b>	ACC	75,0	50,0	25,0
	CAQ	12,5	25,0	37,5
	AC	12,5	25,0	37,5
<b>Teneurs en métaux (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	Arsenic	4 320 ± 100	2 770 ± 210	1 660 ± 80
	Chrome	5 690 ± 80	3 730 ± 330	2 070 ± 220
	Cuivre	3 670 ± 30	2 920 ± 90	2 280 ± 170

Les teneurs en métaux présents initialement dans les mélanges sont très variables et dépendent de la proportion de déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC. Les concentrations initiales en As et Cr présentes dans les mélanges de déchets de bois traité diminuent de 4 320 mg As.kg<sup>-1</sup> et 5 690 mg Cr.kg<sup>-1</sup> dans le *Mélange 1* à 1 660 mg As.kg<sup>-1</sup> et 2 070 mg Cr.kg<sup>-1</sup> pour le *Mélange 3*. Les teneurs en As et Cr sont plus faibles dans le *Mélange 3* que dans le *Mélange 1* en raison de l'absence d'As et de Cr dans la formulation des bois traités au CAQ et à l'AC, qui sont utilisés en plus grandes proportions dans le *Mélange 3*. Les teneurs en Cu diminuent de 3 670 mg.kg<sup>-1</sup> pour le *Mélange 1* à 2 280 mg.kg<sup>-1</sup> pour le *Mélange 3*, ce qui peut être expliqué par l'utilisation d'une plus faible proportion de déchets de bois traité à l'ACC ayant des concentrations en Cu plus élevées (3 000 à 4 000 mg Cu.kg<sup>-1</sup>) comparativement aux bois traités au CAQ et à l'AC (1 000 à 2 000 mg Cu.kg<sup>-1</sup>).

#### 4.6.4.2. Performances d'enlèvement des métaux présents dans les mélanges de bois traité.

La *Figure 51* illustre l'évolution des teneurs en As, Cr et Cu mesurées dans les différents mélanges de déchets de bois traité à base de composés cuivrés durant le procédé de remédiation. Des études précédentes réalisées à l'échelle laboratoire ont révélées l'importance d'ajuster les conditions en acide sulfurique requises lors des étapes de lixiviation en fonction de

la teneur initiale en métaux présents dans les bois traités. En effet, la remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, ayant des teneurs initiales élevées, nécessite des conditions acides plus strictes que les échantillons ayant des teneurs initiales en As, Cr et Cu plus faibles. L'acide sulfurique facilite la solubilisation des métaux en « cassant » les liaisons entre les métaux et la lignine ou l'hémicellulose ou en « brisant » les composantes intrinsèques du bois, entraînant la solubilisation d'une partie de la matière organique (Janin *et al.* 2011). Il est par conséquent important d'ajuster la concentration en acide sulfurique en fonction de l'échantillon de bois traité à remédier.

Pour les essais de remédiation réalisés sur les mélanges de bois traité, la concentration en acide sulfurique a été fixée à 0,3 N pour le *Mélange 1* et à 0,2 N pour les *Mélanges 2* et *3* afin de s'assurer que les conditions acides sont suffisamment fortes pour permettre un enlèvement efficace des métaux présents dans les différents mélanges de bois traité. La concentration en acide requise est plus importante pour les essais réalisés sur le *Mélange 1* en raison des proportions plus larges de déchets de bois traité à l'ACC et des teneurs en As, Cr et Cu plus élevées que pour les autres mélanges.

Quelque soit le mélange de déchets de bois traité considéré, le procédé de remédiation s'avère très efficace permettant de réduire les teneurs en métaux présentes dans le bois, et ce tout au long du procédé de remédiation. Les teneurs en As dans les bois remédiés varient entre 18 et 49 mg.kg<sup>-1</sup>, ce qui correspond à plus de 98% d'enlèvement. Les teneurs résiduelles en Cr et Cu dans les mélanges de bois remédiés sont comprises entre 220 et 549 mg Cr.kg<sup>-1</sup> et entre 18 et 45 mg Cu.kg<sup>-1</sup>. Le procédé de remédiation des déchets de bois traité permet de solubiliser plus de 89% du Cr et 99% du Cu initialement présents dans des mélanges de déchets de bois traité, et ce, quelque soit la proportion de chacun des bois traités présente dans le mélange.

Les performances d'enlèvement de l'As, du Cr et du Cu obtenues mettent en évidence la robustesse du procédé de remédiation à l'échelle pilote ainsi que la capacité du procédé de remédiation à s'adapter parfaitement aux changements futurs de composition du flux de déchets de bois traité. En effet, un simple ajustement des paramètres opératoires et plus particulièrement de la concentration en acide sulfurique en fonction de la proportion de déchets de bois traité à l'ACC permet de maintenir l'efficacité du procédé à un niveau constant.

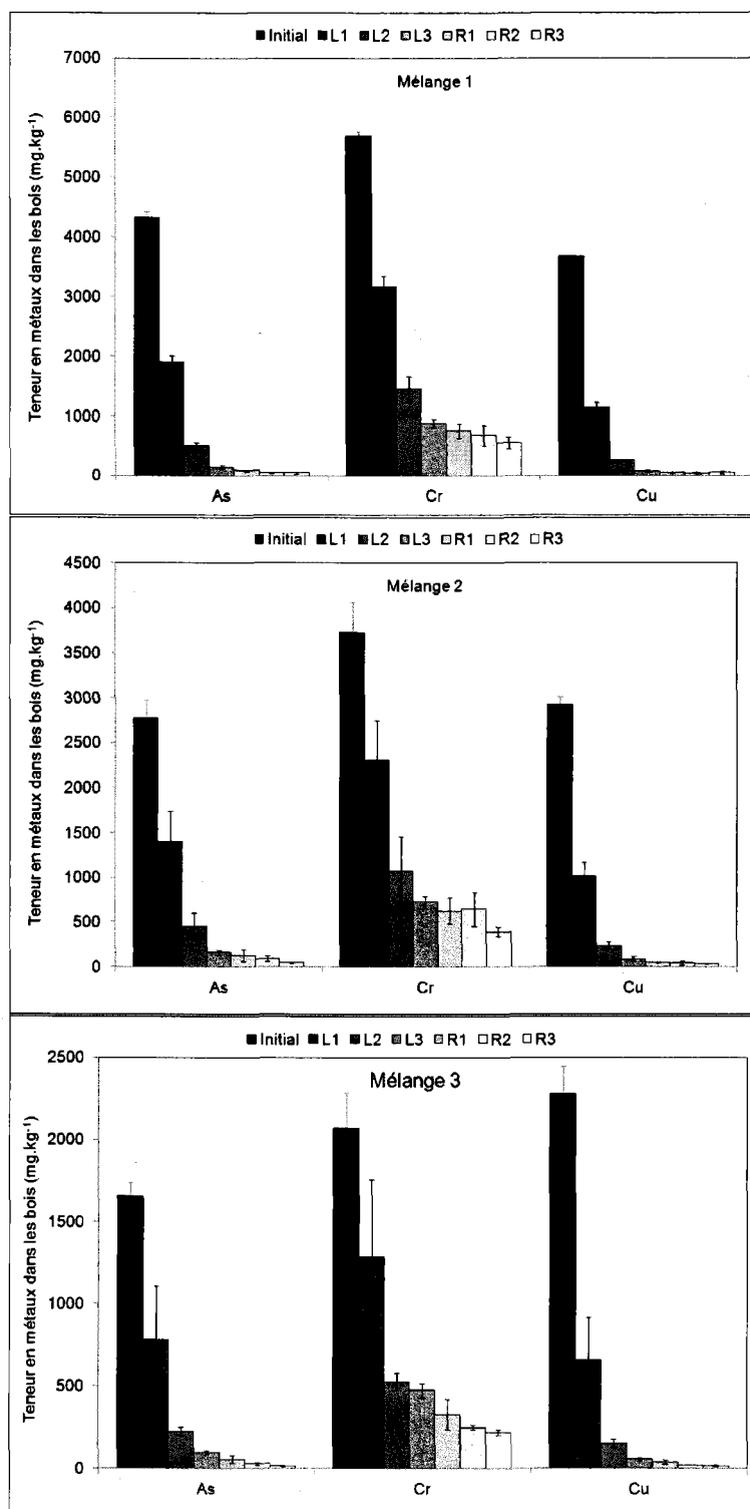


Figure 51 Évolution des teneurs en As, Cr et Cu présentes dans les différents mélanges de bois traité au cours du procédé de remédiation

#### 4.6.4.3. Traitement des effluents par précipitation-coagulation

La remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ génère des volumes importants d'effluents acides contenant des concentrations variables en As, Cr et Cu en fonction du mélange de bois traité considéré (*Tableau 39*). Les teneurs en métaux mesurées dans les *Lixiviats* sont fortement influencées par les proportions de déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC présentes dans le mélange. En effet, des teneurs en métaux élevées ont été observées dans les effluents provenant de la remédiation de mélanges contenant d'importantes proportions de déchets de bois traité à l'ACC. Les teneurs en As mesurées dans les *Lixiviats 1* diminuent de 381 à 121 mg.L<sup>-1</sup> lorsque la proportion de déchets de bois traité à l'ACC présente dans le mélange diminue de 75 à 25%. De manière similaire, les teneurs en Cr et Cu diminuent de 441 à 139 mg Cr.L<sup>-1</sup> et de 363 à 173 mg Cu.L<sup>-1</sup> au fur et à mesure que la proportion de déchets de bois traité à l'ACC présente dans le mélange considéré diminue.

**Tableau 39 Teneurs en métaux (mg.L<sup>-1</sup>) présents dans les effluents avant et après traitement par précipitation-coagulation**

Mélange de bois traité	Mélange 1			Mélange 2			Mélange 3		
	As	Cr	Cu	As	Cr	Cu	As	Cr	Cu
Lixiviat 1	347	374	350	251	269	292	109	112	189
Lixiviat 2	130	146	86,9	103	113	84,8	35,9	39,3	40,9
Lixiviat 3	38,8	15,9	14,8	34,3	42,8	22,2	14,5	18,6	12,6
Surnageant 1	0,31	0,22	1,87	0,06	0,13	3,31	0,27	0,13	2,61
	99,9	99,9	99,9	100	100	98,9	99,8	99,9	98,6
Surnageant 2	0,32	0,14	0,41	0,41	0,34	0,92	0,58	0,25	1,08
	99,8	99,9	99,6	99,6	99,7	98,9	98,4	99,4	97,4
Surnageant 3	0,21	0,11	0,10	0,10	0,04	0,18	0,26	0,12	0,28
	99,5	99,3	99,5	99,5	99,9	99,2	98,3	99,4	97,8
Teneurs limites*	1	5	5	1	5	5	1	5	5

\*Concentrations limites pour le rejet dans les égouts pour les villes de Montréal et de Québec.

Le traitement des effluents par précipitation-coagulation a pour objectif d'abaisser les concentrations en métaux présentes dans les effluents en-dessous des teneurs limites permettant le rejet des effluents industriels dans les égouts municipaux. Les villes de Québec et Montréal interdisent le rejet à l'égout d'effluents industriels ayant des concentrations en métaux

supérieures à 1 mg.L<sup>-1</sup> d'As et à 5 mg.L<sup>-1</sup> de Cr et de Cu. Le traitement par précipitation-coagulation des effluents provenant de la remédiation des différents mélanges de bois traité s'avère très efficace. Après traitement, les teneurs résiduelles en métaux rencontrent les normes de rejet à condition d'ajuster la quantité de chlorure ferrique en fonction de la teneur initiale en métaux présents dans les effluents. En effet, le traitement des effluents permet de récupérer près de 95 à 100% de l'As, du Cr et du Cu présents dans les effluents. Comme attendu, la précipitation-coagulation s'avère être très efficace et fiable pour le traitement des effluents provenant de la remédiation de mélanges de déchets de bois traité. Cette technologie apparaît comme étant adaptable aux changements futurs attendus concernant la composition du flux de déchets de bois traité.

#### 4.6.4.4. Adaptations du procédé de remédiation dans le futur

L'efficacité du procédé de remédiation des déchets de bois traité ainsi que du traitement des effluents par précipitation-coagulation ne semble pas être influencée par les proportions de déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC présents dans le mélange. La consommation en produits chimiques (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub> et NaOH) ainsi que la production de déchets ultimes (boues de précipitation) sont, quant-à-elles, fortement influencées par la composition du mélange de déchets de bois traité à base de composés cuivrés, ce qui a un impact direct sur les coûts opératoires. Le *Tableau 40* présente les consommations en produits chimiques ainsi que la production totale de boues métalliques de précipitation pour chacun des mélanges de déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ et à l'AC étudiés.

**Tableau 40** Récapitulatif des consommations en produits chimiques (kg.tbt<sup>-1</sup>) et de la production de déchets ultimes (kg.tbt<sup>-1</sup>) liées à la remédiation de différents mélanges de déchets de bois traité

Mélange de bois	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
<b>Consommation de produits chimiques</b>			
Acide sulfurique	300	203	203
Chlorure ferrique	134 ± 18	101 ± 8	90,9 ± 1,9
Hydroxyde de sodium	159 ± 11	127 ± 29	123 ± 8
<b>Volume de déchets ultimes</b>			
Volume de boues	130 ± 20	90 ± 10	80 ± 1

La proportion de déchets de bois traité à l'ACC présente dans le mélange a une influence directe sur la consommation en acide sulfurique lors des étapes de lixiviation ainsi que sur la consommation en chlorure ferrique et en hydroxyde de sodium lors du traitement des effluents par précipitation-coagulation. La diminution de la proportion de déchets de bois traité à l'ACC présents dans le flux de déchets de bois traité attendue dans les prochaines années devrait entraîner une réduction de la consommation en produits chimiques du procédé de remédiation. En effet, selon nos estimations, la consommation en acide sulfurique devrait diminuer de 300 à 203 kg.tbt<sup>-1</sup> lors de la diminution de la proportion de déchets de bois traité à l'ACC de 75 à 25%. Dans le même temps, la consommation en chlorure ferrique devrait diminuer de 134 à 91 kg.tbt<sup>-1</sup> et la consommation en hydroxyde de sodium nécessaire pour l'ajustement du pH devrait diminuer de 159 à 123 kg.tbt<sup>-1</sup>.

La production de boues métalliques, représentant le déchet ultime du procédé, est également influencée par la proportion de déchets de bois traité à l'ACC présents dans le mélange. En effet, la quantité de boues produites lors du traitement des effluents par précipitation-coagulation diminue de 130 à 80 kg.tbt<sup>-1</sup> lorsque la proportion de déchets de bois traité dans le mélange diminue de 75 à 25%. La réduction de près de 38% de la quantité de boues de précipitation formées peut être expliquée par la production d'une plus faible quantité d'hydroxydes métalliques durant le traitement par précipitation-coagulation qui est directement liée à des teneurs en métaux (As, Cr, Cu et Fe) dans les effluents plus faibles. De plus, l'utilisation d'une concentration en acide sulfurique moins importante lors des essais réalisés sur les *Mélanges 2* et *3* entraîne une solubilisation moins importante de la matière organique, qui est directement transférée dans les boues de précipitation durant le traitement. En conclusion, la réduction de la proportion de déchets de bois traité à l'ACC dans les mélanges de déchets de bois traité entraîne une diminution significative la masse de déchets ultimes à gérer au cours des prochaines années, ce qui s'intègre parfaitement dans la politique actuelle du gouvernement québécois concernant la gestion des déchets.



## 5. ÉTUDE TECHNICO-ECONOMIQUE

Le développement de procédés de remédiation de matrices polluées (déchets solides, eaux usées, sols) à une échelle industrielle nécessite une connaissance approfondie des coûts d'exploitation de ces technologies.

### 5.1. Schéma de procédé

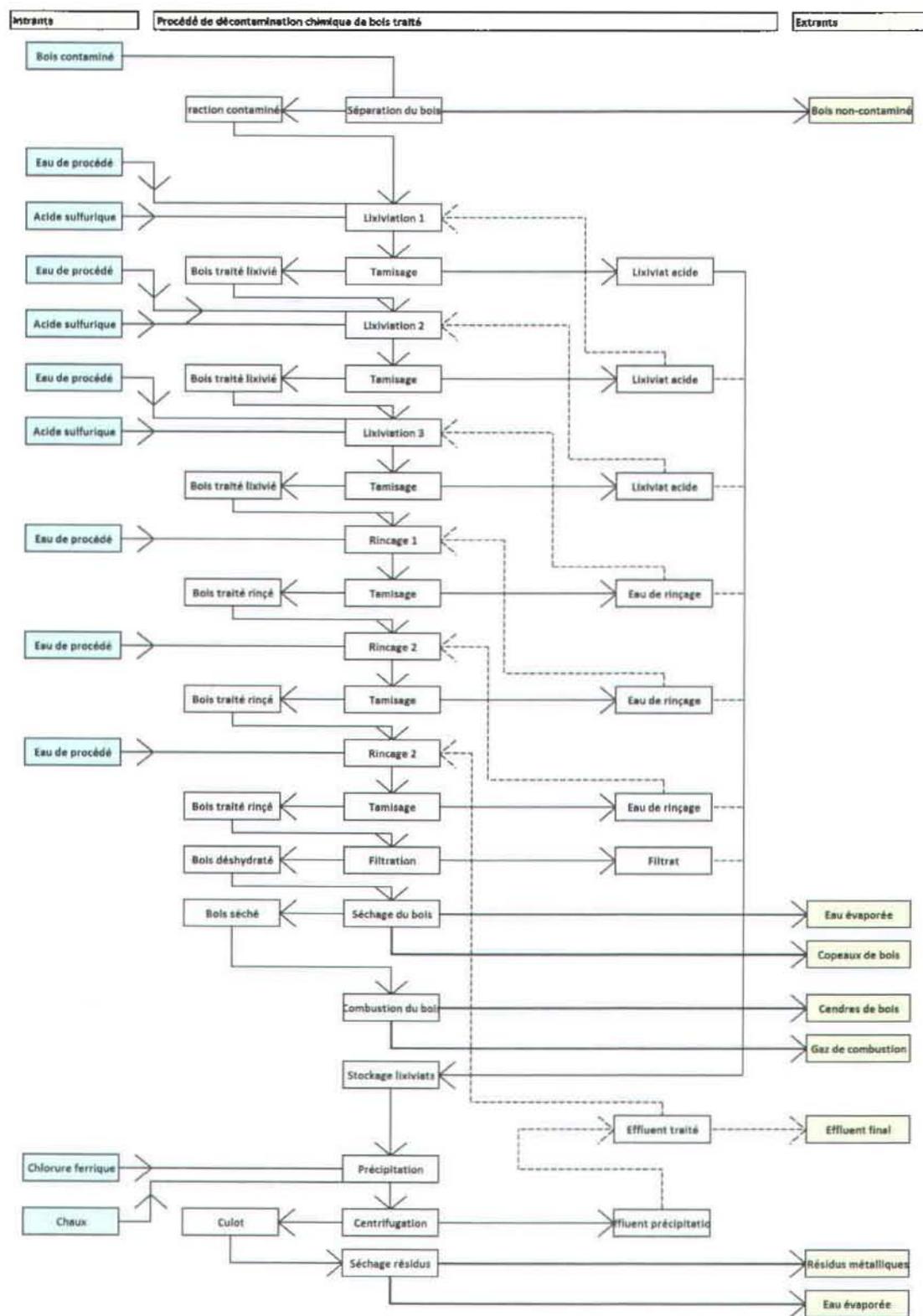
La première étape à réaliser lors du développement d'une étude technico-économique d'une filière de traitement consiste à décrire le procédé de remédiation sous forme d'un schéma de procédé complet identifiant tous les intrants (matrice à traiter, eaux de procédé, produits chimiques), l'ensemble des étapes de la filière de traitement (étapes de lixiviation, de rinçage, de tamisage, de séchage, de traitement des effluents) ainsi que tous les extrants (matrices traitées, sous-produits de traitement : boues, cendres, résidus ultimes). Les eaux de procédé recirculées à l'intérieur du procédé de remédiation doivent être identifiées sur le schéma de procédé. La *Figure 52* présente le schéma du procédé de remédiation développé dans le cadre de ce projet de recherche.

### 5.2. Définition des paramètres opératoires et d'exploitation

Un nombre important de paramètres (variables), pouvant être modifiés au besoin, doivent ensuite être définis afin de poursuivre le développement du modèle technico-économique et d'évaluer les effets de ces paramètres sur la performance économique de la technologie développée. Les variables à définir comprennent :

- les paramètres d'exploitation de base (période d'opération, capacité de traitement de l'usine, nombre d'heures d'opération par jour, facteur d'efficacité d'opération),
- les paramètres de marché de base (taux d'inflation annuel, taux d'intérêt annuel, taux d'escompte annuel, imposition sur le revenu),
- les paramètres de capitalisation (période d'amortissement, fonds de roulement, durée de vie des équipements),
- les paramètres opératoires (produits chimiques, main d'œuvre, consommables, entretien et réparation, matériaux courants, frais de laboratoire, brevets et redevances)
- les paramètres permettant de prendre en considération les coûts indirects (dépenses administration, avantages sociaux, assurances et taxes, recherche et développement).

Figure 52 Schéma du procédé complet de remédiation des déchets de bois traité



Le *Tableau 41* présente les différents paramètres d'exploitation et de marché de base définis lors de la mise en place du modèle technico-économique du procédé de remédiation des déchets de bois traité.

**Tableau 41 Définition des paramètres d'exploitation de base et des paramètres de marché définis pour le développement de l'étude technico-économique du procédé de remédiation**

Étapes de traitement	Unités	Valeurs
<b>Paramètres d'exploitation de base</b>		
Période d'opération	jrs.an <sup>-1</sup>	350
Capacité de traitement de l'usine	tbt.jr <sup>-1</sup>	317
Période d'opération quotidienne	h.jr <sup>-1</sup>	24
Facteur d'efficacité d'opération	%	90
Facteur de sécurité sur le dimensionnement	%	20
<b>Paramètres de marché</b>		
Taux d'inflation annuel	%.an <sup>-1</sup>	2,0
Taux d'intérêt annuel	%.an <sup>-1</sup>	4,0
Taux d'escompte annuel	%.an <sup>-1</sup>	6,0
Taux d'imposition sur le revenu	% des revenus bruts	30
Taux d'échange	\$US.\$CAN <sup>-1</sup>	1,0
Revenus unitaires de gestion du bois traité	\$.tbt <sup>-1</sup>	60
Revenus unitaires de valorisation du cuivre métallique	\$.kg <sup>-1</sup> de Cu	7,7
Marshall and Swift Equipment Cost Index	1th Q - 2011	1490

Les paramètres de capitaux, les paramètres opératoires ainsi que les paramètres permettant de prendre en considération les coûts indirects seront présentés dans les sections suivantes.

Le modèle technico-économique doit également comprendre un ensemble de paramètres techniques spécifiques à chaque étape du procédé comme par exemple, le temps de rétention hydraulique (TRH), le contenu en solides, la consommation des réactifs chimiques, la siccité des boues ou résidus après déshydratation, le temps de stockage des solutions, etc... (*Tableau 42*). Ces différents paramètres ont été établis en se basant sur les essais de remédiation des déchets de bois traité menés à l'échelle pilote.

**Tableau 42 Définition des paramètres opératoires du procédé de remédiation basée sur les essais de remédiation menés à l'échelle pilote**

<b>Lixiviation (LIX1-LIX3)</b>		
Siccité initiale du bois contaminé	% (p/p)	85
Densité du bois contaminé	g.mL <sup>-1</sup>	0,4
Densité de pulpe	% (p/v <sub>L</sub> )	15
Température de lixiviation	°C	75
Rendement énergétique	%	80
Température initiale du lixiviat	°C	50
Temps de rétention hydraulique	min	120
Concentration de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajoutée	g.L <sup>-1</sup>	9,81
<b>Rincage (RIN1-RIN3)</b>		
Densité de pulpe	% (p/v <sub>L</sub> )	15
Temps de rétention hydraulique	min	7
<b>Tamissage (TAM1-TAM6)</b>		
Siccité du bois tamisé	% (p/p)	40
Taux de capture des MES	%	98
Temps de stockage du lixiviat/eau de rinçage	min	10
Taux de recirculation des lixiviats/eau de rinçage	% (v/v <sub>t</sub> )	98
<b>Filtration du bois décontaminé (FPV1)</b>		
Siccité du bois filtré	% (p/p)	70
Taux de capture des MES	%	98
Temps de stockage du filtrat	min	10
<b>Séchage du bois décontaminé (SEC1)</b>		
Rendement énergétique	%	90
Siccité finale du bois	% (p/p)	92
Temps de stockage du bois séché	min	0
<b>Stockage des lixiviats (SLX1)</b>		
Temps de stockage des lixiviats	min	10
<b>Précipitation (PRE1)</b>		
Concentration de NaOH ajoutée	g NaOH.L <sup>-1</sup>	5,1
Concentration de FeCl <sub>3</sub> ajoutée	g FeCl <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>	2,8
Temps de rétention hydraulique	min	10
<b>Centrifugation (CEN1)</b>		
Siccité du culot de centrifugation	% (p/p)	20
Taux de production de résidus métalliques	kg.tbt <sup>-1</sup>	47
Densité des résidus métalliques	g.mL <sup>-1</sup>	1,5
Temps de stockage de l'effluent de précipitation	min	10
Taux de recirculation du centrat	% (v/v <sub>t</sub> )	99
<b>Séchage résidus (SEC1)</b>		
Rendement énergétique	%	90
Siccité finale des résidus	% (p/p)	95
Temps de stockage des résidus métalliques	min	1440

### 5.3. Bilans massique et volumique

L'étape suivante consiste à calculer les bilans massique et volumique pour chacun des intrants et extrants du procédé de remédiation (*Tableau 44*). Les bilans massique et volumique définis pour chaque étape du procédé peuvent être présentés sous la forme d'une table servant aux calculs des éléments suivants entrants et sortants pour chaque étape du procédé:

- Volume (L),
- Masse humide (kg),
- Poids sec (kg),
- Solides totaux (% p/p),
- Densité ( $\text{kg.L}^{-1}$ ).

De manière générale, les bilans sont définis pour un volume ou une masse spécifique de matrice traitée. Dans le cas de la remédiation des déchets de bois traité, les bilans ont été générés pour une tonne sèche de déchets de bois traité à remédier.

Un bilan des volumes, des masses humides et des poids secs de tous les intrants et extrants est ensuite calculé afin de s'assurer que les valeurs obtenues sont comprises entre 85 et 115% (100% étant la valeur recherchée).

### 5.4. Dimensionnement des équipements

La réalisation du bilan de masse (*Tableau 43*) permet ensuite de dimensionner les différents équipements requis en fonction de la capacité de traitement déterminée de l'usine ( $\text{tbt.j}^{-1}$ ). Le dimensionnement des équipements possède un impact non négligeable sur les coûts totaux du procédé de remédiation. Par exemple, des équipements sur-dimensionnés peuvent entraîner une sur-consommation énergétique alors que des équipements sous dimensionnés ne permettent pas de répondre adéquatement aux éventuelles fluctuations opératoires du procédé. Différents paramètres doivent être pris en compte lors du dimensionnement des équipements tels que le temps horaire d'utilisation (TEHU) de l'équipement considéré ( $\text{min.h}^{-1}$ ), le nombre d'heures d'opération par jour (FHNO) ( $\text{h.jr}^{-1}$ ) et si le procédé est opéré en continu, soit 24 h sur 24 h ou autrement. De plus, un facteur de sécurité (FASE) de 20% est souvent recommandé et utilisé pour sur dimensionner les équipements afin de tenir compte des fluctuations opératoires.

**Tableau 43 Bilan massique et volumique pour chaque étape du procédé**

Étapes	Code	Volume (L)	Masse humide (kg)	Poids sec (kg)	Solides totaux (% p/p)	Densité (kg.L <sup>-1</sup> )
Bois traité contaminé	BTC1	2941,18	1176,47	1000,00	85,00	0,400
Lixiviation 1	LIX1	4803,92	3957,73	537,88	13,59	0,824
Lixiviat recirculé	LIA2	3266,67	3301,28	34,61	1,05	1,011
Eau de procédé	EAU1	64,81	64,81	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS1	1,85	3,41	3,27	95,93	1,840
Tamassage	TAM1	4803,92	3957,73	537,88	13,59	0,824
Lixiviat acide	LIA1	2818,92	2732,73	47,88	1,75	0,969
Bois traité lixivié	BTL1	1985,00	1225,00	490,00	40,00	0,617
Lixiviation 2	LIX2	5318,33	4591,94	525,32	11,44	0,863
Lixiviat recirculé	LIA3	3266,67	3298,71	32,05	0,97	1,010
Eau de procédé	EAU2	64,81	64,81	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS2	1,85	3,41	3,27	95,93	1,840
Tamassage	TAM2	5318,33	4591,94	525,32	11,44	0,863
Lixiviat acide	LIA2	3333,33	3366,94	35,32	1,05	1,010
Bois traité lixivié	BTL2	1985,00	1225,00	490,00	40,00	0,617
Lixiviation 3	LIX3	5318,33	4573,90	522,70	11,43	0,860
Lixiviat recirculé	LIA4	3266,67	3266,67	0,00	0,00	1,000
Eau de procédé	EAU3	48,14	48,14	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS3	18,53	34,09	32,70	95,93	1,840
Tamassage	TAM3	5318,33	4573,90	522,70	11,43	0,860
Lixiviat acide	LIA3	3333,33	3348,90	32,70	0,98	1,005
Bois traité lixivié	BTL3	1985,00	1225,00	490,00	40,00	0,617
Rinçage 1	RIN1	5318,33	4558,33	490,00	10,75	0,857
Eau de rinçage recirculée	EAR2	3266,67	3266,67	0,00	0,00	1,000
Eau de procédé	EAU6	66,67	66,67	0,00	0,00	1,000
Tamassage	TAM6	5318,33	4558,33	490,00	10,75	0,857
Eau de rinçage	EAR1	3333,33	3333,33	0,00	0,00	1,000
Bois traité rincé	BTR1	1985,00	1225,00	490,00	40,00	0,617
Rinçage 2	RIN2	5318,33	4558,33	490,00	10,75	0,857
Eau de rinçage recirculée	EAR3	3266,67	3266,67	0,00	0,00	1,000
Eau de procédé	EAU7	66,67	66,67	0,00	0,00	1,000
Tamassage	TAM7	5318,33	4558,33	490,00	10,75	0,857
Eau de rinçage	EAR2	3333,33	3333,33	0,00	0,00	1,000
Bois traité rincé	BTR2	1985,00	1225,00	490,00	40,00	0,617
Rinçage 3	RIN3	5318,33	4558,33	490,00	10,75	0,857
Centrat recirculé	CNT1	3266,67	3266,67	0,00	0,00	1,000
Eau de procédé	EAU8	66,67	66,67	0,00	0,00	1,000
Tamassage	TAM8	5318,33	4558,33	490,00	10,75	0,857
Eau de rinçage	EAR3	3333,33	3333,33	0,00	0,00	1,000
Bois traité rincé	BTR3	1985,00	1225,00	490,00	40,00	0,617
Séchage du bois	SEC1	2930,59	1288,24	990,00	76,85	0,440
Bois séché	BSE1	2718,44	1076,09	990,00	92,00	0,396
Eau évaporée	VAP1	212,15	212,15	0,00	0,00	1,000
Copeaux de bois	COP1	2718,44	1076,09	990,00	92,00	0,396
Précipitation	PRE1	3740,85	3666,30	78,36	2,14	0,980
Soude caustique	NAO1	41,59	60,31	18,72	31,03	1,450
Chlorure ferrique	CFE1	22,00	32,41	10,41	32,11	1,473
Chaux	CHA1	0,00	0,00	0,00	4,76	1,003
Centrifugation	CEN1	3740,85	3666,30	78,36	2,14	0,980
Effluent de précipitation	EFP1	3631,65	3549,30	54,96	1,55	0,977
Culot de centrifugation	CUC1	109,20	117,00	23,40	20,00	1,071
Séchage des résidus	SEC2	109,20	117,00	23,40	20,00	1,071
Résidus métalliques	REM1	16,83	24,63	23,40	95,00	1,463
Eau évaporée	VAP2	92,37	92,37	0,00	0,00	1,000
Effluent traité	EFT1	3631,65	3549,30	54,96	1,55	0,977
Effluent recirculé	CNT1	3266,67	3266,67	0,00	0,00	1,000
Effluent final	EFF1	364,98	282,63	54,96	19,45	0,774
<b>Bilan de masse</b>						
Intrants (input)		3404,77	1687,86	1068,36		
Extrants (output)		3404,77	1687,86	1068,36		
E/I (%)		100,00	100,00	100,00		

## 5.5. Coûts en capitaux

### 5.5.1. Estimation des coûts d'achat et de transport des équipements

Une fois le dimensionnement des différents équipements constituant la filière de traitement défini, le Coût d'achat et de transport (CATE) peut être estimé pour chacun des équipements requis en se basant sur l'Équation 14.

**Équation 14 Détermination du coût d'achat et de transport (CATE) pour un équipement donné**

$$\text{CATE} = X \times (\text{CAP})^Y \times (\text{MSECI})_{(a/o)}$$

- Où
- X représente la constante de coût pour l'équipement considéré;
  - Y représente le facteur de mise à l'échelle;
  - CAP représente la capacité de l'équipement;
  - MSECI(a) représente la valeur actualisée de l'indice Marshall and Swift Equipment Cost Index;
  - MSECI(o) représente la valeur à l'origine de l'indice Marshall and Swift Equipment Cost Index.

Un des problèmes rencontrés lors de la détermination des coûts et de transport pour un équipement donné est que, bien souvent, les données récoltées sont obsolètes. Afin d'ajuster ces coûts en fonction des conditions économiques, différents indicateurs économiques ont été développés. L'indicateur économique Marshall and Swift Equipment Cost Index (MSECI ou M&S index) a été instauré en 1926 (valeur d'origine : 100) pour l'actualisation des prix d'achat des équipements dans différents secteurs industriels. Cet indice est mis à jour à chaque trimestre et peut être consulté dans la revue *Chemical Engineering* ([www.che.com](http://www.che.com)). La valeur de l'indice MSECI était de 1490,2 au premier trimestre de 2011.

### 5.5.2. Estimation du coût total d'investissement

Une fois les coûts des différents équipements déterminés, le coût total d'investissement (INVE) peut être estimé à l'aide de la méthode des facteurs de Lang, principalement utilisée pour les usines de procédés liquides, solides ou mixtes. Cette méthode est basée sur le principe que les autres composantes du coût total d'investissement d'une unité industrielle peuvent être obtenues en multipliant le coût de chacun des équipements requis par certains facteurs.

Les coûts fixes totaux en capitaux (TCFC) sont ensuite estimés en additionnant :

- les coûts directs comprenant les coûts d'achat et de transport des équipements (CATE), les frais d'installation et d'isolation des équipements, les coûts pour les conduites et la tuyauterie, les coûts associés au système électrique, à la construction des bâtiments, à l'acquisition du terrain ainsi que les facilités et services;
- les coûts indirects comprenant les frais d'ingénierie et de supervision ainsi que les dépenses de construction;
- les frais de gestion de construction correspondent aux frais du contracteur et représentent, en général, 9% du CATE;
- les frais contingents représentent, quant-à-eux, 26% du CATE.

Le Fond de roulement correspond aux ressources financières devant être disponibles au début du projet pour la mise en place et l'exploitation des infrastructures de traitement. En général, le Fond de roulement nécessaire est estimé à 15% du TCFC.

La sommation des coûts totaux en capitaux (TCFC) et le montant du Fond de roulement (TFOR) permet ensuite d'estimer le coût total d'investissement (INVE) (*Tableau 44*). Dans le cas de l'implantation d'une usine de remédiation des déchets de bois traité permettant de traiter 100 000 tbt par année, les coûts totaux d'investissement sont estimés à 25 712 473 \$CAN.

**Tableau 44 Récapitulatif des coûts en capitaux directs et indirects**

Items	Base de calcul	Valeurs	Coûts (\$CAN)
<b>I. Coûts directs</b>			
A. Équipements			
1. Achat et transport des équipements			7 597 238
2. Installation et isolation des équipements	% équipements livrés	19	1 443 475
3. Instrumentation et contrôle	% équipements livrés	3	227 917
4. Conduites et tuyauterie	% équipements livrés	7	531 807
5. Système électrique	% équipements livrés	8	607 779
B. Bâtiments de procédés et services	% équipements livrés	18	1 367 503
C. Aménagement du terrain	% équipements livrés	3	227 917
D. Facilités et services	% équipements livrés	14	1 063 613
E. Acquisition du terrain	% équipements livrés	4	303 890
Total des coûts directs			13 371 140
<b>II. Coûts indirects</b>			
A. Ingénierie et supervision	% équipements livrés	32	2 431 116
B. Dépenses de construction	% équipements livrés	10	759 724
Total des coûts indirects			3 190 840
<b>Frais de gestion de construction</b>	<b>% capital (directs + indirects)</b>	<b>9</b>	<b>1 490 578</b>
<b>Frais contingents</b>	<b>% capital (directs + indirects)</b>	<b>26</b>	<b>4 306 115</b>
Total des coûts fixes en capitaux			22 358 673
<b>Fonds de roulement</b>	<b>% coûts fixes en capitaux</b>	<b>15</b>	<b>3 353 801</b>
<b>Total du coût d'investissement</b>			<b>25 712 473</b>

## 5.6. Coûts directs d'opération

L'estimation des coûts directs d'opération (CADO) prend en considération les coûts de différents items tels que les coûts des produits chimiques, de la main d'œuvre d'opération et de supervision, des consommables (électricité, eau de procédé, carburants), des coûts liés à la gestion des déchets (boues de précipitation, cendres), des coûts d'entretien et de réparation, des frais d'analyses de laboratoires ainsi que des frais de brevets et redevances.

### 5.6.1. Coûts en produits chimiques

L'estimation des coûts en produits chimiques est réalisée pour chaque réactif en multipliant le coût unitaire de chaque produit chimique (FCPA) par la quantité requise pour la remédiation d'une tonne de déchets de bois traité. Pour déterminer les quantités requises de réactifs chimiques, nous avons considéré que, dans le cas des déchets de bois traités à l'ACC (provenant majoritairement de poteaux), seulement 50% en masse du poteau est traité et nécessite par conséquent d'être remédié pour alors que dans le cas des déchets de bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ (provenant majoritairement de planches), la totalité du bois doit être remédiée. Le *Tableau 45* regroupe, à titre indicatif, quelques informations et le coût unitaire des principaux produits chimiques requis dans le procédé de remédiation des déchets de bois traité.

**Tableau 45** Prix unitaires de quelques réactifs chimiques (ICIS 2006)

Produits	P.M. (g.mol <sup>-1</sup> )	Concentration	Densité (kg.L <sup>-1</sup> )	Unités	Coûts unitaires
Acide sulfurique	98,06	96,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,84	\$CAN.kg <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100%)	0,13
Chlorure ferrique	162,2	32% FeCl <sub>3</sub> , 424 g FeCl <sub>3</sub> /L	1,32	\$CAN.kg <sup>-1</sup> FeCl <sub>3</sub> (100%)	0,50
Chaux inerte	74,08	100% Ca(OH) <sub>2</sub>	2,21	\$CAN.kg <sup>-1</sup> Ca(OH) <sub>2</sub> (100%)	0,14
Hydroxyde de sodium	40,00	450 g/L NaOH	1,45	\$CAN.kg <sup>-1</sup> NaOH (100%)	0,60
Polymère anionique	-	100% Magnafloc 10	-	\$CAN.kg <sup>-1</sup> Polymère (100%)	7,00

La sommation de chacun des coûts en produits chimiques permet de déterminer le coût total en produits chimiques du procédé de traitement, exprimé en \$CAN.tbt<sup>-1</sup>. Le Coût annuel en produits chimiques (COPC), exprimé en \$CAN.an<sup>-1</sup>, est ensuite estimé en multipliant le coût total en produits chimiques par la capacité annuelle de traitement (tbt.an<sup>-1</sup>).

### 5.6.2. Coûts de main-d'œuvre d'opération et de supervision

Les besoins en main d'œuvre d'opération, exprimés en heures d'opération par jour, sont évalués en additionnant les besoins spécifiques pour chaque équipement. Les besoins typiques pour l'opération de différents équipements utilisés dans des procédés environnementaux ont été identifiés par plusieurs sources (Brown 2007, Peter et Timmerhaus 1991, Ulrich 1984). Les coûts de main d'œuvre d'opération sont ensuite estimés en multipliant les besoins en main d'œuvre d'opération par le coût unitaire de cette main d'œuvre (25 \$CAN.h<sup>-1</sup>).

Les coûts de main d'œuvre de supervision sont ensuite déterminés, ils représentent, en général, 15% des coûts de main d'œuvre d'opération.

### **5.6.3. Coûts des utilités**

#### **5.6.3.1. Électricité**

La consommation énergétique par jour, exprimée en  $\text{kWh.jr}^{-1}$ , est estimée pour chacun des équipements en se basant sur la puissance installée de chaque équipement (kW) et le temps d'utilisation par jour ( $\text{h.jr}^{-1}$ ) défini précédemment pour chaque équipement. La sommation des consommations énergétiques individuelles de chaque équipement permet ensuite d'estimer la consommation énergétique totale du procédé de traitement.

Le coût annuel en électricité ( $\text{\$CAN.an}^{-1}$ ) est ensuite déterminé en se basant sur la consommation totale des équipements ( $\text{kWh.jr}^{-1}$ ), le nombre de jours d'opération par an ( $\text{jr.an}^{-1}$ ) et le coût unitaire de l'électricité ( $\text{\$CAN.kWh}^{-1}$ ).

#### **5.6.3.2. Eau de procédé**

La détermination de la consommation en eau de procédé ( $\text{m}^3 \text{ eau.tbt}^{-1}$ ) lors de la préparation du bilan massique ainsi que le coût unitaire de l'eau ( $0,05 \text{ \$CAN.m}^{-3}$ ) permettent de déterminer les coûts en eau de procédé ( $\text{\$CAN.tbt}^{-1}$ ).

Le coût annuel en eau de procédé, exprimé en  $\text{\$CAN.an}^{-1}$ , est ensuite défini en multipliant la capacité annuelle de l'usine de traitement ( $\text{tbt.an}^{-1}$ ) par les coûts en eau de procédé ( $\text{\$CAN.tbt}^{-1}$ ).

#### **5.6.3.3. Carburants**

Les besoins en carburant du procédé de traitement sont établis à partir des besoins énergétiques du procédé ( $\text{Btu.tbt}^{-1}$ ) pour le chauffage des lixiviats et pour l'évaporation de l'eau présente dans le bois remédié et les boues de précipitation. Ces besoins énergétiques sont déterminés pour chaque étape du procédé de traitement à partir des bilans massiques en eau définis lors de la préparation du bilan massique et de la différence de température ( $\Delta T$ ) entre la température actuelle et celle souhaitée ( $75^\circ\text{C}$  pour le chauffage des lixiviats et  $100^\circ\text{C}$  pour l'évaporation).

Le coût total en carburant ( $\text{\$CAN.tbt}^{-1}$ ) est ensuite défini en multipliant les besoins énergétiques du procédé ( $\text{Btu.tbt}^{-1}$ ) par le coût unitaire du carburant sélectionné ( $\text{\$CAN.Btu}^{-1}$ ). Finalement, ce

dernier est multiplié par la capacité annuelle de l'usine de traitement ( $\text{tbt.an}^{-1}$ ), pour obtenir le Coût annuel en carburants ( $\text{\$CAN.an}^{-1}$ ).

#### 5.6.3.4. Gestion des déchets

Les coûts de gestion et de disposition des déchets sont estimés pour chacun des déchets ultimes sortant du procédé de remédiation, à savoir les cendres (si le carburant sélectionné est du bois remédié) et les résidus métalliques ou boues de précipitation. Dans le cadre de ce projet, les cendres sont considérées comme des déchets réguliers ( $70 \text{\$CAN.t}^{-1}$ ), les boues de précipitation issues de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ sont considérées comme des déchets spéciaux ( $120 \text{\$CAN.t}^{-1}$ ) alors que les boues de précipitation issues de la remédiation des bois traités à l'ACC sont considérées comme des déchets dangereux en raison des teneurs élevées en As et Cr ( $300 \text{\$CAN.t}^{-1}$ ). Les coûts de gestion et de disposition des déchets ( $\text{\$CAN.tbt}^{-1}$ ) sont définis en multipliant le taux de production de chaque déchet (tonne de déchets produits par tonne de bois traité) par le coût unitaire de chaque déchet ( $\text{\$CAN.t}^{-1}$ ).

La sommation des coûts individuels de chaque déchet permet d'estimer le coût total de gestion et de disposition des déchets. Le coût annuel de gestion des déchets ( $\text{\$CAN.an}^{-1}$ ) est ensuite calculé en multipliant la capacité annuelle de traitement ( $\text{tbt.an}^{-1}$ ) par le coût total de gestion et de disposition des déchets ( $\text{\$CAN.tbt}^{-1}$ ).

#### 5.6.4. Coûts d'entretien et réparation

Les frais d'entretien et de réparation sont estimés en se basant sur les coûts fixes totaux en capitaux définis précédemment (CFTC), ils représentent en général entre 2 et 10% de la valeur du CFTC (Brown 2007; Peters et Timmerhaus 1980; Ulrich 1984). Dans le cadre de ce procédé de traitement, les frais d'entretien et de réparation représentent 2% du CFTC.

#### 5.6.5. Coûts en matériaux courants

Les coûts en matériaux, quant-à-eux, représentent entre 0,5 et 1,0% des coûts fixes totaux en capitaux (CFTC) (Brown 2007; Peters et Timmerhaus 1980; Ulrich 1984). Dans le cadre de ce projet, nous avons considéré que les coûts en matériaux courants représentent 0,5% du CFTC.

### **5.6.6. Frais de laboratoire**

Selon Peters et Timmerhaus (1980) et Ulrich (1984), les frais annuels de laboratoire représentent entre 5% et 20% du coût annuel de la main-d'œuvre d'opération. Dans la présente étude technico-économique, les frais de laboratoire représentent 5% des coûts annuels de la main d'œuvre d'opération.

### **5.6.7. Brevets et redevances**

Le coût des Brevets et redevances est déterminé à partir du facteur multiplicatif FRED ( $\text{\$CAN.tbt}^{-1}$ ) multiplié par la capacité annuelle de traitement de l'usine ( $\text{m}^3.\text{an}^{-1}$ ). Le montant des redevances correspond généralement à 1 – 3% des revenus totaux issus de l'exploitation de la technologie sous licence. Dans le cadre de ce projet, les coûts des Brevets et redevances sont estimés à  $0,5 \text{\$CAN.tbt}^{-1}$ .

## **5.7. Coûts indirects et généraux**

Une fois les coûts directs estimés, l'étape suivante consiste à évaluer les coûts indirects et généraux comprenant les dépenses administratives, les avantages sociaux et marginaux, les frais généraux, les frais d'assurances et les taxes, les coûts de marketing et ventes, les coûts de Recherche et Développement, l'amortissement ainsi que les coûts de financement.

### **5.7.1. Dépenses d'administration**

Les dépenses d'administration, comprenant les salaires du personnel administratif et du personnel de bureau, les coûts d'ingénierie et des services légaux ainsi que les coûts des communications, sont déterminées à partir du coût de la main d'œuvre d'opération et de supervision. De manière générale, les coûts annuels des dépenses d'administration représentent 15% du coût annuel de la main d'œuvre d'opération et de supervision (Peters et Timmerhaus 1991).

### **5.7.2. Avantages sociaux et marginaux**

Les avantages sociaux et marginaux, comprenant notamment les assurances médicales, dentaires et invalidité, les contributions au REER, la participation au programme d'assurance chômage, représentent entre 22 et 45% du coût total de la main d'œuvre d'opération et de

supervision. Dans le cas de ce projet, les coûts des avantages sociaux et marginaux représentent 22% du coût total de la main d'œuvre d'opération et de supervision.

### **5.7.3. Frais généraux**

Les frais généraux, incluant les soins médicaux, la sécurité et protection, la restauration et récréation, le stockage et la supervision des bâtiments, représentent souvent entre 30 et 50% du coût total de la main d'œuvre (Peter et Timmerhaus 1991; Ulrich 1984). Dans le cadre de cette étude technico-économique, les frais généraux ont été estimés en considérant 30% du coût total de la main d'œuvre.

### **5.7.4. Assurances et taxes**

Le coût total en Assurances et taxes représente en général entre 3 et 5% des coûts fixes totaux en capitaux (TCFC) selon Brown (2007). Dans le cadre de ce projet, nous avons considéré que le coût total en assurances et taxes représenterait 1% de la valeur du TCFC.

### **5.7.5. Marketing et ventes**

Les coûts de Marketing et ventes incluent notamment les frais de bureau des ventes, les frais de représentation et le service après-vente. Ces coûts sont calculés à partir des coûts directs et indirects d'opération, représentant entre 2 et 20% des coûts d'opération (Peters et Timmerhaus 1991). Dans le cadre de cette étude technico-économique, les coûts en marketing et ventes représentent 2% des coûts directs et indirects d'opération.

### **5.7.6. Recherche et développement**

Les coûts de Recherche et développement sont calculés à partir des coûts directs et indirects d'opération, représentant environ 5% des coûts opératoires (Peters et Timmerhaus 1991).

### **5.7.7. Amortissement**

Le montant annuel de l'Amortissement, exprimé en  $\$CAN.an^{-1}$ , est calculé en divisant le montant de l'investissement total ( $\$CAN$ ) par la période d'amortissement ( $an$ ). Dans le cadre de l'étude technico-économique portant sur l'implantation du procédé de remédiation des déchets de bois traité, la période d'amortissement a été fixée à 15 ans.

### 5.7.8. Financement (intérêts)

Le coût annuel du Financement ou paiement des intérêts (CAFI) est calculé à partir du taux d'intérêt annuel (FINT), de la période d'amortissement (FAMO) (an) et du coût de l'investissement total (INVE). L'Équation 15 permet de déterminer le coût annuel du financement :

#### Équation 15 Détermination du coût annuel du financement ou paiement des intérêts

$$\text{CAFI} = ((\text{INVE} \times (1 + \text{FINT} / 100)^{\text{FAMO}}) + \text{INVE}) / \text{FAMO}$$

Où	CAFI	représente le coût annuel du financement exprimé en \$CAN.an <sup>-1</sup> ;
	INVE	représente le coût de l'investissement total exprimé en \$CAN;
	FINT	représente le taux d'intérêt annuel exprimé en %.an <sup>-1</sup> ;
	FMAO	représente la période d'amortissement exprimée en année.

### 5.8. Revenus

L'estimation des revenus d'exploitation prend en considération les revenus de gestion des déchets de bois traité ainsi que les revenus liés à la valorisation des copeaux de remédiés pour la fabrication de pâtes et papier, de panneaux de particules, de compost,... Les revenus de gestion des déchets de bois traité ont été estimés à 100 \$CAN.tbt<sup>-1</sup> en se basant sur les coûts de gestion moyens des déchets solides lors de l'enfouissement ou de l'incinération compris entre 40 et 150 \$CAN.t<sup>-1</sup> (Environnement Canada 2004). Les revenus liés à la valorisation des copeaux de bois remédiés ont été estimés en se basant sur la quantité de bois remédié obtenu (990 kg) en fin de procédé de remédiation (en tenant compte que nous avons environ 1% de solubilisation de la matière organique lors des étapes de lixiviation en présence d'acide sulfurique) et sur le prix de vente des copeaux remédiés pour une valorisation thermique (30 \$CAN.t<sup>-1</sup>) (Discussion personnelle avec du personnel de chez Sanitaire Lac Mégantic Inc 2000, Ovide Rouillard et Boralex) ainsi que le prix de revente des copeaux de bois non traités provenant du cœur des poteaux non traités estimés à 70 \$CAN.t<sup>-1</sup> pour la fabrication de panneaux particules (Discussion personnelle avec un employé de Uniboard Inc). Les revenus du procédé de remédiation des déchets de bois traité à l'ACC sont donc estimés à

150 CAN.tbt<sup>-1</sup>, alors que les revenus du procédé de remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ sont estimés à environ 130 \$CAN.tbt<sup>-1</sup>.

### **5.9. Bilan des coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé**

Le *Tableau 46* présente le bilan des coûts totaux du procédé développé pour chacun des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ étudiés au cours de ce projet de doctorat. La consommation en produits chimiques ainsi que la production de boues métalliques et par conséquent les coûts directs opératoires varient en fonction de l'agent de préservation, de la teneur initiale et du temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation (conditions opératoires variables et notamment la concentration en acide). Les revenus du procédé de remédiation développé ont été déterminés en se basant sur les coûts demandés aux entreprises pour la gestion de leurs déchets de bois traité (100 \$CAN.tbt<sup>-1</sup>), la valorisation des copeaux de bois non traités pour la fabrication de panneaux particules (70 \$CAN.t<sup>-1</sup>) ainsi que la valorisation des copeaux de bois remédiés pour de la cogénération (30 \$CAN.tbt<sup>-1</sup>). De manière générale, la remédiation des déchets de bois traité peut engendrer des coûts variant entre 0 et 35 \$CAN.tbt<sup>-1</sup> ou des revenus allant de 0 à 57 \$CAN.tbt<sup>-1</sup>. La remédiation des déchets de bois traité au CAQ, à l'AC et au MCQ engendrent des revenus compris entre 10 et 21 \$CAN.tbt<sup>-1</sup> en fonction de l'échantillon considéré. Le procédé de remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ s'avère donc très compétitif par rapport aux modes de gestion actuels des déchets solides dont les coûts varient entre 40 et 150 \$CAN.tbt<sup>-1</sup> (Environnement Canada 2004).

**Tableau 46 Bilan des coûts d'exploitation (\$CAN.tbt<sup>1</sup>) du procédé**

Échantillon de bois	ACC 1978	ACC 1991	ACC 1996	ACC 1999	ACC 2005	ACC 2009	ACC 2010	CAQ	AC	MCQ
<b>Coûts opératoires directs</b>										
<b>Produits chimiques</b>										
Acide sulfurique	3,14	7,84	4,70	6,27	3,14	6,27	6,27	4,08	4,08	4,08
Chlorure ferrique	5,20	13,1	5,20	13,0	5,20	13,0	13,1	11,4	10,4	10,4
Hydroxyde de sodium	23,5	57,6	25,7	44,2	9,36	55,9	39,8	8,64	14,1	15,4
<b>Main d'œuvre</b>										
Opération	7,73	7,73	7,73	7,73	7,73	7,73	7,73	7,73	7,73	7,73
Supervision	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16	1,16
<b>Utilités</b>										
Electricité	2,10	2,18	2,11	2,13	2,09	2,13	2,14	3,93	3,94	3,94
Eau de procédé	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04
Carburant	10,4	10,8	10,8	11,3	9,96	11,5	11,9	4,11	4,64	5,34
Disposition des boues	10,6	32,2	13,8	18,1	7,39	19,4	22,9	2,36	4,02	6,25
Réparation et maintenance	4,50	4,52	4,52	4,55	4,47	4,56	4,58	6,63	6,67	6,70
Frais de laboratoire	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39
<b>Sous-total</b>	<b>70,4</b>	<b>142</b>	<b>77,8</b>	<b>111</b>	<b>92,8</b>	<b>124</b>	<b>112</b>	<b>52,6</b>	<b>59,3</b>	<b>63,7</b>
<b>Coûts indirects et généraux</b>										
Dépenses administration	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
Frais généraux	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96
Assurances et taxes	2,25	2,31	2,26	2,28	2,24	2,28	2,29	2,67	2,67	2,67
<b>Coûts de capitaux</b>										
Amortissement	17,3	17,7	17,3	17,5	17,1	17,3	17,5	25,4	25,6	25,7
Financement (remboursement des prêts)	13,8	14,2	13,9	13,9	13,1	14,0	14,1	20,4	20,5	20,6
<b>Total coûts directs et indirects</b>	<b>111</b>	<b>185</b>	<b>119</b>	<b>153</b>	<b>92,8</b>	<b>166</b>	<b>154</b>	<b>109</b>	<b>116</b>	<b>121</b>
<b>Revenus</b>	<b>150</b>	<b>130</b>	<b>130</b>	<b>130</b>						
<b>Coûts nets</b>	<b>-39</b>	<b>35</b>	<b>-31</b>	<b>3,0</b>	<b>-57</b>	<b>16</b>	<b>4,0</b>	<b>-21</b>	<b>-14</b>	<b>-9,0</b>

## 5.10. Analyse de flux monétaire

En supposant que le procédé de traitement dégage des bénéfices, la profitabilité du procédé de traitement peut être évaluée à l'aide d'une analyse de flux monétaire ou flux de trésorerie (cash flow analysis). Dans le cadre du procédé de remédiation de déchets de bois traité, l'analyse de flux monétaire a été réalisée pour une période d'exploitation de 10 ans (*Tableau 47*).

Cette analyse comprend l'évaluation:

- des revenus d'exploitation;
- des coûts d'opération;
- des revenus bruts avant imposition;
- de l'imposition;
- des revenus nets après imposition;
- des coûts en capitaux;
- du flux monétaire net;
- et des paramètres de performance économique.

**Tableau 47 Analyse de flux monétaire**

<b>Années</b>	<b>Total</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	
Nombre de jours d'opération (FJOA)	(jrs/an)	3 500	350	350	350	350	350	350	350	350	350	
Tonnage quotidien traité (FCAJ)	(t/jr)	3 175	317	317	317	317	317	317	317	317	317	
Tonnage annuel traité (CAPA)	(t/an)	999 999	100 000	100 000	100 000	100 000	100 000	100 000	100 000	100 000	100 000	
Tonnage cumulatif traité (CACT)	(t)		100 000	200 000	300 000	400 000	500 000	599 999	699 999	799 999	899 999	
<b>Revenus d'exploitation</b>												
Revenus de gestion du bois traité	(\$Can/an)	65 698 260	5 999 994	6 119 994	6 242 394	6 367 242	6 494 586	6 624 478	6 756 968	6 892 107	7 029 949	7 170 548
Revenus de vente des copeaux de bois décontaminé	(\$Can/an)	130 082 555	11 879 988	12 117 588	12 359 940	12 607 138	12 859 281	13 116 467	13 378 796	13 646 372	13 919 300	14 197 686
Revenus de valorisation énergétique du bois décontaminé	(\$Can/an)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Revenus de valorisation du cuivre métallique	(\$Can/an)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Revenus de valorisation de solution de sulfate de cuivre	(\$Can/an)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Revenus totaux</b>	<b>(\$Can/an)</b>	<b>195 780 816</b>	<b>17 879 982</b>	<b>18 237 582</b>	<b>18 602 333</b>	<b>18 974 380</b>	<b>19 353 868</b>	<b>19 740 945</b>	<b>20 135 764</b>	<b>20 538 479</b>	<b>20 949 249</b>	<b>21 368 234</b>
<b>Coûts d'opération</b>												
Coûts directs (CADO)	(\$Can/an)	-77 040 679	-7 035 858	-7 176 575	-7 320 106	-7 466 508	-7 615 839	-7 768 155	-7 923 519	-8 081 989	-8 243 629	-8 408 501
Coûts indirects et généraux (CAIO)	(\$Can/an)	-10 667 960	-974 268	-993 753	-1 013 628	-1 033 901	-1 054 579	-1 075 670	-1 097 184	-1 119 127	-1 141 510	-1 164 340
Coûts de financement (CAFI)	(\$Can/an)	-13 821 161	-1 382 116	-1 382 116	-1 382 116	-1 382 116	-1 382 116	-1 382 116	-1 382 116	-1 382 116	-1 382 116	-1 382 116
Amortissement (CAAM)	(\$Can/an)	-17 256 099	-1 725 610	-1 725 610	-1 725 610	-1 725 610	-1 725 610	-1 725 610	-1 725 610	-1 725 610	-1 725 610	-1 725 610
<b>Coûts totaux d'opération (CTOP)</b>	<b>(\$Can/an)</b>	<b>-118 785 899</b>	<b>-11 117 851</b>	<b>-11 278 054</b>	<b>-11 441 461</b>	<b>-11 608 135</b>	<b>-11 778 143</b>	<b>-11 951 552</b>	<b>-12 128 428</b>	<b>-12 308 842</b>	<b>-12 492 865</b>	<b>-12 680 567</b>
<b>Revenus bruts avant imposition (RBAI)</b>	<b>(\$Can/an)</b>	<b>76 994 917</b>	<b>6 762 131</b>	<b>6 959 528</b>	<b>7 160 873</b>	<b>7 366 245</b>	<b>7 575 724</b>	<b>7 789 393</b>	<b>8 007 336</b>	<b>8 229 637</b>	<b>8 456 384</b>	<b>8 687 666</b>
<b>Imposition</b>												
Impôt sur le revenu (IMRE)	(\$Can/an)	-23 098 475	-2 028 639	-2 087 858	-2 148 262	-2 209 873	-2 272 717	-2 336 818	-2 402 201	-2 468 891	-2 536 915	-2 606 300
<b>Impôt total</b>	<b>(\$Can/an)</b>	<b>-23 098 475</b>	<b>-2 028 639</b>	<b>-2 087 858</b>	<b>-2 148 262</b>	<b>-2 209 873</b>	<b>-2 272 717</b>	<b>-2 336 818</b>	<b>-2 402 201</b>	<b>-2 468 891</b>	<b>-2 536 915</b>	<b>-2 606 300</b>
<b>Revenus nets totaux (RNAI)</b>	<b>(\$Can/an)</b>	<b>53 896 442</b>	<b>4 733 491</b>	<b>4 871 669</b>	<b>5 012 611</b>	<b>5 156 371</b>	<b>5 303 007</b>	<b>5 452 575</b>	<b>5 605 135</b>	<b>5 760 746</b>	<b>5 919 469</b>	<b>6 081 366</b>
<b>Coûts en capitaux</b>												
Coût total en investissement (INVE)	(\$Can)	-25 884 149	-25 884 149									
Valeur résiduelle des équipements (VARE)	(\$Can)	2 549 321	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2 549 321
Dotation à l'amortissement (DOAM)	(\$Can)	17 256 099	1 725 610	1 725 610	1 725 610	1 725 610	1 725 610	1 725 610	1 725 610	1 725 610	1 725 610	1 725 610
Fonds de roulement (TFOR)	(\$Can)	3 376 193	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3 376 193
<b>Flux monétaire net annuel (FMNA)</b>	<b>(\$Can/an)</b>	<b>-19 425 047</b>	<b>6 597 279</b>	<b>6 738 221</b>	<b>6 881 981</b>	<b>7 028 617</b>	<b>7 178 185</b>	<b>7 330 745</b>	<b>7 486 356</b>	<b>7 645 079</b>	<b>7 807 906</b>	<b>7 972 491</b>
<b>Flux monétaire net cumulatif (FMNC)</b>	<b>(\$Can)</b>	<b>-19 425 047</b>	<b>-12 827 768</b>	<b>-6 089 547</b>	<b>792 434</b>	<b>7 821 051</b>	<b>14 999 236</b>	<b>22 329 981</b>	<b>29 816 337</b>	<b>37 461 416</b>	<b>45 269 322</b>	<b>53 241 813</b>
<b>Coûts globaux du procédé (sur 10 ans) (CGP) (\$/t)</b>		<b>119</b>										
<b>Période de remboursement (PRI) (années)</b>		<b>3,88</b>										
<b>Profit net total (PNT) (\$Can)</b>		<b>51 193 906</b>										
<b>Profit net actualisé (VAN) (\$Can)</b>		<b>30 732 939</b>										
<b>Taux de rendement interne (TRI) (%)</b>		<b>33,81</b>										



## 6. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Au cours de ces dernières années, la gestion des déchets de bois traité à base de composés cuivrés est devenue une problématique mondiale et environnementale en raison des volumes importants de déchets à gérer et des risques de dispersion des composés métalliques dans l'environnement. Depuis plusieurs années, un durcissement des réglementations concernant l'enfouissement et l'incinération des déchets solides est observé au Québec. À travers son *Plan d'action 2011-2015*, le Gouvernement du Québec souhaite, d'ici 2014-2020, bannir les déchets de bois des sites d'enfouissement et, ainsi, encourager leur réutilisation, leur recyclage et leur valorisation.

La réalisation de ce projet de recherche a permis d'approfondir les connaissances théoriques et expérimentales requises pour optimiser et amener à une échelle industrielle un procédé de remédiation des déchets de bois traité à l'ACC, au CAQ, à l'AC et au MCQ. La technologie de remédiation et de recyclage des déchets de bois traité optimisée au cours de ce projet de doctorat s'avère très prometteuse (performante et économiquement viable) pour répondre aux besoins actuels et futurs de gestion des déchets de bois traité au Québec. Cette étude a permis d'évaluer l'efficacité, la reproductibilité, la robustesse ainsi que la mise à l'échelle de ce procédé de remédiation.

Les essais menés à l'échelle laboratoire sur différents lots de déchets de bois traité à l'ACC ont permis d'évaluer l'influence de la teneur initiale et du temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation sur l'efficacité de solubilisation des métaux. Ces essais ont également permis de mettre en évidence la nécessité d'ajuster les conditions opératoires, et plus précisément, la concentration en acide, en fonction de l'échantillon de bois traité à l'ACC considéré afin de réduire suffisamment les teneurs en métaux pour permettre le recyclage des déchets de bois traité.

La méthodologie des plans d'expériences a permis, à partir de modèles mathématiques, d'évaluer précisément l'influence de chacun des paramètres opératoires inhérents au procédé sur la solubilisation du Cu présent dans les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ. Les conditions optimales du procédé de remédiation ont pu être déterminées, à savoir, la réalisation de trois étapes de lixiviation de 2 h 40 min chacune à 20°C en présence d'acide sulfurique à 0,13 N, permettant de solubiliser 90-93% du Cu présent dans les bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ.

Le traitement par précipitation-coagulation des effluents produits lors de la remédiation des déchets de bois traité a été étudié afin de permettre la recirculation des effluents dans le procédé de remédiation ou leur rejet à l'égout des effluents ou. Les résultats obtenus montrent une récupération efficace des métaux (> 99%) et une réduction des teneurs en métaux en dessous des valeurs limites de rejet des effluents industriels dans les égouts (< 1 mg.L<sup>-1</sup> pour As et < 5 mg.L<sup>-1</sup> pour Cr et Cu). Les essais de récupération du cuivre présent dans les effluents produits lors de la remédiation des bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ par électrodéposition et échange ionique se sont avérés très encourageants avec respectivement 87% et 90% de cuivre récupéré.

Les résultats encourageants de remédiation des bois traités ont permis le déroulement d'une phase de pilotage (lots de 12 kg de bois). La performance, la reproductibilité ainsi que la robustesse du procédé de remédiation ont été étudiées à l'échelle pilote sur l'ensemble des déchets de bois traité avec des rendements de solubilisation avoisinant 98% pour As, 89% pour Cr et 99% pour Cu. Ces résultats, obtenus à l'échelle pilote, mettent en évidence la performance (bons rendements de solubilisation des métaux), la reproductibilité ( $\pm 30\%$  pour l'ensemble des 60 essais réalisés), la robustesse (applicable à l'ensemble des déchets de bois traité) et la capacité du procédé à répondre aux changements de composition du flux de déchets de bois traité (ajustement de la concentration en acide en fonction de l'agent de préservation, de la teneur initiale et du temps écoulé entre l'application de l'agent de préservation et la remédiation).

Des essais complémentaires devront être réalisés à l'échelle laboratoire sur des déchets de bois traité par incision, tels que les glissières d'autoroutes afin d'évaluer l'influence du mode d'imprégnation sur l'efficacité de solubilisation des métaux du procédé développé. Des essais complémentaires pourront être menés, à l'échelle pilote, sur des déchets de bois traité provenant de sites d'enfouissement ou de déchets de Construction et Démolition afin d'évaluer les effets de la présence de contaminants (plastiques, sable, métaux) sur le potentiel de valorisation des déchets après remédiation. Un suivi du devenir des composantes organiques présentes dans les déchets de bois traités au CAQ, à l'AC et au MCQ serait recommandé dans le futur. Parmi les molécules organiques présentes dans les déchets de bois traité à base de composés cuivrés, il serait intéressant de suivre plus particulièrement les composés d'amine quaternaire ainsi que les composés azolés. Une étude plus poussée des voies possibles de valorisation des copeaux de bois remédiés pour la fabrication de bioéthanol, de panneaux de particules ou de compost ainsi que la revalorisation thermique devra être réalisée ainsi qu'une

évaluation complète du marché existant pour la vente de copeaux de bois. Le développement d'une échelle industrielle d'un tel procédé de remédiation implique la conduite d'une étude préindustrielle. Des essais de déshydratabilité ou de filtration des boues de précipitation doivent être réalisés avant de prévoir les installations et les équipements nécessaires pour l'échelle préindustrielle. Le système de séparation solide/liquide après chaque étape de lixiviation ou de rinçage doit également être modifié pour permettre la mise à l'échelle du procédé. Les essais réalisés à l'échelle préindustrielle permettront d'établir les critères de conception du procédé (équipements, dimensionnement, résistance des équipements) et de définir avec plus de précision les coûts d'implantation et d'exploitation de cette technologie.



## BIBLIOGRAPHIE

- Adam, O., Bitschen, M., Torri, G., De, Giorgi F., Badot, P.M. & Crini, G. (2005). Studies on adsorption of propiconazole on modified carbons. *Sep. Purif. Technol.*, 46(1-2), 11-18.
- Adhikari, B.K., Barrington, S., Martinez, J. & King, S. (2009). Effectiveness of three bulking agents for food waste composting. *Waste Manag.*, 29, 197–203.
- Agrawal, A., Kumar, V. & Pandey, B.D. (2006). Remediation options for the treatment of electroplating and leather tanning effluent containing chromium - a review. *Min. Proces. Extract. Metall. Rev.*, 27(2), 99-130.
- Alguacil, F.J., Alonso, M. & Lozano, L.J. (2004). Chromium (III) recovery from waste acid solution by ion exchange processing using Amberlite IR-120 resin: batch and continuous ion exchange modelling. *Chemosphere*, 57, 789–793.
- APHA (1999). *Standards methods for examination of water and wastewaters. 20th Edition.* American Public Health Association, Washington, DC.
- ATSDR (2007). *Toxicological profiles for As.* US Department of health and human services, Atlanta, Georgie, 559 p.
- Baba, Y., Tanabe, T., Shirai, N., Watanabe, T., Honda, Y. & Watanabe, T. (2011). Pretreatment of Japanese cedar wood by white rot fungi and ethanolysis for bioethanol production. *Biomass Bioenergy*, 35, 320-324.
- Bailey, D.S. (2003). *The feasibility of recycling CCA treated wood from spent residential decks.* Thèse de doctorat, Université de Virginie, Blacksburg, Virginie, 221 p.
- Banega, V., Moreno, J.L., Garci, C., Leo, G. & Hernandez, T. (2007). Composting anaerobic and aerobic sewage sludges using two proportions of sawdust. *Waste Manag.*, 27, 1317–1327.
- Baral, A. & Engelken, R.D. (2002). Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the United States. *Environ. Sci. Policy*, 5, 121-133.
- Barnes, H.M. (2008). *Wood preservation trends in North America forest products laboratory.* Chapitre de livre publié dans *Development of commercial wood preservatives: Efficacy, Environmental and Health Issues*, édité par T.P. Schultz, H. Militz, M.H. Barnes, B. Goodell et D.D. Nicholas, Washington, DC, USA, 583-597.

- Blais, J.F., Mercier, G., Drogui, P., Janin, A. (2011). Process for decontaminating preservative-treated wood and recovering metals from leachates. US Patent n° US 2011 0108063 A1.
- Blais, J.F., Djedidi, Z., Ben Cheikh, R., Tyagi R.D. & Mercier, G. (2008). Metals precipitation from effluents. A review. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioactive Waste Manag.*, 12(3), 135-149.
- Blais, J.F. (2012). *Assainissement des eaux usées – Cours EAU 454*. Notes de cours, INRS-ETE, Québec, QC, Canada, 645 p.
- Blard, S. (2005). *Les techniques de traitement des eaux chargées en arsenic, fluor et plomb*. Synthèse technique de l'ENGREF Centre de Montpellier et du Ministère de l'agriculture et de la pêche, Montpellier, France, 21 p.
- Bradley, N. (2007). *The response surface methodology*. Thèse de doctorat, Université de South Bend, South Bend, Inde, 84 p.
- Brooks, K.M. (2001). *Literature review and assessment of the environmental risks associated with the use of ACQ treated wood products in aquatic environments*. Page web disponible à l'adresse: <http://www.wwpinstitute.org/pdf/Acqrisk.pdf>.
- Brown, T. (2007) *Engineering economics and economic design for process engineers*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Floride, 347 p.
- Bulai, P., Balan, C., Scripcariu, C. & Macoveanu, M. (2009). Equilibrium and kinetic studies of copper (II) removal on Purolite S930 resin. *Environ. Eng. Manag. J.*, 8(5), 1103-1109.
- Bull, D.C. (2001). The chemistry of chromated copper arsenate II. Preservative-wood interactions. *Wood Sci. Technol.*, 34(6), 459-466.
- Bull, D.C., Harland, P.W., Vallance, C. & Foran, G.J. (2000). EXAFS study of chromated copper arsenate timber preservative in wood. *J. Wood Sci.*, 46(3), 248-252.
- Casassas, E., Gustems, L.L. & Tauler, R. (1989). Spectrophotometric study of complex formation in copper(ii) mono-, di-, and tri-ethanolamine systems. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4, 569-573.
- CCME (1997). *Canadian soil guidelines for copper: Environmental and human health*. Rapport rédigé par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, Winnipeg, Manitoba, Canada, 61 p.

- CCME. (1999). *Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life DDAC*. Rapport rédigé par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, Winnipeg, Manitoba, Canada, 4 p.
- Chalmin, P. & Gaillochet, C. (2009). *Du rare à l'infini – Panorama mondial des déchets*. Economica, Paris, France, 436 p.
- Chang, Y.C., Choi, D.B. & Kikuchi, S. (2012). Enhanced extraction of heavy metals in the two-step process with the mixed culture of *Lactobacillus bulgaricus* and *Streptococcus thermophilus*. *Bioresource Technol.*, 103, 477–480.
- Chen, C.J., Wang, S.L., Chiou, J.M., Tseng, C.H., Chiou, H.Y., Hsueh, Y.M., Chen, S.Y., Wu, M.M. & Lai, M.S. (2007). Arsenic and diabetes and hypertension in human populations: A review: Research and risk assessment for arsenic. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 222(3), 298-304.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, 38, 11-41.
- Chen, P.J. & Lim, L.L. (2005). Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method. *Chemosphere*, 60(10), 1384-1392.
- Chen, P.J., Moore, T. & Nesnow, S. (2008). Cytotoxic effects of propiconazole and its metabolites in mouse and human hepatoma cells and primary mouse hepatocytes. *Toxicology in Vitro*, 22, 1476–1483.
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B. & Zhao, J. (2009). Geochemical processes controlling fate and transport of As in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *J. Hazard. Mater.*, 165(1-3), 13-26.
- Chirenje, T., Ma, L.Q., Clark, C. & Reeves, M. (2003). Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to pressure-treated decks, fences and poles. *Environ. Pollut.*, 124(3), 407-417.
- Choi, Y.S., Ahn, B.J. & Kim, G.H. (2012a). Short communication: Extraction of chromium, copper, and As from CCA-treated wood by using wood vinegar. *Bioresource Technol.*, 120, 328–331.
- Choi, Y.S., Kim, J.J., Kim, M.J., Imamura, Y., Yoshimura, T. & Kim, G.H. (2012b). Fungal biodegradation of CCA-treated wood and removal of its metal components. *Chemosphere*, 88, 725-729.

- Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay, G.F.L. & Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217, 139–166.
- Christensen, I.V., Pederson, A.J., Ottosen, L.M. & Ribeiro, A. (2004). *Electrodialytic remediation of CCA-treated wood in larger scale*. Page web disponible à l'adresse: <http://www.ccaresearch.org/Pre-Conference/pdf/Christensen.pdf>.
- Cieslak-Golonka, M. (1996). Toxic and mutagenic effects of chromium (VI). *A review. Polyhedron*, 15(21), 36687-36689.
- Clausen, C.A. & Kenealy, W.R. (2004). *Scale-up remediation of CCA-treated wood. Environmental impacts of preservative-treated wood*. Florida Center for Environmental Solutions – FCES, Gainesville, Florida, pp. 71-79.
- Clausen, C.A. & Smith, R.L. (1998). Removal of CCA from treated wood by oxalic acid extraction, steam explosion, and bacterial fermentation. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 20, 251-257.
- Clausen, C.A. (2003). *Reusing remediated CCA-treated wood*. AWWA Conference, Boston, Massachusetts, 9 p.
- Clausen, C.A., Kartal, S.N. & Muehl, J. (2000). *Properties of particleboard made from recycled CCA-treated wood*. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP 00-50146, 31<sup>th</sup> Annual Conference, Kona, Hawaiï.
- Cole, F.A. & Clausen, C.A. (1997). *Bacterial biodegradation of CCA treated waste wood*. Proceedings, forest products society conference on use of recycled wood and paper in building applications, Madison, Wisconsin, pp. 201-204.
- Cooper, P.A. & Ung, Y.T. (1997). *Effect of water repellents on leaching of CCA from treated fence and deck units-An update*. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP 97-50086, 28<sup>th</sup> Annual Conference, Whistler, CB, Canada.
- Cooper, P.A. (1999). *Future of wood preservation in Canada – Disposal issues*. CWPA, 20<sup>th</sup> Annual Conference, Vancouver, CB, Canada.
- Cooper, P.A. (2003). *A review of issues and technical options for managing spent CCA treated wood*. American Wood Protection Association, 34<sup>th</sup> Annual Conference, Boston, Massachusetts, 24 p.

- Craft, A. (2005). *Amélioration de la gestion des résidus sur les chantiers de construction, de rénovation et de démolition*. Mémoire de Maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC, Canada, 262 p.
- Cui, W. (2004). *Characterisation of arsenic, chromium and copper released from chromated copper arsenate type-C (CCA-C) treated southern pine*. Thèse de doctorat, Université du Michigan, Ann Harbor, Michigan, 232 p.
- Cuypers, F. & Helsens, L. (2011). Pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste at elevated pressure: Influence of particle size, heating rate, residence time, temperature and pressure. *J. Anal. Applied Pyrol.*, 92, 111–122.
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P. & Robens, E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, 56(2), 91-106.
- Dahlgren, S.E. (1975). Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives – Part V: Effect of wood species and preservative composition on the leaching during storage. *Holzforschung*, 29, 84-95.
- Dang, W. & Chen, J. (2003). *A probabilistic risk assessment for children who contact CCA-treated playsets and decks*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 325 p.
- Davies, C.W. & Patel, B.N. (1968). Complexes of the cupric ion with mono-, di-, and tri-ethanolamine. *J. Chem. Soc. (A)*, 1824-1828.
- Diniz, C.V., Ciminelli, V.S.T. & Doyle, F.M. (2005). The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions. *Hydrometallurgy*, 78(3-4), 147-155.
- Diniz, C.V., Doyle, F.M. & Ciminelli, V.S.T. (2002). Effect of pH on the adsorption of selected heavy metals ions from concentrated chlorine solutions by the chelating resin Dowex M-4195. *Sep. Sci. Technol.*, 37(14), 3169-3185.
- Dizge, N., Keskinler, B. & Barlas, H. (2009). Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit® cation-exchange resin. *J. Hazard. Mater.*, 167(1–3), 915–926.
- Dubey, B., Townsend, T. & Solo-Gabriele, H. (2010). Metal loss from treated wood products in contact with municipal solid waste landfill leachate. *J. Hazard. Mater.*, 175(1-3), 558-568.

- Duker, A.A., Carranza, E.J.M. & Hale, M. (2005). Arsenic geochemistry and health. *Environment Int.*, 31(5), 631-641.
- Environment Canada (2004). *Industrial treated wood users guidance document*. Environment Canada, Ottawa, ON, Canada, 88 p.
- Environnement Canada & Santé Canada (1994). *Liste des substances d'intérêts prioritaires – Rapport d'évaluation – Le Cr et ses composés*. Page web disponible à l'adresse: [http://www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/pesip/lips1\\_Cr.cfm](http://www.ec.gc.ca/substances/ese/fre/pesip/lips1_Cr.cfm).
- Ewing, W., Evans, J.W. & Doyle, F.M. (2003). *The effect of plating additives on the recovery of copper from dilute aqueous solutions using the chelating resin DOWEX™ M4195*. 5<sup>th</sup> International Symposium on Hydrometallurgy, The Mineral, Metals and Materials Society, Vancouver, BC, Canada. 10 p.
- Ferreira, S.L.C., Bruns, R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandão, G.C., da Silva, E.G.P., Portugal, L.A., dos Reis, P.S., Souza, A.S. & dos Santos, W.N.L. (2007). Box Benhken design: An alternative for the optimisation of analytical methods: a review. *Anal. Chim. Acta*, 597, 179-186.
- Fornari, P. & Abbruzzese, C. (1999). Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. *Hydrometallurgy*, 52(3), 209-222.
- Freeman, M.H. & McIntyre, C.R. (2008). A comprehensive review of copper-based wood preservatives: with a focus on new micronized or dispersed copper systems. *Forest Products J.*, 58(11), 6-27.
- Freeman, M.H., Shupe, T.F., Vlosky, R.P. & Barnes, H.M. (2003). Past, present, and future of wood preservation industry. *Forest Products J.*, 53(10), 8-15.
- Freeman, M.H. (1997). *Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal. Second edition*. McGraw Hill Inc, New York, NY, 1168 p.
- Gaetke, L.M. & Chow, C.K. (2003). Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology*, 189, 147-163.
- Gaid, A., Raguene, I. & Ravarini, P. (1997). L'élimination de l'As sur l'usine d'eau potable de Baudricourt (Vosges). *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, 205, 54-63.
- Galbe, M. & Zacchi, G. (2002). A review of the production of ethanol from softwood. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 59, 618-628.

- Gebel, T. (1997). Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chem. Biol. Interactions*, 107(3), 131-144.
- Gezer, E.D., Yildiz, C., Temiz, A., Yildiz, S. & Dizman, E. (2005). Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to CCA-treated utility poles in Eastern Blacksea region of Turkey. *Building Environment*, 40(12), 1684-1688.
- Gezer, E.D. & Cooper, P.A. (2009). Factors affecting sodium hypochlorite extraction of CCA from treated wood. *Waste Manag.*, 29, 3009–3013.
- Gezer, E.D., Yildiz, U., Yildiz, S., Dizman, E. & Temiz, A. (2006). Removal copper, chromium and As from CCA-treated yellow pine by oleic acid. *Building Environment*, 41, 380–385.
- Gode, F. & Pehlivan, E. (2003). A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 100(1-3), 231-243.
- Gotfryd, L. & Cox, M. (2006). The selective recovery of cadmium(II) from sulfate solutions by a counter-current extraction–stripping process using a mixture of diisopropylsalicylic acid and CyanexR 471X. *Hydrometallurgy*, 81, 226–233.
- Goupy J. (2006). *Tutoriel: Les plans d'expériences*. Revue Modulad, Paris, France, no. 34.
- Gouvernement du Québec. (2012) *Règlement sur les matières dangereuses, Art.2, c. Q-2, r. 32*. Québec, QC, Canada, 86 p.
- Grinstead, R.R. (1984). Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other transition metal ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195. *Hydrometallurgy*, 12, 387-400.
- Hartfield, T.L., Kleven, T.L. & Pierce, D.T. (1996). Electrochemical remediation of metal-bearing wastewaters. Part II Copper removal from simulated mine drainage waters. *J. Appl. Electrochem.*, 26, 567-574.
- Hasan, A.R., Hu, L., Solo-Gabriele, H.M., Fieber, L., Cai, Y. & Townsend, T.G. (2010). Field-scale leaching of arsenics, chromium and copper from weathered treated wood. *Environ. Pollut.*, 158(5), 1479-1486.
- Hasan, A.R., Schindler, J., Solo-Gabriele, H.M. & Townsend, T.G. (2011). Online sorting of recovered wood waste by automated XRF-technology. Part I: Detection of preservative-treated wood waste. *Waste Manag.* 31, 688–694.

- Helsen, L. & Van den Bulck, E. (2004). *Review of thermochemical conversion processes as disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood wastes, Environmental impacts of preservative-treated wood*. Florida Center for Environmental Solutions – FCES, Gainesville, Florida, pp. 277-294.
- Helsen, L. & Van den Bulck, E. (2006). *Thermal treatment technologies for treated wood, Environmental impacts of treated wood, Chap. 25*. Townsend, T.G. & Solo-Gabriele, H. (Éditeurs), Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida, 20 p.
- Helsen, L. & Van den Bulck, E. (2005). Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes. *Environ. Pollut.*, 134, 301–314.
- Helsen, L., Hardy, A., Van Bael, M.K. & Mullens, J. (2007). Tanalith E 3494 impregnated wood: Characterisation and thermal behaviour. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 78(1), 133-139.
- Helsen, L., Van den Bulck, E. & Hery, J.S. (1998). Total recycling of CCA treated wood waste by low-temperature pyrolysis. *Waste Manag.*, 18, 571-578.
- Henke, K.R. (2009). *Arsenic: Environmental chemistry, health threats and waste treatment*. John Wiley and Sons Ltd, New York, NY, 569 p.
- Hery, J.S. (2005). *Recycling CCA-treated poles with Charterm*. International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 05-50224, 6<sup>th</sup> International Symposium “Environment and Wood Preservation”, Cannes, France.
- Hingston, J.A., Collins, C.D., Murphy, R.J. & Lester, J.N. (2001). Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: A review. *Environ. Pollut.*, 111, 53-66.
- Hu, Z., Lane, R. & Wena, Z. (2009). Composting clam processing wastes in a laboratory- and pilot-scale in-vessel system. *Waste Manag.*, 29, 180–185.
- Hughes, A.S., Murphy, R.J., Gibson, J.F. & Cornfield, J.A. (1994). Electron paramagnetic resonance of copper based preservatives in *Pinus sylvestris*. *Holzforschung*, 48, 91-98.
- Humar, M. & Pohleven, F. (2004). *Bioremediation of waste copper/chromium treated wood using wood decay fungi. Environmental impacts of preservative-treated wood*. Florida Center for Environmental Solutions – FCES, Gainesville, Florida, pp. 245-258.
- Humar, M., Zlindra, D. & Pohleven, F. (2007). Improvement of fungicidal properties and copper fixation of copper-ethanolamine wood preservatives using octanoic acid and boron compounds. *Holz Roh Werkst*, 65, 17-21.

- Humphrey, D.G. (2002). The chemistry of chromated copper arsenate wood preservatives. *Rev. Inorganic Chem.*, 22(1), 1-41.
- ICIS. (2006). *Report prices, ICIS: Trusted market intelligence for the global chemical, energy and fertilizer industries*. Page web disponible à l'adresse: <http://www.icis.com/about/price-reports>.
- ICSG. (2007). *The world of copper factbook*. International Copper Study Group, Page web disponible à l'adresse: [www.icsg.org](http://www.icsg.org), Lisbonne, Portugal, 66 p.
- Ioannou, C.J., Hanlon, G.W. & Denyer, S.P. (2007). Action of disinfectant quaternary ammonium compounds against *Staphylococcus aureus*. *Antimicrobial Agents Chemotherapy*, 51(1), 296–306.
- Isosaari, P., Marjavaara, P. & Lehmus, E. (2010). Sequential electrokinetic treatment and oxalic acid extraction for the removal of Cu, Cr and As from wood. *J. Hazard. Mater.*, 182, 869-876.
- Jacobi, G., Solo-Gabriele, H., Townsend, T. & Dubey, B. (2007). Evaluation of methods for sorting CCA-treated wood. *Waste Manag.*, 27, 1617–1625.
- Jambeck, J., Weitz, K., Solo-Gabriele, H., Townsend, T. & Thorneloe, S. (2007). CCA-treated wood disposed in landfills and life-cycle trade-offs with waste-to-energy and MSW landfill disposal. *Waste Manag.*, 27, S21–S28.
- Jambeck, J.R. (2004). *The disposal of CCA-treated wood in simulated landfills: Potential impacts*. Thèse de doctorat, Université de Floride, Gainesville, Floride, 224 p.
- Jang, Y.C., Yoon, H. & Kang, H. (2006). Leaching behavior and flux of toxic metals from chromated copper arsenate-treated wood and chromated copper arsenate-treated wood ash. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 76, 471-480.
- Janin, A., Blais, J.F., Drogui, P., Zaviska, F. & Mercier, G. (2009c). Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate wastes using electrochemical technology and chemical precipitation. *Hydrometallurgy*, 96, 318-326.
- Janin, A., Blais, J.F., Mercier, G. & Drogui, P. (2009a). Optimisation of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood. *J. Hazard. Mater.*, 169, 136-145.
- Janin, A., Blais, J.F., Mercier, G. & Drogui, P. (2009b). Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wood using ion exchange resins and chemical precipitation. *J. Hazard. Mater.*, 169, 1099-1105.

- Janin, A., Coudert, L., Blais, J.F., Mercier, G., Cooper, P., Gastonguay, L. & Morris, P. (2012). Design and performance of a pilot-scale equipment for CCA-treated wood remediation. *Sep. Purif. Technol.*, 85, 90–95.
- Jardan, M. & Abraham, M. (2004). Effect of CCA treated utility poles on urban environment in Toldeo Ohio, 19 p., Page web disponible à l'adresse: <http://uac.utoledo.edu>.
- Jin, L., Walcheski, P., & Preston, A. (2010). *Studies on effect of pH on copper availability in copper based preservatives*. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP 10-30549, 41<sup>th</sup> Annual Conference, Biarritz, France.
- Juergensen, L., Busnarda, J., Caux, P.Y. & Kent R.A. (2000). Fate, behavior, and aquatic toxicity of the fungicide DDAC in the Canadian environment. *Environ. Toxicol.*, 15(3), 174-200.
- Kakitani, T., Hata, T., Katsumata, N., Kajimoto, T., Koyanaka, H. & Imamura, Y. (2007). Chelating for removal of chromium, copper and arsenic from treated wood with bioxalate. *Environ. Eng. Sci.* 24(8), 1026-1037.
- Kakitani, T., Hata, T., Kajimoto, T. & Imamura, Y. (2004). Effect of pyrolysis on solvent extractability of toxic metals from chromated copper arsenate (CCA)-treated wood. *J. Hazard. Mater.*, 109(1-3), 53-57.
- Kakitani, T., Hata, T., Kajimoto, T. & Imamura, Y. (2006). Designing a purification process for chromium-, copper- and arsenic-contaminated wood. *Waste Manag.*, 26, 453–458.
- Kamdem, D.P., Jiang, H., Cui, W., Freed, J. & Matuana, L.M. (2004). Properties of wood plastic composites made of recycled HDPE and wood flour from CCA-treated wood removed from service. *Composites Part A: Appl. Sci. Manuf.*, 35(3), 347-355.
- Kamdem, D.P. (2008). *Copper-based systems for exterior residential applications. Development of commercial wood preservatives: Efficacy, environmental, and health issues. Chapter 25.* Chapitre de livre publié dans *Development of commercial wood preservatives: Efficacy, Environmental and Health Issues*, édité par T.P. Schultz, H. Militz, M.H. Barnes, B. Goodell et D.D. Nicholas, Washington, DC, USA, 427-439.
- Kamdem, D.P., Ma, W., Zhang, J. & Zyskowski, J. (1998). *Recovery of copper chromium and As from old CCA treated commodities*. International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 98-50118, 29<sup>th</sup> Annual Conference, Maastricht, Pays-Bas.

- Kartal, N.S. & Imamura, Y. (2005). Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan. *Biores. Technol.*, 96(3), 389-392.
- Kartal, S.N. & Kose, C. (2003). Remediation of CCA-C treated wood using chelating agents. *Eur. J. Wood Wood Products*, 61(5), 382–387.
- Kartal, S.N. (2003). Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-C treated wood by EDTA extraction. *Waste Manag.*, 23(6), 537–546.
- Kartal, S.N., Kakitani, T. & Imamura, Y. (2004a). Bioremediation of CCA-C treated wood by *Aspergillus niger* fermentation. *Holz Roh Werkst*, 62(1), 64-68.
- Kartal, S.N., Katsumata, N. & Imamura, Y. (2006). Removal of copper, chromium and arsenic from CCA-treated wood by organic acids released by mold and staining fungi. *Forest Product J.*, 56(9), 33-37.
- Kartal, S.N., Munir, E., Kakitani, T. & Imamura, Y. (2004b). Bioremediation of CCA-treated wood by brown-rot fungi *Fomitopsis palustris*, *Coniophora puteana* and *Laetiporus sulphureus*. *J. Wood Sci.*, 50(2), 182-188.
- Kazi, F.K.M. & Cooper, P.A. (2006). Method to recover and reuse chromated copper arsenate wood preservative from spent treated wood. *Waste Manag.*, 26(2), 182-188.
- Kennedy, M.J. & Collins, P.A. (2001). *Leaching of preservative components from pine decking treated with CCA and copper azole, and interactions of leachates with soils*. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP 01-50171, 32<sup>th</sup> Annual Conference, Nara, Japon.
- Kenyon, E.M., Klimecki, W.T., El-Masri, H., Conolly, R.B., Clewell, H.J. & Beck, B.D. (2008). How can biologically-based modeling of As kinetics and dynamics inform the risk assessment process? – A workshop review. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 232(3), 359-368.
- Khajeh, M. (2011). Response surface modelling of lead pre-concentration from food samples by miniaturised homogenous liquid–liquid solvent extraction: Box–Behnken design. *Food Chem.*, 129, 1832–1838.
- Khan, B.I., Jambeck, J., Solo-Gabriele, H.M., Townsend, T.G. & Cai, Y. (2006). Release of arsenic to the environment from CCA-treated wood. 1. Leaching and speciation during service. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 988-993.

- Kim, G.H., Choi, Y.S. & Kim, J.J. (2010). *Fungal biodegradation of CCA-treated wood wastes*. International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 10-50276, International Union of Forest Research Organizations XXIII World Congress, Séoul, Corée.
- Kim, J.Y., Kim, T.S., Eom, I.Y., Kang, S.M., Cho, T.S., Choi, I.G. & Choi, J.W. (2012). Characterization of pyrolytic products obtained from fast pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)- and alkaline copper quaternary compounds (ACQ)-treated wood biomasses. *J. Hazard. Mater.*, 227–228, 445–452.
- Ko, C.H., Chen, P.J., Chen, S.H., Chang, F.C., Lin, F.C. & Chen, K.K. (2010). Short communication: Extraction of chromium, copper, and As from CCA-treated wood using biodegradable chelating agents. *Bioresource Technol.*, 101(5), 528–531.
- Kocaoba, S. & Akcin, G. (2004). Chromium(III) removal from wastewaters by a weakly acidic resin containing carboxylic groups. *Ads. Sci. Technol.*, 22(5), 401-410.
- Körbahti, B.K., Aktaş, N. & Tanyolaç, A. (2007). Optimization of electrochemical treatment of industrial paint wastewater with response surface methodology. *J. Hazard. Mater.*, 148, 83-91.
- Kotas, J. & Stasicka, Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.*, 107(3), 263-283.
- Kumar, A., Prasad, B. & Mishra, I.M. (2008). Optimisation of process parameters for acrylonitrile removal by a low cost adsorbent using a Box Benhken design. *J. Hazard. Mater.*, 150, 174-182.
- Kumar, P.A., Chaudhari, S., Khilar, K.C. & Mahajan, S.P. (2004). Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55(9), 1245-1252.
- Kumaresan, M. & Riyazuddin, P. (2001). Overview of speciation chemistry of arsenic. *Curr. Sci.*, 80(7), 837-846.
- Lebow, S., Winandy, J. & Bender, D. (2004). Treated wood in transition: a look at CCA and the candidates to replace it. *Wood Design Focus.*, 3-8.
- Lee, M.J. & Cooper, P. (2010). Copper monoethanolamine adsorption in wood and its relation with cation exchange capacity (CEC). *Holzforschung*, 64, 653-658.
- Leithoff, H. & Peek, R.D. (1997). *Experience with an industrial scale-up for the biological purification of CCA-treated wood waste*. International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 97-50095, 28<sup>th</sup> Annual Conference, Whistler, CB, Canada.

- Lespagnol, G. (2003). *Lixiviation du Cr, du Cu et de l'As (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois*. Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne et de l'Université Jean Monnet, France, 212 p.
- Li, W., Shupe, H.U. & Hse, C.Y. (2004). Leaching of flakeboard produced from recycled CCA-treated wood into deionized water. *Forest Product J.*, 54(3), 38-41.
- Libralato, G., Ghirardini, A.V. & Avezù, F. (2010). Seawater ecotoxicity of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine. *J. Hazard. Mater.*, 176, 535-539.
- Lin, L.C., Li, J.K. & Juang, R.S. (2008). Removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions using batch and fixed-bed ion exchange processes. *Desalination*, 225, 249-259.
- Lundholm, K., Bostrom, D. Nordin, A. & Shchukarev, A. (2007). Fate of Cu, Cr, and as during combustion of impregnated wood with and without peat additive. *Environ. Sci. Technol.*, 41(18), 6534-6540.
- Ma, H., Song, J., Huang, T., Lu, X. Xu, K. & Sun, X. (2009). Molecular structure, theoretical calculation and thermodynamic properties of tebuconazole. *Chinese J. Chem.*, 27, 1035-1040.
- Masscheleyn, H., Tack, E.M & Verloo, M.G. (1996). Feasability of a counter-current extraction procedure for the removal of heavy metals from contaminated soils. *Water Air Soil Pollut.*, 89, 317-335.
- Matsunaga, H., Kiguchi, M. & Evans, P. (2007). *Micro-distribution of metals in wood treated with a nano-copper wood preservative*. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP 07-40360, 38<sup>th</sup> Annual Conference, Jackson Lake Lodge, Wyoming.
- Mazela, B., Polus-Ratajczak, I., Hoffmann, S.K. & Goslar, J. (2005). Copper monoethanolamine complexes with quaternary ammonium compounds in wood preservation. *Biol. Testing Epr. Study Wood Res.*, 50(2), 1-17.
- McIntyre, C.R. & Freeman, M.H. (2009). *Micronized copper*. American Wood Protection Association, 105<sup>th</sup> Annual Conference, San Antonio, Texas, 14 p.
- McIntyre, C.R. (2010). *Comparison of micronized copper particle sizes*. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP 10-30538, 41<sup>th</sup> Annual Conference, Biarritz, France.
- McKevitt, B. & Dreisinger, D. (2012). Development of an engineering model for nickel loading onto an iminodiacetic resin for resin-in-pulp applications: Part I—Method development and discussion of rate limiting factors. *Hydrometallurgy*, 121-124, 35-44.

- McMahon, V., Garg, A., Aldred, D., Hobbs, G., Smith, R. & Tothill, I.E. (2008). Composting and bioremediation process evaluation of wood. *Chemosphere*, 71, 1617–1628.
- McQueen, J. & Stevens, J. (1998). Disposal of CCA-treated wood. *Forest Product J.*, 48(11-12), 86-90.
- MDDEP. (2008). *Le Québec et les changements climatiques: Un défi pour l'avenir. Programme d'action 2006-2012*. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 52 p.
- MDDEP. (2011). *Lignes directrices relatives à la gestion de bois traité*. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 32 p.
- MDDEP. (2012a). *Règlement sur les matières dangereuses, Art.2, c. Q-2, r. 32*. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 90 p.
- MDDEP. (2012b). *Bannissement des matières organiques de l'élimination au Québec: État des lieux et prospectives*. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs, Direction des Matières Résiduelles et des Lieux Contaminés, Service des Matières Résiduelles, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, ISBN 978-2-550-64215-2, 76 p.
- MDDEP. (2012c). *Règlement modifiant le règlement sur les redevances exigibles pour l'élimination de matières résiduelles (Décret 526-2010), c. Q-2, r. 43*. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 5 p.
- Mendes, F.D. & Martins, A.H. (2004). Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. *Int. J. Mineral Proc.*, 74(1-4), 359-371.
- MENVIQ. (1989). *Méthode de digestion du Ministère de l'Environnement du Québec, No. 89.12/213 - Mét. 1.3*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada.
- Meunier, N., Blais, J.F. & Tyagi, R.D. (2004). Removal of heavy metals from acid soil leachate using cocoa shells in a batch counter-current sorption process. *Hydrometallurgy*, 73, 225–235.

- Meunier, N., Drogui, P., Montane, C., Hausler, R., Mercier, G. & Blais, J.F. (2006). Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *J. Hazard. Mater.*, 137, 581–590.
- Mirza, A.H., Tahija, D., Chen, K. & Haung, H.H. (1988). Formation and stability studies of iron-As and copper-As compounds from copper electrorefining sludges. Édité dans *Metallurgical Soc.* par Reddy, R.G., Hendrix, J.L., Queneau, P.B., 37-58.
- Moghaddam, A.H. & Mulligan, C.N. (2008). Leaching of heavy metals from chromated copper arsenate (CCA) treated wood after disposal. *Waste Manag.*, 28, 628–637.
- Mohan, D., Shi, J., Nicholas, D.D., Pittman, C.U., Steele, P.H. & Cooper, J.E. (2008). Fungicidal values of bio-oils and their lignin-rich fractions obtained from wood/bark fast pyrolysis. *Chemosphere*, 71, 456–465.
- Morrell, J.J. (2004). Incidence of treated wood in a wood recycling stream in western Oregon. *Forest Products J.*, 54(2), 1-4.
- Morris, P., McFarling, S.M. & Zahora, A.R. (2002). Treatability of refractory species with amine and amine/ammoniacal formulations of ACQ. *Forest Products J.*, 52(10), 37-42.
- Moser, V.C., Barone, S., Smialowicz, R.J., Harris, M.W., Davis, B.J., Overstreet, D., Mauney, M. & Chapin, R.E. (2001). The effects of perinatal tebuconazole exposure on adult neurological, immunological, and reproductive function in rats. *Toxicol. Sci.*, 62, 339–352.
- Ng, J.C., Wang, J. & Shraim, A. (2003). A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*, 52(9), 1353-1359.
- Nico, P.S., Fendorf, S.E., Lowney, Y.W., Holm, S.E. & Ruby, M.V. (2004). Chemical structure of arsenic and chromium in CCA-treated wood: Implications of environmental weathering. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5253-5260.
- Nico, P.S., Ruby, M.V., Lowney, Y.W. & Holm, S.E. (2006). Chemical speciation and bioaccessibility of arsenic and chromium in chromated copper arsenate-treated wood and soils. *Environ. Sci. Technol.*, 40(1), 402-408.
- Okuda, N., Ninomiya, K., Katakura, Y. & Shioya, S. (2008). Strategies for reducing supplemental medium cost in bioethanol production from waste house wood hydrolysate by ethanogenic *Escherichia coli*: Inoculum size increase and coculture with *Saccharomyces cerevisiae*. *J. Biosci. Bioeng.*, 105(2), 90-96.

- Ottosen, L.M., Pedersen, A.J. & Christensen, I.V. (2004). *Characterization of residues from thermal treatment of CCA impregnated wood. Chemical and electrochemical extraction Environmental impacts of preservative-treated wood*. Florida Center for Environmental Solutions – FCES, Gainesville, Florida, pp. 295-311.
- PAN Pesticide. (2010). *Propiconazole - Identification, toxicity, use, water pollution potential, ecological toxicity and regulatory information*. Page web disponible à l'adresse: [http://www.pesticideinfo.org/Detail\\_Chemical.jsp?Rec\\_Id=PC34271](http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC34271).
- Pankras, S., Cooper, P., Ung, T. & Awoyeni, L. (2009). Effect of copper to quat ratio on fixation and leaching of preservative components in alkaline copper quat treated wood. *Forest Product J.*, 59(10), 21-27.
- Pederson, A.J. (2002). Evaluation of assisting agents for electrodialytic removal of Cd, Pb, Zn, Cu and Cr from MSWI fly ash. *J. Hazard. Mater.*, B95, 185-198.
- Pederson, A.J., Kristensen, I.V., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B. & Villumsen, A. (2005). Electrodialytic remediation of CCA-treated waste wood in pilot scale. *Eng. Geol.*, 77(3-4), 331-338.
- Peters, M.S. & Timmerhaus, K.D. (1991). *Plant design and economics for chemical engineers. 4th Edition*. McGraw-Hill, New York, NY, 1008 p.
- Petruzzelli, D., Passino, J.R. & Tiravanti, G. (1995). Ion exchange process for chromium removal and recovery from tannery wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2612-2617.
- Plourde, M. (2012). Valorisation par production de compost de bois usage traité à l'arséniate de cuivre chromaté et décontaminé par lixiviation chimique. Mémoire de maîtrise, Institut National de la Recherche Scientifique, Québec, QC, Canada, 152 p.
- Potts, K.T. (1961). The chemistry of 1,2,4-triazoles. *Chem. Rev.*, 61(2), 87-127.
- Preston, A., Jin, L., Nicholas, D., Zahora, A., Walcheski, P., Archer, K. & Schultz, T. (2008). *Field stake tests with copper-based preservatives*. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP 08-30459, 39<sup>th</sup> Annual Conference, Istanbul, Turquie.
- Raghavan, R. & Bhatt, C.V. (1998). Comparative study of certain ion-exchange resins for application in copper-bearing process solutions. *Hydrometallurgy*, 50, 169-183.
- Rana, P., Mohan, N. & Rajagopal, C. (2004). Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes. *Water Res.*, 38, 2811–2820.

- Rengaraj, S., Joo, C.K., Kim, Y. & Yi, J. (2003). Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H. *J. Hazard. Mater.*, 102(2-3), 257-275.
- Rengaraj, S., Yeon, K. H., Kang, S. Y., Lee, J. U., Kim, K. W. & Moon, S. H. (2002). Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation-exchange resin. *J. Hazard. Mater.*, 92(2), 85-98.
- Ribeiro, A.B., Mateus, E.P., Ottosen, L.M. & Bech-Nielsen, G. (2000). Electrodialytic removal of Cu, Cr, and As from chromated copper arsenate-treated timber waste. *Environ. Sci. Technol.*, 34(5), 784-788.
- Ribeiro, A.B., Rodriguez-Maroto, J.M., Mateus, E.P., Velizarova, E. & Ottosen, L.M. (2007). Modeling of electrodialytic and dialytic removal of Cr, Cu and As from CCA-treated wood chips. *Chemosphere*, 66, 1716-1726.
- Ruddick, J.N.R., Xie, C.S. & Herring, F.G. (2001). Fixation of amine copper preservatives part 1. Reaction of vanillin, a lignin model compound with monoethanolamine copper sulphate solution. *Holzforschung*, 55(6), 585-589.
- Saba, A.E., Elsherief, A.E. & Elsayed, E.M. (2002). Electrorecovery of chromium from waste solution. *Egyptian J. Chem.*, 45(1), 139-150.
- Sakkas, V.A., Islam, M.A., Stalikas, C. & Albanis, T.A. (2010). Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *J. Hazard. Mater.*, 175(1-3), 33-44.
- Santé Canada (1992). *Le Cu*. 7 p. Page web disponible à l'adresse: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/copper-Cu/index-fra.php>,
- Saxe, J.K., Wannamaker, E.J., Conklin, S.W., Shupe, T.F. & Beck, B.D. (2007). Evaluating landfill disposal of chromated copper arsenate (CCA) treated wood and potential effects on groundwater: Evidence from Florida. *Chemosphere*, 66, 496-504.
- SCP. (2009). *Pressure southern pine: standards- specifications – applications*. Southern Pine Council, Page web disponible à l'adresse: [www.southernpine.com](http://www.southernpine.com).
- SenGupta, A.K., Zhu, Y. & Hauze, D. (1991). Metal(II) ion binding onto chelating exchangers with nitrogen donor atoms: some new observations and related implications. *Environ. Sci. Technol.*, 25(3), 481-488.

- Shiau, R.J., Smith, R.L. & Avellar, B. 2000. Effects of steam explosion processing and organic acids on CCA removal from treated wood waste. *Wood Sci. Technol.*, 34(5), 377-388.
- Shupe, T.F. & Hse, C.Y. (2003). *Recycling of decommissioned CCA-treated wood into value-added engineered wood products*. SWANA, Conférence, Nouvelle-Orléans, Louisiane.
- Sierra-Alvarez, R. (2007). Fungal bioleaching of metals in preservative-treated wood. *Process Biochem.*, 42(5), 798-804.
- Sierra-Alvarez, R. (2009). Removal of copper, chromium and arsenic from preservative-treated wood by chemical extraction-fungal bioleaching. *Waste Manag.*, 29(6), 1885–1891.
- Smith, S. & Bolin, C. (2010). *Creosote-treated ties end-of-life evaluation*. AquAeTer – Optimizing Environmental Resources: Water, Air, Earth, Brentwood, TN, 10 p.
- Smith, S.P. (2005). *Recycling waste treated wood as fuel: an environmentally responsible option*. Site web disponible à l'adresse: <http://www.wwpinstitute.org/mainpages/documents/TREATEDWOODFUELRECYCLINGWHITEPAPER.pdf>.
- Smith, S.T. & Helena, P.E. (2008). *Analysis of benefits of CCA treated wood*. American Chemistry Council Biocides Panel Arsenical Wood Preservatives Task Force, Brentwood, TN, 23 p.
- Solo-Gabriele, H. & Townsend, T. (1999). Disposal practices and management alternatives for CCA-treated wood waste. *Waste Manag. Res.*, 17(5), 378-389.
- Solo-Gabriele, H., Townsend, T., Penha, J., Tolaymat, T. & Catilu, V. (1998). *Generation, use, disposal and management options for CCA-treated wood*. Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, Gainesville, Floride, 84 p.
- Solo-Gabriele, H.M., Townsend, T.G., Hahn, D.W., Moskal, T.M., Hosein, N., Jambeck J. & Jacobi, G. (2004). Evaluation of XRF and LIBS technologies for on-line sorting of CCA-treated wood waste. *Waste Manag.*, 24(4), 413-424.
- Statistique Canada. (2006). *Enquête sur l'industrie de la gestion des déchets: secteur des entreprises et des administrations publiques*. Catalogue No 16F0023X, Ottawa, ON, Canada, 45 p.
- Stefanovic, S. & Cooper, P. (2005). *Effects of soil physical and chemical characteristics on adsorption of leached CCA and ACQ preservative components*. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP 03-50, 34<sup>th</sup> Annual Conference, Brisbane, Australie.

- Stephan, I & Peek, R.D. (1992). *Biological detoxification of wood treated with salt preservatives*. International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 3717-92, 23<sup>th</sup> Annual Conference, Harrogate, Royaume-Uni.
- Stern, H.A.G. (2006). *Electrolytic remediation of chromated copper arsenate wastes*. Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, Boston, Massachusetts, 196 p.
- Stilwell, D.E. & Gorny, K.D. (1997). Contamination of soil with copper, chromium, and arsenic under decks built from pressure treated wood. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 58, 22–29.
- Stilwell, D.E. & Graetz, T.J. (2001). Copper, chromium, and arsenic levels in soil near highway traffic sound barriers built using CCA pressure-treated wood. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 67, 303–308.
- Stirling, R. & Morris, P.I. (2010). *Mobility of copper from MCQ in shell-treated wood exposed above ground*. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP10-30534, 41<sup>th</sup> Annual Conference, Biarritz, France.
- Stirling, R., Drummond, J., Zhang, J. & Ziobro, R.J. (2008). *Micro-distribution of micronized copper in southern pine*. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP 08-30479, 39<sup>th</sup> Annual Conference, Istanbul, Turquie.
- Stook, K., Tolaymat, T., Ward, M., Dubey, B., Townsend, T., Solo-Gabriele, H. & Bitton, G. (2005). Relative leaching and aquatic toxicity of pressure-treated wood products using batch leaching tests. *Environ. Sci. Technol.*, 39(1), 155-163.
- Takino, N. 2005. Atlas of Eh-pH diagrams – Intercomparison of thermodynamic databases. no 419. Page web disponible à l'adresse: [www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf](http://www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf).
- Tascioglu, C. (1997). *Differential adsorption and absorption of copper-based wood preservatives in southern pine*. Thèse de doctorat, Université de New-York, New York, NY, 99 p.
- Temiz, A., Umit, C. & Nilsson, T. (2006). Comparison of copper emission rates from wood treated with different preservatives to the environment. *Building Environment*, 41, 910–914.
- Tenorio, J.A.S. & Espinosa, D.C.R. (2001). Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. *Waste Manag.*, 21(7), 637-642.

- Teodorescu, R., Ulmanu, M., Anger, I., Moreh, E. & Tanase, D. (2002). Technological aspects regarding chromium valorification from electroplating sludge for environment depollution. *J. Environ. Protection Ecol.*, 3(3), 719-728.
- Townsend, T., Dubey, B., Tolaymat, T. & Solo-Gabriele, H. (2005). Preservative leaching from weathered CCA-treated wood. *J. Environ. Manag.*, 75, 105–113.
- Townsend, T., Tolaymat, T., Solo-Gabriele, H., Dubey, B., Stook, K. & Wadanambi, L. (2004). Leaching of CCA-treated wood: Implications for waste disposal. *J. Hazard. Mater.*, B114, 75–91.
- Ulrich, G.D. (1984). *A guide to chemical engineering process design and economics*. John Wiley & Sons, New York, NY, 472 p.
- United Nations. (2002). *Report of the world summit on sustainable development*. United Nations, Johannesburg, Afrique du Sud, 173 p.
- USDA. (2000). *Environmental impact of preservative-treated wood in a wetland boardwalk*. United State Department of Agriculture, Madison, Wi, USA, 130 p.
- USDA. (2007). *The encyclopedia of wood*. Skyhorse Publishing, United State Department of Agriculture, New-York, NY, USA, 496 p.
- USEPA. (2006a). *Reregistration eligibility decision for alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride (ADBAC)*. EPA739-R-06-009, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 126 p.
- USEPA. (2006b). *Reregistration eligibility decision for aliphatic alkyl quaternaries (DDAC)*. EPA739-R-06-008, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 126 p.
- USEPA. (2012). *40 CFR Part 261.4 – Identification and listing of hazardous materials – Exclusions (9)*. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 23 p.
- Veglio, F., Quaresima, R., Fornari, P. & Ubaldini, S. (2003). Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste Manag.*, 23(3), 245-252.
- Velizarova, E., Ribeiro, A.B. & Ottosen, L.M. (2002). A comparative study on Cu, Cr and As removal from CCA-treated wood waste by dialytic and electro-dialytic processes. *J. Hazard. Mater.*, B94, 147–160.

- Vick, C.B., Geimer, R.L. & Wood, J.E. (1996). Flakeboards from recycled CCA-treated southern pine lumber. *Forest Product J.*, 46(11-12), 89-91.
- Villumsen, A. (2001). Electrodialytic remediation of CCA-treated waste wood. Project description LIFE00 ENV/DK/000369, Environnement Life Program, Page web disponible à l'adresse: [http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=file&fil=LIFE00\\_ENV\\_DK\\_000369\\_LAYMAN.pdf](http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=file&fil=LIFE00_ENV_DK_000369_LAYMAN.pdf).
- Virkutyte, J., Velizarova, E., Ribeiro, A.B. & Sillanpää, M. (2005). Copper and chromium electro-dialytic migration in CCA-treated timberwaste. *Water Air Soil Pollut.*, 160, 27–39.
- Waldron, L. (2005). *Diffusion modelling of the leaching of inorganic wood preservatives from pressure-treated wood*. Thèse de doctorat, Université de Toronto, Toronto, ON, Canada, 201 p.
- Wantala, K., Khongkasem, E., Khlongkarnpanich, N. & Sthiannopkao, S. (2012). Optimization of As(V) adsorption on Fe-RH-MCM-41-immobilized GAC using Box–Behnken Design: Effects of pH, loadings, and initial concentrations. *Appl. Geochem.*, 27, 1027–1034.
- Wood Research International. (2011). North American wood fiber review. Publié par Wood Resources International LLC. Bothell, Washington, USA, 36p.
- World Health Organization. (2008). *Guidelines for drinking-water quality: incorporating 1st and 2nd addenda. Vol.1, Recommendations. Third Edition*. World Health Organization, Genève, Suisse, 668 p.
- Wu, C.Y., Iida, K., Pierman, J., Tolaymat, T. & Townsend, T. (2000). *Control of heavy metals emissions from incineration of CCA-treated woods*. American Chemical Society Conference, Washington, DC, 5 p.
- Xue, W., Kennepohl, P. & Ruddick, J.N.R. (2010). *A comparison of the chemistry of alkaline copper and micronized copper treated wood*. International Research Group on Wood Protection, IRGWP 10-30528, 41<sup>th</sup> Annual Conference, Biarritz, France.
- Yu, B. (2010). *Rapid microwave-assisted acid extraction of CCA treated southern pine*. Mémoire de maîtrise, Université de Louisiane, Bâton-Rouge, Louisiane, 36 p.
- Yu, Z., Feng, Q., Ou, L., Lu, Y. & Zhang, G. (2007). Selective leaching of a high-iron cobalt matte at atmospheric pressures. *Sep. Purif. Technol.*, 53, 1-7.

- Zagury, G.J., Dobran, S., Estrela, S. & Deschênes, L. (2008). Inorganic arsenic speciation in soil and groundwater near in-service chromated copper arsenate-treated wood poles. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27(4), 799-807.
- Zakharov, M.K. (2005). Minimal extractant flow rate in counter-current leaching. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 39(3), 325-328.
- Zaviska, F., Drogui, P., Blais, J.F., Mercier, G. & Lafrance, P. (2011). Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> circular anode electrodes. *J. Hazard. Mater.*, 185, 1499–1507.
- Zhang, J. & Kamdem, D.P. (2000a). Interaction of copper-amine with southern pine: retention and migration. *Wood Fiber Sci.*, 32(3), 332-339.
- Zhang, J. & Kamdem, D.P. (2000b). Electron paramagnetic resonance spectroscopic (EPR) study of copper amine treated southern pine in wood preservation. *Holzforschung*, 54, 343-348.
- Zhang, J. & Zhang, W. (2009). Micronized wood preservative formulations comprising copper and zinc. US Patent no. 7,632,567 B1.

## **ANNEXE 1**





US 20110108063A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication**  
**Blais et al.**

(10) **Pub. No.: US 2011/0108063 A1**

(43) **Pub. Date: May 12, 2011**

(54) **PROCESS FOR DECONTAMINATING PRESERVATIVE-TREATED WOOD AND RECOVERING METALS FROM LEACHATES**

**Publication Classification**

(51) **Int. Cl.**  
*B08B 7/04* (2006.01)

(76) **Inventors:** **Jean-Francois Blais**, Beauport (CA); **Guy Mercier**, Quebec (CA); **Patrick Drogui**, Beauport (CA); **Amelle Janin**, La Chapelle Aux Naux (FR)

(52) **U.S. Cl.** ..... **134/10**

(57) **ABSTRACT**

Described is a process for decontaminating wood treated with preservative such as chromium copper arsenate (CCA) including contacting the contaminated wood with water and inorganic acid at a concentration between 0.05 and 0.8 N at less than 100° C. to leach out the contaminants and then separate the wood from the solution. Also described is a process for extracting metals such as copper from a solution containing chromium, copper and arsenic, such as the leachate solution used to decontaminate CCA-treated wood, by precipitation using a coagulant at a pH favoring precipitation of arsenic and continued solubility of copper, or by ion exchange resins.

(21) **Appl. No.:** **12/736,455**

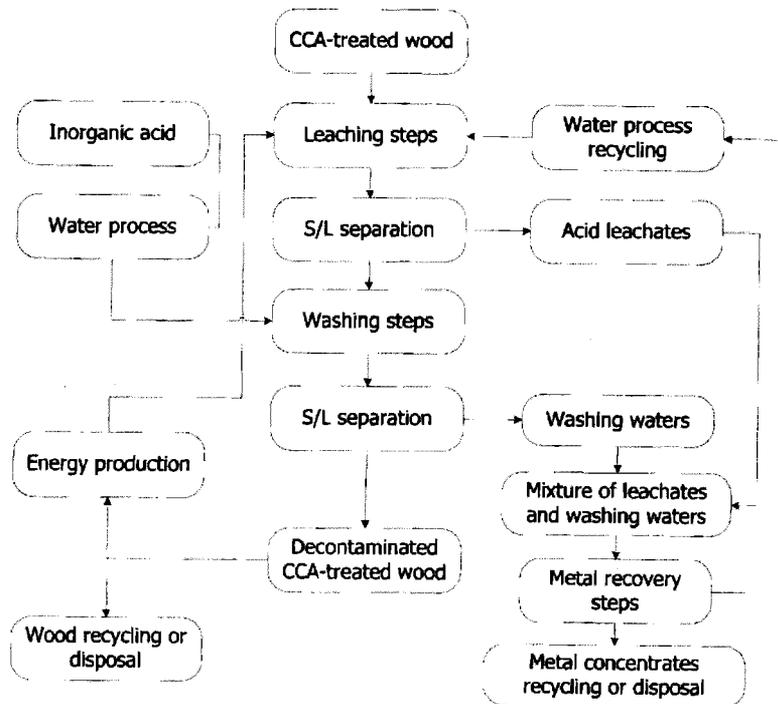
(22) **PCT Filed:** **Apr. 8, 2009**

(86) **PCT No.:** **PCT/CA2009/000447**

§ 371 (c)(1),  
(2), (4) **Date:** **Jan. 11, 2011**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Apr. 8, 2008 (CA) ..... 2,628,642



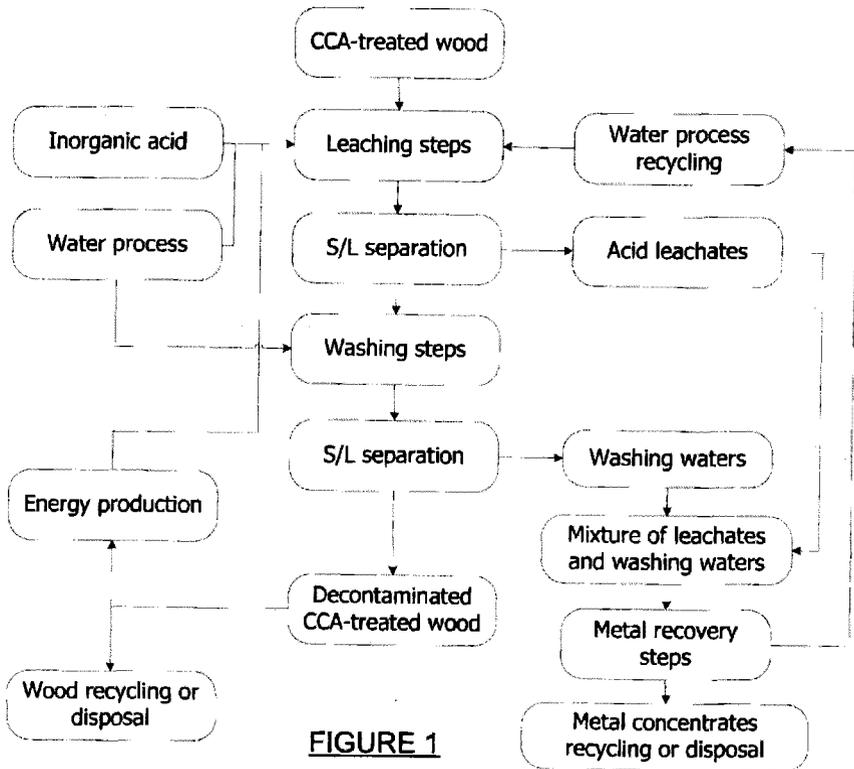


FIGURE 1

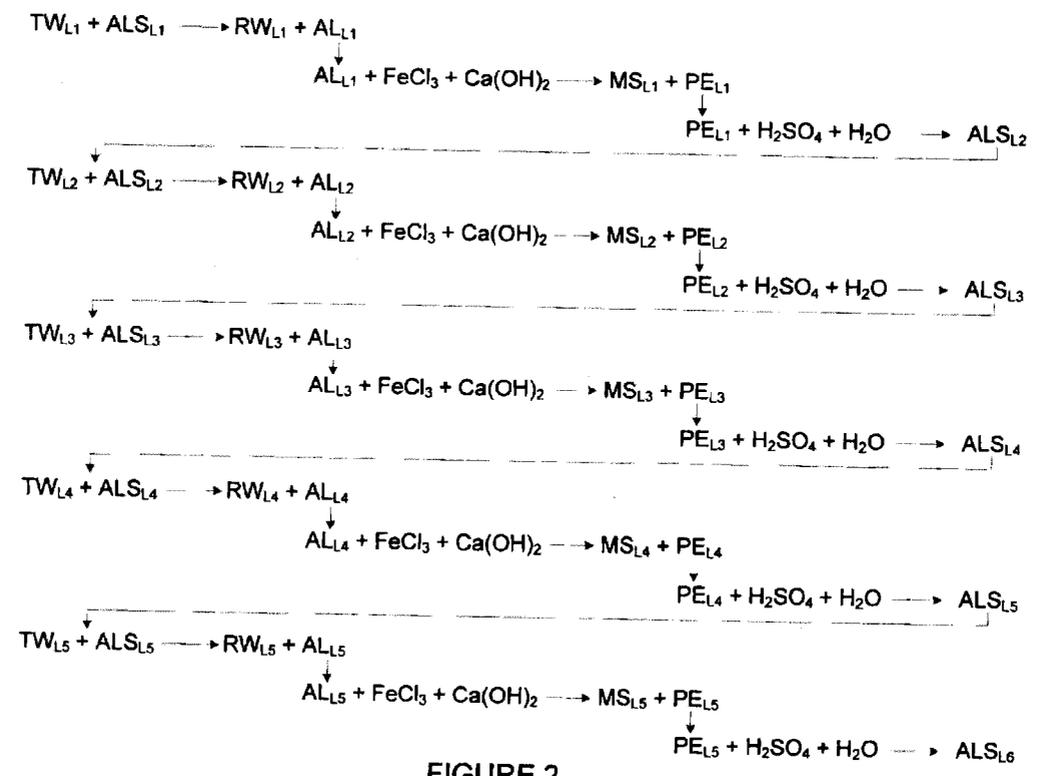


FIGURE 2

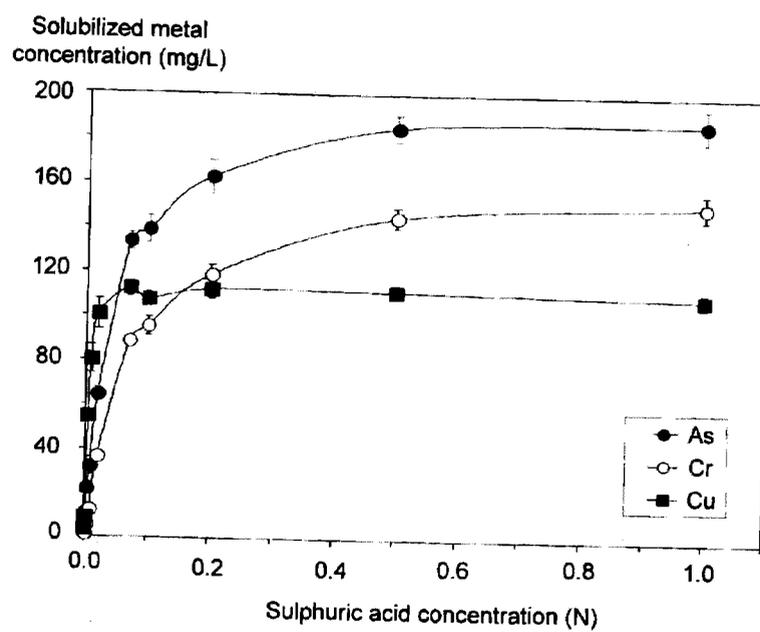


FIGURE 3

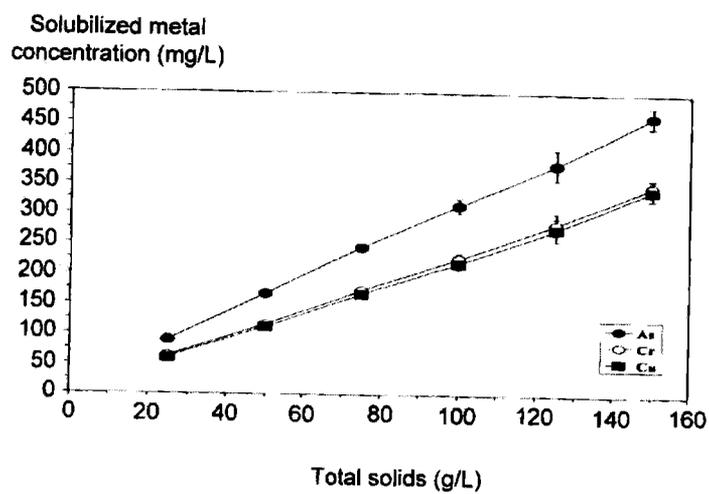


FIGURE 4a

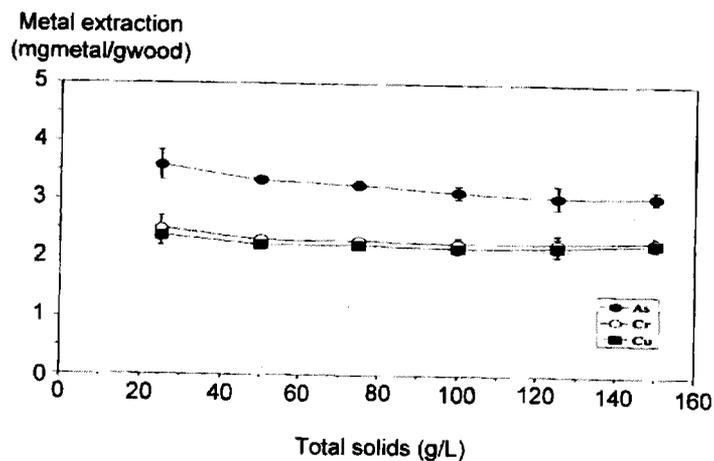


FIGURE 4b

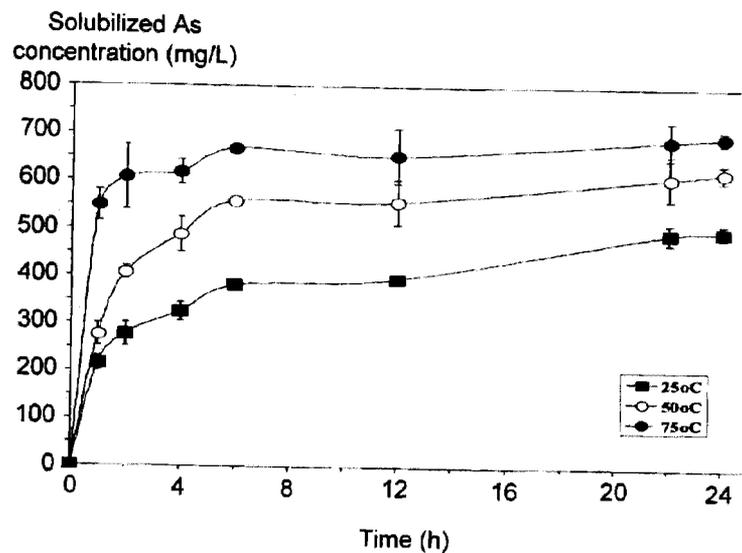


FIGURE 5a

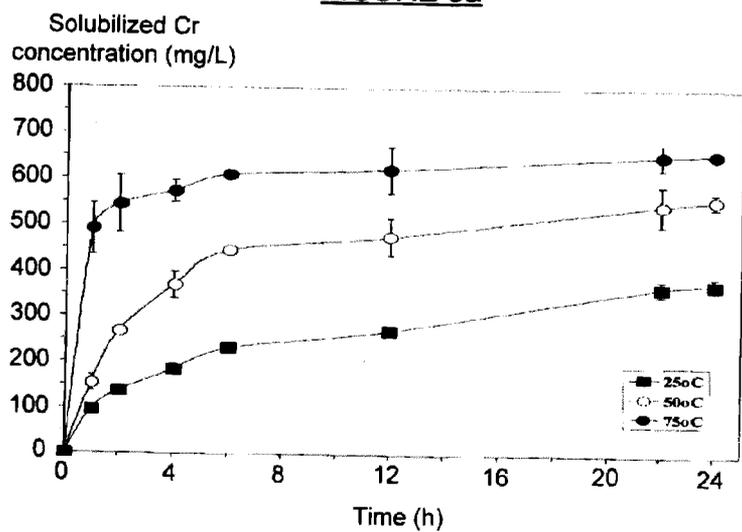
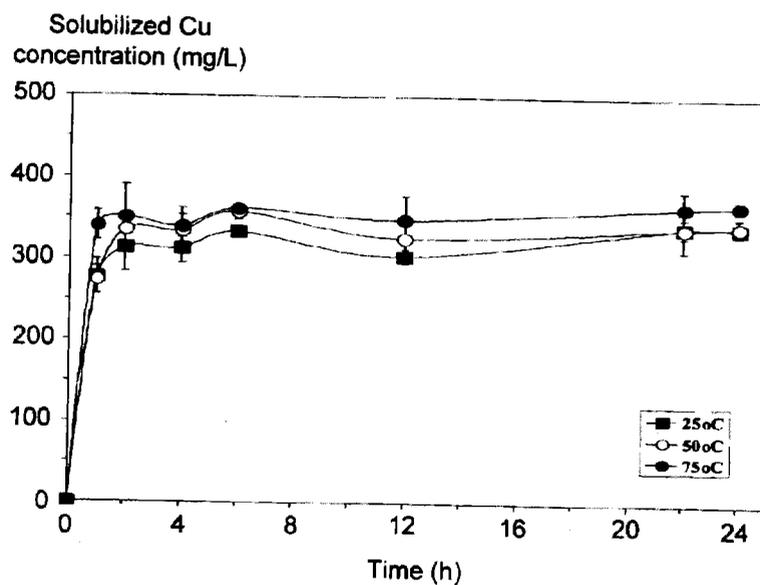


FIGURE 5b



**FIGURE 5c**

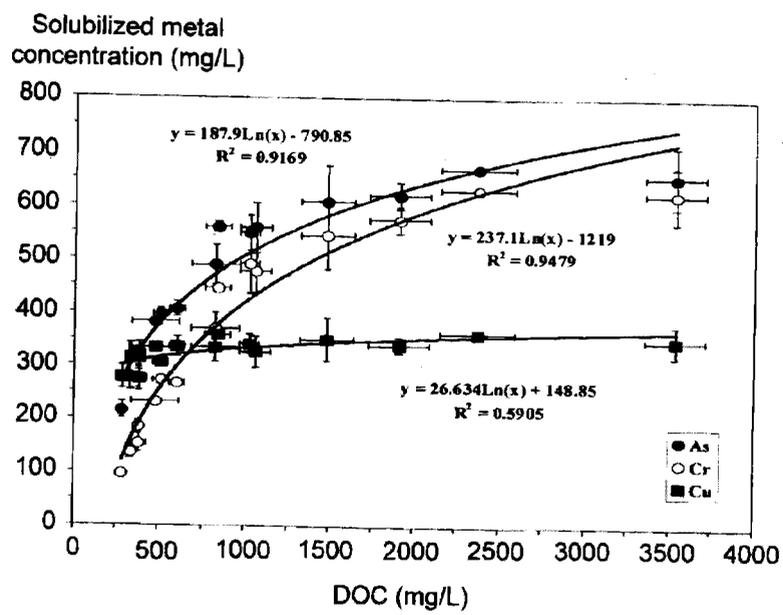


FIGURE 6

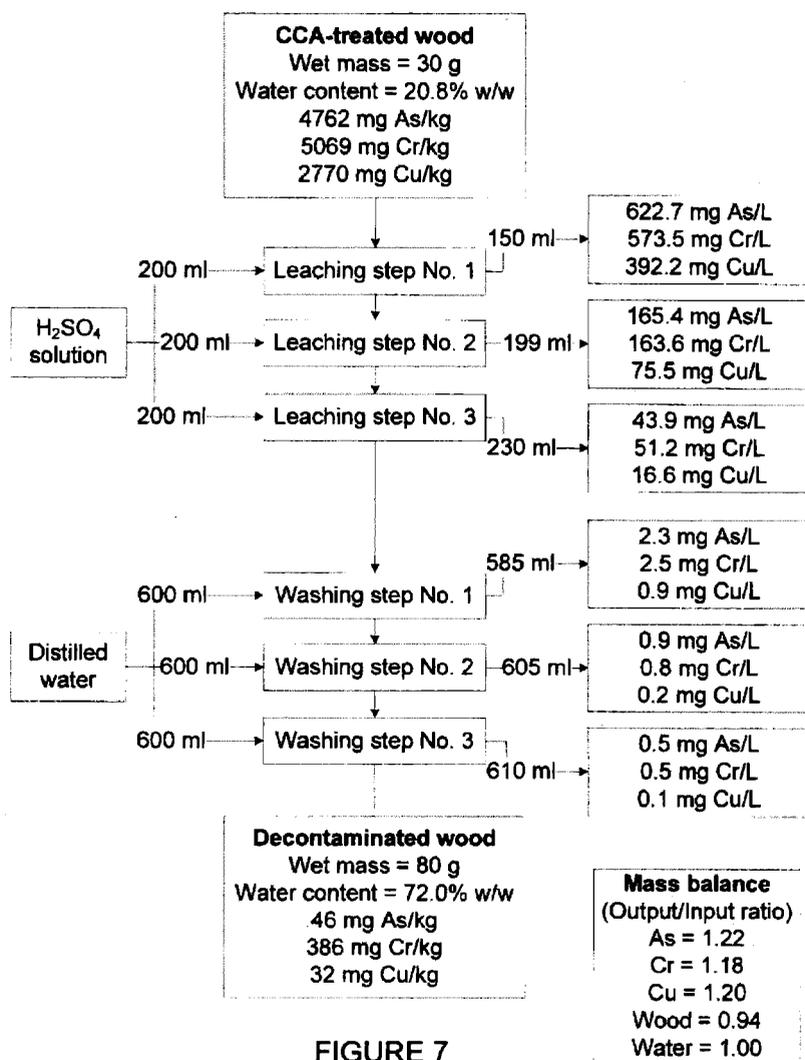
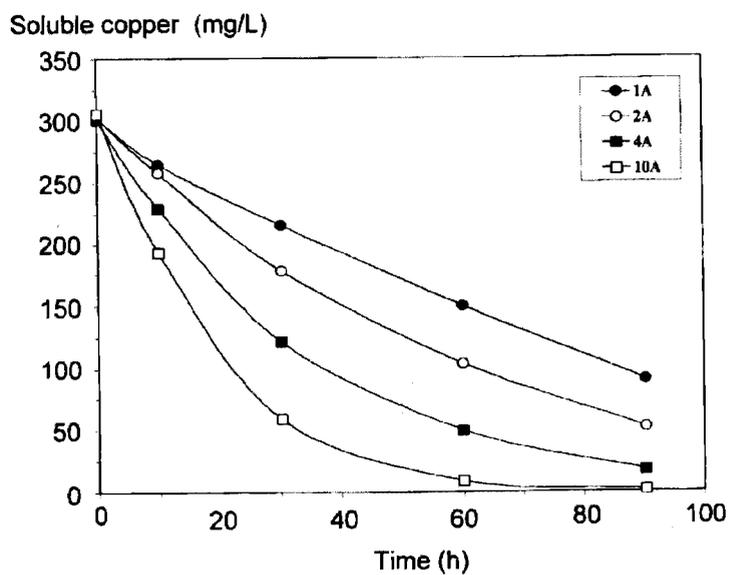


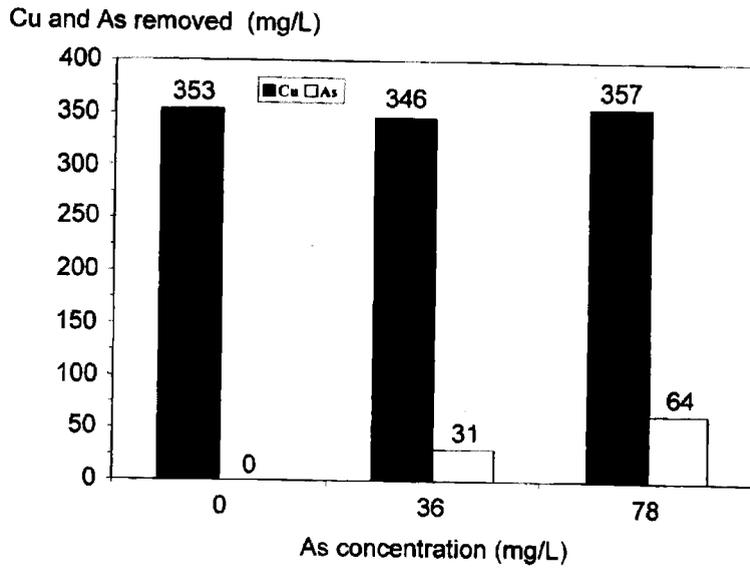
FIGURE 7



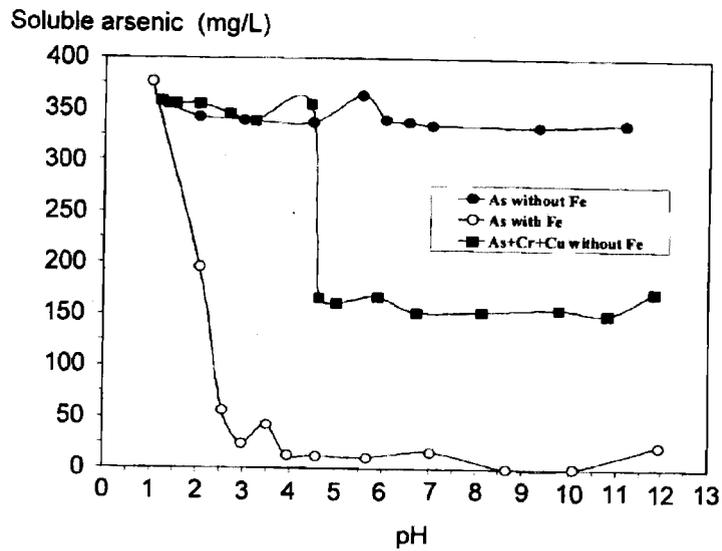
**FIGURE 8**



**FIGURE 9**



**FIGURE 10**



**FIGURE 11a**

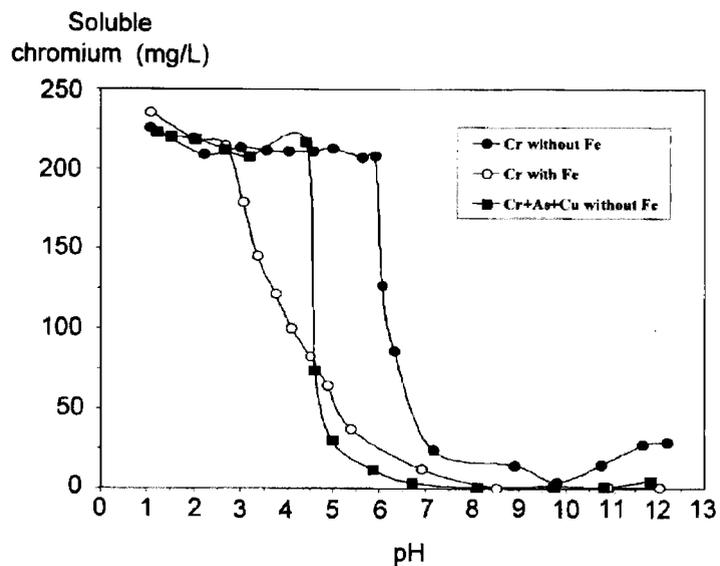


FIGURE 11b

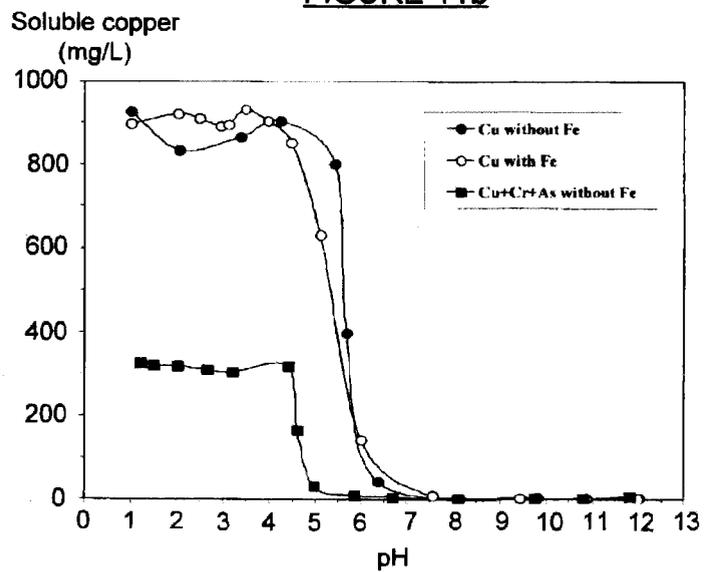


FIGURE 11c

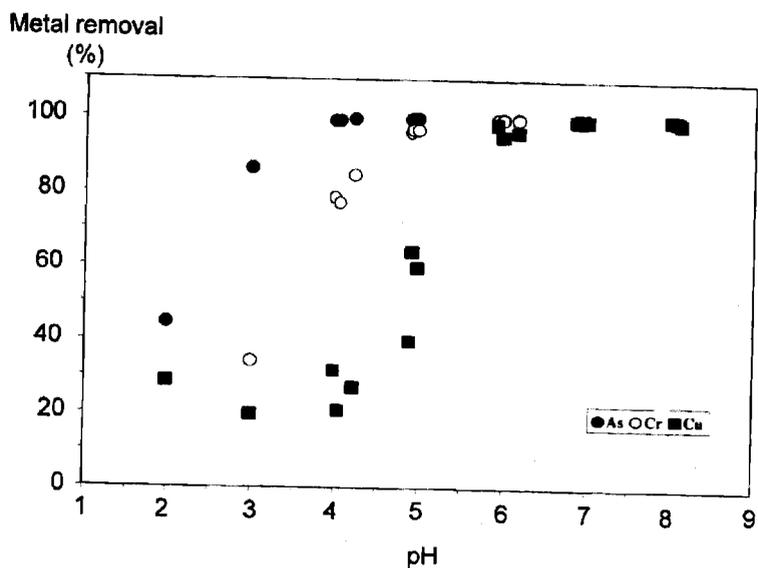


FIGURE 12

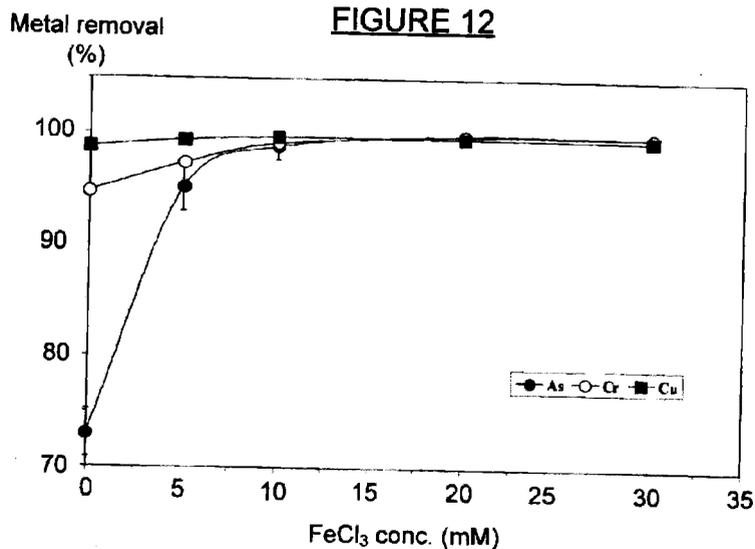


FIGURE 13

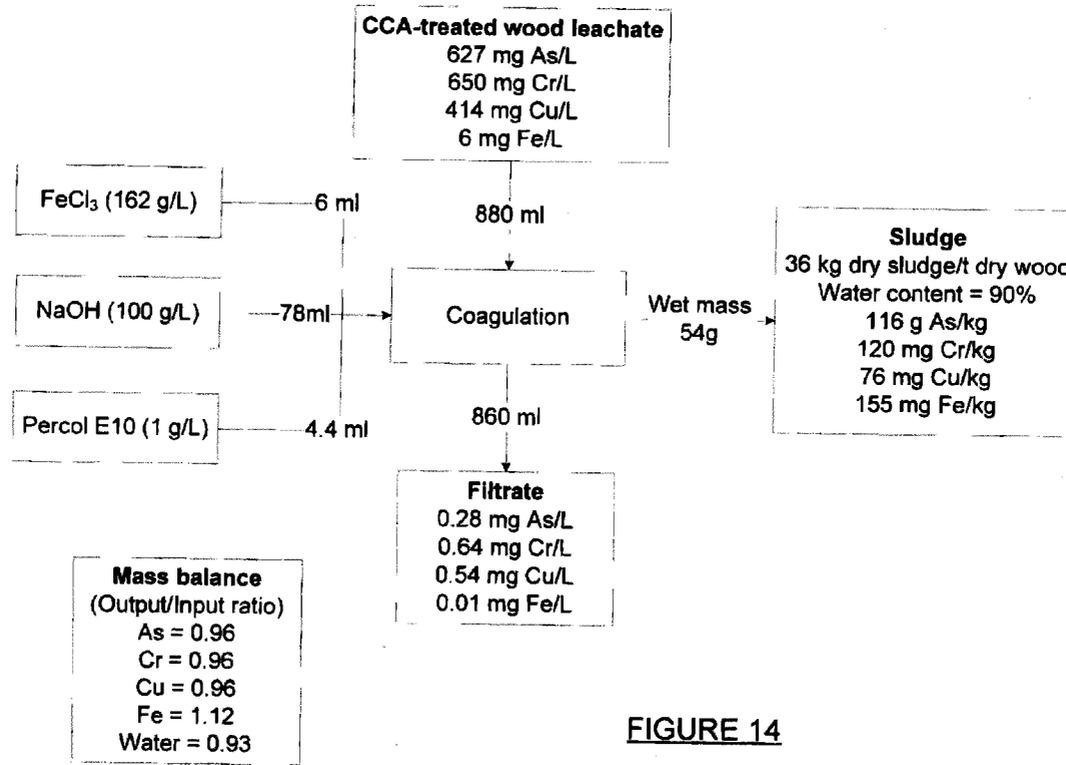


FIGURE 14

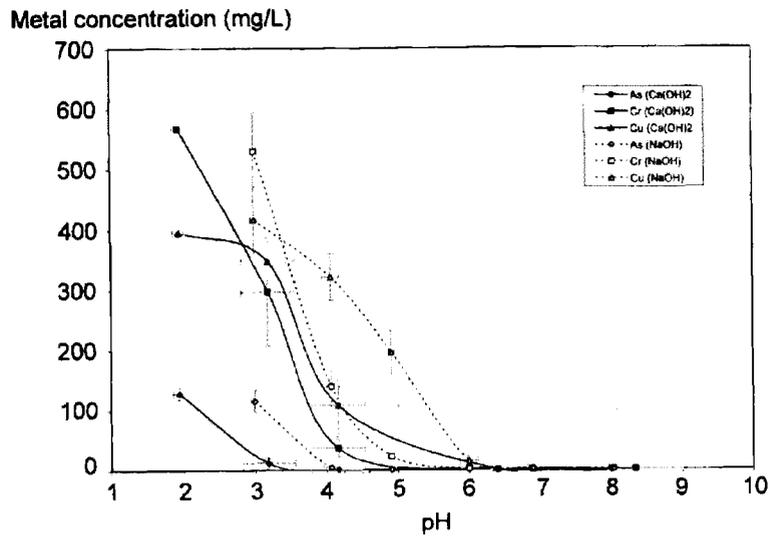


FIGURE 15

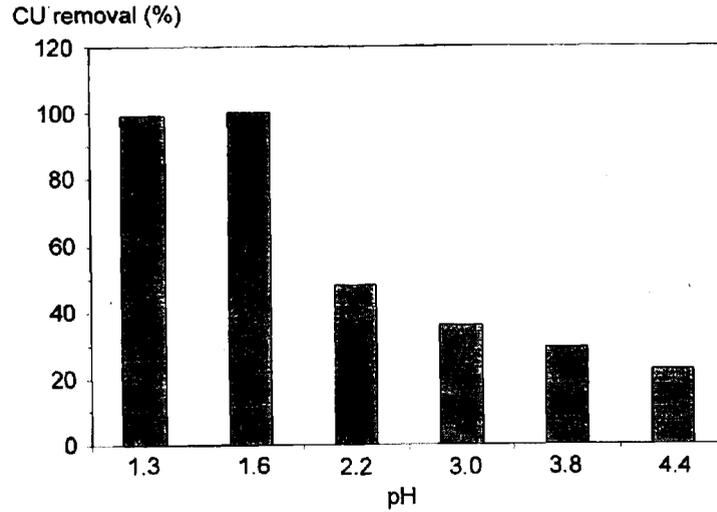
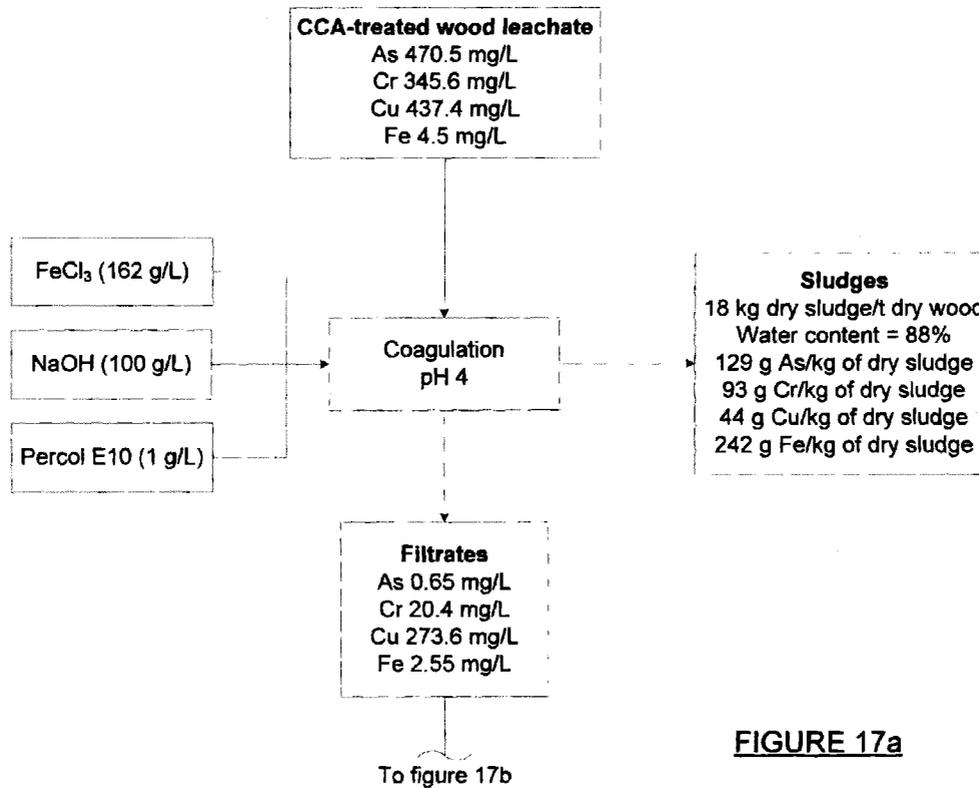
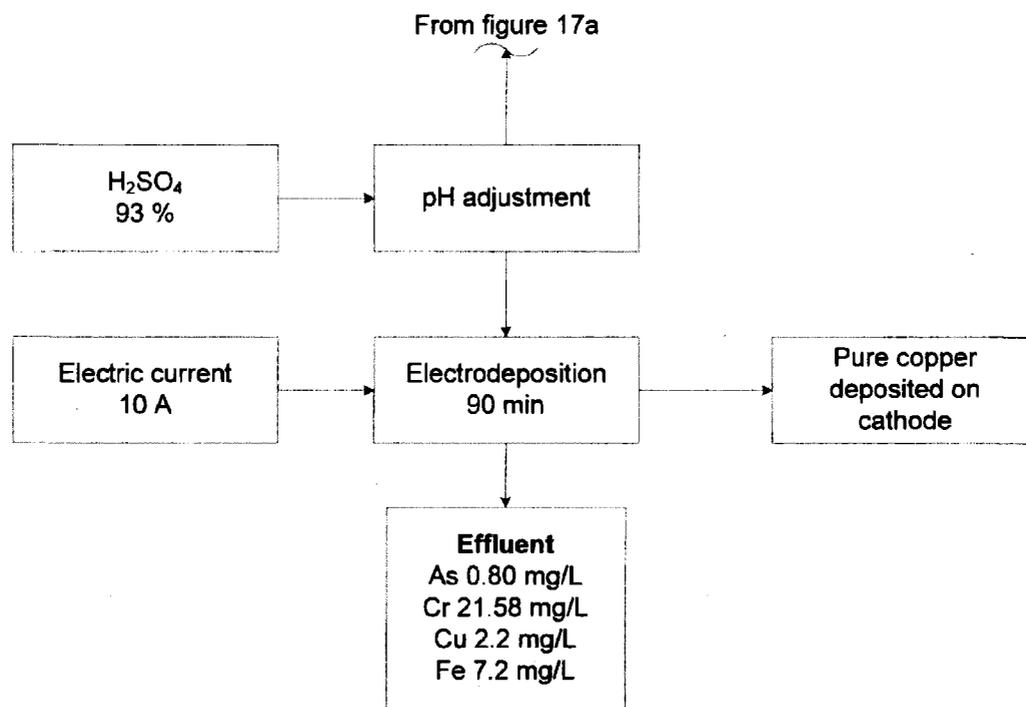


FIGURE 16



**FIGURE 17a**



**FIGURE 17b**

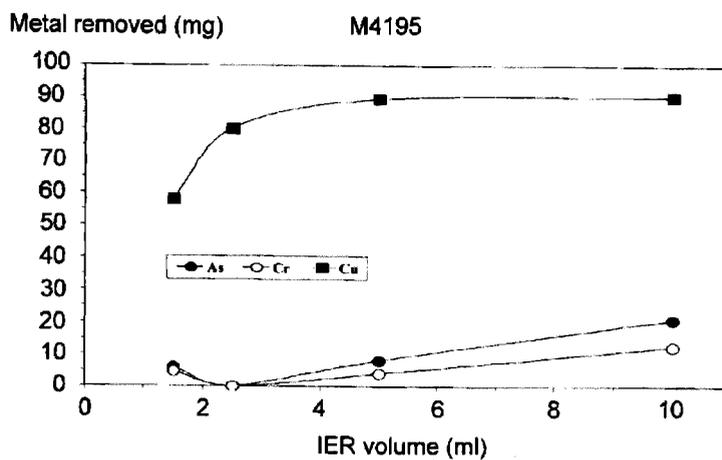


FIGURE 18a

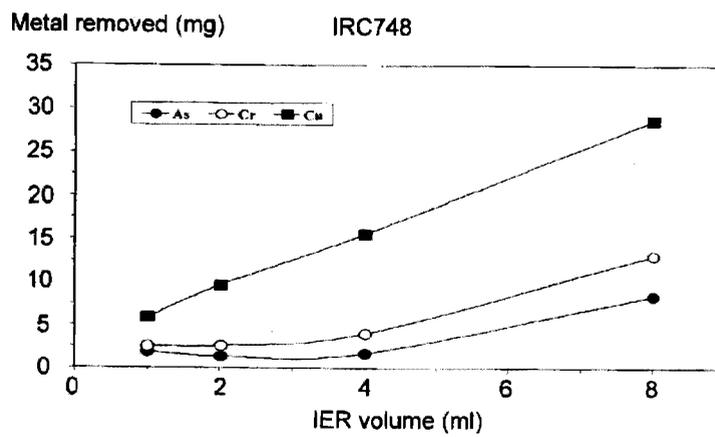


FIGURE 18b

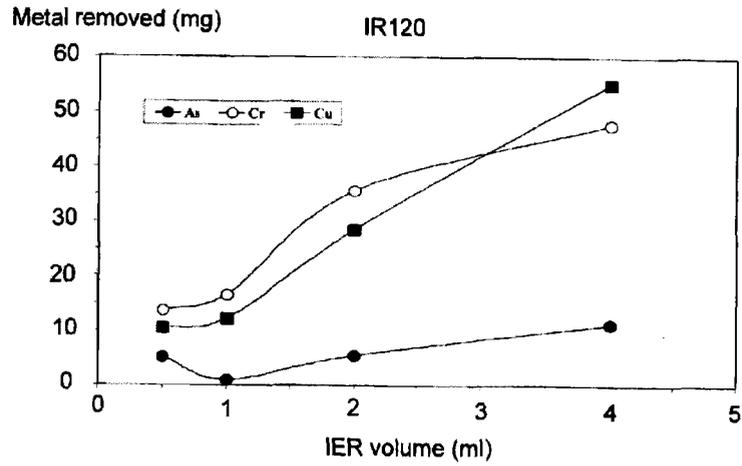


FIGURE 18c

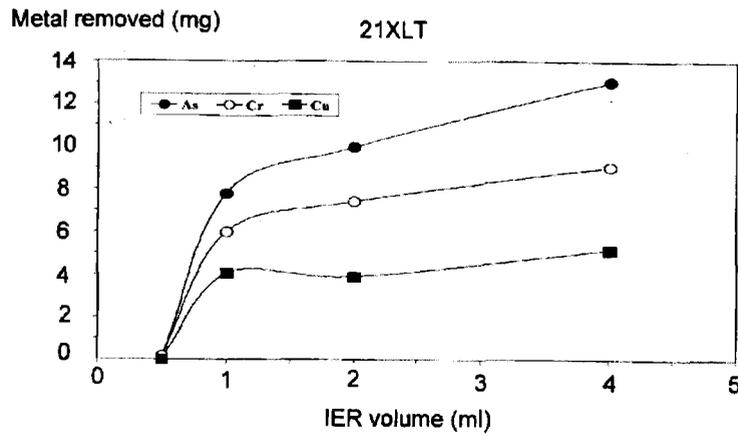


FIGURE 18d

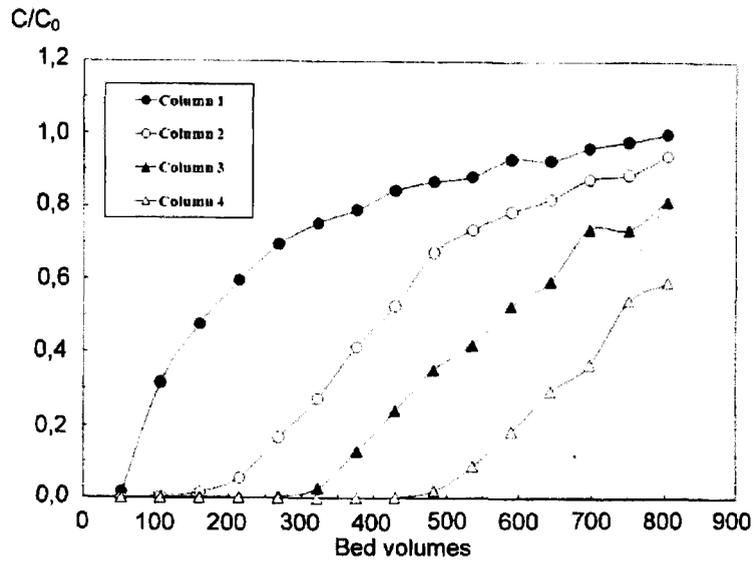


FIGURE 19

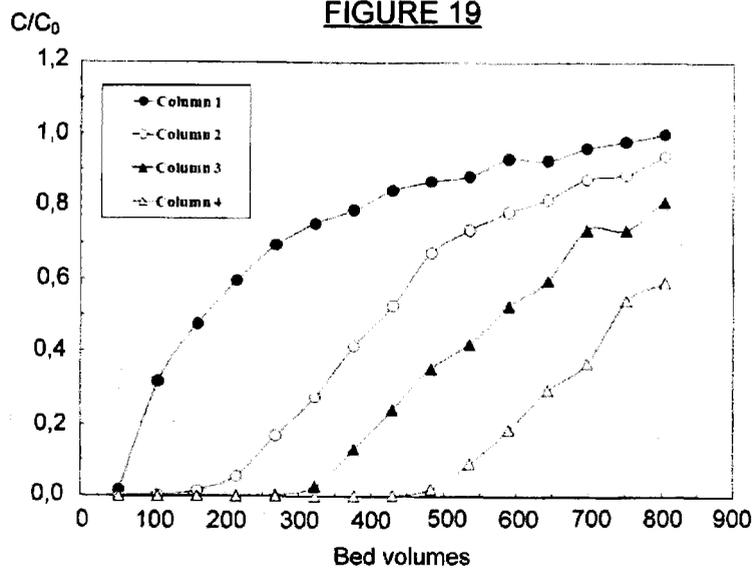


FIGURE 20

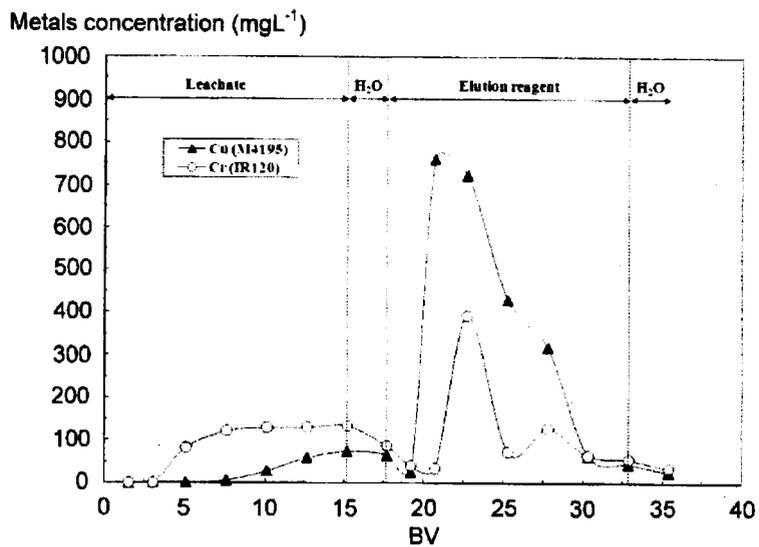


FIGURE 21

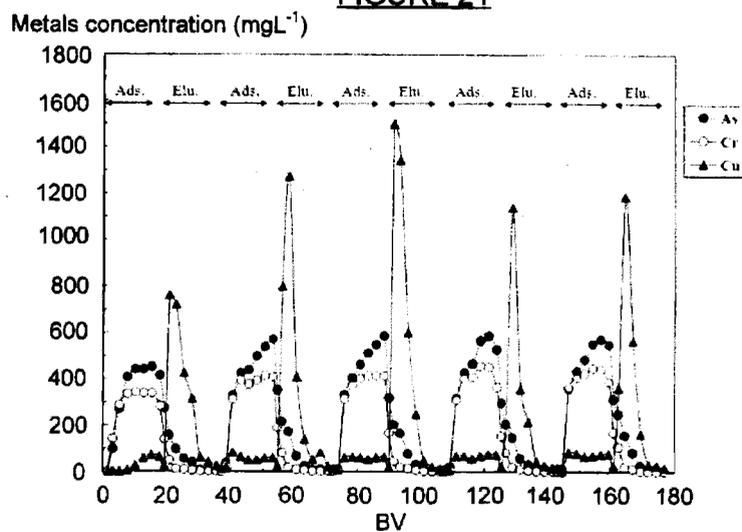


FIGURE 22

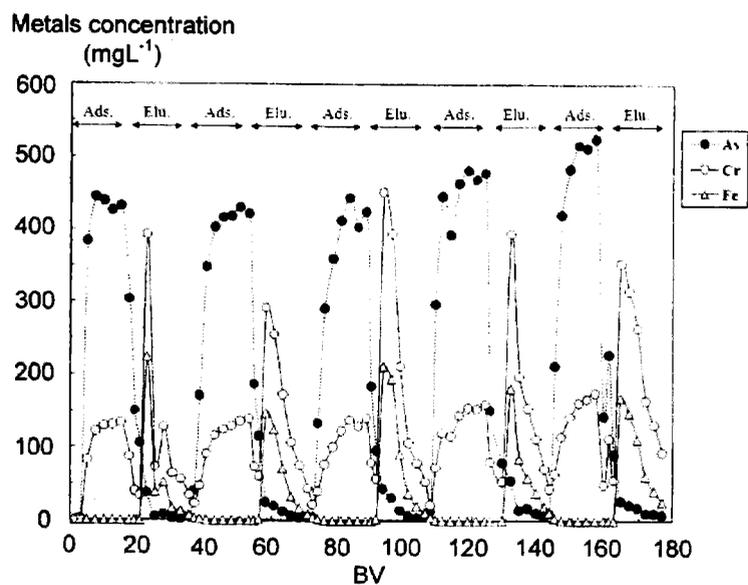


FIGURE 23

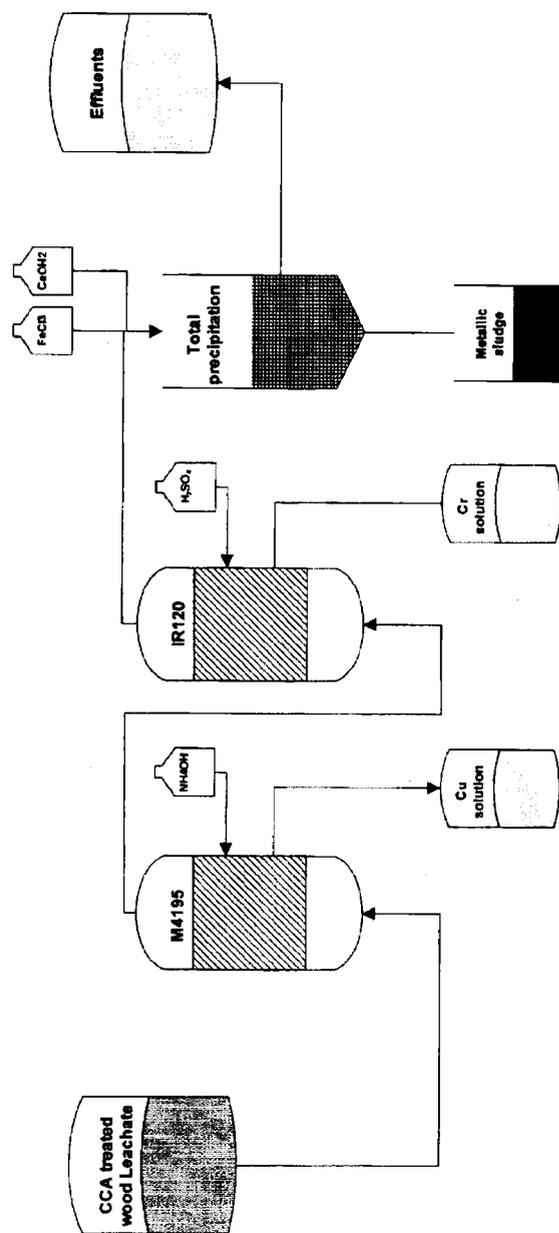


FIGURE 24

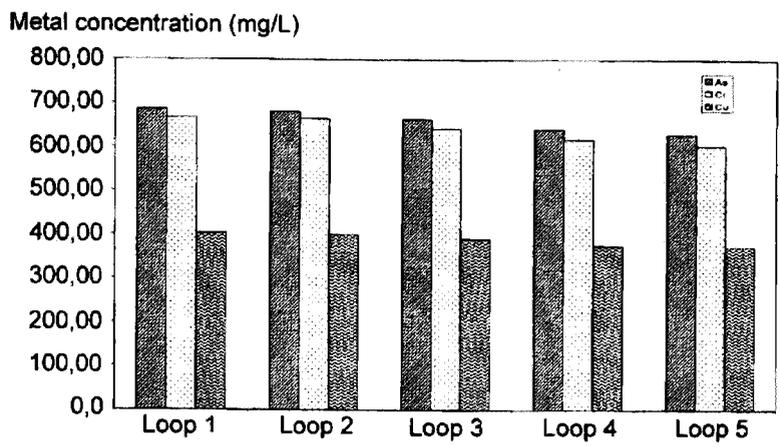


FIGURE 25

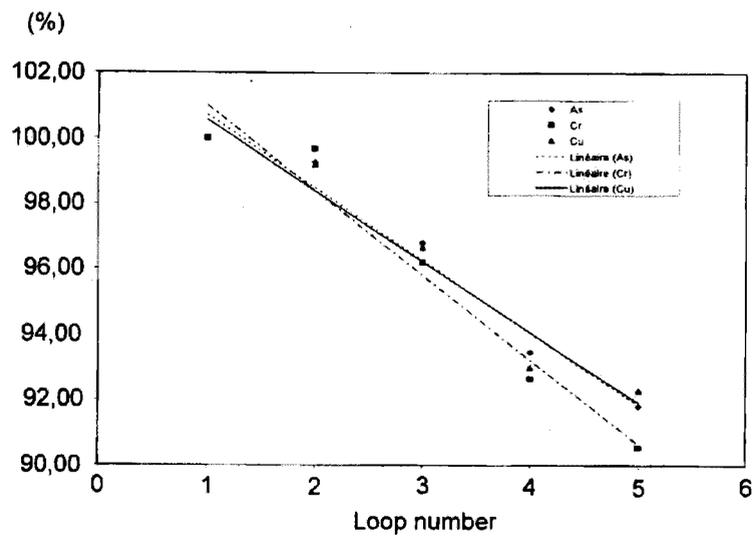
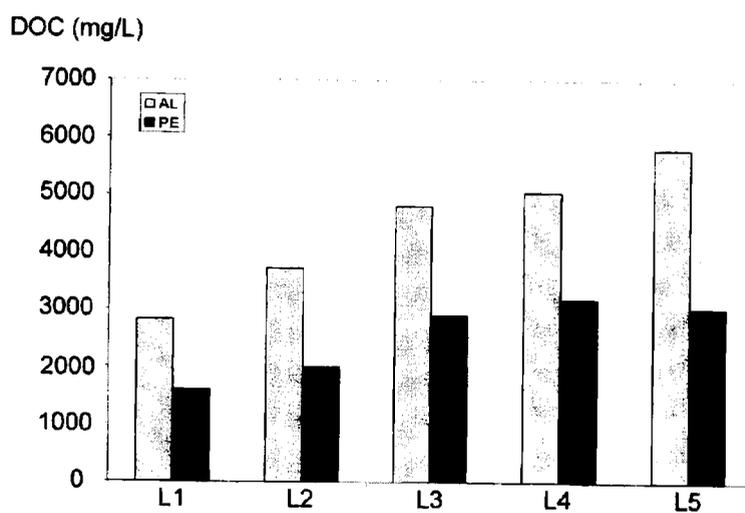


FIGURE 26



**FIGURE 27**

**PROCESS FOR DECONTAMINATING  
PRESERVATIVE-TREATED WOOD AND  
RECOVERING METALS FROM LEACHATES**

FIELD OF THE INVENTION

[0001] The present invention generally relates to the wood treatment industry and more particularly to processes for decontaminating preservative-treated wood and extracting metal from contaminated solutions.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] To increase wood lifetime, chemical treatments are often applied to particularly protect wood against insects and fungi. Many of the chemical preservatives are toxic to organisms and are consequently harmful if released into the environment.

[0003] Chromated Copper Arsenate (CCA), for example, has been commonly used for wood protection since the 70's. Arsenic and chromium are known to be toxic to humans and the environment and numerous studies have shown that leaching of metals occurs from in-service treated materials. Another problem arising from CCA-treated wood is that discarded CCA-treated wood containing high metals concentrations may still be defined by governmental organisations as non hazardous waste, resulting in its typical disposal into landfills despite the high susceptibility of metals leaching and dispersion. Based on today's in-service CCA-treated wood and expected service lifetime, it has been estimated that about 2.5 million m<sup>3</sup> of CCA-treated wood wastes would be produced in Canada by 2020 and over 9 millions m<sup>3</sup> in the United States by 2015.

[0004] There is currently and will continue to be a need for techniques for managing and recycling CCA-treated wood waste.

[0005] There are some known techniques for dealing with wood waste that has been treated with one or more preserva-

tives such as CCA. Such techniques fall under the general categories of electro dialysis, thermal treatment, bioremediation, phyto-remediation and chemical remediation.

[0006] Electrodialysis has been used to extract metals from CCA-treated wood by applying an electric current on a mixture of acid solution and wood, causing metal ions to migrate through ion exchange membranes. One drawback of such techniques is the long length of time required for the reaction.

[0007] Thermal treatment such as incineration of CCA-treated wood can be a hazardous approach because of the volatilization of arsenic and the production of ash having high toxic metals contents. Other thermal methods such as treating CCA-treated wood using supercritical water to extract copper, chromium and arsenic are also known.

[0008] There have also been studies on bioremediation of CCA-treated wood using different fungal species. Some of these micro-organisms produce large quantities of oxalic acid capable of solubilising metals from CCA-treated wood and causing metal adsorption on the surface of the micro-organisms. Other bioremediation methods use inoculation CCA-treated wood containing with specific fungal cultures and other compounds, followed by aeration and hydration of inoculated wood. Phyto-remediation of treated wood using water jacinth (*Eichhornia crassipes*) has also been attempted, with limited success.

[0009] Chemical remediation offers the attractive possibility of both recycling the wood material and recovering the contaminant metals. When arsenic is one of the components of the preservative, however, it is usually not recovered due to its low value.

[0010] Chemical remediation techniques often aim to separate the wood from the metals and reverse the original preservative fixation mechanism. Table 1 generally summarizes various studies reporting chemical remediation of CCA-treated wood with different solvents.

TABLE 1

Extraction yields of As, Cr and Cu by chemical remediation						
Wood type	Solvent	Conditions	Metal removal (%)			Author
West spruce	Oxalic acid (1 h, 1N)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3 h, 1N)	100	88	52	Kakitani et al. (2006b)
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (3 h, 1N)	98	77	75	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3 h, 1N)	100	90	88	
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (3 h, 1N)	100	96	99	
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NaOH (3 h, 3%/1%)	97	96	86	
		Ammonia (3 h, 10%, 15° C.)	93	100	74	
		NaHCO <sub>3</sub> (3 h, pH 3.2)	100	100	96	
New treated wood chips	Sodium Bi oxalate		94	89	88	Kakinani et al. (2007)
New treated wood	EDTA/oxalic acid	Electrokinetic extraction	88	74	97	Sarahney et al. (2005)
3-year old wood chips	Oxalic acid		42	14	16	Clausen and Smith (1998)
sawdust			89	62	81	
sawdust		<i>Bacillus licheniformis</i>	100	79	99	
New treated pine	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10%, 50 h)	C <sub>1</sub>	98	95	94	Kazi and Cooper (2006)

TABLE 1-continued

Extraction yields of As, Cr and Cu by chemical remediation						
Wood type	Solvent	Conditions	Metal removal (%)			Author
New treated pine (2 x 2 x 2 cm)	Oleic acid (pH 2, 3 days)		97	78	97	Gezer et al. (2006)
Spruce and pine sawdust	Chitin (12.5 g/L, 10 days)		63	62	74	Kartal and Imamura (2005)
	Chitosan (12.5 g/L, 10 days)		30	43	57	
West spruce sawdust	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1N)		87	83	79	Kakitani et al. (2004)
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (1N)		94	73	98	
	and Citric acid (1N)		63	50	70	
	Oxalic acid (1N)		99	83	89	
West spruce chips sawdust	Bisulfate (oxalic acid 0.125M + NaOH at pH 3.2)		89	88	94	Kakitani et al. (2006a)
			100	92	91	
New treated pine chips sawdust	Oxalic acid (1%, 24 h)	EDTA (1%, 24 h)	88	79	91	Kartal and Kose (2003)
		NTA (1%, 24 h)	83	80	87	
		EDTA (1%, 24 h)	99	90	100	
		NTA (1%, 24 h)	98	90	99	
New treated pine chips sawdust	EDTA (1%, 24 h)		25	13	60	Kartal (2003)
			38	36	93	

[0011] In this regard, Kakitani et al. describe a process including a first leaching step with oxalic or citric acid followed by a second leaching step with an inorganic acid such as sulfuric or phosphoric acid, to leach the contaminants from the wood material. Some striking conclusions drawn by Kakitani et al. were that the inorganic acid caused significant wood damage and decomposition and produced wastewater containing significant organics. Kakitani et al. unequivocally concluded that sulfuric and phosphoric acids were unsuitable solvents ineffective for remediation of CCA-treated wood.

[0012] There are a variety of disadvantages challenges related to the known techniques for decontaminating preservative-treated wood. Some of them include organic content in the leaching wastewater, recoverability of the valuable metals such as copper, process efficiency and cost-effectiveness.

[0013] There is indeed a need for a technology that overcomes at least one of the disadvantages of what is known in the field.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

[0014] The present invention responds to the above need by providing a process for the decontamination of wood material containing wood-preservative contaminants.

[0015] Accordingly, the invention provides a process for decontamination of wood material contaminated with a preservative comprising contaminants, which include copper. The process comprises:

[0016] contacting the wood material with water and an inorganic acid at a concentration between about 0.05 N and about 0.8 N at a temperature lower than about 100° C., to solubilise at least a portion of the copper present in the wood material, thereby producing a contaminant-rich solution and contaminant-poor wood material; and

[0017] separating the contaminant-rich solution from the contaminant-poor wood material.

[0018] The present invention also responds to the above need by providing a process for metals extraction from a contaminated solution.

[0019] Accordingly, the invention provides a process for selectively extracting copper from a contaminated solution comprising copper, chromium and arsenic, comprising:

[0020] contacting the contaminated solution with a coagulant at a pH favoring precipitation of the arsenic and continued solubility of the copper;

[0021] separating the precipitated arsenic and chromium to produce a copper-concentrated solution; and

[0022] recovering the copper from the copper-concentrated solution.

[0023] The invention also provides a process for selectively extracting copper from a contaminated solution comprising copper, chromium and arsenic, comprising:

[0024] contacting the contaminated solution with an ion exchange or chelating resin favoring both copper extraction and continued chromium and arsenic solubility, to produce a copper-bearing material and a chromium-arsenic-rich solution;

[0025] separating the copper-bearing material from the chromium-arsenic-rich solution; and

[0026] recovering the copper from the copper-bearing material.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0027] FIG. 1 is a flowchart of the process according to an embodiment of the present invention.

[0028] FIG. 2 is a reaction scheme showing successive reactions during a five loop sequence of an embodiment of the process of the present invention.

[0029] FIG. 3 is a graph of As, Cr and Cu solubilization from CCA-treated wood after sulfuric acid leaching.

[0030] FIGS. 4a and 4b are graphs of As, Cr and Cu solubilization and extraction rate from CCA-treated wood after sulfuric acid leaching at various wood total solids concentration.

[0031] FIGS. 5a-5c are graphs of As, Cr and Cu solubilization from CCA-treated wood during sulfuric acid leaching at various temperatures.

[0032] FIG. 6 is a graph of metal concentrations versus DOC in leachates.

[0033] FIG. 7 is a flow diagram showing the mass balance of the leaching process for metals removal from CCA-treated wood.

[0034] FIG. 8 is a graph showing copper removal from CCA-treated wood leachates by electro-deposition.

[0035] FIG. 9 is a SEM picture of the black deposit on electrode, with picture size 1024x768 pixels, magnification: 2722.

[0036] FIG. 10 is a graph showing copper and arsenic removal comparison during electrodeposition (90 min, 10 A) of synthetic solutions.

[0037] FIGS. 11a-11c are graphs respectively showing arsenic, chromium and copper removal, in mono- and tri-metallic synthetic solutions by coagulation-precipitation with ferric chloride and NaOH ([FeCl<sub>3</sub>]=3.75 mM/L).

[0038] FIG. 12 is a graph showing the effect of pH on arsenic, chromium and copper removal yields from CCA-treated wood leachates by coagulation-precipitation with ferric chloride and NaOH ([FeCl<sub>3</sub>]=30 mM; decantation=24 h; sample collecting from supernatant).

[0039] FIG. 13 is a graph showing the effect of ferric chloride concentration on arsenic, chromium and copper removal yields from CCA-treated wood leachates by coagulation-precipitation with ferric chloride and NaOH (pH=7; decantation=24 h; sample collecting from supernatant).

[0040] FIG. 14 is a flow diagram showing a mass balance of the coagulation-precipitation process with ferric chloride and NaOH for metals removal from CCA-treated wood leachates. Operating conditions: pH=7, [FeCl<sub>3</sub>]=20 mM, [Percol E10]=5 mg/L.

[0041] FIG. 15 is a graph showing the effect of pH on arsenic, chromium and copper concentration after CCA-treated wood leachate coagulation-precipitation with ferric chloride and Ca(OH)<sub>2</sub> or NaOH. Conditions: [FeCl<sub>3</sub>]=17 mM; Initial concentrations: [As]=681.8 mg/L, [Cr]=697.7 mg/L, [Cu]=469.0 mg/L for Ca(OH)<sub>2</sub> precipitation and [As]=711.7 mg/L, [Cr]=720.8 mg/L and [Cu]=460.3 mg/L for Na(OH) precipitation.

[0042] FIG. 16 is a graph showing copper recovery from CCA-treated wood leachates by electro-deposition at various pH; Initial Cu concentration varies from 185 to 306 mg/L.

[0043] FIG. 17 is a graph showing coagulation-precipitation process followed by pH adjustment and electrochemical treatment for metals removal from CCA-treated wood leachates. Operating conditions: pH=4, [FeCl<sub>3</sub>]=20 mM, [Percol E10]=5 mg/L.

[0044] FIGS. 18a-18d are graphs showing metals extraction capacities of resins M4195, IRC748, IR120 and 21X1T in leachates (24 h mixing, volume: 200 mL, pH 1.3).

[0045] FIG. 19 is a graph showing breakthrough curves of copper out of a series of 4 columns (C<sub>0</sub>=456 mg/L; column volume=56 mL; BV=224 mL; [As]<sub>0</sub>=608 mg/L; [Cr]<sub>0</sub>=530 mg/L).

[0046] FIG. 20 is a graphs showing breakthrough curves of chromium out of a series of 4 columns (C<sub>0</sub>=450 mg/L; column volume=56 mL; BV=224 mL; [As]<sub>0</sub>=579 mg/L; [Cu]<sub>0</sub>=5.1 mg/L).

[0047] FIG. 21 is a graph showing adsorption and elution profile of copper from M4195 resin and chromium from IR120 resin (BV=19.8 cm<sup>3</sup>; Flow rate=10 mL/min; feed (M4195)=25° C. leachate, H<sub>2</sub>O and 4 M NH<sub>4</sub>OH; Feed (IR120)=M4195 effluent, H<sub>2</sub>O and 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

[0048] FIG. 22 is a graph successive adsorption and elution profile of M4195 resin (Sequence=adsorption (Ads.) 30 min, rinsing 5 min, elution (Elu.) 30 min and rinsing 5 min; Adsorption feed=25° C. leachate, [As]<sub>0</sub>=608 mg/L; [Cr]<sub>0</sub>=530 mg/L; [Cu]<sub>0</sub>=456 mg/L; Elution feed=NH<sub>4</sub>OH 4 M; flow rate=10 mL/min; BV=19.8 mL).

[0049] FIG. 23 is a graph successive adsorption and elution profile of IR120 resin (Sequence=adsorption (Ads.) 30 min, rinsing 5 min, elution (Elu.) 30 min and rinsing 5 min; Adsorption feed=M4195 effluents, [As]<sub>0</sub>=579 mg/L; [Cr]<sub>0</sub>=521 mg/L; [Cu]<sub>0</sub>=5.13 mg/L; Elution feed=H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%; flow rate=10 mL/min; BV=19.8 mL).

[0050] FIG. 24 is a schematic for a process of successive IER and precipitation for treatment of CCA-treated wood leachates according to one embodiment.

[0051] FIG. 25 is a graph showing arsenic, chromium and concentration in acid leachate fraction of each five loops of a recirculation experiment.

[0052] FIG. 26 is a graph showing arsenic, chromium and copper solubilisation yield (%) during the leaching step of the five recirculation loops and linear regressions with maximum 100% values established according to the first loop AL<sub>L,1</sub> metals concentration of 686 mg As/L, 667 mg Cr/L and 403 mg Cu/L.

[0053] FIG. 27 is a graph showing dissolved Organic Carbon (DOC) content in Acid Leachate (AL) fraction and Precipitation Effluent (PE) fraction along the five recirculation loop.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0054] Process embodiments of the present invention provide an effective and economical technique to remove contaminants from wood and to treat the resulting leachate solutions. In one optional aspect of the process embodiments of the present invention, they are used in relation to CCA-treated wood containing arsenic, chromium and copper.

#### DEFINITIONS

[0055] "About", when qualifying the value of a variable or property—such as concentration, temperature, pH, particle size and so on—means that such variable or property can vary within a certain range depending on the margin of error of the method or apparatus used to evaluate such variable or property. For instance, the margin of error for temperature may range between ±1° C. to ±5° C.

[0056] "Contaminated wood material" means a wood based material that may be in any state, shape or form powder, chip, pieces, logs, planks, compressed particle boards, plywood, and so on, which has at some time been treated with a wood preservative to thereby become "contaminated". It should be understood that the contaminated wood material may be mixed with uncontaminated wood material at various

point in the process in order to form an overall wood quantity to meet certain governmental or environmental standards.

[0057] "Preservative" means a compound for treating wood in order to increase its useful lifetime. Preservatives may include a fungicide component and an insecticide component to combat those two factors that so often lead to the deterioration of wood. There are many different types of preservatives that have been used to treat wood. The preservatives may have been impregnated deeply into the wood or provided substantially at the surface of the wood, depending on the regular practice of applying the given preservative.

[0058] "Inorganic acid" means an acid lacking a carbon atom and may be sulfuric, phosphoric, nitric or hydrochloric acid or a combination of such acids. It should also be understood that the inorganic acid may be a used or recycled acid.

[0059] "Contacting", when pertaining to the contaminated wood and the inorganic acid and water, means that those elements contact each other so as to enable diffusion of the contaminants from the wood phase into the acid solution phase. The "contacting" will often be referred to as leaching herein and may include techniques such as soaking, batch mixing, trickling, spraying, continuous flow-by, or various combination of such contacting techniques.

[0060] "Separating", when pertaining to the contaminant-rich solution and the contaminant-poor wood, means any suitable solid-liquid separation technique.

[0061] "Arsenic" (As), "chromium" (Cr) and "copper" (Cu), unless specified otherwise, each means a compound containing the given element and may include solubilised ions, complexes, derivatives, isomers, as the case may be. For instance, the term "chromium" may include chromium III and chromium VI; "arsenic" may include arsenate in association with CCA or solubilised in an aqueous medium; while "copper" may include the element in association with CCA, solubilised, or in its pure metallic form upon recovery. Thus, these elements should be read with a mind to their relationship with the process steps, process conditions and other interacting compounds.

[0062] "Contaminant-rich solution" means a solution containing the contaminants removed from the contaminated wood material during a leaching step. It should also be understood that for subsequent treatment of the solution to remove or recover contaminants, the contaminant-rich solution from the initial step may be combined with solutions from other leaching or washing steps to form an overall contaminant-rich solution. Thus, the contaminant-rich solution may be combined with other streams, diluted, concentrated, or be subjected to various other steps before it is treated to recover one or more of the contaminants.

#### Embodiments of the Processes

[0063] In an optional embodiment of the process, it includes at least one inorganic acid leaching step to solubilize arsenic, chromium and copper from the CCA-treated wood, followed by at least one treatment step for the recovery of metals from the acid leachates resulting from the leaching and washings steps. The decontaminated wood and the metals extracted from the wood may be safely disposed or recycled.

[0064] FIG. 1 shows a flow diagram of the various stages of one embodiment of the process.

[0065] According to an embodiment of the present invention, the first phase of the process includes contacting the wood material with water and an inorganic acid at a concentration between about 0.05 N and about 0.8 N, preferably

between about 0.1 N and about 0.5 N, and still preferably at about 0.2 N, at a temperature lower than 100° C., to solubilise at least a portion of the copper present in the wood material, thereby producing a contaminant-rich solution and contaminant-poor wood material. This contacting step may also be called a primary acid leaching step. More particularly, this leaching step includes acidification of CCA-treated wood by a mixture of an inorganic acid and water.

[0066] Before this leaching treatment, CCA-treated wood can be crushed, chopped or shredded, so as to obtain for instance wood particles having a size inferior to about 5 cm, preferably inferior to about 1 cm, and still preferably between about 0.5 mm and about 1 cm.

[0067] According to one embodiment of the process, the wood particles content of the mixture is adjusted to a range between about 20 and about 200 g/L of solution.

[0068] In one optional embodiment of the present invention, the inorganic acid is sulfuric acid and is added so as to obtain an acid concentration ranging between about 0.05 and about 0.8 N. The inorganic acid used as a leaching agent may be hydrochloride acid, nitric acid, sulfuric acid, used acid, recycled acid or a combination thereof. The choice of inorganic acid may be made in order to facilitate chemical complexation in later process steps. For instance, as will be explained in detail below, the use of sulfuric acid will allow precipitation of calcium sulfates when calcium hydroxide is used for downstream coagulation.

[0069] The acidic solution is then mixed for a period sufficient to adequately solubilize toxic metals present in the contaminated wood material. Typically, this period ranges from about 0.5 to about 24 hrs.

[0070] The mixture is maintained at a temperature below about 100° C. According to one optional aspect of the invention, the temperature may range between about 20° C. and about 80° C.

[0071] There may also be a single leaching step or several sequential steps that employ the same or different acids and concentrations of the acids. The leaching steps can be operated in batch, semi-continuous or continuous mode in tank reactors.

[0072] After the leaching steps, the wood particles are separated from the solution, thereby obtaining the contaminant-poor wood material and the contaminant-rich acid leachate. When the preservative is CCA, the acid leachate contains high concentrations of arsenic, chromium and copper. The separation of wood particles from the liquid fraction can be done by decantation, filtration, centrifugation, or another other standard technique of solid-liquid separation.

[0073] According to an embodiment of the present invention, there is a second phase of the process including washing of the wood particles to remove residual solubilised metals. The washing of the wood particles can be done by rinsing the solids resulting from a previous filtration step or by mixing the solids re-suspended in the washing solution, followed by a step of solid-liquid separation. The washing of the wood particles can be done in one or more steps with water, a dilute acid solution, or an alkaline solution. The different washing steps may be performed with the same or different washing solutions. The acid leachates from the first phase and the spent washing liquids may then be combined to obtain a solution containing the totality of the target contaminants, for example the totality of the arsenic, chromium and copper extracted from the CCA-treated wood. Some or all of the washing waters can also be directly used as process water for the

operation of the initial leaching steps for a subsequent batch or quantity of contaminated wood. More regarding process water recirculation will be discussed hereinbelow.

**[0074]** According to an embodiment of the present invention, the process may also have a third phase including treating the acid leachates, the spent washing liquids or a combination of these solutions, to recover at least one of the contaminants. The combination of the acid leachates and the spent washing liquids will be generally referred to here as the "contaminant solution", which contains the solubilised contaminants. It should be understood however that the solution treated to recover solubilised metals may be the acid leachate or the spent washing liquid only. When CCA-treated wood has been subjected to the first and second phases of the process, the contaminant solution contains solubilised arsenic, chromium and copper. The metal recovery from the solution includes one or a combination of the following techniques: chemical precipitation, electrodeposition, electrocoagulation, ion exchange, solvent extraction, membrane separation and adsorption. After the contaminated solution has been treated to remove the metals, it may for example be used as process water for the operation of the leaching steps.

**[0075]** By way of example, in one optional embodiment of the process, elemental copper ( $\text{Cu}^0$ ) is recovered by electrodeposition on cathodes, trivalent chromium ions are separated and concentrated on a strong acid cationic exchange resin, and hexavalent chromium ions and arsenic are separated and concentrated on a strong base anionic exchange resin.

**[0076]** In another optional embodiment of the process, copper ions are firstly concentrated on a chelating resin and, after elution, elemental copper is recovered by electro-deposition.

**[0077]** In a further optional embodiment of the process, the precipitation of the arsenic ions may be done by electro-coagulation using iron or aluminum soluble electrodes.

**[0078]** In another optional embodiment of the process, copper, chromium and arsenic may be simultaneously removed from the solution by a total precipitation technique using an iron salt (e.g. ferric chloride or sulfate) with a strong base (e.g. caustic soda or lime), or by an electro-coagulation technique.

**[0079]** In another optional embodiment of the process, arsenic and chromium may be firstly precipitated and separated using a ferric salt, and then copper may be deposited on electrodes by electro-deposition.

**[0080]** The decontaminated wood particles and the metals extracted from the contaminated wood can be safely disposed of or recycled. The energy that may be required or desired to heat the mixture of wood particles and acid solutions may be provided by burning a part of the decontaminated wood particles. The decontaminated wood material may also be used as an energy source by subjecting it to gasification to produce syngas and eventually ethanol and other types of bio-products by various known techniques, or by converting it to bio-oils by known techniques.

**[0081]** Embodiments of the present invention provide a number of advantages. Advantages will be understood as per the above and the examples and experimental data obtained through the extensive studies presented below.

**[0082]** For instance, the use of inorganic acid, such as sulfuric acid, allows good metal solubilization yields from CCA-treated wood at a low chemical cost. The mild acidic conditions applied during the leaching steps solubilise toxic metals, but do not significantly destroy the organic matter of the CCA-treated wood. In fact, the concentration of organic car-

bon in the leachates and washing waters is relatively moderate. The mild acidic conditions for leaching also reduce the quantity of base in subsequent process steps such as metals recovery, precipitation, coagulation, etc., as will be appreciated in the below examples. The relatively low temperature ( $<100^\circ\text{C}.$ ) used during the operation of the leaching steps can be reached at low energy cost. Moreover, the energy requires to heat the acid solutions can be generated by burning a part of the decontaminated wood particles. Furthermore, the addition of at least one washing step after the leaching steps is useful to remove the dissolved metals still present in the wood particles. In addition, the treatment of the acid leachates and washing waters containing high concentrations of contaminants such as arsenic, chromium and copper metals, allows recovery of metals and the possibility of their recycling, particularly copper and chromium, in the industry.

#### Examples, Experimentation & Additional Information

**[0083]** The embodiments of the present invention will be further comprehended and elaborated in light of the following examples and results, which are to be understood as exemplary and non-limiting to what has actually been invented. Though the examples were conducted on CCA-treated wood in particular, embodiments of the present invention may be used to decontaminate and recover metals from wood treated with other types of preservatives such as ammonium copper zinc arsenate (ACZA), alkaline copper quaternary ammonium (ACQ), copper azole (CA), chromated copper arsenate (CCA), copper borate (ACB), copper xylygen (CX-A), micronized copper systems (MiCu), or a combination of such preservatives. For such preservatives, copper may be both solubilised for removal from the wood and then recovered as a valuable metal.

#### General Methodology

**[0084]** The following describes the general methodology of examples of an embodiment of the process of the present invention.

#### **[0085]** Wood Characterization

**[0086]** Metals concentrations in CCA-treated wood were determined by ICP-AES after digestion with analytical grade nitric acid (50% w/w, 20 mL) and hydrogen peroxide (30% w/w, 10 mL). A mass of 1.0 g of dry wood was used for wood digestion.

**[0087]** The metals availability in CCA-treated wood was estimated by two standard leaching tests, TCLP and SPLP, and another test called the "Tap water test". For all three tests, 50 g of wood were placed in 1 L plastic bottles filled up with solvents. Solvents are diluted acetic acid solution for the TCLP test, diluted sulfuric and nitric acid for the SPLP test, and tap water for the last test. After bottle rotation for 24 hrs and then filtering, the remaining acid solutions were analyzed for As, Cr and Cu concentrations.

#### **[0088]** Wood Decontamination

**[0089]** The wood decontamination examples were conducted to determine the efficient and economical design and operation of an embodiment of an acid leaching process to remove, for example, As, Cu and Cr from CCA-treated wood.

**[0090]** In one example related to the first phase of the process, two inorganic acids (sulfuric and phosphoric acids), one organic acid (oxalic acid), one oxidizing agent (hydrogen peroxide) and one complexing agent (EDTA) were tested as

extracting reagents. Leaching solutions were prepared with analytical grade reagents diluted in deionised water. A mass of 10 g of sieved wood (2 to 8 mm) was mixed with 200 mL of leaching solution in a 500 mL baffled shaker flask (Cole Parmer, Montreal, Canada). The flasks were placed into an oscillating shaker at 200 rpm for 24 h at 25° C. Liquid-solid separation was performed by vacuum filtration on Whatman 934-AH glass fiber membranes. All glassware was thoroughly washed.

[0091] Further studies were performed on a broad range of acid concentration. The improved acid condition was kept constant for the subsequent experiments. Other studies were performed on the solid (wood) content, kinetic studies were conducted at various temperatures and the influence of wood granulometry was also evaluated.

[0092] Leaching Balance and Decontaminated Wood Characterization

[0093] In order to assess the leaching process, final tests have been done with measurements of all inputs and outputs. The leaching operation included three leaching steps plus one, two or three washing steps. Wood samples were weighed before and after leaching treatment. For each wood sample, water content was calculated by measuring the weight before and after drying in oven at 105° C. for 24 h. Volumes and metals concentrations in leachates were also measured. Metals concentrations in wood were determined as well before and after the leaching treatment.

[0094] Electrochemical Treatments

[0095] The electrochemical treatments were conducted using a batch electrolytic cell made of acrylic material with a dimension of 12 cm (width)×12 cm (length)×19 cm (depth). The electrode sets (anode and cathode) consisted of eight parallel pieces of metal plates each, having a surface area of 220 cm<sup>2</sup>, situated 1.5 cm apart and submerged in the wood leachate. Titanium coated with oxide iridium (Ti/IrO<sub>2</sub>) was used as anode, whereas stainless steel (SS, 316 L) was used as cathode. Four anodes and four cathodes alternated in the electrode pack. The electrodes were installed on a perforated acrylic plate placed 2 cm from the bottom of the cell. Mixing in the cell was achieved by a Teflon-covered stirring bar installed between the perforated plate and the bottom of the cell. A working volume of 1.8 L was used for all experiments. Samples of 10 mL were drawn after 10, 20, 30, 40 and 60 minutes and monitored for pH and residual metal concentrations. Between two assays, electrolytic cells (including the electrodes) were cleaned with 5% (v/v) nitric acid solution and then rubbed with a sponge and rinsed with deionised water. The anode and cathode sets were connected to the negative and positive outlets of the DC power supply Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix inc., Mississauga, Canada). The current intensity imposed varied from about 0 to about 10 A. The current intensity was held constant for each run with a retention time of about 90 min. The electric current was divided between all the electrodes.

[0096] For further experiments intended to evaluate copper-arsenic interaction during electro-deposition, synthetic solutions were made using As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuCl<sub>2</sub> in deionised water with sulfuric acid or hydrochloric acid.

[0097] Chemical Precipitation and Coagulation

[0098] For experiments designed to measure soluble metals along the 1.5 to 12 pH range, volumes of 1 L of leachates were used and 5 mL samples were drawn at approximately 0.5 pH intervals. The pH was raised up by adding sodium hydroxide

solution (2.5 M) drop wise. Before each sample withdrawal pH was allowed to stabilize for 5 to 10 min to ensure proper readings of the pH value.

[0099] Coagulation experiments occurred in 100 or 250 mL beaker with magnetic stirring at 100 rpm using a Teflon-covered bar. Leachate pH was initially stabilized to the appropriate pH by adding sodium hydroxide solution (2.5 M). Then, ferric chloride solution (FeCl<sub>3</sub> in hydrochloric acid media) was added into the 50 or 200 mL leachates. The pH was re-adjusted after ferric chloride addition. Solutions were mixed together at 250 rpm for 30 min, then settled down for 24 h. The supernatant was collected and filtrated on Whatman 934AH membranes for further soluble metals analysis. Iron solution was made by dissolving ferric chloride salts (FeCl<sub>3</sub>) in deionised water at 45.91 g Fe/L with pH inferior to 1 due to hydrochloric acid addition or industrial ferric chloride solution from Environment EagleBrook Canada Ltée (Varenes, Canada) containing 160 g Fe/L. Iron concentration was calculated from the added ferric solution volume.

[0100] For further understanding of metals interactions during precipitation-coagulation experiments, synthetic solutions were made with 1, 2 or 3 of the considered CCA metals. Those solutions were made by dissolving As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub> and CuCl<sub>2</sub> in deionised water acidified with hydrochloric acid. Metals concentrations and pH of the synthetic solutions were adjusted to the same values which were measured in the wood leachates.

[0101] For flocculation experiments, solid Percol E10 was dissolved in deionised water at 1 g/L. As ferric chloride addition and pH adjustment were done, known volume of Percol solution was added while gently stirring for 2 min. Upcoming sludge was then filtered through Whatman 934AH glass fiber filters or settled down for 24 h.

[0102] Chemical Coagulation Balance

[0103] In order to assess coagulation experiments, final tests were done by measuring inputs and outputs during coagulation. Volumes of leachates and effluents were measured as well as metal concentrations. Water content in sludge was determined by comparing weight before and after overnight drying at 105° C. Metal content in sludge was obtained by digesting 0.2 g of solid with 20 mL HNO<sub>3</sub>, 50%.

[0104] Chemical Coagulation Followed by Electrodeposition

[0105] Tests were conducted with pH 4 coagulation followed by electro-deposition. To simplify laboratory procedure, leachates employed for these experiments were made at 25° C. for 24 h instead of 75° C. for 6 h. Coagulation parameters were as follow: [FeCl<sub>3</sub>]=20 mM; [Percol]=5 mg/L, whereas electro-deposition parameters were: time=90 min, Intensity=10 A. Between coagulation and electro-deposition steps, pH was adjusted by addition of sulfuric acid.

[0106] Ion Exchange Resin

[0107] Experiments regarding ion resin exchange assessed the potential of ion exchange resin (IER) for selective recovery of contaminants. Four IER were chosen for their various functional groups. Resins Amberlite IRC748 (Rohm & Haas, USA) and Dowex M4195 (Dow Chemicals, USA) are both chelating resins, with respectively iminodiacetic acid and bis-picolylamine active groups. M4195 resin has been developed especially for copper scavenging. IR120 (Rohm & Haas, USA) resin is a strong cationic exchange resin with ionic groups whereas resin Dowex 21KXLT (Dow Chemicals, USA) resin is a strong anionic resin with quaternary amine groups.

**[0108]** Experiments were firstly conducted in batch mode. Variable volumes of resin were mixed with 200 mL CCA-treated wood leachate in 500 mL Erlenmeyer flasks and stirred at 150 rpm for 24 h to ensure that chemical equilibrium was attained. Thereafter, liquid to solid separation was made by filtration onto Whatman 934AH filter.

**[0109]** Column experiments were conducted using Plexiglas tubes (19 mm diameter and 210 mm height) and were filled with resin, which was retained inside using glass wool supported by perforated plastic disks at both ends of the column. Maximum bed volume of single column was 56 cm<sup>3</sup>. To allow for optimum flow properties, resins were first back-washed for 15 min with acidified water at 30 mL/min. The sorbent bed expanded and then settled down gently by decreasing the flow rate. Feed solution was then introduced at the bottom of the column. The inlet flow rate was set at 10 mL/min using a peristaltic pump. The flow rate at the outlet of the columns was monitored by measuring the liquid volume during a known period of time. Series columns were connected using Masterflex 6424-17 tubing (Cole Parmer, Montreal, Canada). Taps were installed in between the columns so as to be able to sample effluent from each individual column. Each column resin bed had a capacity of 56 cm<sup>3</sup>, hence total resin bed volume in the system was 224 cm<sup>3</sup>. Sampling was made either by collecting small effluent aliquots at known time intervals at the outlet of columns or by collecting the entire amount of effluent over a known time period. This procedure allowed for instantaneous plotting of the metal concentration in the outlet solution while simultaneously measuring the overall quantities of metals able to go through the columns without retention. These column experiments were conducted either with original feed or with M4195-pretreated 25° C. leachate. M4195-pretreated leachates were prepared by circulating leachate at 25° C. through a series of four M4195 columns in order to remove copper from the leachate. The copper concentration in M4195 effluent was measured and used for IR120 column experiments for copper concentrations lower than 10 mg/L.

**[0110]** Elution of resins M4195 and IR120 was conducted respectively with NH<sub>4</sub>OH (4 M) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%) in columns. As for adsorption, elution reagents were fed from the bottom of the column at 10 mL/min and samples were collected from the outlet of each column every 3 or 5 min.

**[0111]** To assess the extraction capacity of M4195 and IR120 ion exchange materials after successive regeneration, a sequence of five cycles including a 30 min adsorption phase and a 30 min elution phase were conducted with half-filled columns (Bed volume=19.8 mL). Distilled water was circulated through the columns for 5 min in between the adsorption and elution phases. Hence, filling the column with water prevented undesired reactions between the leachate and elution reagent. The 25° C. leachate was fed into the M4195 column during the adsorption phase and the NH<sub>4</sub>OH (4 M) solution fed into this column during the regeneration phase. In a similar fashion, the IR120 column feed was M4195-pretreated leachate during the adsorption phase and sulfuric acid (10%) during the elution phase.

**[0112]** Consequently, the feed solution during one cycle of adsorption-elution was as follows: leachate (30 min), water (5 min), elution reagent (30 min), water (5 min). During the experiments, a total of five successive cycles were carried out. Samples were withdrawn at the outlet of the columns at 3 or 5 min intervals. Furthermore, the adsorption phase effluent

and the elution phase effluent were kept for calculation of the total metal uptake and release by the sorbent media.

**[0113]** Effluent Recirculation

**[0114]** The aim of precipitation effluent recirculation back to the leaching step was to decrease water need and effluents output, hence to reduce the process costs. Once precipitation with sodium hydroxide was improved, recirculation experiments were conducted using both improved leaching conditions and improved precipitation conditions (determined in the first part of this study). The five leaching loops are named L1, L2, L3, L4 and L5. 210 g of treated wood (TW<sub>L1</sub>) is equally shared between the seven leaching flasks individually containing 200 mL of distilled water and 1.1 mL of concentrated sulfuric acid because our oscillating shaker cannot hold larger flasks. After this, the seven contents were mixed together and filtered to produce the Remediated Wood fraction (RW<sub>L1</sub>) and Wood Leachate fraction (WL<sub>L1</sub>). WL<sub>L1</sub> volume was measured and appropriate volume of FeCl<sub>3</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> solutions were added to the leachate to undergo precipitation. Precipitation was conducted in a 2000 mL beaker at 40° C. with 19 mM FeCl<sub>3</sub>. The mixture was then filtered to produce the Metallic Sludge fraction (MS<sub>L1</sub>) and Precipitation Effluents fraction (PE<sub>L1</sub>). PE<sub>L1</sub> volume was measured. Effluent Acidification (EA) step consists of addition of 7.7 mL concentrated sulfuric acid to PE<sub>L1</sub> and addition of distilled water to adjust volume to 1400 mL to produce the 2<sup>nd</sup> loop Acid Leaching Solution (ALS<sub>L2</sub>). ALS<sub>L2</sub> was separated in seven 200 mL fractions to undergo leaching step with a new CCA Treated Wood fraction (TW<sub>L2</sub>). These operations were repeated four more times to complete the five loop recirculation experiment. This five loop sequence is summarised in FIG. 2.

**[0115]** Analytical Techniques

**[0116]** The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with Ag/AgCl reference cell. Metals concentrations were measured by an ICP-AES (Varian, model Vista-AX). Quality controls were performed with certified liquid samples (multi-elements standard, catalogue number 900-Q30-002, lot number SC0019251, SCP Science, Lasalle, QC, Canada) to ensure conformity of the measurement apparatus. The TS concentrations were determined according to method 2504B (APHA 1999). The DOC is measured by a Shimadzu TOC-5000A apparatus. Structural analysis of the electrode deposit has been studied using EVO50 scanning electron microscopy (SEM) from Zeiss (Germany) equipped with INCAx-sight energy dispersive spectrometer (EDS) from Oxford Instruments (United Kingdom).

**[0117]** Economic Aspect

**[0118]** The chemical costs associated to the decontamination of CCA-treated wood have been calculated on the basis of the following unitary prices. The sulfuric acid (solution at 93% w/w) was evaluated at a cost of 100 US\$/t. The hydrogen peroxide (solution at 50% w/w) was estimated at a cost of 800 US\$/t and the oxalic acid (99.6% pure powder) was calculated at a cost of 500 US\$/t.

Example 1

Selection of the Leaching Reagent

**[0119]** Five "extractants" were tested for metal extraction from wood at five different concentrations in the range 0.002 to 0.07 N for sulfuric acid, 0.005 to 0.06 N for phosphoric acid, 0.002 to 0.07 N for oxalic acid, 1 to 20 g EDTA/L, and

0.1 to 10% for hydrogen peroxide. Overall, the higher the reagent content the better the extraction yield, except in the case of EDTA. Between 5 and 20 g EDTA/L, metals concentrations in the leachates remain stable with less than 20% of As and 4% of Cr removed from CCA-treated wood. Table 2 presents the results of extraction experiments with the highest concentrations tested of the five leaching reagents. Sulfuric acid, oxalic acid and hydrogen peroxide gave the highest metals removal yields.

TABLE 2

Metals	Maximum yields of metals extraction (%) by leaching*				
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.07N	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10%	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.06N	EDTA 20 g/L	Oxalic acid 0.07N
As	67.3	71.2	31.1	19.7	79.9
Cr	48.2	57.7	11.0	3.5	61.2
Cu	100.0	82.7	92.6	99.7	49.3

Note:  
Leaching conditions: wood content = 50 g/L, T = 25° C., reaction time = 22 h, particle size = from 0.5 to 2 mm.  
\*Highest concentrations tested at this stage.

**[0120]** In order to design a remediation process, performance and cost are two principal criteria in terms of leaching reagents. Regarding the costs, it was obvious that hydrogen peroxide is too costly to be used for CCA-treated wood decontamination. In fact, a concentration of 2 219 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/t of wood would be required to reach 60% of As solubilization. This corresponds to a cost of 3,550 \$/t of wood. In comparison, only 48 kg oxalic acid/t and 80 kg sulfuric acid/t would be required to reach the same level of As solubilization. The corresponding costs would be respectively 24 and 8 \$/t of wood. The cheapest reagent was sulfuric acid, but at the initial stage of experimentation, it did not allow more than 67% removal yield for As. (TKTKTK)

#### Example 2

##### Effect of the Leaching Reagent Concentration

**[0121]** Sulfuric acid content in the leaching solution was improved. Leaching experiments were conducted with different acid concentrations (0.002 to 1 N). FIG. 3 shows As, Cr and Cu concentrations in leachate versus acid concentration, at leaching conditions: wood content=50 g/L, T=25° C., reaction time=22 h, wood particle size from 0.5 to 2 mm.

**[0122]** Increasing the acid concentration raises the metal extraction, but it can be seen that between 0.5 and 1.0 N, metal extraction is not improved. Metals leaching attain a maximum at 187 mg As/L, 151 mg Cr/L and 109 mg Cu/L corresponding respectively to 100%, 87% and 100% extraction yields. Therefore, at 1.0 N sulfuric acid seems to solubilise the entire content of As and Cu, but leaves less than 13% Cr in the remaining wood.

**[0123]** Gain in metals extraction is relatively low for increasing cost when acid concentration exceeds 0.2 N. Therefore, 0.2 N sulfuric acid is a good compromise between performances and low costs and corresponds to 20 \$/t of dry wood with 5% total solids (TS).

#### Example 3

##### Effect of Total Solids (TS) Concentration

**[0124]** The TS content is an important parameter as it influences capital costs by varying the size of the leaching reactor.

Leaching tests were done with 2.5, 5.0, 10, 12.5 and 15% wood content. FIGS. 3a and 3b show As, Cr and Cu solubilization and extraction rate from CCA-treated wood after sulfuric acid leaching at various wood total solids concentration at leaching conditions: 0.2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T=25° C., reaction time=22 h, wood particle size from 0.5 to 2 mm. Note that 15% TS was the maximal concentration tested being the largest wood volume able to sink into 200 mL; over this value, part of the wood would stay dry and untreated by the leaching solution.

**[0125]** The more wood in reactor, the more metals are found in leachates. With 15% TS, concentrations in leachates reach respectively 463 mg As/L, 348 mg Cr/L and 342 mg Cu/L. At this step, it is interesting to look at removal yields versus solid content. As reported by the FIG. 4b, extraction yield stays stable over the solid content range meaning that, in these conditions, the extraction efficiency does not depend on wood content. TS content is then set up to be 15% or 150 g of wood/L during metal extraction using sulfuric acid.

#### Example 4

##### Effect of Temperature and Reaction Time

**[0126]** Temperature and retention time are significant parameters in chemical processes. To assess influence of these variables, kinetics tests were done at three different temperatures: 25, 50 and 75° C. Sampling was done after 1, 2, 4, 6, 12, 22 and 24 h. The results are presented in FIG. 5. The leaching conditions for this: wood content 150 g/L, 0.2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and wood particle size from 0.5 to 2 mm.

**[0127]** Cu is not so much influenced by temperature whereas As and Cr extraction seem to be especially sensitive to heat. As it can be seen on the graphs, the high temperature speeds up the metals' solubilization from the wood and increases the extraction yield.

**[0128]** At 75° C. metal extraction is particularly fast during the first 120 min and the reaction is almost completed after 6 h (FIGS. 5a-5c). Therefore, even if higher temperatures cause high operational costs, it is decided to operate the leaching at 75° C. for 6 h. In these conditions, metals concentrations in leachate reach 697 mg As/L, 658 mg Cr/L and 368 mg Cu/L.

**[0129]** Dissolved Organic Carbon (DOC) was also measured to evaluate the effect of acid treatment at the different temperatures on the wood structure. DOC concentration after 6 and 12 h at 25, 50 and 75° C. are shown in Table 3. The increase in temperature greatly increases the DOC release during leaching. Furthermore, FIG. 6 shows the effect of acid concentration over DOC release during leaching at 25 and 75° C. An increase in sulfuric acid concentration tends to elevate the DOC release at 75° C., meaning that acid undergoes wood solubilization as well as metal solubilization. In this regard, two mechanisms can coexist. Acid can split apart the lignin-metal bonds or it can break up the wood structure by splitting lignin-lignin bonds. By plotting metal concentration in leachates versus DOC, as shown in FIG. 6, it appears that the values are fairly proportional (particularly for As and Cr). It could be that a portion of the acid breaks apart the wood structure and solubilises organic matter onto which metals are bonded to. The leachate conditions for the data of FIG. 6 were: wood content=150 g/L, 0.2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T=75° C., wood particle size from 0.5 to 2 mm.

TABLE 3

DOC concentrations in leachates at various temperatures			
Reaction time	DOC (mg/L)		
	25° C.	50° C.	75° C.
6	475 ± 138	835 ± 71	2,369 ± 221
12	506 ± 45	1,056 ± 94	3,534 ± 178

Note:  
Leaching conditions were: wood content = 150 g/L, 0.2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T = 75° C., particle size = from 0.5 to 2 mm.

## Example 5

## Effect of Wood Particle Size

[0130] The above tests were performed with 0.5 to 2 mm chopped and grinded wood. This next test intended to experiment acid leaching with different wood particle sizes. Grinded wood was separated into a 0.5 to 2 mm fraction and a 2 to 8 mm fraction. Because of the laboratory grinder, the wood resembles little cylindrical woody pieces. In another case, wood was chopped and screened using a 8 mm sieve but not grinded by the laboratory grinder. This wood resembles fine squares. In addition, the wood pieces do not look the same depending on the way they are cut. Table 4 presents results of leaching with grinded and ungrinded wood.

TABLE 4

Metals solubilization (mg/L) from grinded and ungrinded wood			
Metals	Grinded wood	Grinded wood	Ungrinded wood
	0.5 to 2 mm	2 to 8 mm	<8 mm
As	572 ± 32	460 ± 15	647 ± 16
Cr	551 ± 29	437 ± 17	629 ± 16
Cu	316 ± 17	254 ± 11	360 ± 9

Note:  
Leaching conditions: wood content = 150 g/L, 0.2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T = 75° C., reaction time = 6 h.

[0131] For grinded wood, metal extraction was greater when particle size was smaller. This was expected as the smaller the wood piece, the greater the active surface which promotes the leaching reaction. Metals concentrations in leachates were 1.2 times greater with 0.5 to 2 mm compared to the 2 to 8 mm particle size. On the other hand, when the wood is simply chopped by the industrial chopper but not grinded in laboratory, the extraction performance is much improved, which is a surprising and improved result. Indeed, it seems that by avoiding the grinding step one may both save on grinding energy input and increase the performance of the extraction. Surface examination could be performed to understand the details of why metals in 0 to 8 mm wood squares have a greater solubilization. These observations also facilitated further leaching experiments as there is no need for supplementary grind. Chopped and screened through 8 mm sieve is the selected parameter for the leaching processes below.

## Example 6

## Leaching Process Characteristics

[0132] For the purpose of an optional embodiment of the process, the parameters for acid leaching of CCA-treated wood were selected as follows:

1. Wood content: 150 g/L;
2. Acid type and concentration: 0.2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

3. Temperature: 75° C.;

[0133] 4. Reaction time: 6 h; and

5. Wood particle size: <8 mm.

[0134] In these conditions, the final leachate is highly concentrated (647 mg As/L, 629 mg Cr/L, 360 mg Cu/L). Organic matter content is high as well and reaches 2,370 mg COD/L. Cost associated to sulfuric acid (65.7 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t) for the treatment of 1 t of dry wood is as low as 7 \$. This estimate does not take into account the possibility of recycling the final acid leachate after metal recovery. With so reasonable chemical cost, this acid leaching has very good potential for industrial application. A closed loop system may also further lower operational costs.

## Example 7

## Mass Balance and Characterization of Decontaminated Wood

[0135] As leaching parameters were identified, the following studies examined the leaching process. A 6-h period is preferable for metals solubilization from CCA-treated wood. In order to insure that all metals are solubilized and extracted from the wood with excellent yields, three short (2 h) leaching steps were tested, instead of only one long (6 h) leaching step. Moreover, the leaching treatment was followed by one, two or three washing steps. Rinsing ensured that extracted metals, which are potentially trapped into wood pores after acid leaching, were expelled into the liquid phase. Washings were done with 600 mL volumes of distilled water. Metals concentrations were measured in each leachate. Furthermore, the wood entering or escaping the system was digested and analysed for metal quantification. The flowsheet of the process including three washing steps is presented in FIG. 7. The operating conditions were: wood content=150 g/L, 0.2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T=75° C., reaction time=2 h, particle size from 0.5 to 2 mm, three leaching and three washing steps.

[0136] A first observation is that, in the three cases (results not shown), water content in wood increases from 21% to 72%. This is obvious as the wood becomes wet during the first leaching and it means that the wood weight rises from 30 to around 80 g. The leachates obtained after the two first hours of leaching have high metals concentrations, varying between 540 and 623 mg/L, Cr between 500 and 574 mg/L and Cu between 330 and 392 mg/L. The second and third leachates are much less concentrated. As and Cr concentrations are lower than 55 mg/L in the leachate of the third leaching step, where Cu concentration is as low as 17 mg/L.

[0137] Also, there seems to be no difference in metals contents in decontaminated wood coming from 1, 2 or 3 washing steps. This indicates that three leaching steps plus one washing step is enough to remove metals trapped inside wood pores. Second and third rinse water concentrations are negligible (lower than 1 mg/L). Final remediated wood contains in average 42 mg As/kg dry wood, 438 mg Cr/kg dry wood and 31 mg Cu/kg dry wood. Compared to initial wood, this represents 99, 91 and 99% As, Cr and Cu extraction.

[0138] Availability of the metals in the decontaminated wood was also examined and compared with non-decontaminated wood. Results of TCLP, SPLP and tap water tests are presented in the Table 5. As concentration in TCLP leachates goes from 6.09 to 0.82 mg/L, corresponding to 86% reduction

of As mobility, but especially goes from a value larger than the limit of hazardousness for most wastes to a value much lower. For SPLP and tap water test, the availability reduction is 82 and 78%. Cu concentrations are as well reduced in TCLP, SPLP and tap water tests. On the other hand, Cr is bothersome as concentrations in standard tests leachates tend to increase slightly. It should be mentioned that Cr concentrations are already very low in CCA-treated wood and that they stay low in remediated wood: 0.67, 1.16 and 1.20 mg/L in TCLP, SPLP and tap water tests, respectively.

tained As, Cr, Cu and  $H_2SO_4$  to obtain a pH 1.3. Electrolytic deposition experiments again, showed black deposit, thus organics by-products were not black deposit point source. Sulfates were considered as potentially being the point source, so electrochemical experiments were set up with synthetic solution made of hydrochloric acid, chloride salts ( $CrCl_3$ ,  $CuCl_2$ ) and arsenic pentoxide. No sulfates were present, nevertheless electro-deposition of this synthetic solution produced black copper deposit.

[0143] Another hypothesis was that copper was oxidised on the electrode to form black  $CuO$ . MEB were used to analyse

TABLE 5

	TCLP, SPLP and tap water leaching test results (mg/L) for CCA-treated wood and decontaminated wood.								
	TCLP			SPLP			Tap water		
	As	Cr	Cu	As	Cr	Cu	As	Cr	Cu
CCA-treated wood	6.09 ± 0.23	0.70 ± 0.05	11.82 ± 0.15	3.89 ± 0.55	0.59 ± 0.11	1.27 ± 0.26	3.30 ± 0.12	0.49 ± 0.03	1.07 ± 0.07
Decont. wood	0.82 ± 0.14	0.67 ± 0.44	0.13 ± 0.05	0.69 ± 0.07	1.16 ± 0.02	0.19 ± 0.00	0.72 ± 0.12	1.20 ± 0.07	0.23 ± 0.03
Decrease (%)	86	4	99	82	—	85	78	—	78

[0139] Finally, comparing wood metal contents and metals mobility in new CCA-treated wood and remediated CCA-treated wood, this acid leaching process is a great success. Furthermore, this process has reduced cost. Main operational costs for this kind of process are usually chemicals and energy. For this leaching process, acid cost is estimated to approximately 7 \$/t of dry wood. Energy costs would be truly low as well because part of the remediated wood could be used as combustible so that heating energy would be almost free. Electricity costs associated with stirring have not been calculated as it depends onto reactor design.

#### Example 8

##### Electro-Deposition of Copper from CCA-Treated Wood Leachates

[0140] Recovery of diverse metals with various properties like copper, chromium and arsenic can be complex and could require several technologies. As copper has good value on the market, emphasis was made on recovery of pure metallic copper via electrolytic deposition on cathodes. FIG. 8 illustrates copper removal along time scale for various applied intensity, 1, 2, 4 and 10 A (pH<sub>i</sub> = 1.3). As intensity increases, copper deposition increases as well. Copper electrolytic deposition is very efficient. At 10 A, the copper concentration decreases from 306 to 1.3 mg/L. This decrease of the copper concentration corresponds to a removal yield superior to 99%. In addition, chromium concentration during electro-deposition tests stays stable. Chromium is not electrodeposited in these conditions, even if applied potential is high (3.5 V).

[0141] Copper deposition from wood leachates was tested further and during experiments, electrodes became covered by unexpected black deposit meaning that deposited copper was impure. Impurities in copper deposit could come from inherent complex nature of the leachates.

[0142] Hence experiments were realised with synthetic metallic solutions to eliminate the uncertainty influence of the organic compounds in the leachates. Synthetic solutions con-

tain deposit structure on the electrode. FIG. 9 shows electrode picture from the MEB examination. Copper represents  $86.8 \pm 1.6\%$  (mol/mol) of the deposit lying on the electrode. Furthermore, unlike what was expected, chemical analysis resulted in tiny detected amount ( $4.4 \pm 1.0\%$  (mol/mol)) of oxygen in electrode black deposit. This is not enough to confirm presence of  $CuO$  on electrodes. As oxygen has low electronic density, MEB may not detect it easily. To be sure that oxygen results from MEB were reliable,  $Cu_2O$  pure crystal were analysed with this instrument. Results are not shown, however they perfectly matched copper and oxygen atomic percentage in  $Cu_2O$  structure, meaning that oxygen detection by electronic microscopy is consistent. Therefore oxygen analysis in electrode black deposit is reliable and  $CuO$  may be present but is undoubtedly not the main component.

[0144] On the other hand, arsenic was present in all four analyses and was the second most common element in the black deposit structure and represents  $5.3 \pm 0.6\%$  (mol/mol). Arsenic presence in copper structure was puzzling.

[0145] A synthetic solution with only copper and chromium in sulfuric acid produced copper colored deposit, but as soon as arsenic was added to the synthetic solution under electrolytic deposition, the deposit became rapidly black. Arsenic seems to be the cause of the black-deposit onset. To determine if arsenic is adsorbed or electrodeposited in the electrode, a test was done with firstly electro-deposition of a bimetallic synthetic solution for 90 min, then addition of arsenic in the electrolytic cell with or without electric current on. When current goes through the cell, the deposit becomes black but when there is no current, deposit color doesn't change. This means that arsenic deposition on the electrode is electronically governed. Arsenic adsorption hypothesis seems invalid. In the literature there has been observed some electrolytic deposition of arsenic in presence of copper under the form of black spongy-like deposit;  $Cu_3As$  production during deposition by interpreting results from cyclic voltametry and Auger electron spectroscopy;  $Cu_3As$  presence in black deposit obtained by electrolytic deposition of copper

and arsenic in sulfuric acid solution by X-ray diffraction. However, the literature does not agree on the way arsenic is deposited. On one hand, copper arsenide is said to be due to metallic copper and metallic arsenic rearrangement into  $Cu_3As$  according to equation 1, while on the other hand copper arsenide is said to deposit electrically from copper and arsenic in solution according to equation 2.



[0146] Further experiments were set up to assess influence of arsenic on copper electrolytic deposition yield. FIG. 10 illustrates copper removal versus arsenic concentration. Copper electro-deposition deposition yielded more than 98%. Without As in the synthetic solution, the deposit formed is pink-brown colored. As arsenic is added to the synthetic solution, even in tiny concentrations, deposit turned out black. Therefore, care should be preferably taken to treat leachates free of arsenic if pure copper deposit is wanted.

[0147] The total removal of arsenic from the contaminated solution may also be combined with various other preferred aspects of the process, to obtain synergistic improvements. For instance, the copper recovery can be performed on a specific contaminated solution containing high copper concentration and/or low arsenic concentration, rather than combining all solutions to form an overall contaminated solution to be treated.

#### Example 9

##### Chemical Precipitation Experiments for Treatment of Synthetic Solutions Containing Arsenic, Chromium and Copper

[0148] Chemical precipitation was tested for arsenic removal as it is a cheap and efficient arsenic cleansing technique. Influence of pH and presence of a coagulant on arsenic solubility was assessed in synthetic solutions. FIGS. 11a-11c illustrate arsenic, chromium and copper removal as a function of pH in synthetic solutions with or without ferric chloride.

[0149] Pentavalent arsenic solubility is not affected by pH increase in synthetic mono-metallic solution and does not precipitate. However, if chromium and copper are present in the synthetic media, arsenic solubility shows a straight drop at pH=4.5. In the same way, chromium solubility drops at pH=6.2 in mono-metallic solution but drops at pH=4.5 in tri-metallic solution. Copper solubility drop is also shifted from pH=6 to pH=4.5 in tri-metallic synthetic solution. This means that presence of metals in the solution influences individual precipitation behaviour of arsenic, chromium and copper. This could be explained by metal-metal interactions as arsenic, chromium and copper are able to form mixed compounds like  $AsCrO_4$ ,  $CuHAsO_4$ .

[0150] Arsenic removal is greatly enhanced with addition of a coagulant (e.g. ferric salt) and arsenic solubility curve shows a drop in the pH range 1.5 to 2.8. Arsenic removal goes up to 85% at pH=2.5 and 96% at pH=4. High performance of arsenic coagulation is due in this case to the formation of ferric arsenate. As well, the coagulant influences chromium solubility. Instead of showing a straight drop at pH=6.3 in absence of coagulant, solubility follows a mild slope between pH=2.5 and 7. On the other hand, copper goes nearly unaffected by the presence of iron ions.

[0151] In some optional aspects of the process, the treatment conditions may be modified to treat solutions contaminated with one or many different contaminants. For instance, a solution that is treated to remove arsenic and then copper may then be brought to a pH to favor chromium precipitation in particular. Sequential removal of the different metals may thus benefit from tailored pH modifications. Moreover, the sequence of metals removal may be chosen in order to minimize the pH modifications and thus the quantities of corresponding acids or bases to effectuate the pH modifications. The order of acid removal may also be coordinated with and facilitated by the mild acidic leaching conditions.

[0152] It should also be understood that coagulants other than the preferred one used in the examples may be employed. For instance, various types of coagulants such as metallic salts may be used. Examples of such metallic salts are aluminium- and lead-based salts. Depending on the type of coagulant used, various different complexes may be formed to allow precipitation.

#### Example 10

##### Influence of pH on Treatment of CCA-Treated Wood Leachates by Coagulation and Precipitation

[0153] As seen previously, coagulation has high potential for metals extraction from the CCA-treated wood leachates. Because pH is a key parameter in chemical coagulation, tests were carried out along the 2 to 8 pH range. Ferric chloride concentration is fixed at 30 mM. Results are shown in FIG. 12. Complete arsenic extraction (>99%) is achieved at pH=4, while chromium and copper extraction succeeds at pH greater than 6 and 7 respectively. Therefore, increasing the pH from 1.3 in CCA-treated wood leachates to 7 is a preferred option for simultaneous extraction of arsenic, chromium and copper. It allows as much as 99.99% metals removal.

#### Example 11

##### Influence of Coagulant Concentration on Treatment of CCA-Treated Wood Leachates by Coagulation and Precipitation

[0154] Variation of ferric chloride concentration was carried out at pH=7. Results are shown in FIGS. 12. At 20 and 30 mM, coagulation performances are similar, meaning that a concentration of 20 mM is preferred.

#### Example 12

##### Liquid-Solid Separation after Treatment of CCA-Treated Wood Leachates by Coagulation and Precipitation

[0155] Up to this point of experimentation, samples have been withdrawn from the supernatant after decantation. Usually industrial liquid to solid separation implies filtration. Therefore, filtration of the sludge coming from ferric chloride coagulation-precipitation was conducted. The filtrate obtained shows higher metallic concentrations (superior to 70 mg/l. of arsenic and chromium and 50 mg/L. of copper) than in supernatant. This means that part of the metallic precipitate is able to go through the 1.5 microns pore size filter. As has been observed, coagulation of arsenic with ferric ions can produce very fine particles (0.5 to 20  $\mu\text{m}$ ). Particle size should be increased to facilitate filtration. Flocculants are polymers commonly used to help filtration of the sludge. Polymers act

as a link between particles such as it forms large particles called "flocs". The flocculant employed in this experiment is named Percol E10, but a variety of other types could also be used. Addition of the polymer in the sludge caused immediate changes in appearance. Tests were carried out with various polymer concentrations (5, 10 and 20 mg Percol E10/L). Results are shown in Table 6. Metal concentrations in the filtrates are very low and independent of polymer content meaning that Percol E10 flocculation is efficient and metallic particles are retained by the filter. However, the polymer content greatly influences sludge volume. The smaller the sludge volume, the easier the sludge management. Therefore, 5 mg Percol/L is preferred.

TABLE 6

Sludge volume, dry sludge weight, and soluble metal concentrations in CCA treated wood leachates for various Percol E10 concentrations after coagulation-precipitation with ferric chloride and NaOH ( $[\text{FeCl}_3] = 20 \text{ mM}$ ; pH 7).					
		Soluble metal concentrations (mg/L)			
		As	Cr	Cu	
5	2R	2.59	0.23	0.56	1.61
10	3R	2.65	0.24	0.58	2.07
20	*	3.13	0.27	0.48	1.21

\* With 20 mg/L of polymer, part of the "flocs" do not settle so volume of the settled sludge can not be measured.

## Example 13

## Mass Balance and Characterization of Metal Sludge During Treatment of CCA-Treated Wood Leachates by Coagulation and Precipitation

[0156] FIG. 14 shows the mass balance for the CCA-treated wood leachate treatment by coagulation-precipitation using ferric chloride and NaOH. Metal sludge characteristics are also presented in this figure. The overall metal removal yields from the CCA-treated wood leachate are as follows: 99.9% As, 99.9% Cr, 99.9% Cu and 99.8% Fe.

## Example 14

## Coagulation and Precipitation of CCA-Treated Wood Leachate Using Calcium Hydroxide

[0157] Metals concentrations in calcium hydroxide precipitation effluents versus precipitation pH are shown in FIG. 15. Additionally, this figure presents the results of previous studies, which was conducted with sodium hydroxide salt. Perception curves obtained with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Na}(\text{OH})$  have similar shapes except that  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  curves for arsenic, chromium and copper are shifted on the left hand side toward lower pH for approximately a half pH unit. Precipitation with calcium hydroxide allowed complete arsenic precipitation at pH 3.5, complete chromium precipitation at pH 5 and complete copper precipitation at pH 6.5. Such precipitation enhancement, with respect to the sodium hydroxide precipitation results, may be due to the presence of un-dissolved  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  particles in the reactor. As has been observed with coarse calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) by arsenic-borne coagulants may coat onto the calcium particles surface and increase the removal efficiency for a given pH.

[0158] However, calcium hydroxide is more difficult to handle than sodium hydroxide as it did not dissolve completely in the solution. Thus, the pH adjustments for the precipitation experiments required greater expertise, hence pH standard deviation in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  precipitation curves were larger than for NaOH precipitation curves. In addition, the price of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  is attractive for chemical engineering process development.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  cost on the market is situated around 0.150 US \$/kg while NaOH cost is around 0.600 US \$/kg. Despite some dissolution and precipitation difficulties, the increased efficiency and lower costs support the pursuit of the decontamination process with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  instead of NaOH. [0159] It should also be understood that other types of bases or hydroxides may be used instead of or in addition to  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and NaOH. In some instances,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  may be employed alone or in combination with another base. Depending on what reagent is used in this step, various different complexes may be formed to help coagulation and precipitation.

## Example 15

## Treatment of CCA-Treated Wood Leachates by Coagulation at pH=4 Followed by Electrodeposition

[0160] Selective recovery of metals allows easier recycling and production of valuable materials therefore emphasis was made on arsenic, chromium and copper separation from the leachates. As seen in Example 10, coagulation at pH=4 is attractive as arsenic is entirely separated by coagulation. Hence experiments were carried out with parameters as identified previously in Examples 11 and 12 (20 mM ferric chloride, 5 mg Percol E10/L). Results are shown in Table 7. Coagulation at pH=4 allowed more 99% and 88% removal of arsenic and chromium respectively, while 76% copper was kept solubilized.

TABLE 7

Metal concentrations and removal yields from CCA-treated wood leachates after coagulation at pH = 4 ( $[\text{FeCl}_3] = 20 \text{ mM}$ ; $[\text{Percol}] = 5 \text{ mg/L}$ )			
Metals	Initial conc. (mg/L)	Final conc. (mg/L)	Removal yield (%)
As	471	2.5 ± 2.4	99.5
Cr	346	40.2 ± 17.4	88.4
Cu	437	332 ± 52	24.0

[0161] Tests were conducted with chemical coagulation of leachates at pH=4 followed by electrolytic deposition at 10 A, but surprisingly, copper electro-deposition yield was low. No pH adjustments were done after hydrometallurgical treatment therefore poor electro-deposition may have been due to pH changes (4.0 instead of 1.3 tested previously). Hence influence of pH was tested. NaOH solution was used to increase leachates' pH up to 1.6, 2.2, 3.0, 3.8 and 4.4. A part of copper is lost by precipitation prior to deposition so copper initial concentration varies from 250 mg/L at pH=1.3 to 185 mg/L at pH=4.4. To get rid of this fluctuation, results are shown as electro-deposition yields against pH onto FIG. 16. It clearly shows that pH has great influence on deposition yields. Copper deposition rate goes from 99% at low pH to 23% at pH=4.4.

[0162] To elaborate a process where electrochemical treatment follows coagulation, pH was re-adjusted in between the

two steps. Tests have been conducted with 1200 mL leachates. Effluents from coagulation (at pH=4) were filtered then pH was lowered using sulfuric acid. Electro-deposition was conducted with effluents adjusted at pH=1.3. During electrochemical treatment, electrodes become covered with shiny metallic copper and with pink colored mat copper resembling  $\text{Cu}_2\text{O}$  color. Electro-deposition yielded 99% copper removal. Hence combination coagulation at pH=4 and electro-deposition allows selective recovery of about 75% of pure copper initially contained in CCA treated wood and extraction of 88% chromium and 99% arsenic. FIG. 17 presents a flowsheet of the process including coagulation and electro-deposition steps.

#### Example 16

##### Ion Exchange Performances Characterization with Batch Mode Experiments

[0163] Ion exchange is usually a selective separation technology as resins can be highly specific. Selective separation technology is useful for contaminants extraction. The resins were chosen because of their distinct functional groups. Hence those experiments intended to determine four resins ability for arsenic, chromium or copper extraction from CCA treated wood leachates. Resins extraction capacity has been assessed with batch experiments. FIGS. 18a-18d show results for arsenic, chromium and copper with various ion exchange resins (IER) volumes.

[0164] Chelating resins IRC748 and M4195 have relatively high copper extraction capacity and M4195 IER is highly selective. 90 mg Cu are extracted from the leachate while only 21 and 12 mg As and Cr are removed. IR120 is much less selective but has high cation extraction ability. Cu and Cr are very well removed from leachates by this IER. Therefore this IER can be used for selective recovery of chromium only if copper was already extracted. On the other hand, 21XLT has higher arsenic extraction capacity than Cr and Cu capacity. This is due to the resin's affinity for anionic species of pentavalent arsenic and hexavalent chromium. Hexavalent chromium can be selectively removed by this resin when arsenic is preliminarily extracted.

[0165] Consequently, IER can be used for selective recovery of metals in leachates if used subsequently. An investigation of this is to firstly use M4195 IER for copper extraction, then IR120 IER for trivalent chromium extraction followed by arsenic extraction via coagulation precipitation to end up with hexavalent chromium removable by 21XLT resin.

#### Example 17

##### Copper and Chromium Removal from CCA-Treated Wood Leachate Using Ion Exchange Resins in Columns

[0166] The ratio ( $C/C_0$ ) of copper concentrations versus the number of Bed Volumes (BV) obtained with the four 56 mL-bed volume columns is presented in FIG. 19. C represents the concentration of copper in the outlet solution and  $C_0$  represents the concentration in the inlet solution. The first column is saturated at the beginning of the experiment whereas breakthrough in columns 2, 3 and 4 appears respectively at 214, 321 and 482 bed volumes. As the M4195 resin adsorbed copper, its colour changed from green to turquoise blue. The initial copper concentration in the leachate was 456 mg/L. The 224  $\text{cm}^3$  of M4195 resin contained in the four

columns successfully extracted the entire amount of copper from approximately 10 L of leachate. In these conditions, the exchange capacity is 44.1 mg Cu/g in the column. The Dowex M4195 resin has a high exchange capacity combined with a high selectivity for copper. Given these qualities, this resin gave the highest potential for copper recovery in some processes embodiments.

[0167] As for IR120 resin, it was used for chromium removal after treatment with the M4195 resin. At this stage, the residual copper and chromium concentrations were respectively 2.37 and 450 mg/L. The ratio ( $C/C_0$ ) of chromium concentration versus the number of bed volumes is shown in FIG. 20. It is surprising to see that, in the outlet of the fourth column, the chromium concentration is stabilized around 200 mg/L, from 54 to 964 bed volumes. This means that approximately 45% of the Cr is refractory with respect to IR120 adsorption. At first, it seemed that refractory Cr may be in the form of Cr(VI). Consequently, a hexavalent chromium analysis was conducted in various fractions of the effluent. The residual hexavalent chromium concentration measured in the outlet solution of the column stayed under 1 mg/L. The hexavalent chromium concentration was measured at 0.44 mg/L in the IR120 effluent after treatment in 964 bed volumes. Finally, trivalent chromium may be complexed by sulfate ligands available in the leachate in large concentration produced from the sulfuric acid used during the leaching step. Sulfates may cause difficulties because trivalent chromium complexes may not be sorbed by sulfonic cation exchangers.

#### Example 18

##### Copper and Chromium Elution from Dowex M4195 Resin and Amberlite IR120 Columns

[0168] The strong cationic exchanger IR120 is well eluted with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10%) as recommended by the manufacturer. In contrast, copper adsorbed onto the M4195 resin is poorly solubilized by sulfuric acid (results not shown) because copper is tightly bound to the nitrogen donor atoms of the bis-picolylamine group and it does not undergo the copper-to-hydrogen ion switch easily. On the other hand, addition of the strong Lewis base  $\text{NH}_4\text{OH}$  (4 M) has been reported as very efficient at solubilizing copper. FIG. 21 shows the results of the M4195 elution assay using  $\text{NH}_4\text{OH}$  (4 M) and the IR120 elution assay using  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

[0169] The interpretation of the elution curve of copper is straightforward. When the column is fed with leachate, the concentration of copper in the outlet solution is very low (less than 3 mg/L) because it accumulates in the M4195 material until breakthrough appears after 8 bed volumes. When the feed is changed for the  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution, an intense blue colour appears in the effluent while the resin goes from turquoise blue to light brown. At this point, the Cu concentration is boosted in the outflow. The maximum measured Cu concentration is 763 mg/L after a 6 min elution, corresponding to 3 bed volumes. Addition of  $\text{NH}_4\text{OH}$  in the column enables the formation of  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  which is a dark blue complex. Moreover, it appears that the sulfur concentration in the effluent follows the same trend as the copper concentration and is boosted at the same time. The major source of sulfur in the column is the sulfate ions in the leachate, but these anions are not supposed to adsorb onto the bis-picolylamine functional groups. On the other hand, MINEQL+ (version 4.5) simulations show that the major form of Cu(II) in the leachate solution is  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ . This indicates that sulfate may

undergo co-sorption with Cu onto M4195 uncharged functional groups, as well as co-desorption in the presence of NH<sub>4</sub>OH.

[0170] A similar elution profile is observed for chromium in the IR120 column, except that a fraction of chromium is not adsorbed by the sulfonic-group-bearing material as it was already observed in previous adsorption experiments. The maximum measured chromium concentration is 394 mg/L after 5 bed volumes. The blackish resin becomes brown as chromium ions are displaced by hydrogen ions during elution.

[0171] Table 8 gives metal concentrations in column effluents during adsorption, elution and rinsing steps. During the adsorption process 96% of the copper was removed, while 94% of the copper was eluted using M4195 as the sorbent. This Dowex chelating resin is especially efficient for both adsorption and elution processes. On the other hand, the IR120 chromium adsorption yield is only 68% because of the refractory chromium fraction, whereas elution is effective (81%) with sulfuric acid after 15 bed volumes. Moreover, the by rinsing with water between the elution and adsorption steps causes the release of a significant amount of chromium, meaning Cr recovery could be improved by elution flow rate optimisation.

[0172] Table 8 shows that M4195 and IR120 effluents obtained after elution contain arsenic and iron to some extent. The M4195 elution effluent is composed of 70% Cu, 21% As, 7% Cr and 1% Fe. The IR120 elution effluent is composed of 57% Cr, 25% Fe, 17% As. IR120 has a very high affinity for trivalent iron. This resin is able to extract iron from leachates, even if it is present at a low concentration, and releases it during elution. On the other hand, M4195 has lower affinity for trivalent iron than for copper so that iron is present at a very low concentration in elution effluent. Arsenic presence in the elution effluent is surprising because arsenic is expected neither to react with sulfonic nor bis-picolylamine groups consequently, it should not have bonded with the resin.

TABLE 8

Metals concentration in M4195 and IR120 effluents during adsorption and elution and balance between metals coming out and in the column ( $\Delta = ([\text{metals}]_{\text{out}} - [\text{metals}]_{\text{in}}) \times \text{Vol.}$ ) Flow rate = 10 ml/min; BV = 19.8 ml.					
M4195 <sup>a</sup>			IR120 <sup>b</sup>		
	Outlet conc. (mg/L)	$\Delta$ (mg)	Outlet conc. (mg/L)	$\Delta$ (mg)	
Adsorption	As	290	-50.4	389	-20.8
	Cr	257	-24.9	108	-69.5
	Cu	12.3	-96.3	0.7	-0.1
	Fe	60.2	15.9	0.7	-1.7
	S	1922	-367.7	2756	-114.4
Rinsing	As	554	27.7	438	21.9
	Cr	419	20.9	140	7.0
	Cu	98.4	4.9	0.1	0.0
	Fe	97.5	4.9	0.3	0.0
	S	32.2	160	2677	134
Elution	As	91.7	27.5	56.0	16.8
	Cr	31.2	9.4	185	55.4
	Cu	301	90.2	0.4	0.1
	Fe	5.3	1.6	82.9	24.9
	S	2266	680	38057	11417

TABLE 8-continued

Metals concentration in M4195 and IR120 effluents during adsorption and elution and balance between metals coming out and in the column ( $\Delta = ([\text{metals}]_{\text{out}} - [\text{metals}]_{\text{in}}) \times \text{Vol.}$ ) Flow rate = 10 ml/min; BV = 19.8 ml.					
M4195 <sup>a</sup>			IR120 <sup>b</sup>		
	Outlet conc. (mg/L)	$\Delta$ (mg)	Outlet conc. (mg/L)	$\Delta$ (mg)	
Rinsing	As	4.1	0.2	2.6	0.1
	Cr	2.4	0.1	46.8	2.3
	Cu	27.9	1.4	0.1	0.0
	Fe	0.3	0.0	9.5	0.5
	S	123	6.2	45500	2275

<sup>a</sup>M4195 feed: [As] = 608 mg/L, [Cr] = 530 mg/L, [Cu] = 456 mg/L, [S] = 3148 mg/L, [Fe] = 7.3 mg/L.  
<sup>b</sup>IR120 feed: [As] = 579 mg/L, [Cr] = 521 mg/L, [Cu] = 5.1 mg/L, [S] = 3138 mg/L, [Fe] = 6.4 mg/L.

[0173] FIGS. 22 and 23 show successive adsorption and elution profile of M4195 and IR120 resins. The copper outlet concentration in M4195 column is very low during the adsorption phases but is sharply eluted during the desorption phases. In contrast, arsenic and chromium concentrations in M4195 effluents are high during adsorption phases. This means that these metals are not well retained and go quickly through the M4195 column. Moreover, during the elution step with NH<sub>4</sub>OH used as column feed, the arsenic concentration in the column outlet decreases slowly. Arsenic takes longer to escape the column than chromium. The shape of the curve may be a sign of arsenic bulk diffusion into the M4195 resin. As a consequence, the elution effluent contains arsenic, as it was observed in previous experiments. Arsenic presence in effluents is undesired but diffusion can be reduced by decreasing the inlet flow rate.

[0174] In FIG. 22, chromium shows the same adsorption and elution pattern in the five sequences. A fraction of chromium is not retained by the IR120 material, whereas the extracted chromium exits the column during strong acid elution. As well, the iron profile is noteworthy. The iron concentration peaks at the same time as that of chromium. Both trivalent metals are scattered onto the resin until the column is fed with a strong acid when both metals are solubilized. This confirms that iron concentration in the elution effluent is high. Moreover, arsenic diffusion in IR120 is much less important than in the M4195 column.

Example 19

Treatment of CCA-Treated Wood Leachate Using M4195 Resin Followed by IR120 Resin and Coagulation

[0175] Treatment using the M4195 resin followed by IR120 allows for 96% and 68% extraction of copper and chromium, respectively. After passing CCA-treated wood leachate through M4195 and IR120 columns, the effluent contained 619 mg As/L, 227 mg Cr/L and 0.35 mg Cu/L. In order to enhance chromium removal and extract arsenic, a coagulation-precipitation step is conducted using Ca(OH)<sub>2</sub>. A previous study showed that raising the pH up to 5.7 with Ca(OH)<sub>2</sub> in presence of ferric chloride enables arsenic and

chromium removal from CCA-treated wood leachate (results not shown). Duplicate tests were conducted with M4195+ IR120 effluent and resulted in average concentration values of 0.8 mg As/L, 0.7 mg Cr/L and 0.1 mg Cu/L. Hence, precipitation is an efficient finishing treatment for arsenic, chromium and copper removal after using an ion exchange resin. FIG. 24 shows a schematic drawing of the set-up of the overall process that can be used for treatment of CCA-treated wood leachate.

[0176] M4195 and IR120 treatment of CCA-treated wood leachate followed by coagulation and precipitation treatment with ferric chloride at pH 5.7 fulfill Quebec, Canada requirements for wastewater release. This demonstrates the potential application of this process on the industrial scale.

mM of ferric chloride and a pH around 7. Precipitation-coagulation was carried out in the same conditions along the whole experiment with filtration used for liquid-sludge separation. Sludge produced by leachate precipitation varied from 17.1 to 20.1 g on a dry basis with humidity percent varying from 74 to 78. However, no tendencies were observed for the sludge production, it did not seem to increase or decrease along the experiment. Moreover, the volume of precipitation effluent also varied along the loops. Hence the recycled effluent proportion in the next loop-acid leaching solution varied. The bulk proportion of recycled effluent (PE<sub>Ln</sub>) contained in the acid leaching solution (ALS<sub>Ln+1</sub>) is indicated in the Table 9 and varied between 80 and 86% for the loops L2 to L5.

TABLE 9

Experimental parameters for the five loops including the Acid Leaching Solution (ALS) volume and pH, the Remediated Wood (RW) wet mass and humidity, the Acid Leachate (AL) volume, the Metallic Sludge (MS) wet mass and humidity, the Precipitation Effluent (PE) volume and the bulk proportion of PE contained in ALS

Loop	ALS volume (mL)	ALS pH	RW wet mass (g)	RW humidity (%)	AL volume (mL)	MS wet mass (g)	MS humidity (%)	PE volume (mL)
L1	1400	1.45	347	65	940	1477	77	1160
L2	1400	1.33	340	62	960	1475	75	1200
L3	1400	1.27	347	65	960	1474	74	1180
L4	1400	1.29	347	65	965	1478	78	1120
L5	1400	1.28	340	62	980	1476	76	1220

Example 20

Recirculation of Precipitation-Coagulation Effluent Back into the Leaching Reactor for CCA-Treated Wood Metals Extraction

[0177] Recirculation experiment assessed the possibility of recycling the process water in order to decrease water needs. The decontamination process included a leaching step conducted with sulfuric acid, which solubilized the metals from the wood into the leachate, followed by a pH 7 coagulation-precipitation step in order to immobilise metals into sludge for further safe disposal. Because this treatment produced neutral pH effluents, the effluent needed to be re-acidified with sulfuric acid before being reused as a leaching solution. Efficiency of the leaching and precipitation-coagulation step was measured, as well as the water, wood and metals balance.

[0178] Each leaching steps were conducted with a constant volume of Acid Leaching Solution, ALS, of 1400 mL. The mixtures in leaching reactors were filtered to get the Acid Leachates, LA, which were then precipitated and filtered to obtain the Precipitation Effluent, PE. The wood wetted during the leaching step, and the humidity content in the wood increased from 9.8% to 62% or 65% after the decontamination treatment, depending on the loops. Hence, leachate volume varied between 940 and 980 mL. Calcium hydroxide and ferric chloride quantities used for the coagulation-precipitation step were adjusted with the leachate volume to get 19

[0179] Table 10 presents the water balance in the process for the five loops. Input water includes the water contained in the initial treated wood, the first acid leaching solution, ALS<sub>L1</sub>, which is constituted of distilled water, the addition of distilled water into the precipitation effluent to complete the volume up to 1400 mL for the next leaching step and finally the water contained in the ferric chloride, calcium hydroxide solutions or concentrated sulfuric acid (93%). On the other hand, water output includes the water contained in the remediated wood and in the sludge and the remaining precipitation effluent from the fifth loop. The main water input in the system occurs while adding the calcium hydroxide (50 mg/L) solution. The other important water source comes from completing the precipitation effluent volume with distilled water up to the desired leaching solution volume. The main water outcome from the recirculation system comes from the humidity content in the remediated wood. Actually, the wood humidity went from 9.8% to an average of 63.8% by using filtration over a vacuum pump to separate the leachate and the remediated wood. Hence, there is a differential of 54% humidity, which induces a process water loss through wood wetting of 540 L/t of treated wood. The adaptation of this decontamination process up to an industrial scale could benefit from an improvement of the liquid to solid separation technology to reduce humidity content in the decontaminated wood and reduce the water loss.

TABLE 10

Water volume balance in the five loops-recirculation experiment									
Loop	Water Input (mL)						Water output (mL)		
	TW	ALS	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	RW	MS	PE
L1	20.6	1400	0.5	6.4	260	—	225	57	0
L2	20.6	0	0.5	6.5	275	240	211	60	0
L3	20.6	0	0.5	6.5	280	200	225	57	0
L4	20.6	0	0.5	6.5	290	220	225	64	0
L5	20.6	0	0.5	6.6	285	280	211	55	1220
Sum	102.9	1400	2.7	32.5	1390	940	1097	294	1220
Total Input					3868				
Total Output							2612		
Out/In					68%				

[0180] The first loop acid leaching solution was made of distilled water with acid sulfuric while the following acid leaching solutions were made partly with recycled coagulation-precipitation effluent, sulfuric acid, and distilled water to complete the leaching solution volume up to 1400 mL. Sulfuric acid addition was kept constant and equal to 5.5 mL/L. The first leachate, WL<sub>1,1</sub>, contained 686 mg As/L, 667 mg Cr/L and 403 mg Cu/L. Next leachate concentration decreased over the four subsequent loops. In other word, the leaching step of the first loop remained the most efficient. FIG. 25 presents the evolution of metals concentration in leachate. Efficiency loss is slow. If we account for 100% metals solubilization efficiency during the first loop, then the fifth leaching step solubilized 91.8% of the arsenic contained in the first leachate, 90.6% of chromium and 92.3% of copper. FIG. 26 shows the arsenic, chromium and copper leaching yield. Linear regression of the leaching efficiency along the recirculation indicates a 2.2% efficiency loss per loop for arsenic ( $R^2=0.97$ ) and copper ( $R^2=0.95$ ) and 2.6% efficiency loss per loop for chromium ( $R^2=0.96$ ). Chromium solubilization was slightly more sensitive to the leaching conditions and the loss of efficiency was somewhat quicker.

[0181] DOC in the leachates are presented in FIG. 27. In the first fraction AL<sub>1,1</sub>, the DOC content was 2,823 mg/L and it increased up to 5,813 mg/L in the fifth loop. DOC increased regularly along the recirculation experiment. Linear regression on the DOC content elevation (not shown) predicted a 730 mg DOC/L increase per loop ( $R^2=0.9664$ ). Hence, dissolved organic carbon tended to accumulate in the system at the tested conditions. DOC elevation may explain the metals solubilization decrease along the loop. It has also been found that there is a correlation between arsenic, chromium, copper and organic compounds (probably lignin) solubilization from the wood in the case of sulfuric acid leaching. The solubilization reaction tends to follow its chemical equilibrium. This equilibrium is influenced, amongst other parameters, by the concentration of the dissolved species in the reactor. The higher the dissolved species concentration in a media, the lower the solubilization. In the same way, high dissolved carbon content (i.e. wooden by-products from previous leaching treatment) may shift the organic compounds solubilization equilibrium, to some extent, toward lower DOC dissolution and fewer metals release in the leachate. Thus, increasing DOC content in acid leaching solution may be responsible for the 2% metals solubilization reduction.

[0182] Table 11 presents the arsenic, chromium, copper and sulfur concentration before (AL) and after the precipitation step (PE) for the five recirculation loops. The precipitation treatments were conducted at pH approximately 7 (between 6.90 and 7.12) with 17 mM ferric chloride to enhance metals removal and 50 mg/L calcium hydroxide solution to increase the pH as described in previous chapter. Precipitation treatment was especially efficient and led to more than 99% As, Cr and Cu removal. pH increases were thought to produce ferric, chromium and copper hydroxide salts Fe(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> and Cu(OH)<sub>2</sub>. However, evidence was found of co-precipitation of iron and arsenic (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), chromium and copper (CuCrO<sub>4</sub>), copper and arsenic (Cu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) and chromium and arsenic (CrAsO<sub>4</sub>). Moreover, arsenic elimination in presence of ferric chloride with pH elevation may be due to arsenic adsorption over ferric hydroxide. Precipitation efficiency did not decrease over the recirculation loops; hence the precipitation treatment is not sensitive to the chemical environment changes in the system along the loops. Precipitation effluents contained, in average, 2.2 mg As/L, 2.7 mg Cr/L, 1.9 mg Cu/L and 3.8 mg S/L.

TABLE 11

Metals concentrations in Acid Leachate (AL) and Precipitation Effluent (PE) with pH and removal yields of the precipitation step					
Loop	Precipitation		AL (mg/L)	PE (mg/L)	Removal (%)
	pH	Metals			
L1	6.93	As	686	1.4	99.8
		Cr	667	1.7	99.7
		Cu	403	1.4	99.7
		S	2569	2.0	99.9
L2	7.12	As	681	2.7	99.6
		Cr	665	3.0	99.6
		Cu	400	2.0	99.5
		S	3144	3.8	99.9
L3	6.90	As	664	2.3	99.7
		Cr	642	3.0	99.5
		Cu	390	2.0	99.5
		S	2935	3.3	99.9
L4	7.03	As	641	3.3	99.5
		Cr	618	3.9	99.4
		Cu	375	2.5	99.3
		S	2742	4.7	99.8
L5	6.95	As	630	1.4	99.8
		Cr	604	2.2	99.6
		Cu	372	1.6	99.6
		S	2680	5.2	99.8

**[0183]** Furthermore, sulfur content was especially high in the acid leachate due to the significant addition of sulfuric acid prior to the leaching step and ranged between 2570 and 3140 mg S/L. However, sulfur content was 99% reduced as well as As, Cr and Cu because of the CaSO<sub>4</sub> precipitation observed in one of the above example sections. This is especially interesting as it prevents sulfate ions accumulation in the recirculation system. Moreover, precipitation allowed carbon removal from the leachate up to some extent. Carbon precipitation yields were respectively 43%, 46%, 40%, 37% and 48% for the loop L1, L2, L3, L4 and L5. DOC removal increased from 1230 mg/L to 2770 mg/L, thus carbon elimination via precipitation increased with increasing DOC content. However, the DOC content after the precipitation treatment still remained high. The precipitation step limited the carbon accumulation but did not avoid it completely and, as seen previously, it could hinder the metals and wood components solubilization during the following leaching step.

**[0184]** It should be understood that the above embodiments, examples and experiments are given here as being optional and non-limitative. Indeed, many aspects of the processes of the present invention may be modified while keeping within what has actually been invented. For instance, the type of inorganic acid, preservative contaminant, coagulant, flocculant, pH reducing or augmenting reagents; the process contacting, separation or recovery techniques, and so on, may be modified. Such optional aspects of the processes may also be combined with other optional aspects, even though such combinations may not have been explicitly set out herein, to obtain further embodiments of the present invention.

1-73. (canceled)

**74.** A process for decontamination of wood material contaminated with a preservative comprising contaminants, the contaminants comprising copper, the process comprising:

contacting the wood material with water and an inorganic acid at a concentration between about 0.05 N and about 0.8 N at a temperature lower than about 100° C., to solubilise at least a portion of the copper present in the wood material, thereby producing a contaminant-rich solution and contaminant-poor wood material; and separating the contaminant-rich solution from the contaminant-poor wood material.

**75.** The process of claim 74, wherein the inorganic acid is at a concentration between about 0.1 N and about 0.5 N.

**76.** The process of claim 75, wherein the inorganic acid is at a concentration of about 0.2 N.

**77.** The process of claim 74, wherein the inorganic acid comprises sulfuric acid, hydrochloric acid, nitric acid, a used acid or a recycled acid or a combination thereof.

**78.** The process of claim 74, wherein the contaminated wood material comprises contaminated wood chips or wood pieces.

**79.** The process of claim 74, wherein the wood material and the water are provided according to a ratio between about 20 g/L and about 200 g/L.

**80.** The process of claim 74, wherein the contacting step is performed by soaking the contaminated wood material for a reaction time between about 0.5 hours and about 24 hours.

**81.** The process of claim 74, wherein the preservative is: chromated copper arsenate (CCA); acid copper chromate (ACC); copper borate (ACB); ammonium copper zinc arsenate (ACZA); alkaline copper quaternary ammonium (ACQ);

copper azole (CA); copper xylylen (CX-A); or micronized copper systems (MiCu); or a combination thereof.

**82.** The process of claim 74, further comprising:

washing the contaminant-poor wood material to remove residual contaminants therefrom, thereby producing treated wood material and a spent washing solution; and separating the treated wood material from the spent washing solution.

**83.** The process of claim 82, wherein the washing comprises rinsing or soaking the contaminant-poor wood material in at least one washing step, using water, an acidic washing liquid or an alkaline washing liquid for each of the at least one washing step.

**84.** The process of claim 83, further comprising treating the contaminant-rich solution or the spent washing solution or a combination thereof, to recover at least one of the contaminants therefrom, the treating comprising chemical precipitation, electro-deposition, electro-coagulation, ion exchange, solvent extraction, membrane separation or adsorption or a combination thereof.

**85.** The process of claim 84, wherein the contaminants comprise copper, chromium and arsenic.

**86.** The process of claim 84, wherein the treating comprises contacting the contaminant-rich solution with a coagulant at a pH favoring precipitation of arsenic, chromium and copper.

**87.** The process of claim 86, wherein the treating comprises:

removing at least the arsenic from the contaminant-rich solution to produce a copper-concentrated solution; performing electro-deposition on the copper-concentrated solution to recover the copper.

**88.** The process of claim 87, wherein the removing of the arsenic comprises:

contacting the contaminant-rich solution with a coagulant at a pH favoring both precipitation of the arsenic and continued solubility of the copper; and separating the precipitated arsenic to produce the copper-concentrated solution.

**89.** The process of claim 88, wherein the coagulant is a metallic coagulant and the pH favoring both precipitation of the arsenic and continued solubility of the copper is between about 3 and about 5.

**90.** The process of claim 84, wherein the treating comprises removing the arsenic and substantially reducing the chromium from the contaminant-rich solution to produce the copper-concentrated solution, comprising:

contacting the contaminant-rich solution with a coagulant at a pH favoring precipitation of the arsenic and the chromium and continued solubility of the copper; and separating the precipitated arsenic and chromium to produce the copper-concentrated solution.

**91.** The process of claim 84, wherein the treating comprises:

contacting the contaminant-rich solution with an ion exchange or chelating resin favoring both copper extraction and continued chromium and arsenic solubility, to produce a copper-bearing material and a chromium-arsenic-rich solution; and

separating the copper-bearing material from the chromium-arsenic-rich solution; and recovering the copper from the copper-bearing material.

92. A process for selectively extracting copper from a contaminated solution comprising copper, chromium and arsenic, comprising:

- contacting the contaminated solution with a coagulant at a pH favoring precipitation of the arsenic and continued solubility of the copper;
- separating the precipitated arsenic and chromium to produce a copper-concentrated solution; and
- recovering the copper from the copper-concentrated solution.

93. A process for selectively extracting copper from a contaminated solution comprising copper, chromium and arsenic, comprising:

- contacting the contaminated solution with an ion exchange or chelating resin favoring both copper extraction and continued chromium and arsenic solubility, to produce a copper-bearing material and a chromium-arsenic-rich solution;
- separating the copper-bearing material from the chromium-arsenic-rich solution; and
- recovering the copper from the copper-bearing material.

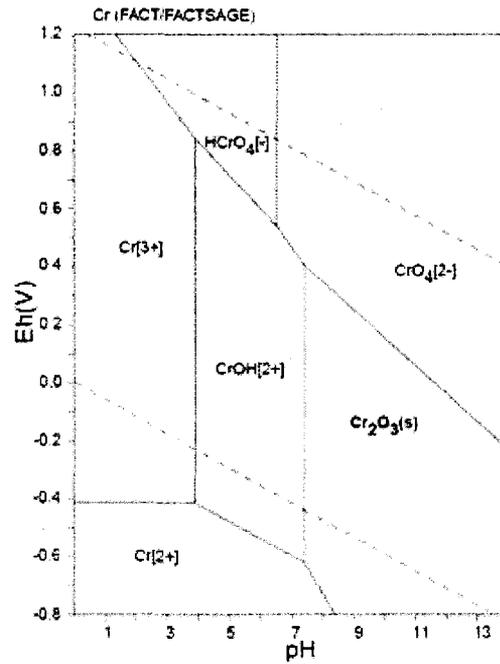
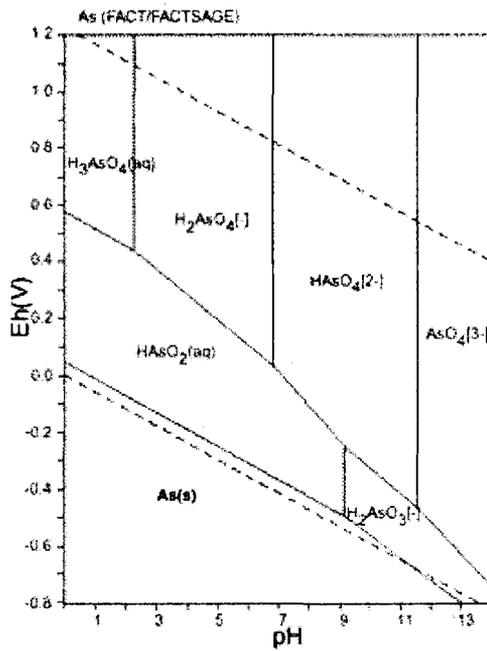
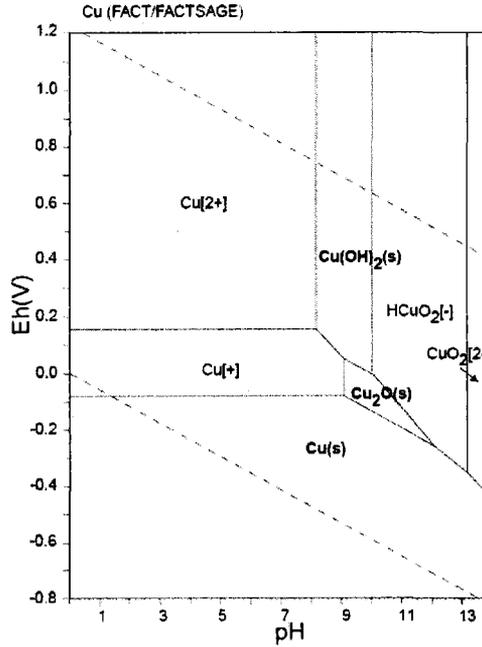
\* \* \* \* \*



## **ANNEXE 2**



## DIAGRAMME DE POURBAIX DU CUIVRE, DE L'ARSENIC ET DU CHROME D'APRÈS TAKINO (2005)





## **ANNEXE 3**



## BILAN DE MASSE POUR L'ESSAI EN CONTRE-COURANT CC1

	Boucle 1	Boucle 2	Boucle 3	Boucle 4	Boucle 5	Boucle 6	Boucle 7
<b>Entrée</b>							
<b>Bois</b>							
As (g)	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59
Cr (g)	1,81	1,81	1,81	1,81	1,81	1,81	1,81
Cu (g)	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
Bois (g)	232	232	232	232	232	232	232
<b>Effluents</b>							
As (g)	0,00	0,44	0,50	0,53	0,54	0,55	0,58
Cr (g)	0,00	0,46	0,53	0,55	0,56	0,58	0,61
Cu (g)	0,00	0,23	0,26	0,28	0,29	0,29	0,31
Total As (g)	1,59	2,03	2,09	2,11	2,13	2,14	2,17
Total Cr (g)	1,81	2,27	2,34	2,36	2,37	2,39	2,42
Total Cu (g)	1,05	1,28	1,31	1,33	1,34	1,34	1,36
<b>Sortie</b>							
<b>Bois</b>							
As (g)	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Cr (g)	0,17	0,11	0,11	0,15	0,13	0,13	0,13
Cu (g)	0,03	0,02	0,03	0,06	0,03	0,05	0,03
Bois (g)	219	181	191	197	197	191	217
<b>Effluents</b>							
As (g)	1,47	1,77	1,81	1,84	1,92	1,95	1,82
Cr (g)	1,50	1,82	1,88	1,93	1,99	2,03	1,88
Cu (g)	0,93	1,11	1,12	1,13	1,17	1,19	1,10
Total As (g)	1,50	1,78	1,83	1,87	1,93	1,96	1,84
Total Cr (g)	1,67	1,94	2,00	2,08	2,12	2,16	2,02
Total Cu (g)	0,96	1,14	1,15	1,19	1,20	1,24	1,13
<b>Bilan (sortie/entrée)</b>							
As	0,94	0,88	0,87	0,89	0,91	0,92	0,85
Cr	0,92	0,86	0,85	0,88	0,89	0,91	0,83
Cu	0,91	0,88	0,87	0,90	0,90	0,93	0,83
Bois	0,94	0,78	0,83	0,85	0,85	0,82	0,93

## BILAN DE MASSE POUR L'ESSAI EN CONTRE-COURANT CC2

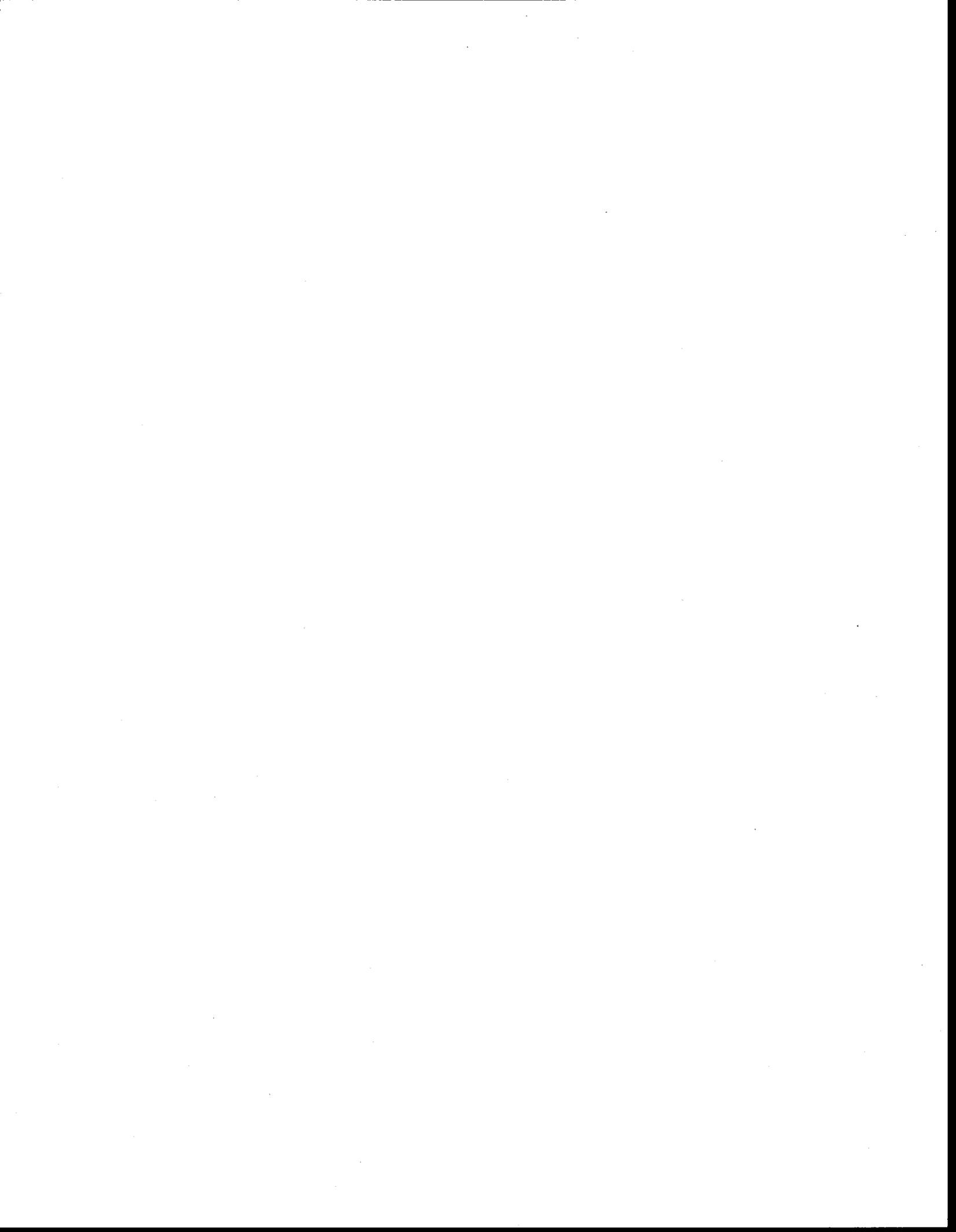
	Boucle 1	Boucle 2	Boucle 3	Boucle 4	Boucle 5	Boucle 6	Boucle 7
<b>Entrée</b>							
<b>Bois</b>							
As (g)	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59
Cr (g)	1,81	1,81	1,81	1,81	1,81	1,81	1,81
Cu (g)	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
Bois (g)	232	232	232	232	232	232	232
<b>Effluents</b>							
As (g)	0,00	0,21	0,26	0,29	0,28	0,30	0,30
Cr (g)	0,00	0,22	0,28	0,31	0,30	0,31	0,30
Cu (g)	0,00	0,11	0,14	0,16	0,17	0,18	0,19
Total As (g)	1,59	1,80	1,85	1,87	1,87	1,88	1,88
Total Cr (g)	1,81	2,03	2,09	2,12	2,11	2,12	2,11
Total Cu (g)	1,05	1,17	1,20	1,22	1,22	1,24	1,24
<b>Sortie</b>							
<b>Bois</b>							
As (g)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Cr (g)	0,12	0,13	0,12	0,11	0,12	0,12	0,12
Cu (g)	0,03	0,05	0,02	0,03	0,06	0,03	0,03
Bois (g)	166	198	201	199	213	204	209
<b>Effluents</b>							
As (g)	1,53	1,99	1,95	1,91	2,10	2,30	1,89
Cr (g)	1,55	2,04	1,99	1,97	2,15	2,36	1,97
Cu (g)	0,97	1,21	1,20	1,19	1,31	1,44	1,26
Total As (g)	1,55	2,01	1,97	1,93	2,12	2,31	1,91
Total Cr (g)	1,67	2,16	2,11	2,09	2,27	2,48	2,09
Total Cu (g)	1,00	1,27	1,22	1,22	1,37	1,47	1,30
<b>Bilan (sortie/entrée)</b>							
As	0,98	1,12	1,07	1,03	1,13	1,23	1,02
Cr	0,92	1,07	1,01	0,99	1,07	1,17	0,99
Cu	0,95	1,09	1,02	1,01	1,12	1,19	1,05
Bois	0,72	0,86	0,87	0,86	0,92	0,88	0,90

## BILAN DE MASSE POUR L'ESSAI EN CONTRE-COURANT CC3

	Boucle 1	Boucle 2	Boucle 3	Boucle 4	Boucle 5	Boucle 6	Boucle 7
<b>Entrée</b>							
<b>Bois</b>							
As (g)	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47
Cr (g)	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68
Cu (g)	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97
Bois (g)	232	232	232	232	232	232	232
<b>Effluents</b>							
As (g)	0,00	0,24	0,27	0,28	0,37	0,34	0,37
Cr (g)	0,00	0,26	0,29	0,30	0,38	0,34	0,37
Cu (g)	0,00	0,13	0,14	0,15	0,21	0,17	0,20
Total As (g)	1,47	1,71	1,74	1,75	1,84	1,80	1,83
Total Cr (g)	1,68	1,94	1,97	1,97	2,05	2,02	2,05
Total Cu (g)	0,97	1,10	1,11	1,13	1,18	1,14	1,18
<b>Sortie</b>							
<b>Bois</b>							
As (g)	0,03	0,04	0,07	0,03	0,03	0,03	0,02
Cr (g)	0,14	0,18	0,23	0,22	0,17	0,20	0,12
Cu (g)	0,04	0,07	0,04	0,05	0,04	0,06	0,06
Bois (g)	207	241	232	205	229	221	184
<b>Effluents</b>							
As (g)	1,39	1,74	1,90	2,04	2,08	1,92	1,98
Cr (g)	1,42	1,81	1,99	2,08	2,14	1,95	2,08
Cu (g)	0,89	1,09	1,18	1,25	1,23	1,14	1,25
Total As (g)	1,42	1,78	1,96	2,08	2,12	1,95	2,00
Total Cr (g)	1,56	1,98	2,22	2,30	2,31	2,15	2,20
Total Cu (g)	0,93	1,16	1,22	1,30	1,27	1,20	1,31
<b>Bilan (sortie/entrée)</b>							
As	0,96	1,04	1,13	1,19	1,15	1,08	1,09
Cr	0,93	1,02	1,13	1,17	1,13	1,07	1,07
Cu	0,95	1,05	1,09	1,16	1,07	1,05	1,11
Bois	0,97	1,12	1,08	0,95	1,07	1,03	0,86



## **ANNEXE 4**



# BILAN DE MASSE POUR L'ESSAI À L'ÉCHELLE PILOTE SUR ACC 1978

