

UNIVERSITE DU QUEBEC

THESE

PRESENTEE A

L'INRS-EAU

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE ES SCIENCES (EAU)

PAR

GABY POLISOIS

B.Sc. (chimie)

Evolution spatio-temporelle des phénols rejetés

par les raffineries de Montréal-est dans les eaux

du Saint-Laurent.

REMERCIEMENTS

La présente étude n'aurait pu être menée à terme sans les conseils et recommandations du professeur André Tessier que je prie de bien vouloir trouver ici l'assurance de ma profonde reconnaissance.

Je désire remercier également tous ceux qui, par leur suggestions, ont permis la poursuite de cette recherche, et tout particulièrement les professeurs Pierre Campbell et Jean-Pierre Villeneuve. Enfin, je tiens à remercier Jean-Marie Bussières pour son excellente collaboration au laboratoire, ainsi que l'équipe du Service d'hydrométrie du Ministère des Richesses Naturelles du Québec pour sa participation à la campagne d'échantillonnage.

A toutes ces personnes, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements.

TABLE DES MATIERES

Page

	Résumé	
	Introduction.....	2
1.	<u>Substances polluantes rejetées par les raffineries</u>	
	<u>de Montréal.....</u>	5
1.1	Composition et propriétés des eaux résiduelles des raffineries.....	5
1.1.1	Suintement des réservoirs.....	5
1.1.2	Eaux de dessalement.....	6
1.1.3	Condensats de vapeur.....	6
1.1.4	Eaux de lavage.....	6
1.1.5	Eaux de refroidissement.....	7
1.1.6	Eaux de condensation et autres eaux résiduelles.....	8
1.2	Estimation du bilan des polluants majeurs rejetés par	
	les raffineries de Montréal-est.....	10
1.2.1	Estimation avant traitement.....	11
1.2.2	Estimation après traitement.....	11
2.	<u>Evolution spatio-temporelle des phénols en provenance des</u>	
	<u>raffineries de Montréal-est dans le St-Laurent.....</u>	14
2.1	Méthode expérimentale d'échantillonnage.....	18
2.1.1	Echantillonnage au cours de l'été.....	20
2.1.2	Echantillonnage au cours de l'hiver.....	22
2.2	Préservation des échantillons avant analyse.....	23
2.3	Méthodes d'analyse des phénols.....	24
2.3.1	Méthode analytique utilisée.....	26
2.3.1.1	Réactifs.....	26
2.3.1.2	Procédure analytique et appareils.....	27
2.3.1.3	Etapas de la réaction.....	29
2.3.1.4	Courbe d'étalonnage.....	30
2.3.2	Essai sur la chromatographie en phase gazeuse.....	30
2.4	Résultats des sections transversales.....	32
2.4.1	Concentrations observées.....	32
2.4.2	Calcul des bilans.....	35

	<u>Page</u>	
2.5	Essai de simulation de la disparition des phénols dans les eaux du Saint-Laurent.....	42
2.5.1	Méthode expérimentale.....	42
2.5.2	Effet de la température.....	42
2.5.3	Effet de filtration sur membrane (Millipore, 0.22 μ m)	45
	Conclusion	47
	Annexes.....	49
	Bibliographie.....	63

RESUME

L'étape préliminaire de l'étude a consisté à identifier et estimer les charges polluantes des six raffineries de pétrole regroupées dans la région de Montréal-est et de Pointe-aux-Trembles et ayant une capacité de raffinage d'environ 460,000 barils d'huile brute par jour, en 1972.

A la lumière des résultats obtenus, on a constaté que leurs effluents étaient susceptibles de contenir des substances phénoliques en concentration assez élevées; c'est ce qui a orienté la deuxième partie du travail qui a consisté à étudier l'évolution des phénols en provenance des raffineries et à délimiter leur zone d'influence dans le fleuve.

Les effluents des six raffineries de Montréal-est déversés sur une distance de 3,000 mètres seulement constituent un apport majeur et presque ponctuel de substances phénoliques dans le Saint-Laurent. Les phénols s'écoulent selon un cône de diffusion qui longe la rive nord du fleuve, ne dépassant pas une largeur de 300 à 450 mètres. Deux campagnes de mesures furent entreprises. Les résultats de l'échantillonnage d'hiver montrent des concentrations supérieures à celles de l'été dans la même région. De plus, on observe durant l'été, une diminution du bilan des phénols, de l'amont à l'aval, qui peut être attribuée, au moins en partie, à leur biodégradation.

Finalement, quelques expériences de simulation ont permis d'observer l'influence du changement de température sur le processus de disparition des phénols dans les eaux naturelles.

INTRODUCTION

Une des sources de pollution industrielle est le raffinage de pétrole. Comme bien d'autres industries, le raffinage du pétrole a considérablement augmenté ces dernières années et la production a tendance à doubler tous les dix ans.

Les effluents aqueux d'une raffinerie contiennent une large gamme de polluants organiques et inorganiques. Ceux-ci comprennent les huiles, les sulfures, les composés azotés et phénoliques, les résidus de raffinage etc.

L'information sur les quantités de polluants majeurs se trouvant dans l'émissaire principal de la raffinerie est souvent connue, surtout dans le cas des nouvelles installations. Par contre, les données de pollution au niveau des procédés et sous-procédés sont rares, les concentrations étant parfois fournies, mais les quantités non-disponibles.

Les effets de la pollution causée par les rejets des raffineries varient en importance. Ainsi, ils peuvent être d'ordre esthétique, imprégner un goût à l'eau de consommation, diminuer la quantité d'oxygène dissous dans le milieu récepteur, ou encore, dégrader la qualité de l'eau par l'introduction de substances toxiques. (1)

Souvent la capacité d'auto-épuration du milieu récepteur est limitée, ce qui le rend plus vulnérable, surtout si le cours d'eau est utilisé pour l'alimentation en eau potable, pour l'agriculture et autres activités.

C'est dans l'est de l'île de Montréal qu'est raffiné quelque trente pour cent (30%) de tout le pétrole brut traité au Canada.

Les 6 raffineries regroupées dans cette région ainsi que l'usine d'affinage du cuivre et la fabrique de polyéthylène constituent un des plus vastes complexes industriels du pays. Par ailleurs, les effluents des raffineries constituent un apport important, presque ponctuel de rejets dans le fleuve St-Laurent.

Ces considérations militent en faveur de cette région pour une étude des substances polluantes rejetées par les raffineries.

Une meilleure connaissance de la stabilité de ces substances dans le milieu aquatique ainsi que des facteurs influençant leur destin devraient aider au développement de normes rationnelles d'effluents pour différentes eaux réceptrices.

CHAPITRE 1

1. Substances polluantes rejetées par les raffineries de Montréal.

L'industrie du raffinage met en oeuvre des techniques de séparation et de transformation permettant de produire, à partir du pétrole brut, un éventail de produits allant des gaz aux asphaltes. C'est par plusieurs millions de gallons/jour que se déversent dans le Saint-Laurent les eaux usées des raffineries de Montréal. La pollution résultante des eaux pourrait donc être considérable.

1.1. Composition et propriétés des eaux résiduaires des raffineries.

Le volume et la composition des eaux résiduaires produites dans les raffineries varient en fonction du type de pétrole brut, de la production, des procédés et des unités de traitement (2). Ainsi le volume d'eau utilisé dans une raffinerie peut varier entre 3 et 70 fois la quantité de brut traité. Le volume des eaux de refroidissement se situe ordinairement entre 80 et 95% de la consommation totale en eau. Le reste est surtout constitué par les eaux de suintement, de dessalement, les condensats de vapeur, les eaux de lavage et les eaux de ruissellement. Dans la partie qui suit, nous passerons en revue les différents types d'eaux résiduaires des raffineries. (3,4)

1.1.1. Suintement des réservoirs.

Ces eaux sont séparées du pétrole brut par décantation et rassemblées au fond des réservoirs de pétrole brut. Elles sont riches en sels dissous et renferment une quantité importante d'huile. Pour ces raisons les liquides de suintement des réservoirs font partie des eaux résiduaires les plus difficiles à traiter. Ils possèdent des propriétés toxiques, dégagent une odeur pénétrante et ne peuvent être complètement clarifiés et débarrassés de leurs huiles.

1.1.2. Eaux de dessalement.

Les effluents de dessalement du pétrole brut présentent des caractéristiques similaires à celles des liquides de suintement. Toutefois, ces eaux ont une salinité plus faible et renferment une forte quantité d'huile sous forme d'émulsion qui se sépare difficilement.

1.1.3. Condensats de vapeur.

La distillation du pétrole brut qu'on pratique par injection de vapeur surchauffée, produit des condensats de vapeur qui contiennent souvent, en plus des hydrocarbures, de l'ammoniac mélangé à la vapeur injectée en vue de minimiser la corrosion. La teneur en ammoniac peut aller jusqu'à 5,000 parties par million (ppm). On trouve dans les condensats de nombreux éléments volatils du pétrole brut comme l'hydrogène sulfuré, des mercaptans et autres composés organiques du soufre qui leur confère une odeur désagréable. Leur teneur en phénols est de 5 à 10 ppm.

Les procédés de craquage produisent des condensats de vapeur qui se caractérisent principalement par une teneur élevée en hydrogène sulfuré, en acides naphthéniques et en phénols et qui sont de caractère faiblement acide. Leur teneur en phénols est d'autant plus élevée que le brut contient de cyclo-parafines, de naphthènes ou autres hydrocarbures aromatiques.

1.1.4. Eaux de lavage.

La soude caustique en paillettes est parfois utilisée comme agent déshydratant pour l'élimination des impuretés dans les produits de

raffinage. Lorsque ces paillettes ont perdu leur pouvoir desséchant, elles peuvent être transformées en lessive caustique et dirigées vers d'autres points d'utilisation. Les solutions caustiques usées peuvent contenir:

- des sulfures, sulfates, sulfonates, mercaptans;
- des phénolates, crésolates, naphténates, etc...

Ces divers constituants sont considérés comme polluants à cause de leur toxicité, de leur odeur et de leur demande biochimique en oxygène. La composition de la lessive dépend surtout de la nature et de la quantité d'impuretés présentes dans le produit traité.

Dans les raffineries qui disposent d'une installation de soufflage de l'asphalte, il y a production d'eaux résiduelles de lessive fortement polluées. Ces eaux de couleur brun foncé, contiennent une grande quantité d'huiles lourdes émulsionnées et dégagent une odeur âcre et pénétrante. De plus, elles sont particulièrement riches en hydrocarbures non-saturés et se caractérisent par une teneur élevée en phénols et autres produits organiques.

1.1.5. Eaux de refroidissement.

La fraction la plus importante des eaux résiduelles est constituée par les eaux de refroidissement. Dans les grandes raffineries avec passage unique, leur volume peut atteindre jusqu'à 100 millions de gallons par jour. Il est possible, par emploi de l'eau en circuit fermé, de diminuer considérablement ce volume. En principe, les eaux de refroidissement circulant en circuit fermé ne subissent aucune pollution. Cependant, en cas de défektivité, il peut y avoir pénétration de pétrole dans ces eaux, ce qui peut entraîner des répercussions sur l'émissaire.

1.1.6. Eaux de condensation et autres eaux résiduaires.

Les effluents des condenseurs qu'on utilise dans la distillation sous-vide des huiles représentent un type particulier d'eaux de refroidissement. L'eau qui a servi à entraîner les vapeurs d'huile renferme, en grande quantité, des huiles finement dispersées. Enfin, les eaux pluviales tombant sur le terrain d'une raffinerie sont considérées comme des eaux résiduaires provenant de l'activité habituelle de la raffinerie et doivent, en principe, être épurées avant leur rejet dans l'émissaire.

Le tableau 1.1. donne une évaluation qualitative des propriétés des eaux résiduaires des raffineries. Cette évaluation est faite en fonction de la contribution des principaux polluants présents dans les effluents d'une raffinerie. De plus, nous avons tenu compte de la contribution de deux sous-procédés, les craquages thermiques et catalytiques.

TABLEAU 1.1

EVALUATION QUALITATIVE DES PROPRIETES DES EAUX
RESIDUAIRES DES RAFFINERIES

EAUX RESIDUAIRES	DBO	DCO	Phénols	Sulfures	Huiles	Huiles émulsionnées	Solides en suspension
Suintement des réservoirs	X	XXX	-	-	XXX	XX	XX
Eaux de dessalement	XX	XX	X	XXX	X	XXX	XXX
Condensats de vapeur	XX	XX	X	XXX	XX	X	-
Eaux de lavage	XXX	XXX	XX	XXX	-	-	-
Eaux de refroidissement	-	-	-	-	X	X	-
Eaux de condensation	-	-	-	-	X	XX	-
Craquage catalytique	XX	XX	XXX	XXX	X	X	X
Craquage thermique	X	X	X	X	X	-	X

XXX contribution majeure

XX " moyenne

X " faible

- données inexistantes

1.2. Estimation du bilan des polluants majeurs rejetés par les raffineries de Montréal-est.

Après avoir donné un bref aperçu de l'origine et de la composition des eaux usées d'une raffinerie, nous essayerons d'estimer la charge des polluants rejetés par chacune des raffineries de Montréal. Cette étude est surtout faite dans le but d'avoir une vue d'ensemble de l'importance de la pollution causée par cette industrie.

Devant le manque de données disponibles de la part des raffineries et le peu de collaboration de l'organisme subventionné par ces firmes, en l'occurrence l'Association Industrielle Laval, nous avons dû baser nos calculs sur des données paraissant dans des revues spécialisées (5), ainsi que sur celles publiées par le Federal Water Pollution Control Association (FWPCA) des Etats-Unis (6).

Nous avons d'abord compilé, pour les six raffineries regroupées dans la région de Montréal-est et de Pointe-aux-Trembles, leur capacité de production totale ainsi que la capacité de production pour chaque sous-procédé. Ces données qui apparaissent au tableau 1, annexe I, sont tirées des statistiques publiées dans une revue spécialisée (5) et sont les plus récentes qui nous étaient disponibles.

Le FWPCA (6) a procédé à une enquête sur la pollution causée par les raffineries aux Etats-Unis, ce qui lui a permis de faire une certaine généralisation sur les bilans des substances polluantes rejetées par les raffineries. En supposant que la technologie américaine est représentative de celle utilisée par les raffineries de Montréal, nous nous sommes servis de ces résultats pour faire notre estimation des bilans des raffineries de Montréal.

1.2.1. Estimation avant traitement.

Le FWPCA (6) classifie les raffineries d'après leur "type", (vieux, typique ou moderne) et leur capacité de raffinage (petite, moyenne ou grande raffinerie). Une classification semblable se retrouve au niveau des procédés et sous-procédés. Cette méthodologie permet de calculer au niveau de chaque procédé le bilan des polluants majeurs: DBO, sulfures et phénols en fonction de la production.

Nous avons fait ces calculs pour les six raffineries de Montréal. En annexe I, le tableau 2 donne un exemple détaillé pour une raffinerie, alors que le tableau 3 montre l'estimation totale pour chacune des raffineries. Les valeurs inférieures sont celles spécifiées par le FWPCA (6) pour les raffineries dites "modernes" alors que les valeurs supérieures le sont pour les raffineries dites "vieilles". Comme la classification "vieille", typique et "moderne" nous semblait assez arbitraire, nous avons préféré laisser les valeurs minimum et maximum prévisibles. Le tableau 1.2 ci-dessous présente les bilans estimés pour la totalité des raffineries de Montréal. Il est à noter que ces valeurs ne tiennent compte d'aucun traitement des effluents.

Tableau 1.2 Quantité totale estimée de charge polluante rejetée par les raffineries de Montréal avant traitement. Pour l'estimation détaillée voir annexe I.

<u>polluant</u>	<u>Quantité, (Kg/j.)</u>
DBO	11,000 - 23,300
Sulfures	1,400 - 3,700
Phénols	2,800 - 4,970

1.2.2. Estimation après traitement.

A notre connaissance, les seuls traitements en place et effectifs au moment de notre étude étaient:

- des bassins de pré-décantation, nécessaire pour alléger la charge du séparateur;
- des séparateurs d'huile du type "American Petroleum Institute" (API) pour l'élimination de la majeure partie des huiles. Ces séparateurs étaient parfois complétés par un traitement physique (flottation) ou physico-chimique (coagulation/floculation)

D'après le FWPCA (6), le traitement utilisant les séparateurs d'huile permet d'enlever 90% de la DBO, 50% des sulfures et environ 40% des phénols. Si on applique ces pourcentages de réduction, on obtient les bilans présentés au tableau 1.3.

Tableau 1.3 Quantité totale estimée de charge polluante rejetée par les raffineries de Montréal après traitement sur séparateur d'huile API.

<u>polluant</u>	<u>Quantité (Kg/j.)</u>
DBO	1,100 - 2,300
Sulfures	700 - 1,850
Phénols	1,100 - 2,000

Les phénols sont en partie solubilisés dans les huiles et se retrouvent ainsi partiellement éliminés durant le traitement sur séparateurs API.

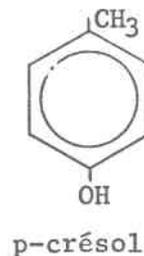
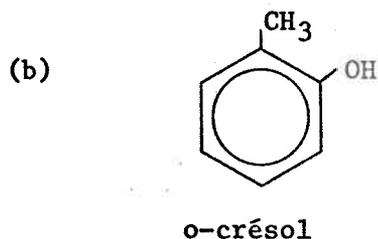
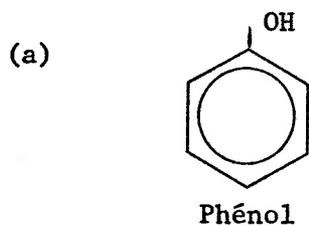
CHAPITRE II

2. Evolution spatio-temporelle des phénols en provenance des raffineries de Montréal-est dans le Saint-Laurent.

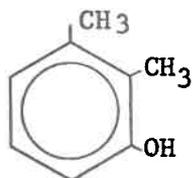
Suite à l'estimation des bilans théoriques des rejets des raffineries de Montréal, on s'est rendu compte que les phénols pouvaient constituer un problème dans le fleuve St-Laurent, plus précisément dans la région de Montréal-est et en aval des points de déversement.

Les différents types de phénols produits par les raffineries comprennent (7) :

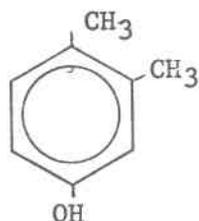
- des phénols monohydriques, tels le phénol, les crésols, les xylénols et les ethylphénols.
- des phénols polyhydriques qui comprennent, entre autre, le résorcinol et le catéchol.



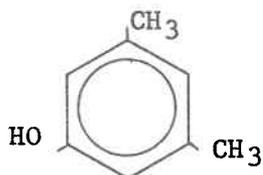
(c)



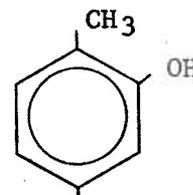
2,3 diméthylphénol



3,4 diméthylphénol

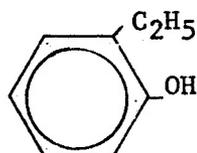


3,5 diméthylphénol

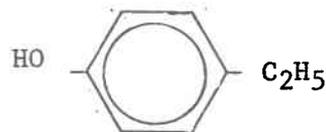


2,5 diméthylphénol

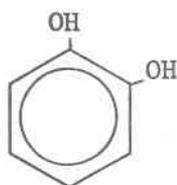
(d) Ethylphénols



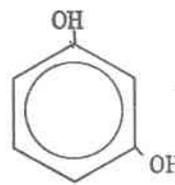
2-éthylphénol



4-éthylphénol



Catécol



resorcinol

Fig. 2.1 Formules des différents phénols

Les phénols sont probablement les composés organiques les plus souvent associés à des problèmes organo-leptiques; ils provoquent des problèmes de goût et d'odeur à des concentrations aussi faibles que 0.25 mg/l. De plus, quand l'eau subit une chloruration, il y a formation de chlorophénols qui confèrent à l'eau un goût caractéristique à des concentrations aussi faibles que 1.0 ppb (8). Selon les normes américaines et internationales (9,10) les eaux d'alimentation domestique ne doivent pas contenir plus de 0.001 mg/l de phénol.

De nombreux chercheurs étudièrent les effets toxiques des phénols sur les poissons. A titre d'exemple, Lammering et Burbank (11) constatèrent que dans le cas de toxicité aiguë et chronique par les phénols la truite montrait des symptômes d'empoisonnement nerveux. Il y avait suffocation causée par une vasodilatation et une coagulation du sang dans la cavité cardiaque. Ils notèrent aussi une détérioration et une décoloration des membranes des branchies, des lésions au niveau du cerveau et une dégradation du foie chez les truites exposées à des concentrations de phénol de 7.5 mg/l. pendant 48 heures.

Halsband et Halsband (12) constatèrent également une réduction dans le nombre d'érythrocytes ainsi qu'une sécrétion de quantités abondantes de mucus au niveau de la peau de certains poissons. Ces diverses lésions pathologiques conduisaient à l'attaque du système nerveux et la détérioration du système circulatoire.

Nous ne croyons pas que les concentrations de phénols dans le fleuve atteignent les niveaux mentionnés dans ces études; cependant, il existe une possibilité d'intoxication à long terme.

En effet, le tableau 1.3 donne une estimation de 1,100 - 2,000 kg/j. de rejets phénoliques. Si on suppose un mélange complet dans le fleuve en prenant un débit de 12,000 m³/sec., on calcule une gamme de concentrations moyennes de 1 à 2 ppb de phénols. Comme il est peu probable que le mélange soit complet, il faut s'attendre à retrouver des zones de plus forte concentration.

En plus des raffineries de pétrole, où les phénols sont produits surtout lors du craquage catalytique et thermique, de la fractionnement des huiles brutes, du procédé de raffinage et dans les unités de traitement au phénol (3), on cite (4) les sources suivantes de phénols dans le milieu aquatique:

- les cokeries,
- les fabriques de matières plastiques,
- les fabriques de matières colorantes,
- les usines pétrochimiques,
- les usines de pâte et papier,
- les égouts municipaux,
- sources naturelles,
(ex. décomposition de la lignine).

Dans la région étudiée, il n'existe pas à notre connaissance de cokerie, de fabriques importantes de matières colorantes ou de matières plastiques. Il existe, par contre, six égouts municipaux majeurs dont le débit total est de l'ordre de 0.45 m³/sec. Si on utilise la valeur de 24 ppb comme concentration de phénol dans les effluents municipaux (13), on calcule un bilan journalier de 110 kg de phénol provenant de ces égouts municipaux. Cette quantité est petite si on la compare à la moyenne journalière estimée déversée par les raffineries et qui est de l'ordre de 1,100 - 2,000 kg/j.

Dans la région étudiée, à proximité des raffineries, se trouve une usine pétrochimique, la Shawinigan Chemicals où on fabrique de l'acétone, du glycol et du phénol. Cette usine déverse ses effluents dans l'égoût municipal "Durocher" (13) qui se jette au fleuve à proximité des points de rejets des raffineries (figure 2.2). Cet égoût a été échantillonné durant 6 jours au rythme de 6 prélèvements par jour afin d'estimer sa contribution aux rejets phénoliques. On a mesuré une concentration moyenne en phénols de 15 ppm et calculé un bilan de 850 kg de phénols par jour, ce qui n'est pas négligeable par rapport aux raffineries. Dans le reste du texte, l'utilisation du terme "raffineries" impliquera également l'usine pétrochimique ci-haut mentionnée.

En guise de conclusion, le tronçon du fleuve St-Laurent en aval de Montréal-est se prête bien à une étude de l'évolution des phénols dans le milieu aquatique. D'abord on y trouve les effluents de six raffineries et de l'usine pétrochimique rassemblés sur une longueur de 3,000 mètres seulement le long du fleuve. De plus, ces mêmes rejets devraient y être assez constants car les raffineries fonctionnent en continu et, de plus, possèdent des bassins de rétention qui devraient masquer les fluctuations de composition et de quantité des rejets. Il s'agit donc d'un apport presque continu et ponctuel de substances phénoliques dans le fleuve.

2.1. Méthode expérimentale d'échantillonnage

La figure 2.2. montre la région de l'étude qui est comprise entre la zone en amont des raffineries et la confluence de la rivière-des-Prairies avec le fleuve St-Laurent. Dans le but de délimiter la zone d'influence des phénols en provenance des raffineries, nous avons échantillonné selon des sections transversales. Environ 100 échantillons

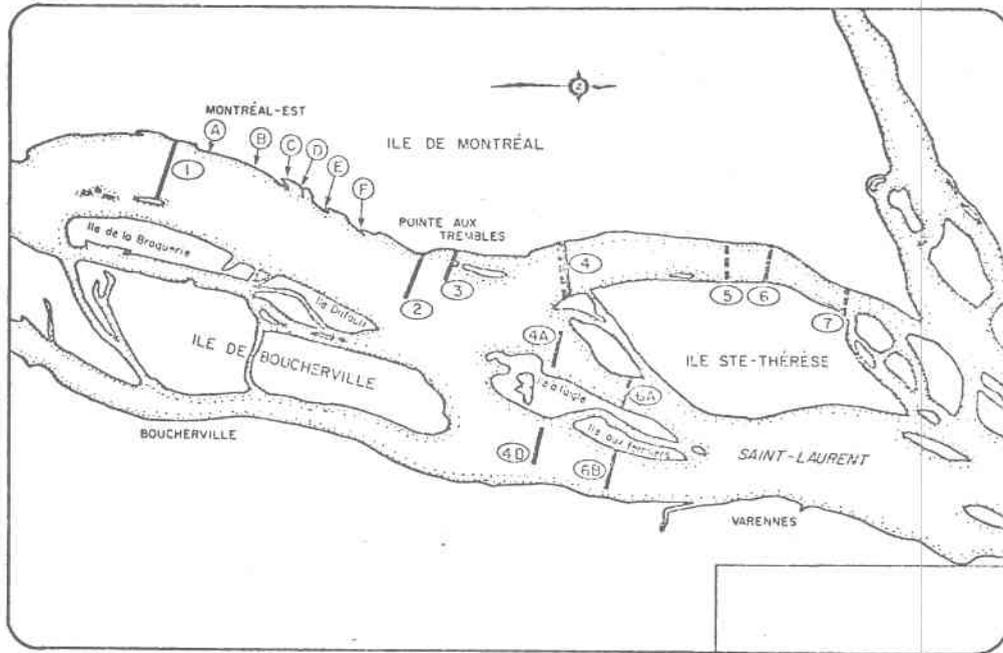


FIG. 2.2 Localisation des raffineries et des sections de mesure.
Les sections transversales sont identifiées par des traits pleins (—, été) ou pointillés (---, hiver). Les raffineries sont identifiées par des lettres encadrées (A à F); les flèches localisent leurs rejets.

d'eau ont été prélevés à différentes profondeurs dans sept sections. Toujours à la figure 2.2, on voit la localisation des rejets des raffineries ainsi que les sept sections échantillonnées. On note que la première section était située en amont des raffineries afin d'obtenir le "bruit de fond" en phénols alors que les autres étaient localisées en aval des raffineries afin de déterminer l'influence des rejets de ces dernières. Une partie des échantillons a été prélevée pendant l'été 1972 tandis que l'autre l'était pendant l'hiver 1973. Pour les caractéristiques des sections échantillonnées, voir Tableau 2.1.

2.1.1. échantillonnage au cours de l'été

L'échantillonnage a débuté le 27 juin 1972 pour se terminer le 3 août de la même année. L'échantillonnage se faisait au rythme d'une section par semaine, le temps nécessaire pour visiter toutes les stations d'une section étant de l'ordre de 2 à 3 heures. La position des stations d'échantillonnage était localisée sur une carte bathymétrique (Service hydrographique du Canada, carte no. 1339) en tenant compte des bouées de navigation et d'autres points de repère. Cette carte était remise au pilote du bateau. A chaque station, les échantillons étaient prélevés à différentes profondeurs, (0.5 mètre sous la surface, 0.5 mètre au-dessus du fond et, lorsque la profondeur excédait 10 mètres, à mi-profondeur). A chaque fois qu'une nouvelle section était échantillonnée, des échantillons étaient également prélevés dans la section 1, pour connaître le bruit de fond en phénol, ainsi qu'à une station de contrôle dans la section 4 (90 m de la rive nord), afin de normaliser les valeurs mesurées. Les sections 1, 2, 3, 4 et 6 ont été échantillonnées au cours de l'été. Elles sont représentées en traits pleins à la figure 2.2. La localisation des stations transversales ainsi que les résultats sont donnés au Tableau 1, annexe II.

TABLEAU 2.1

CARACTERISTIQUES DES SECTIONS ECHANTILLONNEES

Section	Date d'échantillonnage	Dist. en aval des rejets de la dernière raffinerie (km)	Largeur de la section (m)	[phénols] station de contrôle (ppb)	Nombre de stations	Nombre d'échantillons
1	27 juin 72	* 0.4	250	12.5	5	13
2	26 juil 72	1.0	200	13.0	6	17
3	3 août 72	1.4	250	11.7	8	11
4	11 juil 72	3.0	1500	11.9	7	19
	31 janv 73		600		6	6
5	31 janv 73	5.2	450		6	6
6	19 juil 72	5.8	300	11.5	4	7
7	30 janv 73	7.3	250		6	6

* Distance en amont du point de rejet de la première raffinerie.

2.1.2. échantillonnage au cours de l'hiver.

Le programme d'échantillonnage a eu lieu les 30 et 31 janvier 1973. Durant ces deux jours, les sections 4,5 et 7, représentées en traits pointillés à la figure 2.2, furent échantillonnées en plus de la section 1, en amont des raffineries.

L'échantillonnage fut effectué à l'aide d'un hélicoptère pour les sections 4 et 5 à cause de la présence de glace fragile, et en bateau pour la section 7. Les échantillons étaient prélevés manuellement sous la surface, après avoir percé un trou (à l'aide d'une perceuse mécanique) lorsqu'il y avait de la glace. A cause des conditions climatiques, il fut impossible d'utiliser une bouteille d'échantillonnage; le mécanisme de fermeture de la bouteille se bloquait parce que recouvert de glace.

La position exacte de chacune des stations d'une section était déterminée (à l'aide de transits) par triangulation à partir de points fixes sur les rives. A chaque station, en plus du prélèvement d'un échantillon d'eau, la profondeur était déterminée et la vitesse du courant était mesurée à 0.2, 0.6 et 0.8 fois la profondeur au moyen d'un moulinet. La localisation des stations ainsi que les mesures de profondeurs et de vitesses étaient réalisées par une équipe du Service hydrométrique du ministère des richesses naturelles du Québec.

La localisation des stations et des sections ainsi que les mesures de vitesse et de profondeur sont données au Tableau 2, annexe II.

2.2 Préservation des échantillons avant analyse

Les échantillons prélevés étaient placés dans des bouteilles de polyéthylène d'une capacité d'un litre. Pour empêcher que les phénols ne se dégradent avant l'analyse, nous les avons toujours préservés suivant une méthode recommandée pour l'analyse de l'eau (naturelle ou résiduaire) (14):

- addition de 1 ml de H_3PO_4 (2.6N) et agitation de l'échantillon pour enlever le H_2S présent,

- addition de 10 ml de $CuSO_4$ (0.8N) pour inhiber une biodégradation possible.

Les échantillons étaient ensuite conservés au froid (environ $4^{\circ}C$) jusqu'au moment de l'analyse, effectuée dans les 48 heures suivant la prise des échantillons.

2.3. Méthodes d'analyse des phénols

Pour les analyses en série d'un mélange de phénols dans les eaux naturelles, aucune méthode n'est, à l'heure actuelle, entièrement satisfaisante. On peut cependant distinguer deux types de méthodes: d'une part les méthodes qui donnent une information détaillée sur les concentrations individuelles de phénols et, d'autre part, celles qui donnent une détermination "totale" des phénols (15,16)

Pour obtenir une information détaillée, on utilise souvent les méthodes chromatographiques et en particulier la chromatographie en phase gazeuse. La littérature scientifique fournit plusieurs techniques de chromatographie en phase gazeuse pour l'analyse des phénols (17,18,19) parfois même sans étape d'extraction, si la concentration est assez élevée (20). D'autres techniques impliquent la formation de dérivés comme les éthers triméthylsilyl (22) ou pentafluorobenzyl (23), ainsi que certaines techniques combinées de chromatographie et spectrométrie de masse (24). L'avantage des méthodes chromatographiques est de fournir une information détaillée. Par contre, à cause des faibles concentrations de phénols dans les eaux naturelles on doit, la plupart du temps, utiliser des étapes de pré-concentration qui impliquent un temps considérable et peuvent occasionner des pertes sélectives de certains produits.

Dans la deuxième classe de techniques, les méthodes les plus souvent utilisées sont les méthodes colorimétriques. L'utilisation de ces méthodes pour le dosage des phénols dans les eaux se trouve

compliquée par la présence de composés organiques qui peuvent réagir avec les réactifs employés à cause d'un manque de spécificité de la réaction colorimétrique. Le principal avantage des méthodes colorimétriques est qu'elles sont plus rapides, demandent moins de manipulations et surtout sont très sensibles.

Par contre, ces méthodes dosent les phénols "totaux" sans aucun renseignement sur les concentrations des composés phénoliques individuels, et, peuvent parfois donner des résultats approximatifs, dépendant des types de phénols présents (15).

Les méthodes à la 4 - aminoantipyrine (14) et au 2,6-dibromoquinone chloroimide (25) ont été souvent recommandées pour le dosage des phénols. D'après Mancy (26), plusieurs auteurs considèrent qu'elles permettent le dosage des phénols simples, substitués en position ortho et méta ainsi que ceux substitués en position para lorsque ce substituant est un carboxyle, un hydroxyle, un halogène ou un groupement sulfonique.

La méthode de dosage à la 2,6 - dibromoquinone chloroimide dite méthode de Gibbs est très sensible, mais ses possibilités sont limitées (26).

- les oxydants et les réducteurs forts risquent de perturber les résultats.
- plusieurs phénols substitués en position para ainsi que les nitrophénols ne donnent pas de coloration avec la 2,6 - dibromoquinone chloroimide. De plus, le réactif est très instable. Il se décompose rapidement à la lumière et en présence d'oxygène. Il ne peut être conservé qu'à l'état sec et à 0°C (16).

2.3.1. Méthode analytique utilisée

Nous avons utilisé la méthode colorimétrique à la 4-aminoantipyrine tout en étant conscient de ses limitations. Comme pour toute méthode colorimétrique, on doit se référer à une courbe de calibration (absorbance vs concentration) qui, dans ce cas-ci est construite avec le phénol (C_6H_5OH). Lorsqu'on n'analyse que du phénol, la méthode est très bonne; par contre, lorsqu'on veut mesurer la concentration totale d'un mélange de phénols, il faut être conscient des faits suivants:

- la réactivité avec la 4-aminoantipyrine n'est pas la même pour tous les phénols;
- le coefficient d'absorptivité molaire, après réaction avec la 4-aminoantipyrine, n'est pas nécessairement le même pour tous les phénols.

D'après les études de Faust (27,28), on ne dose qu'une partie des phénols lorsqu'on se réfère à une courbe de calibration construite pour le phénol. De plus, certains phénols substitués en position para ne réagissent pas avec la 4-aminoantipyrine. Dans son étude, Faust semble avoir réussi à augmenter la fraction de phénols substitués dosés en utilisant un pH de réaction de 8 ± 0.2 au lieu de celui proposé dans la méthode standard (14) qui est de 10 ± 0.2 . Il a également suggéré d'utiliser un tampon de phosphates au lieu du tampon NH_4Cl-NH_4OH .

Nous avons adopté les modifications de Faust pour nos analyses.

2.3.1.1. Réactifs

- Solution "mère" de phénol. Dissoudre 1.00g de phénol dans de l'eau ne contenant pas de phénols et compléter à un litre. Pour s'assurer de la

concentration de phénol, on peut le doser à partir d'une solution étalon de bromate-bromure, (14). Cette solution-mère sert à préparer les solutions étalon afin de construire la courbe de calibration. On peut conserver la solution "mère" pendant une période allant de 3 à 4 jours, alors que les étalons de phénol doivent être préparés le jour même de l'utilisation. L'eau déminéralisée utilisée pour la préparation des réactifs ne contenait pas de phénols.

- Tampon de phosphates. Dissoudre 104g de K_2HPO_4 et 72g de KH_2PO_4 dans de l'eau déminéralisée et compléter à un litre.

- Solution d'hydroxide d'ammonium, 0.5N. Diluer 35 ml de NH_4OH concentré dans un litre d'eau déminéralisée.

- Solution de 4-aminoantipyrine (4-AAP). Dissoudre 1.0g de 4-AAP (Eastman - Kodak; Anachemia) dans de l'eau déminéralisée et compléter à 100 ml. Cette solution devrait être préparée à chaque jour d'utilisation.

- Solution de ferricyanure de potassium. Dissoudre 1.0g de $K_3Fe(CN)_6$ dans de l'eau déminéralisée et compléter à 200 ml. Cette solution devrait être préparée à chaque semaine.

- Solution bromate-bromure, 0.1N. Dissoudre 2.784g de bromate de potassium anhydre $KBrO_3$, dans de l'eau déminéralisée, ajouter 10g de bromure de potassium, dissoudre et compléter à un litre.

2.3.1.2 Procédure analytique et appareils

Pour tous les échantillons, la procédure décrite a été suivie dans l'ordre suivant:

- une distillation est entreprise pour éliminer les produits d'interférence tels les polyphénols de poids moléculaire élevé et les amines. On introduit dans un ballon de distillation 500 ml de l'échantillon, celui-ci ayant déjà été acidifié (pH = 4) dans l'étape de préservation. En chauffant à l'ébullition, les phénols sont entraînés à la vapeur d'eau. Après avoir distillé environ 450 ml de l'échantillon, on arrête la distillation, on rajoute 50 ml d'eau déminéralisée et on distille à nouveau jusqu'à ce qu'on obtienne un total de 500 ml de distillat. Une seule distillation s'est toujours avérée suffisante, le distillat étant parfaitement clair. Il est à noter que cette étape n'est pas nécessaire lors de la préparation des échantillons pour la construction de la courbe de calibration.

- on rajoute à l'échantillon 10 ml du tampon de phosphates, et avec la solution NH_4OH on ajuste le pH à une valeur de 8.0 ± 0.2 , à l'aide d'un pH-mètre. Le choix du tampon et les concentrations des réactifs sont ceux suggérés par Faust (28,29).

- à l'aide d'une pipette on ajoute 3.0 ml de 4-AAP et 3.0 ml de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans la solution. Les produits phénoliques réagissent avec la 4-AAP en présence du $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ pour former un complexe de couleur jaune-rougeâtre. On laisse la couleur se développer pendant trois minutes.

- la solution est transférée dans un entonnoir à décantation d'une capacité d'un litre et est ensuite extraite successivement avec deux portions de chloroforme de 25 ml.

- l'extrait est recueilli dans une fiole de 50 ml et est séché avec 1g de sulfate de sodium anhydre.

- à chaque jour d'analyse, la même procédure a été suivie pour un témoin (500 ml d'eau déminéralisée).

- l'absorbance des extraits est mesurée dans une cellule de 10 cm avec un spectrophotomètre U.V. - visible à double faisceaux (Beckman, ACTA III), à une longueur d'onde de 460 nanomètres pour une ouverture de fente de 0.1 mm. L'absorbance du témoin et celle des échantillons était mesurée par rapport à celle du chloroforme (solvant). Nous avons dû procéder comme ceci puisque l'absorbance du témoin était instable et diminuait en fonction du temps.

L'absorbance de l'échantillon AE est donc obtenue par la soustraction:

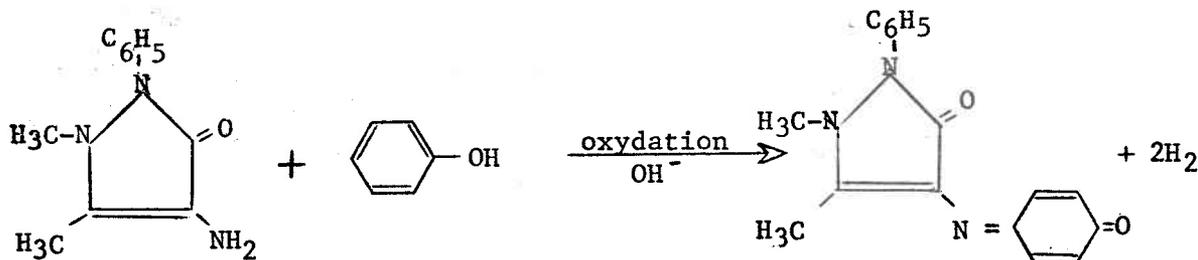
$$AE = AE_c - AT_c$$

où AE_c et AT_c sont respectivement les absorbances de l'échantillon et du témoin par rapport au solvant.

2.3.1.3. Etapas de la réaction

Les composés phénoliques subissent une condensation avec la 4-AAP, suivie d'une oxydation en milieu basique pour produire une couleur d'intensité proportionnelle à la concentration initiale en phénols.

La réaction colorimétrique résulte de la fixation de la 4-AAP en position "para" du phénol suivie par l'oxydation du complexe 4-AAP phénol suivant la réaction:



Par ailleurs, il est important de suivre la séquence d'addition des réactifs (27). Cette séquence est la suivante:

- (a) pH tampon,
- (b) 4-AAP,
- (c) agent oxydant.

2.3.1.4. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage de l'absorbance AE en fonction de la concentration a été tracée pour le phénol (voir figure 2.3). La limite de détection, définie comme étant deux fois la valeur du bruit de fond de l'appareil, est de l'ordre de 0.5 ppb. L'écart-type déterminé à partir de 8 analyses sur un même échantillon d'eau du fleuve contenant 11.2 ppb de phénols s'est avéré être de 0.3 ppb.

2.3.2 Essai sur la chromatographie en phase gazeuse

Ces essais furent entrepris dans une première tentative pour identifier les différents phénols possiblement présents dans les eaux du fleuve. La technique et l'appareillage utilisés ainsi que les résultats sont discutés en annexe III.

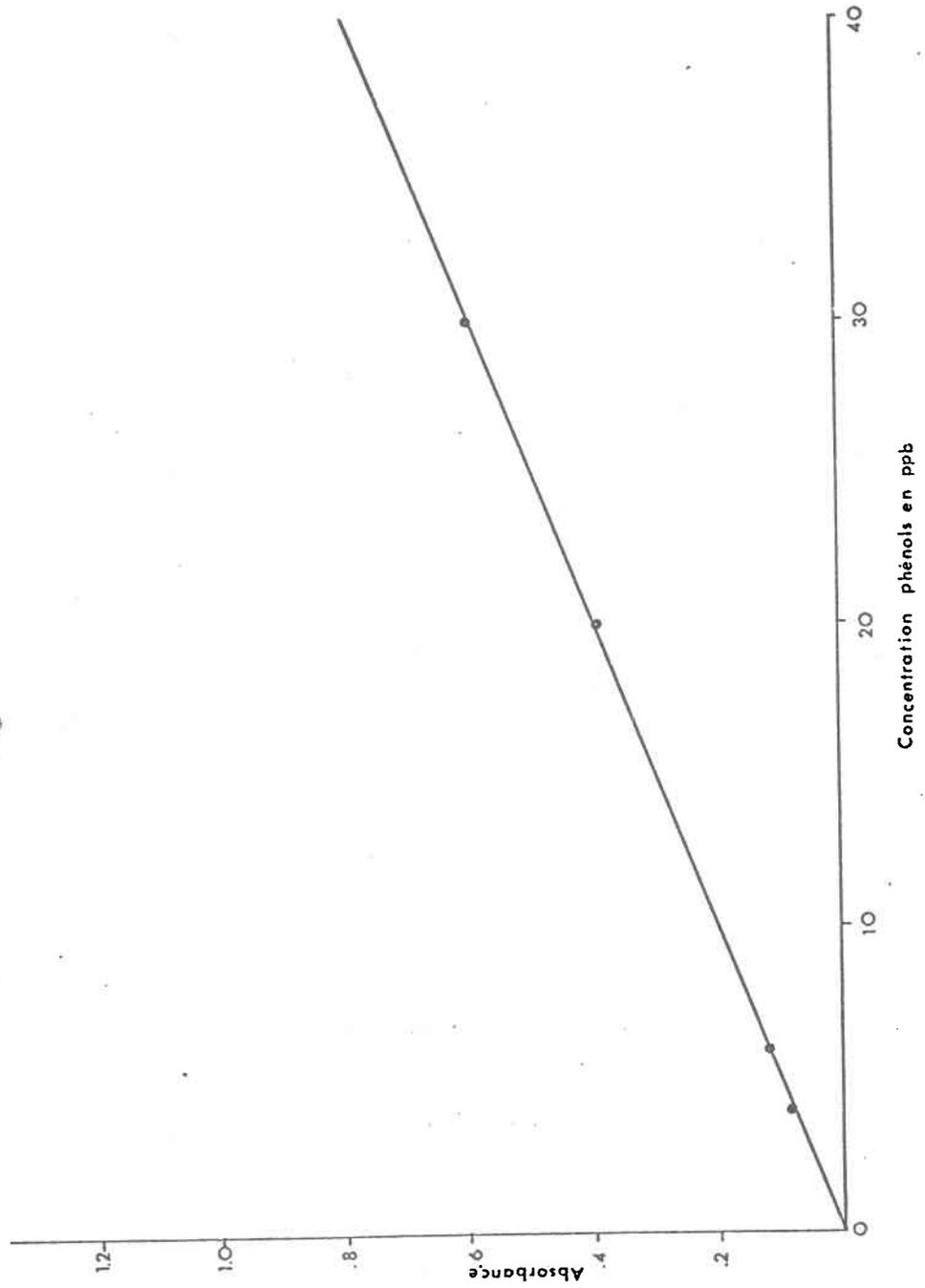


Fig. 2.3 Courbe d'étalonnage
(concentration phé-
nol vs absorbance)

2.4 Résultats des sections transversales

2.4.1. Concentrations observées.

Les analyses effectuées sur les échantillons de la section en amont des raffineries nous ont permis de déterminer la valeur du "bruit de fond" en phénols. La valeur mesurée durant l'été était relativement constante en fonction du temps et uniforme dans toute la section. La valeur moyenne de 21 observations était de 1.8 ppb et l'écart-type de 1.0 ppb. Durant l'hiver, les valeurs du bruit de fond étaient cependant plus variables dans la section. Nous avons, en effet, mesuré 8.0, 9.5 et 3,0 ppb à des stations localisées respectivement à 60, 180 et 450 mètres de la rive nord.

A la figure 2.4 nous avons représenté une partie de la section transversale numéro 4. Nous avons négligé de poursuivre le tracé à des distances plus grandes de la rive nord, car les concentrations phénols correspondent alors au bruit de fond. Cette section a été tracée à partir d'une carte bathymétrique (service hydrographique du Canada, carte numéro 1352) en tenant compte du niveau du fleuve lors de l'échantillonnage, tel que fourni par Environnement Canada. Les chiffres indiqués à la figure 2.4 correspondent à des concentrations de phénols mesurées durant l'été aux profondeurs indiquées. On voit sur cette figure qu'il y a un bon mélange vertical alors qu'on observe des variations de concentration dans l'axe horizontal. Pour les sections 2 et 3, le mélange vertical n'était pas aussi bon, probablement parce qu'elles sont situées plus près des rejets des raffineries.

Les concentrations des phénols mesurées dans les échantillons des sections en aval des raffineries sont regroupées aux tableaux 1 et 2, annexe 11, et représentés dans un graphique tridimensionnel à la figure 2.5. Si on consulte les tableaux ou la figure, on constate que la

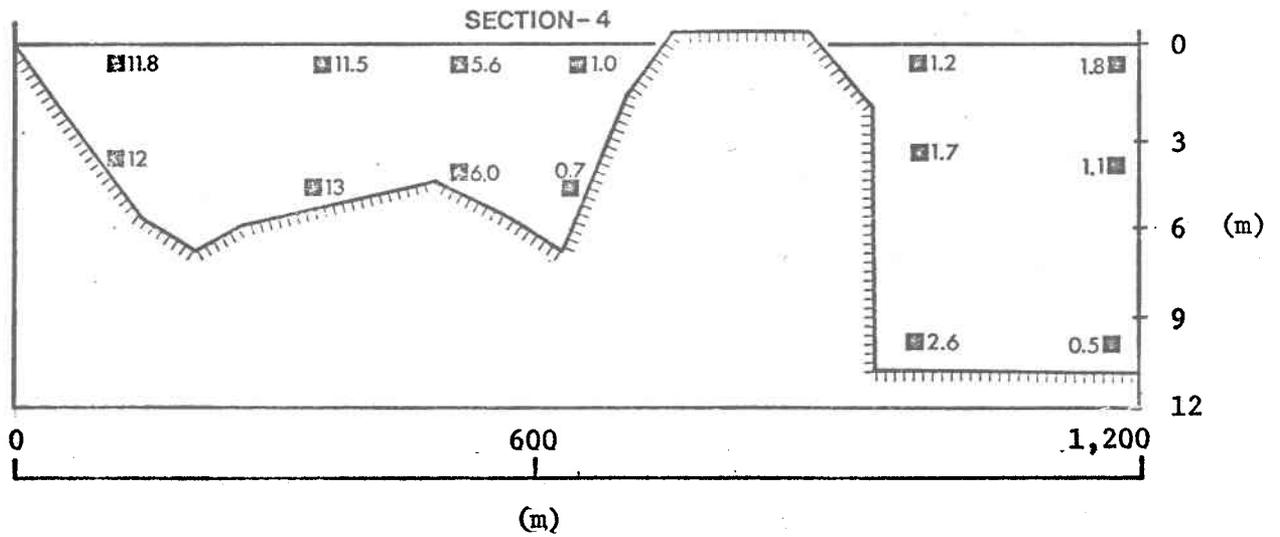
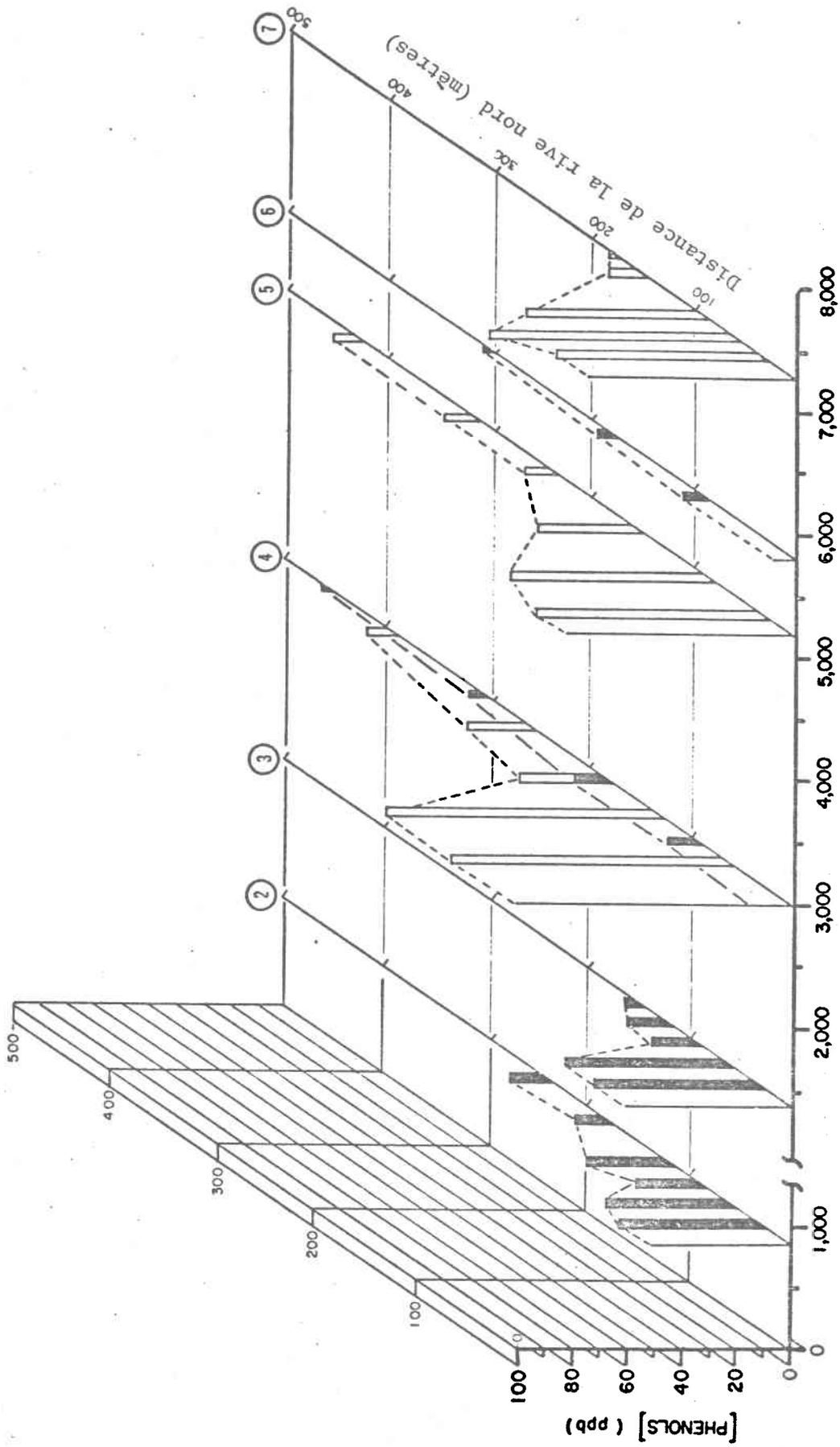


Fig. 2.4 Distribution des concentrations de phénols (été)
dans la section 4.



Distance en aval des raffineries (m)

Fig. 2.5 Graphique tridimensionnel montrant les concentrations de phénols mesurées dans les différentes sections durant l'été et l'hiver.

(sections été: 2, 3, 4 et 6) (section hiver: 4, 5 et 7)

gamme de valeurs mesurées est très large. En effet, on y trouve des concentrations d'environ 100 ppb (section 4, hiver) aussi bien que des valeurs pas plus élevées que le bruit de fond. D'après la figure 2.5, on voit bien que la zone d'influence des raffineries se limite à un cône de diffusion assez étroit (300 - 450 m. de largeur) qui longe la rive nord du St-Laurent. La zone d'influence ainsi définie devrait s'appliquer également à tous les composés solubles dans l'eau qui font partie des effluents des raffineries (par exemple, les sulfures, les sulfates et autres sels inorganiques ainsi que les mercaptans).

En comparant les sections transversales successives représentées à la figure 2.5, on voit une diminution des concentrations de phénols observées durant l'été, en procédant de l'amont à l'aval. Cette diminution n'est pas aussi marquée pour les résultats de l'hiver. Ce phénomène pourrait être dû à une dilution de l'effluent par les eaux du fleuve moins chargées en phénols, ainsi qu'à une disparition des phénols par des processus d'auto-épuration (30). Afin de mettre en évidence cette disparition et de la quantifier, nous avons calculé le bilan des phénols qui passe dans chacune des sections. En procédant de la sorte, on élimine tout effet de dilution.

2.4.2 Calcul des bilans

Comme nos résultats analytiques indiquent que le cône de diffusion longe la rive nord et que les valeurs observées aux sections 2 et 3 permettent difficilement un calcul de bilan, nous n'avons calculé les bilans que pour les sections 4, 5, 6 et 7 en les restreignant à la partie du fleuve qui passe au nord de l'île Ste-Thérèse (chenal nord). En effet, les sections 2 et 3 ne sont pas confinées comme les autres sections transversales et les vitesses de courant n'y ont pas été mesurées. Les concentrations de phénols utilisées pour ces calculs sont des valeurs nettes, corrigées par soustraction du bruit de fond, mesuré en amont des raffineries;

elles représentent donc la contribution de celles-ci. Pour le calcul des bilans, nous avons utilisé deux méthodes (A et B) qui sont explicitées ci-dessous.

Selon la méthode A, une section du chenal nord est subdivisée en plusieurs sous-sections pour lesquelles les vitesses d'écoulement et les concentrations de phénols sont connues. Pour une sous-section, le produit de sa surface par la vitesse d'écoulement et la concentration de phénols donne le bilan de cette sous-section. La somme de ces bilans partiels sur toutes les sous-sections donne ensuite la quantité totale B_{∞} de phénols passant par une section par unité de temps. L'équation utilisée est:

$$B_{\infty} = \sum a_i V_i C_i \quad (2.1)$$

où

a_i = surface de la sous-section;

V_i = vitesse moyenne d'écoulement dans la sous-section;

C_i = concentration nette de phénols dans la sous-section i .

Cette méthode de calcul ne s'applique évidemment qu'aux résultats de l'hiver, puisque ce sont les seuls pour lesquels nous avons mesuré les profils de vitesse à chacune des stations.

Selon la méthode B, le chenal nord est considéré comme un canal rectangulaire où la vitesse du courant est uniforme sur toute la largeur d'une section de ce canal. Une section donnée est subdivisée en plusieurs sous-sections pour lesquelles la concentration locale des phénols est connue. Pour chaque sous-section, le produit de sa surface et de la concentration locale de phénols est calculé. La somme de ces produits

est effectuée sur toute la section et divisée ensuite par la surface totale S de cette section, afin d'obtenir une concentration moyenne de phénols \bar{c} , selon l'équation:

$$\bar{c} = \frac{\sum a_i C_i}{S} \quad (2.2)$$

La concentration moyenne \bar{c} , multipliée par le débit total dans le chenal nord donne alors le bilan de phénols B_β , dans cette section

$$B_\beta = \bar{c} \times Q_n \quad (2.3)$$

où $Q_n = 0.16 \times Q =$ débit dans le chenal nord

et $Q =$ débit total du fleuve.

Comme valeur de débit dans le chenal nord, nous avons utilisé 16% du débit total du Saint-Laurent, en accord avec nos mesures effectuées durant l'hiver, ainsi qu'avec celles obtenues du ministère fédéral du transport. Le débit total fut obtenu du service des relevés hydrologiques du Canada qui le mesure à la hauteur de Ville Lasalle, à environ 15 milles en amont de la région d'étude. La méthode B a été appliquée aussi bien aux résultats de l'hiver qu'à ceux de l'été.

La différence inhérente entre les méthodes A et B vient des moyens d'estimer la distribution des vitesses dans une section donnée. Selon la méthode A, on utilise directement les mesures expérimentales de vitesse d'écoulement, alors que selon la méthode B, on suppose qu'une proportion constante du débit total du fleuve passe par le chenal nord et que la vitesse est la même sur toute la largeur de la section l. A l'annexe II, nous donnons un exemple détaillé du calcul des bilans par les deux méthodes pour la section 4 (voir tableaux 3 et 4, annexe II).

Au Tableau 2.2, nous donnons les bilans calculés selon les deux méthodes ainsi que les concentrations moyennes \bar{c} , la température de l'eau du fleuve et la distance en aval des rejets de la dernière raffinerie. Dans ce tableau, on constate que les deux méthodes de calcul des bilans, appliquées aux mêmes sections, donnent des résultats assez semblables.

Si on compare les bilans à différentes sections pour les résultats de l'hiver, on ne voit pas de diminution significative. Par contre, pour les résultats de l'été (température ambiante entre 17.7 et 20.7 °C), on observe une diminution importante du bilan des phénols en passant de la section 4 à la section 6. De plus, les bilans de l'hiver sont beaucoup plus élevés que ceux de l'été, à la même section. Ces différences ne peuvent être attribuées uniquement à des changements dans le volume de production des raffineries et elles témoignent de

- l'influence de la température de l'eau du fleuve sur la vitesse de disparition des phénols dans le St-Laurent.
- l'efficacité du pouvoir auto-épurateur du fleuve pour l'élimination des substances phénoliques qui se manifeste en été surtout.

Comme mécanismes possibles de cette diminution, on peut suggérer la biodégradation, la photo-oxydation, les transformations chimiques, l'adsorption-sédimentation et la volatilisation (30).

Quelques auteurs étudièrent la cinétique de disparition des phénols dans les eaux naturelles. Ainsi Krombach (32) étudia les conséquences d'un déversement accidentel de phénol dans un petit cours d'eau. Il établit alors que la disparition des composés phénoliques correspondait à une expression cinétique d'ordre 1, d'après l'équation

$$B = B_0 e^{-kt} \quad (2.4)$$

où t = temps de parcours, B = le bilan en phénols, B_0 = le bilan en phénols au temps $t = 0$ et k = la constante de vitesse.

TABLEAU 2.2

BILAN DES PHENOLS POUR LES DIFFERENTES SECTIONS A DIFFERENTES TEMPERATURES.

CES BILANS ONT ETE CALCULES SELON LES METHODES A ET B.

Section	Distance des raffineries (km)	Temps de parcours (heure)*	Température °C	Conc. moyenne de phénol \bar{c} , ppb	Bilan des phénols, kg/j.	
					méthode A	méthode B
4 (été)	3.0	0.9	20.7	4	-	560
4 (hiver)	3.0	0.9	0.1	21	2445	2330
5 (hiver)	5.2	2.1	0.1	24	2675	2650
6 (été)	5.8	2.5	17.7	2	-	275
7 (hiver)	7.3	3.5	0.1	17.2	2050	1940

* obtenu en prenant une vitesse moyenne de 2.1 km/hr

D'après les résultats de l'été aux sections 4 et 6, on peut estimer la capacité d'auto-épuration ΔB du tronçon compris entre les sections 4 et 6 du fleuve pour les phénols, en utilisant les bilans à ces deux sections et en ignorant la différence de température ΔT . On obtient $-\Delta B = 282 \text{ kg/j}$.

Si nous utilisons l'expression (2.4), nous pouvons calculer k en prenant les bilans aux sections (été) 4 et 6, et le temps de parcours entre ces deux sections; on obtient ainsi $k = 0.69 \text{ hr}^{-1}$

En comparant ce résultat avec ceux obtenus sur le terrain et au laboratoire par d'autres chercheurs (voir Tableau 2.3) on note que la constante de vitesse calculée à partir des données de cette étude est plus grande que celles citées dans la littérature.

Cette différence entre les vitesses de disparition peut être expliquée par plusieurs facteurs (30) tels la température, le pH, la concentration en oxygène, la distribution spatiale et la quantité de biomasse, le temps de contact entre la biomasse et l'eau en déplacement, la vitesse du courant, la composition inorganique de l'eau ainsi que l'incidence lumineuse.

TABEAU 2.3

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE CONSTANTES DE VITESSE
POUR LA DISPARITION DES PHENOLS

Substrat	milieu	Constante de vitesse (hr - 1)	Temp. °C	Référence
Egouts domes- tiques Phénols mixtes	laboratoire rivière	0.004	20	Velz (34)
		0.008	15	Krombach (32)
Phénol	laboratoire	0.575	20	Kaplin (33)
rivière	rivière	0.69	20.7	ce travail

2.5 Essai de simulation de la disparition des phénols dans les eaux du Saint-Laurent.

Pour mieux comprendre le phénomène de la disparition des phénols dans l'eau du St-Laurent, nous avons effectué quelques expériences de simulation en laboratoire. Ces expériences, ainsi que les résultats sont décrits ci-dessous.

2.5.1 Méthode expérimentale

L'eau du fleuve prélevée durant l'hiver dans le cône de diffusion des raffineries était ramenée au laboratoire à Québec dans le but d'effectuer certaines expériences de simulation. L'eau prélevée était gardée dans une bouteille en polyéthylène de 20 litres à une température de 4°C jusqu'au moment de l'expérience. Les concentrations initiales en phénols ainsi qu'en oxygène dissous étaient respectivement de 100 ppb et 4.5 ppm. Pour chaque expérience, 5 litres d'eau étaient placés dans une bouteille, réchauffés rapidement (15 minutes) à 23°C et agités au moyen d'un agitateur magnétique. Des portions étaient prélevées à différents temps de l'étude. Les échantillons ainsi prélevés étaient acidifiés avec du H_3PO_4 et fixés avec du $CuSO_4$ pour être ensuite analysés selon la procédure décrite antérieurement à la section 2.3.1.2

2.5.2 Effet de la température

Deux expériences furent menées à deux températures différentes pour des concentrations initiales identiques de phénols. Pour l'une, l'eau était gardée à une température de 0.1°C et analysée périodiquement pendant 10 jours (240 heures), tandis que pour l'autre,

l'eau était ramenée rapidement à la température de la pièce (23°C) et les échantillons étaient prélevés et analysés périodiquement pendant 36 heures. Les résultats sont présentés à la figure 2.6. On remarque à cette figure que les résultats obtenus au laboratoire semblent confirmer les résultats obtenus sur le terrain: il existe une relation entre la disparition des phénols et la température de l'eau. Par exemple, on constate qu'il ne restait après 36 heures que 15% de phénols pour l'expérience à 23°C , tandis que pour l'expérience à 0.1°C , l'eau contenait encore 50% des phénols après 240 heures.

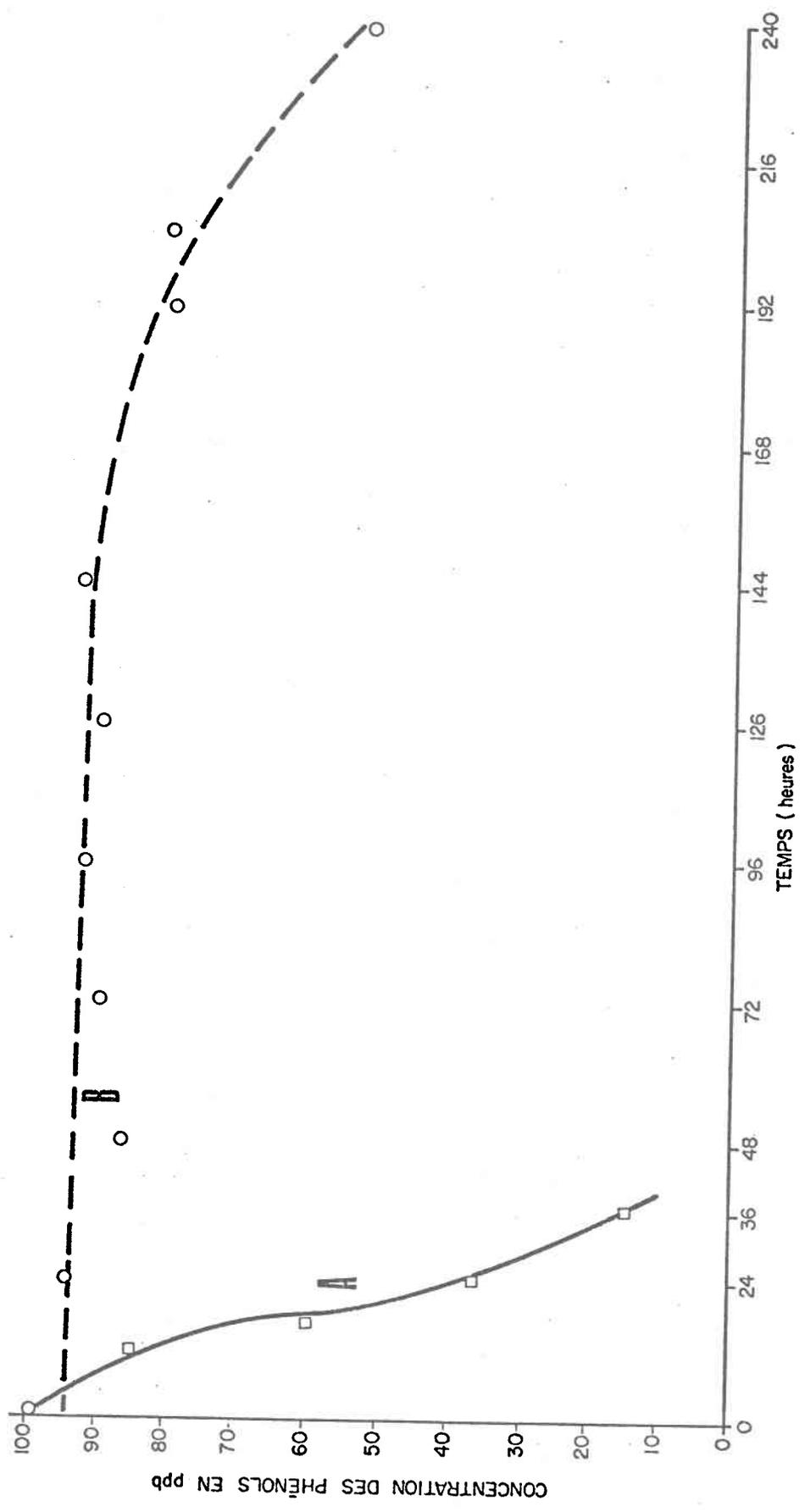


Fig. 2.6. Effet de la température

A: échantillon à 23 °C

B: échantillon à 0.1 °C

2.5.3 Effet de filtration sur membrane (Millipore 0.22 micromètres)

Deux expériences furent menées en parallèle après réchauffement de l'échantillon (23°C). L'une fut effectuée dans les conditions normales d'opération et l'autre en milieu stérile. Le matériel utilisé pour cette dernière expérience a été stérilisé à l'autoclave, et l'eau du fleuve filtrée à travers un filtre de 0.22 micromètres (Millipore) pour éliminer les bactéries présentes et autres particules plus grandes que 0.22 micromètres.

Les résultats de l'expérience de simulation sont présentés sur la figure 2.7. On y remarque que pour l'eau stérile, la concentration de phénol est demeurée constante en fonction du temps. Par contre, pour l'eau non stérile, on constate une diminution de la concentration de phénol en fonction du temps, ce qui laisse penser que les microorganismes utilisent le phénol.

De plus, sur la courbe B on remarque une phase de latence d'environ 10 - 12 heures qui s'expliquerait par une adaptation des bactéries. Après ce laps de temps, les bactéries, mieux adaptées, commencent la dégradation du phénol.

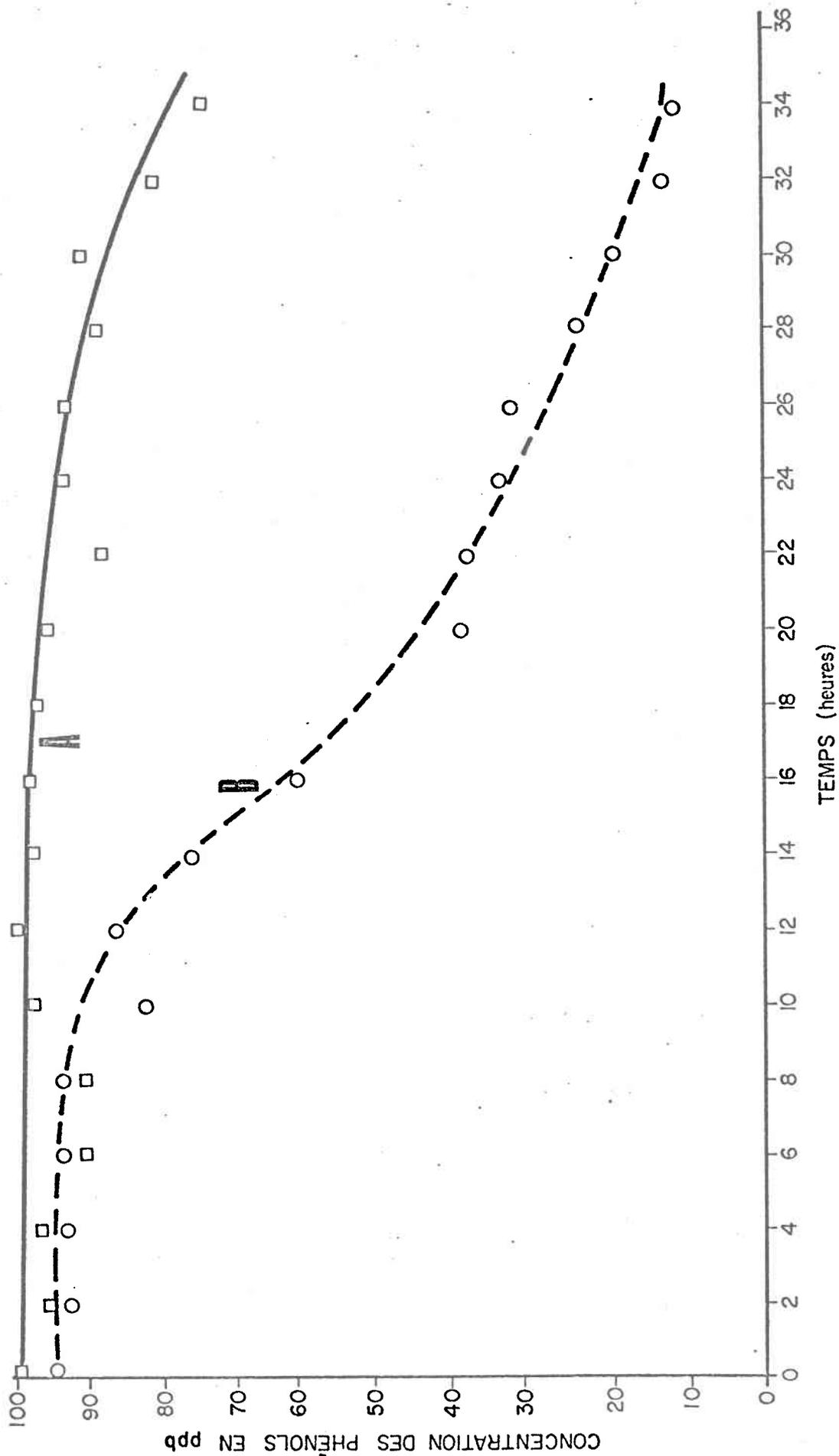


Fig. 2.7. Effet de filtration

- A: échantillon filtré
- B: échantillon non-filtré

CONCLUSION

Les résultats obtenus sur le terrain démontrent que la zone d'influence des rejets aqueux des raffineries de pétrole de Montréal est se limite à un cône de diffusion étroit qui longe la rive nord du fleuve St-Laurent. Les mesures effectuées dans le fleuve en aval des raffineries ont démontré que la concentration des substances phénoliques diminue rapidement en fonction de la distance, lorsque les conditions sont favorables. Par contre, en hiver les concentrations de phénol sont relativement élevées et stables en fonction de la distance. Dans de telles conditions, le phénol est susceptible de provoquer de graves perturbations dans le milieu. En effet, à l'état de traces, il est toxique pour le poisson et en cas de traitement au chlore dans une usine de filtration, le phénol se transforme en chlorophénols responsables du goût désagréable de certaines eaux de boisson.

Par ailleurs, les expériences de simulation au laboratoire nous permettent de dire qu'il existe une relation entre la température de l'eau du fleuve et la vitesse de disparition des phénols. Enfin l'essai de l'échantillon filtré semble confirmer que l'élimination des phénols dans les eaux naturelles résulte de processus biologiques dus à l'activité des microorganismes. En effet, il existe des processus naturels d'auto-épuration faisant appel à de nombreux microorganismes et notamment aux bactéries qui réalisent la biodégradation des substances organiques.

A la lueur des résultats obtenus, on pourrait penser à l'installation d'une station permanente d'échantillonnage pour les phénols, ou autres rejets solubles, qui permettrait d'exercer une surveillance sur les rejets des raffineries. De plus, établie sur une base rationnelle, cette station permanente d'échantillonnage permettrait aussi de

deceler et de corriger rapidement des déféctuosités possibles dans les unités de traitement biologique des raffineries.

Enfin, pour en arriver à un modèle qui explique bien l'évolution spatio-temporelle des phénols dans la région que nous avons étudiée, il sera nécessaire de poursuivre certaines études notamment sur la cinétique de disparition ainsi que les mécanismes de disparition des phénols dans les eaux naturelles.

ANNEXE I

Tableau 1 - Production des raffineries de Montréal-Est*

Procédé	Production journalière (barils/jour)					
	B.P.	Gulf	Esso	Pétrofina	Shell	Texaco
Pétrole brut (capacité de production)	75,000	67,500	95,000	57,000	100,000	66,000
Distillation sous vide	18,500	26,500	53,500	26,000	52,000	30,000
Craquage thermi- que	-	-	11,200	4,000	8,500	12,000
Craquage cataly- tique	20,000	20,700	22,800	20,000	35,500	23,000
Réformage cataly- tique	12,000	12,500	10,800	12,000	13,500	11,000
Hydrogénation catalytique	43,000	29,700	42,800	25,500	49,700	23,000
Polymérisation	1,200	-	2,300	-	1,250	1,500
Polymérisation (H ₃ PO ₄)	-	590	-	550	-	-
Alkylation sulfu- rique	-	-	-	1,550	-	2,000
Huiles lubri- fiantes	-	560	-	-	2,400	-
Asphalte	1,200	9,000	17,800	5,000	8,000	-
Alkylation fluorhydrique	-	-	-	-	1,500	-
Extraction d'aromatiques	-	2,380	-	-	-	-
L.P.G.	2,600	-	-	-	-	-

* Statistiques tirées de Canadian Petroleum, juillet 1970. pp. 36-39.

Tableau 2 - Exemple d'estimation des polluants
majeurs pour une raffinerie (Shell)

Procédé	Capacité (barils/jour)	DBO (kgs/j.)	Phénols (kgs/j.)	Sulfures (kgs/j.)
Dessalage du brut	-	90	5-9	90
Distillation	52,000	9-900	50-130	45
Craquage thermique	8,500	4	1-25	4-7.6
Craquage catalytique	35,500	110-620	210-530	30-300
Reformage	13,500	trace	4.5	5
Hydrogénation	49,700	4.5	1-13	45-120
Alkylation	1,500	0.8	0.5	65-15
Polymérisation	1,250	2	0.2-0.8	5.5-125
Adoucissement	-	1120-2200	220	-
Déparaffinage	-	900	3.3-4.5	-
Raffinage de solvants	-	-	6.5	-
Quantité totale de polluant en kgs/j.	-	2200 à 4900	500 à 960	220 à 730

NOTE: Ces chiffres représentent les valeurs extrêmes, d'après la classification de FWPCA.

Tableau 3 - Estimation des rejets des six raffineries de Montréal avant traitement

Polluants majeurs	B.P.	Gulf	Esso	Petrofina	Shell	Texaco
DBO, kg/j.	1,700-3,600	1,500-3,400	2,200-4,800	1,700-3,000	2,300-5,000	1,600-3,500
Phénols, kg/j.	390-770	400-800	500-950	600-670	500-950	400-830
Sulfures, kg/j.	200-660	170-490	240-800	380-430	220-730	160-600

ANNEXE II

TABLEAU 1

MESURES EFFECTUEES DURANT L'ETE 1972

Section 1			Section 2			Section 3		
Dist. des raffineries * 0.4 km.			Dist. des raffineries ** 1.0 km.			Dist. des raffineries ** 1.4 km		
Dist. rive nord (m)	Profondeur (m)	Conc. (ppb)	Dist. rive nord (m)	Profondeur (m)	Conc. (ppb)	Dist. rive nord (m)	Profondeur (m)	Conc. (ppb)
90	0.5	2.8	30	0.5	70	30	0.5	54
90	3	2.2	30	25	52	30	2	49
90	6	2.9	60	0.5	61	60	0.5	52
180	0.5	1.8	60	3	62	60	3.5	38
180	3	1.8	100	0.5	18.5	100	0.5	25
180	10	1.9	100	9	18	100	3.5	19.5
300	0.5	3.5	120	0.5	11.5	120	0.5	28
300	4.5	2.0	120	10	20	120	3	31
300	10	2.8	150	0.5	5.5	180	0.5	11
650	0.5	1.8	150	4.5	5.0	180	3	11
650	4.5	0.8	150	10	4.1	180	0.5	11
650	10	0.6	180	0.5	0.7	250	0.5	13
850	3	0.8	180	4.5	0.8			
			180	10	1.0			
			210	0.5	1.0			
			210	4.5	0.8			
			210	10	0.7			

* Distance en amont de la première raffinerie

** Distance en aval de la dernière raffinerie

Note: Le bruit de fond en phénols était mesuré à chaque sortie d'échantillonnage et avait une valeur moyenne de 1.8 ppb. Cette valeur a été utilisée pour le calcul des bilans.

TABLEAU 1 (suite)

MESURES EFFECTUEES DURANT L'ETE 1972

Section 4			Section 6		
Dist. des raffineries ** 2.9 km			Dist. des raffineries ** 5.4 km		
Dist. rive nord (m)	Profondeur (m)	Conc. (ppb)	Dist. rive nord (m)	Profondeur (m)	Conc. (ppb)
90	0.5	11.8	90	0.5	8.2
90	4.5	12	90	3	8.0
180	0.5	11.5	90	8	8.5
180	6	13	180	0.5	4.1
300	0.5	5.6	180	8	3.8
300	5	6.0	300	0.5	1.8
400	0.5	1.0	300	6	1.0
400	5	0.7			
1000	0.5	1.2			
1000	4	1.7			
1000	10	2.6			
1200	0.5	1.8			
1200	4.5	1.1			
1200	10.5	0.5			
1400	0.5	1.9			
1400	4.5	0.5			
1400	10.5	0.5			
1500	0.5	0.5			
1500	3	0.6			

* Distance en amont de la première raffinerie

** Distance en aval de la dernière raffinerie

TABLEAU 2

MESURES EFFECTUEES DURANT L'HIVER 1973

Section 4				Section 5				Section 7			
Distance de la dernière raffinerie 2.9 km				Distance de la dernière raffinerie 4.5 km				Distance de la dernière raffinerie 6.6 km			
dist. rive nord (m)	Vitesse moyenne (m/sec)	Conc. ppb	Débit partiel (m ³ /sec)	Dist. rive nord (m)	Vitesse moyenne (m/sec)	Conc. ppb	Débit partiel (m ³ /sec)	Dist. rive nord (m)	Vitesse moyenne (m/sec)	Conc. ppb	Débit partiel (m ³ /sec)
60	0.26	95.5	60	30	0.24	87	60	30	0.47	69	100
130	0.42	93.5	144	90	0.39	76	320	60	0.50	84	150
180	0.40	25.0	144	150	0.40	30	420	90	-	58	-
250	0.36	16.0	210	240	0.32	1.0	280	150	0.54	11	330
400	0.40	1.2	430	300	0.16	2.0	90	200	0.45	5	390
600	0.42	-	420	450	0.18	0	140	250	0.37	0	300

Une valeur de 8.0 ppb a été utilisée comme bruit de fond en phénols pour le calcul des bilans.

TABLEAU 3

CALCUL DU BILAN DANS LA SECTION 4 PARTIR DES VITESSES DE COURANT

ET DES DEBITS PONCTUELS * (Méthode A)

Dist. de la rive nord (m)	Profondeur (m)	Surface a_i (m ²)	Vitesse moyenne (V _i)m/sec	Débit partiel (m ³ /sec)	Concentration nette ppb "C _i "	Bilan des phénols kg/j.
60	3.5	220	0.25	60	95.5	468
130	5	314	0.42	145	93.5	903
180	5.5	340	0.39	144	24.5	285
250	5	530	0.36	200	16.0	270
400	6.3	1020	0.39	430	0.7	24
600	8	990	0.40	420	-	-
						B _α = 1950

* mesurés sur terrain par une équipe du Service Hydrométrique du Ministère des richesses naturelles.

TABLEAU 4

CALCUL DU BILAN POUR LA SECTION 4 (méthode B)

Largeur cumulée des sous-section (m)	Profondeur (m)	Surface de la sous-section (m ²)	Concentration nette "C _i " en ppb	Produit a _i C _i (m ² xppb)
30	1	30	95.5	2865
60	3	90	95.5	8595
90	3.8	114	94.5	10773
12	4.5	135	93.5	12622
150	5.2	156	84.5	13182
180	5.5	165	24.5	4042
210	5.2	156	20.5	3200
240	5	150	17.5	2625
270	4.9	147	13.5	1985
300	5.2	156	10.5	1638
330	5.5	165	7.5	1237
360	5.8	174	4.5	783
390	6.1	183	0.5	91.5
420	6.4	192	0.5	96
450	6.7	201	0.5	100.5
480	7	210		
510	7.3	219		
540	7.5	225		
570	7.8	234		
600	7.8	234		
630	4	120		
		3300		63835

Le bilan a été calculé en multipliant le débit instantané (m³/sec) passant dans le chenal nord par la concentration moyenne (19.0 ppb) dans la section. On obtient ainsi: $B_{\beta} = 2330 \text{ kg/j}$.

ANNEXE III

Essai sur chromatographie en phase gazeuse.

L'analyse directe sur le chromatographe en phase gazeuse s'applique surtout à des eaux résiduaires ayant des concentrations de phénol supérieures à 1 ppm (14). Dans le cas de cette étude, parce que les concentrations de phénol dans le fleuve étaient faibles, il a fallu procéder par extraction et concentration de l'échantillon avant injection.

Technique expérimentale.

- Un échantillon d'eau du fleuve (500ml) prélevé dans le cône de diffusion est distillé afin d'éliminer des produits organiques non-volatiles. Le distillat est saturé en chlorure de sodium (NaCl).
- Le pH du distillat est ajusté à 10 avec de l'hydroxyde de sodium (2.5N NaOH).
- L'échantillon est ensuite extrait avec du chloroforme (1x20ml CHCl₃) pour éliminer les hydrocarbures possiblement présents.
- La phase aqueuse est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique (HCl) jusqu'à (pH=4) et extraite avec de l'éther (portions de 10ml) jusqu'à ce qu'on obtienne 50 ml d'extrait.
- L'extrait est desséché avec du sulfate de sodium anhydre (Na₂SO₄) filtré et ramené par distillation à un volume final de 5ml.
- Des volumes de 1.0 µl de la solution résiduelle sont injectés dans le chromatographe.

Les analyses étaient effectuées sur un chromatographe Perkin Elmer, modèle 900. Les colonnes en verre utilisées pour la séparation étaient de 3 mètres de longueur, 3.2 millimètres de diamètre interne et contenaient 20% de Carbowax 20M-TPA (acide téraphthalique) sur Chromosorb W 60/80. La détection s'opérait par ionisation de flamme.

Conditions d'opérations du chromatographe.

• gaz vecteur	azote
• débit du gaz vecteur, ml/min.	30
• température, deg. °C	
- point d'injection	250
- colonne	210
- détecteur	210
• hydrogène pour détection, ml/min	25
• volume d'extrait injecté, µl	1

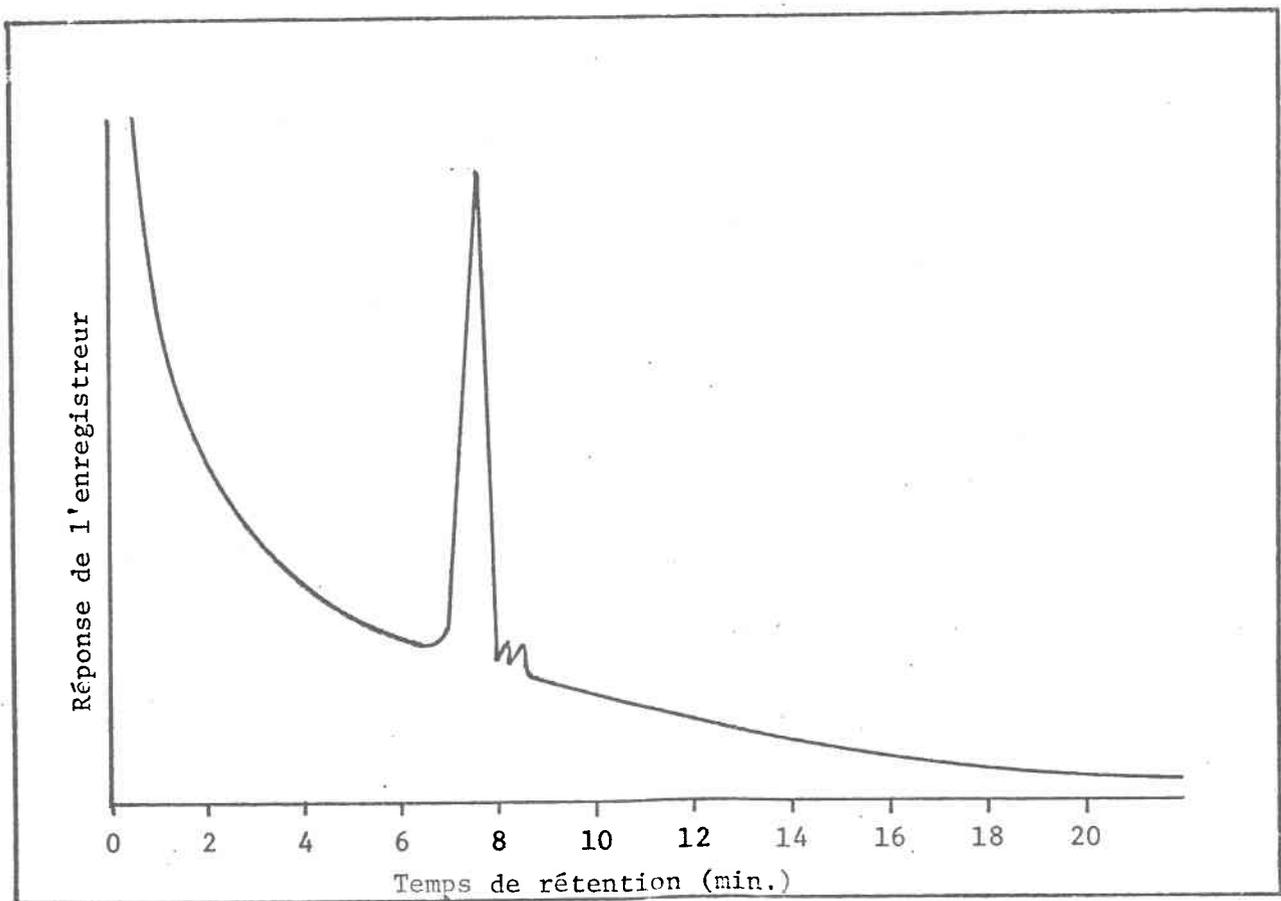


Fig. 3.1 Chromatogramme de l'extrait obtenu d'un échantillon d'eau du fleuve contenant 100 ppb de phénols dosés par la méthode de la 4-AAP. Volume injecté, 1 µl.

Dans la figure ci-dessus, un seul pic dont le temps de rétention correspond à celui du phénol ou de o-crésol apparaît. Cette analyse qualitative préliminaire n'a mis en évidence que le phénol et/ou o-crésol qui, à ce moment, semblaient être les seuls composés phénoliques présents dans le fleuve en concentrations détectables par la méthode utilisée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Gingués, F. (1972). "Problèmes liés à la qualité des eaux des rejets de raffineries". Conférence HFTP, Paris.
- 2- Meinch, F., Stooff, H. et Kohlschutter, H. (1970). "Les eaux résiduaires industrielles". Masson, Paris, 856p.
- 3- American Petroleum Institute, (1969). Manual on Disposal of Refinery Wastes. Vol. on Liquid Wastes, 1st ed.
- 4- Beychock, M.R. (1967). "Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants". John Wiley, New York, 370 p.
- 5- Canadian Petroleum (1970). Canadian Petroleum's Eleventh Census of Canadian Refineries, July 1970: 36-39.
- 6- U.S. Dept, of the Interior, FWPCA. (1967). "Cost of Clean Water, Petroleum Refining" Vol.111, No I.W.P.-5, 153 p.
- 7- Desjugen, D.G. (1955) "The Determination of Chemical Products in Refinery Wastewater Effluents". 4th World Petroleum Congress Proceedings, section 111, Rome, pp. 465-75.
- 8- Burttschell, R.H., Rosen, A.A., Middleton, EM., and Ettinger, M.B. (1959), "Chlorine Derivative of Phenol Causing Taste and Odor", J. Amer Water Works Ass., 51 (2), 205
- 9- World Health Organization (1963). "International Standards for Drinking Water". 2nd Ed., Geneva, pp. 29-132.
- 10- McKee, J.E. et Wolf, H.W. (1963). "Water Quality Criteria". United States, Dept. of Education, Health and Welfare, the Resources Agency of California, State Water Quality Control Board, 548 p.
- 11- Lammering, M.W. et Burbank, N.C. (1960). "The Toxicity of Phenol, o-chlorophenol & o-nitrophenol to bluegill sunfish". Purdue Univ. Eng. Bull., Ext. Serv. 106: 541-55
- 12- Halsband, E. and Halsband, J. (1963). "Veränderungen des Blutbildes von Fischen infolge toxischer Schäden." Arch. Fisch Wiss., 14: 68-85
- 13- Caillé, A., Campbell, P.G., Meybeck, M. et Sasseville, J.L. (1973). "Etude du fleuve Saint-Laurent (Tronçon Cornwall-Varenes): effluents urbains". INRS-Eau, Rapport technique no 18, 203 p.

- 14- APHA, AWWA and WPCA. (1971). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 13th ed., 874p.
- 15- Scufflaire, R. (1966). "Etude comparative de quelques techniques de dosage concernant les composés à fonction phénol". Institut National de Recherche en Chimie Appliquée, note intérieure no 30.
- 16- Desjuzeur, D. and Van Langermeersch, A. (1965). "Dosage des produits chimiques dans les effluents des raffineries". World Petroleum Congress, Proc. 4th, section 111/5, paper 1, Rome.
- 17- ASTM (1968). "Standard Method of Test for Phenols in Water by Gas-Liquid Chromatography". D-2580.
- 18- Hrivnak, J. and Macak, J. (1971). "Gas Chromatographic Analysis of Phenol and Substituted Methyl Phenols Using Open Tubular Columns". Anal Chem., 43 (8): 1039-42.
- 19- Eichelberger, J.W. Dressman, R.C. and Longbottom, J.E. (1970). "Separation of Phenolic Compounds from Carbon Chloroform Extract for Individual Chromatographic Identification and Measurement". Environ. Sci. Technol., 4 (7): 576-78.
- 20- Baker, R.A. (1966). "Phenolic Analysis by Direct Aqueous Injection Gas Chromatography". Jour. AWWA, 58 (6): 751-60.
- 21- Starkey. J. (1971). "Phenol Analysis: Some Analytical Considerations". Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants, California, p. 16.
- 22- Nelson, P. and Smith, J.G. (1966). "The Gas Chromatography and Infra-red Spectroscopy of Trimethylsilyl Ethers of Some Phenols related to Lignins". TAPPI, 49 (5): 215-217
- 23- Kawahara, F.K. (1971). "Gas Chromatographic Analysis of Mercaptans, Phenols and Organic Acids in Surface Waters with use of Pentafluorobenzyl Derivatives". Environ. Sci. Technol, 5(3): 235-39.
- 24- Chapman D.J. and Chapman J.R. (1970). "Identification of Phenolic Acids in Horse Urine by Combined Gas-liquid Chromatography and Mass Spectroscopy". "Int. J. Biochem., Vol. I, 465-473.
- 25- U.S. Dept. of the Interior, FWPCA. (1969). "Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes." Division of Water Quality Research, Analytical Quality Control Laboratory.

- 26- Mancy, K.H. and Weber J. (1972) "Analysis of Industrial Wastewaters", Wiley-Interscience, New York, 562 p.
- 27- Faust S.D. and Mikulewicz, E.W. (1967). "Factors Influencing the Condensation of 4-aminoantipyrine with Derivatives of Hydroxybenzene I.A Critique" Water Res., 1 (6): 405-418.
- 28- Faust S.D. and Mikulewicz, E.W. (1967). "Factors Influencing the condensation of 4-aminoantipyrine with Derivatives of Hydroxybenzene II. Influence of Hydronium Ion Concentration on Absorptivity," Water Res., 1 (7): 509-22.
- 29- Faust, S.D. and Anderson, P. (1969). "Occurrence and Distribution of Phenolic Compounds in New Jersey's Streams." ASME-AICHe Joint Conference on Stream Pollution and Abatement, New Brunswick, N.J.
- 30- Wuhrmann, K. (1972) "Stream Purification". Dans: " Mitchell, R. [ed.], "Water Pollution Microbiology". Wiley Interscience, New York.
- 31- Farrel, J. and Rose. A. (1967). "Temperature Effects on Microorganisms" Ann. Rev. Microbiol., 21: 101-20.
- 32- Krombach, H., and Barthel, J. "Investigation of a Small Water course Accidentally Polluted by Phenol Compounds". Advances in Water Pollution Research, 1, 191 (1964).
- 33- Kaplin, B.T. (1968). "Decomposition of a Phenol Mixture" Hidrokhimcheskie Materialy, Vol.46: 199-202.
- 34- Velz, C.J. (1970). "Applied Stream Sanitation". Wiley-Interscience, New York, 619 p.