

Institut National de la Recherche Scientifique

INRS- Eau, Terre et Environnement

**PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DES BOUES D'ÉPURATION MUNICIPALES:
ANALYSE DE L'EFFET DES CONDITIONS OPÉRATOIRES SUR LA PERFORMANCE
DU PROCÉDÉ**

Par

Isabel Beauchesne

Mémoire présenté

Pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.) en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur externe

Roger Guay
Université Laval

Examineurs internes

Guy Mercier
INRS-ETE

Jean-Louis Sasseville
INRS-ETE

Directeur de recherche

Jean-François Blais
INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Taha Ouarda
INRS-ETE

REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier profondément mon directeur de recherche, Jean-François Blais, pour sa grande disponibilité et ses conseils précieux tout au long de la réalisation de mon projet. Monsieur Taha Ouarda, codirecteur de recherche, mérite aussi une mention pour son enthousiasme constant ainsi que son expertise en modélisation. J'aimerais porter une attention particulière à mon conjoint, Simon Barnabé, pour son soutien moral, son aide salutaire et ses conseils judicieux.

Tous mes confrères et consœurs de l'INRS-ETE sont également à remercier pour leurs encouragements, leurs avis, leur aide appréciée et leur amitié, ainsi que le personnel, toujours disponible pour répondre aux questions et bien patient pour résoudre les problèmes analytiques. Finalement, je remercie l'INRS-ETE pour son soutien financier.

RÉSUMÉ

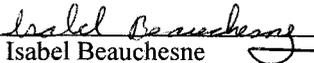
Au cours des dernières années, les gouvernements se concentrent sur la problématique de la disposition des déchets. À ce sujet, la gestion des boues d'épuration municipales cause un problème s'amplifiant alors que leur décontamination s'avère nécessaire pour leur valorisation. Cette décontamination doit toutefois s'effectuer sans affecter la qualité nutritive des boues.

L'efficacité du procédé MÉTIX-AC de décontamination des boues d'épuration municipales a été étudiée sur des boues biologiques, type le plus répandu. Le procédé a donc été optimisé par l'étude de l'impact des paramètres opératoires (pH, potentiel d'oxydoréduction, solution lixivante utilisée - effet du peroxyde d'hydrogène et du chlorure ferrique -) sur la solubilisation des métaux (Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, Pb, Mn), la perte en éléments nutritifs (P, K, Mg, DCO, Ca, Na) ainsi que la qualité du conditionnement chimique obtenue suite au traitement. Les tendances observées ont été analysées, les conditions cibles d'opération déterminées et, finalement, un modèle mathématique a été construit, permettant une sélection de la zone de travail privilégiée selon l'importance accordée à chaque paramètre (métaux – ou métal particulier -, qualité nutritive, conditionnement, coûts).

Les résultats montrent que le procédé est efficace pour la décontamination des boues biologiques de la Haute-Bécancour, en réduisant la concentration en cuivre, élément le plus restrictif à la valorisation de ces boues, jusqu'à l'atteinte des normes d'excellente qualité environnementale (C1, épandage agricole au Québec). Une solubilisation significative du zinc, du nickel, du plomb, du manganèse est favorisée par l'acidification des boues, un ajout de fer ferrique améliorant la solubilisation du chrome et du cadmium. Toutefois, la solubilisation du nickel, bien qu'en concentration importante, est insuffisante pour atteindre la norme C1. À l'exception des pH extrêmement acides, les éléments nutritifs sont maintenus dans les boues, particulièrement par précipitation préférentielle du phosphate ferrique.

L'impact sur les boues d'une certaine concentration de produits chimiques étant très variable, la zone de travail cible est exprimée en termes de proportion de réactifs. Elle consiste en l'utilisation de fer ferrique à des concentrations de trois à 7 fois supérieures (cibler 5,6, la floculation pouvant être ardue près de 7) à celle de peroxyde d'hydrogène. La concentration de peroxyde d'hydrogène devrait idéalement être d'environ 10 kg/tbs, quantité suffisante pour assurer la désinfection des boues, la suppression des odeurs et minimiser la formation de précipité métallique. L'acide devrait donc être ajouté pour obtenir un pH inférieur à 2,5 mais supérieur à 2,0 (cibler entre 2,2 et 2,3), alors que le potentiel d'oxydoréduction obtenu devrait se situer à des valeurs supérieures à 450 mV (cibler 450 à 475 mV).

Les travaux ont également permis de proposer un modèle mathématique qui déterminera la zone de conditions opératoires adéquate pour solutionner certaines problématiques à venir. Il faut toutefois réaliser que cette zone cible doit plutôt être vue en tant que proportions de réactifs pour atteindre les conditions de pH et POR cibles, et non de concentrations puisque différentes boues ont différents pouvoirs tampons et réactivité générale.


Isabel Beauchesne
Étudiante


Jean-François Blais
Directeur de Recherche

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	V
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTE DES TABLEAUX	XI
LISTE DES FIGURES	XIII
LISTE DES ABBRÉVIATIONS	XXI
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: BOUES D'ÉPURATION MUNICIPALES PRODUCTION, USAGE ET ÉLIMINATION	3
1.1 PRODUCTION ET ÉLIMINATION : TENDANCES MONDIALES	3
1.2 VALORISATION ET SES RESTRICTIONS.....	5
1.2.1 <i>Composition des boues : potentiel utilitaire et facteurs limitatifs</i>	6
1.2.1.1 Matière organique et répartition	6
1.2.1.2 Éléments nutritifs : azote, phosphore, potassium et micronutriments	7
1.2.1.3 Métaux lourds et leur spéciation dans les boues	7
1.2.1.3.1 Cuivre.....	9
1.2.1.3.2 Zinc	10
1.2.1.3.3 Nickel	10
1.2.1.3.4 Chrome	11
1.2.1.3.5 Cadmium	11
1.2.1.3.6 Plomb	12
1.2.1.3.7 Manganèse.....	12
1.2.1.3.8 Les métaux dans les sols : généralités	12
1.2.1.4 Organismes pathogènes présents et dangers potentiels	13
1.2.2 <i>Études réalisées : efficacité, productivité et risques</i>	13
1.2.3 <i>Restrictions Législatives</i>	15
1.2.3.1 Métaux	15
1.2.3.2 Pathogènes	16
1.2.3.3 Odeurs	16
CHAPITRE 2: DÉCONTAMINATION ET CONDITIONNEMENT DES PRÉALABLES À LA VALORISATION	17
2.1 TECHNIQUES DE DÉCONTAMINATION ET LEUR APPLICABILITÉ.....	17
2.1.1 <i>Échange ionique</i>	17
2.1.2 <i>Récupération électrolytique</i>	17
2.1.3 <i>Traitement thermique</i>	18
2.1.4 <i>Précipitation chimique</i>	18
2.1.5 <i>Lixiviation</i>	18
2.1.5.1 Agents chélateurs	18
2.1.5.2 Agents modifiant le pH	19
2.1.5.3 Agents modifiant le potentiel d'oxydoréduction.....	19
2.1.5.4 Biolixiviation	19

2.2 LE CONDITIONNEMENT DES BOUES	20
2.2.1 Contenu en eau des boues	20
2.2.2 Agents de conditionnement.....	21
2.2.2.1 Mécanismes impliqués dans la coagulation.....	22
2.2.2.2 Viscosité du milieu : choix et dosage de l'agent flocculant	23
2.2.3 Influence de la nature du milieu.....	24
2.2.3.1 Distribution de la taille des particules	24
2.2.3.2 Charge des particules.....	25
2.2.4 Traitements améliorant les caractéristiques de déshydratation.....	25
2.2.4.1 Agents tensioactifs.....	25
2.2.4.2 Traitement thermique	25
2.2.4.3 Traitement oxydant.....	26
2.2.4.4 Traitement acide	26
2.2.5 Caractéristiques du mélange.....	26
2.3 LES PROCÉDÉS DE DÉCONTAMINATION	27
2.4 LES PROCÉDÉS MÉTIX.....	30
CHAPITRE 3: ÉTUDE DE LA PERFORMANCE ET MODÉLISATION DU PROCÉDÉ MÉTIX-AC	31
3.1 PRÉSENTATION DE MÉTIX-AC	31
3.2 BUTS ET OBJECTIFS DE RECHERCHE	32
CHAPITRE 4: MÉTHODOLOGIE.....	33
4.1 ÉCHANTILLONNAGE DES BOUES.....	33
4.2 CHOIX DU POLYMÈRE	34
4.3 COURBES D'ACIDIFICATION ET DE HAUSSE DE POR	35
4.4 ESSAIS DE LIXIVIATION / PREMIÈRE SÉRIE D'ESSAIS	36
4.5 ESSAIS DE LIXIVIATION / SECONDE SÉRIE D'ESSAIS	37
4.6 OPTIMISATION DU CONDITIONNEMENT	37
4.7 MESURES ANALYTIQUES.....	38
4.7.1 pH et POR.....	38
4.7.2 Demande chimique en oxygène	38
4.7.3 Métaux et éléments nutritifs.....	39
4.7.4 Solides totaux	40
4.7.5 Qualité du conditionnement	40
4.7.5.1 Qualité du floc	40
4.7.5.2 Temps de succion capillaire.....	41
4.7.5.3 Turbidité du surnageant.....	42
4.8 ÉLABORATION ET APPLICATION DU MODÈLE.....	43
4.8.1.1 Structure de l'indice de performance	43
CHAPITRE 5: RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	47
5.1 CHOIX DU POLYMÈRE	48
5.2 ACIDIFICATION ET HAUSSE DU POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION.....	49
5.3 TENDANCES OBSERVÉES.....	50
5.3.1 Rendement d'enlèvement des métaux.....	51

5.3.1.1 Cuivre.....	54
5.3.1.2 Zinc.....	56
5.3.1.3 Nickel.....	58
5.3.1.4 Chrome.....	60
5.3.1.5 Cadmium.....	62
5.3.1.6 Plomb.....	64
5.3.1.7 Manganèse.....	66
5.3.2 <i>Solubilisation des éléments nutritifs</i>	68
5.3.2.1 Phosphore.....	68
5.3.2.2 DCO _s	70
5.3.2.3 Potassium.....	72
5.3.2.4 Magnésium.....	74
5.3.2.5 Calcium.....	76
5.3.2.6 Sodium.....	78
5.3.3 <i>Qualité du conditionnement</i>	80
5.3.3.1 Détermination de la dose de polymère à utiliser.....	80
5.3.3.2 Qualité visuelle du floc.....	82
5.3.3.3 Temps de succion capillaire.....	84
5.3.3.4 Turbidité du surnageant du floc.....	86
5.3.4 <i>Coûts</i>	88
5.4 MODÉLISATION DE LA PERFORMANCE DES ESSAIS.....	90
5.4.1 <i>Élaboration du modèle</i>	90
5.4.1.1 Pondération des variables.....	90
5.4.1.2 Pondération des sous-indices de performance.....	93
5.4.2 <i>Tendances observées</i>	97
5.4.2.1 Sous-indice pour l'enlèvement des métaux.....	97
5.4.2.2 Sous-indice pour le maintien des éléments nutritifs.....	99
5.4.2.3 Sous-indice pour le conditionnement.....	101
5.4.2.4 Sous-indice pour les coûts.....	103
5.4.2.5 Indice de performance globale.....	105
5.4.3 <i>Vérification du modèle et des tendances observées</i>	107
5.4.3.1 Concordance avec les résultats de la première série d'essais (BB1).....	107
5.4.3.2 Concordance avec les connaissances antérieures et concomitantes.....	107
5.5 CONDITIONS OPTIMALES D'OPÉRATION ET APPLICATION DU MODÈLE.....	110
CONCLUSIONS	113
RÉFÉRENCES	115
APPENDICE 1	125
APPENDICE 2	151
APPENDICE 3	157
APPENDICE 4	165

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Production et disposition des boues d'épuration municipales à travers le monde: UE [EEA 2001], ÉUA [USEPA 1999], QC [RECYC-QUÉBEC 2002], Canada (Can.) [Apedaile 2001], Japon et Nouvelle-Zélande (N.-Z.) [Bradley et al. 1992].	3
Tableau 2 : Distribution des métaux dans les boues selon sept fractions, telle que décrite dans la littérature (sections suivantes). Espèces majoritaires (leur somme > 50%; ●), moyennement présentes (leur somme = 20 à 30%; ●), faiblement présente (leur somme ≤ 15%; ○) ou très faiblement présentes (leur somme < 5%; -). Les données entre parenthèses indiquent une seconde possibilité fréquemment observée.	9
Tableau 3 : Concentrations (mg/kg b.s.) limites pour l'épandage agricole des boues municipales.	15
Tableau 4: Composition en métaux et éléments nutritifs des boues utilisées lors des essais.....	34
Tableau 5: Propriétés des polymères utilisés	35
Tableau 6: Échelle d'évaluation de la qualité du floc.....	41
Tableau 7: Sélection du polymère à utiliser lors du conditionnement et utilité d'utilisation du $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	48
Tableau 8: Moyennes et écarts types des valeurs mesurées pour chaque paramètre analysé lors des deux séries d'essais (BB2 et BB1)	92
Tableau 9: Pondération des paramètres des sous-indices de performance.....	93
Tableau 10: Meilleurs essais selon l'indice de performance globale calculé en accordant 25% d'importance à chaque sous-indice.....	94
Tableau 11: Meilleurs essais selon l'indice de performance globale calculé en accordant 10% d'importance au sous-indice de performance $I_{\text{Métaux}}$, 30% à chaque autre indice.	95
Tableau 12: Meilleurs essais selon l'indice de performance globale calculé en accordant 50% d'importance au sous-indice de performance $I_{\text{Conditionnement}}$, 30% à $I_{\text{Métaux}}$ et 10% à chaque autre indice.....	96
Tableau 13: Pondérations retenues des sous-indices pour l'évaluation de la performance d'un essai.....	97
Tableau 14: Conditions expérimentales impossibles à atteindre lors des essais (BB1).....	127

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Production et disposition des boues d'épuration municipales à travers le monde au cours des dernières années ainsi que les objectifs futurs.....	4
Figure 2 :	Propriétés de l'eau des boues d'épuration municipales. a) Schéma de distribution de l'eau (type a : eau libre, 70%; type b : liée au floc, 20%; type c : capillaire, 2%; type d : intracellulaire, 8%) et b) réduction du volume des boues suite aux traitements de déshydratation et procédés permettant l'enlèvement des différents types d'eau.	21
Figure 3 :	Mécanismes impliqués lors de la floculation par des polymères	22
Figure 4 :	Schéma d'action d'un polyélectrolyte. a) anionique b) cationique	23
Figure 5 :	Distribution typique de taille des particules dans les boues (ici boues digérées non floculées).....	24
Figure 6:	Illustration de l'appareil mesurant le temps de succion capillaire. (D1-D0=0,8 cm, D2-D0=1,5 cm).	42
Figure 7 :	pH résultant de l'ajout d'acide sulfurique dans 1L de boues lors du premier échantillonnage (Boues BB1) ainsi que lors du deuxième échantillonnage (Boues BB2 brutes et diluées à 25,4 g/kg).	49
Figure 8 :	Variation du potentiel d'oxydoréduction lors de l'ajout d'oxydant.	50
Figure 9:	Fraction soluble du cuivre en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.....	55
Figure 10:	Fraction soluble du zinc en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.....	57
Figure 11:	Fraction soluble du nickel en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.....	59

Figure 12:	Fraction soluble du chrome en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.	61
Figure 13:	Fraction soluble du cadmium en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.	63
Figure 14:	Fraction soluble du plomb en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.	65
Figure 15:	Fraction soluble du manganèse en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.	67
Figure 16:	Fraction soluble du phosphore en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.	69
Figure 17:	Fraction soluble de la DCO en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.	71
Figure 18:	Fraction soluble du potassium en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.	73

Figure 19:	Fraction soluble du magnésium en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.....	75
Figure 20:	Fraction soluble du calcium en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.....	77
Figure 21:	Fraction soluble du sodium en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.....	79
Figure 22:	Temps de succion capillaire (s), turbidité (NTU) et qualité du floc pour différentes concentrations de polymère (kg/tbs).....	81
Figure 23:	Qualité visuelle du floc suite au conditionnement en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.	83
Figure 24:	Temps de succion capillaire suite au conditionnement en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.	85
Figure 25:	Turbidité du surnageant suite au conditionnement en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.	87

- Figure 26: Coûts de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène. 89
- Figure 27: Indice de performance pour l'enlèvement des métaux calculé pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène. 98
- Figure 28: Indice de performance pour le maintient des éléments nutritifs calculé pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène. 100
- Figure 29: Indice de performance pour la qualité du conditionnement calculé pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène. 102
- Figure 30: Indice de performance pour les coûts calculé pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène. 104
- Figure 31: Indice de performance globale calculé pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène. 106
- Figure 32: Fraction soluble du cuivre en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés. 128

Figure 33:	Fraction soluble du zinc en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.....	129
Figure 34:	Fraction soluble du nickel en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.....	130
Figure 35:	Fraction soluble du chrome en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.....	131
Figure 36:	Fraction soluble du cadmium en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.....	132
Figure 37:	Fraction soluble du plomb en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.....	133
Figure 38:	Fraction soluble du manganèse en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.....	134
Figure 39:	Fraction soluble du phosphore en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.....	135
Figure 40:	Fraction soluble de la DCO en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.....	136

Figure 41:	Fraction soluble du potassium en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.	137
Figure 42:	Fraction soluble du magnésium en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.	138
Figure 43:	Fraction soluble du calcium en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.	139
Figure 44:	Fraction soluble du sodium en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.	140
Figure 45:	Qualité du floc suite au conditionnement en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.	141
Figure 46:	Temps de succion capillaire suite au conditionnement en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.	142
Figure 47:	Turbidité du surnageant suite au conditionnement en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.	143
Figure 48:	Coûts de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.	144

- Figure 49: Indice de performance pour l'enlèvement des métaux calculé pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés. 145
- Figure 50: Indice de performance pour le maintien des éléments nutritifs calculé pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés. 146
- Figure 51: Indice de performance pour la qualité du conditionnement calculé pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés. 147
- Figure 52: Indice de performance pour les coûts calculé pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés..... 148
- Figure 53: Indice de performance globale calculé pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. C) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés..... 149
- Figure 54: pH du milieu réactionnel pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène. 154
- Figure 55: POR du milieu réactionnel pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène. 155

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

APHA	American Public Health Association.
ATAD	Autoheated Thermophilic Aerobic Digestion. Traitement de digestion aérobie autochauffée avec injection d'air des boues d'épuration municipales .
BB	Boues d'épuration municipales issues de traitement Biologique. Cette abréviation est suivie du numéro 1 ou 2 pour identifié respectivement le premier ou second échantillonnage ainsi que la série d'essais qui s'en suit.
B.S.	Boues Sèches (utilisé pour kilogrammes de boues sèches, kg b.s.).
Can.	Canada
ÉUA	États-Unis d'Amérique
INRS-EAU	Institut National de la Recherche Scientifique- Eau, Maintenant INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE).
MES	Matières en suspension.
MRF	Matières Résiduelles Fertilisantes.
NBMA	Northwest Biosolids Management Association.
NPP	Nombre le Plus Probable. Unité de mesure de micro-organismes.
NTU	Nephelometric Turbidity Unit. Unité de mesure de la turbidité.
N.-Z.	Nouvelle-Zélande
POR	Potentiel d'OxydoRéduction. Se mesure en millivolt.
QC	Québec
TBS	Tonnes de Boues Sèches.
UE	Union Européenne regroupant 15 pays, soit le Danemark, la Finlande, la Suède, l'Allemagne, l'Autriche, le Luxembourg, la Hollande, le Royaume-Uni, l'Espagne, le Portugal, la France, l'Irlande, la Grèce, la Belgique et la Norvège.
UFC	Unité Formatrice de Colonie. Unité de mesure des bactéries.
USEPA	United States Environmental Protection Agency.

INTRODUCTION

Actuellement, les traitements des eaux usées constituent des procédés efficaces d'un point de vue physique, chimique et biologique. Toutefois, avec l'amélioration continue de la qualité des eaux sortant des usines d'épuration, les contaminants indésirables étant concentrés dans les boues, leur disposition devient de plus en plus problématique. De plus, les sites d'enfouissement sanitaire se raréfient, particulièrement près des centres urbains, ce qui influe sur les coûts. La réduction des résidus destinés à l'élimination permet alors d'économiser de l'espace dans les lieux d'enfouissement, prolongeant ainsi leur durée de vie utile et restreignant le besoin d'en créer de nouveaux.

Différentes méthodes de disposition autre que l'enfouissement sanitaire existent. Il s'agit principalement de l'épandage, de la réhabilitation de sols et de l'incinération. La valorisation étant la solution saine d'un point de vue environnemental, il existe cependant des craintes quant à la présence de métaux dans les boues. Ces métaux pourraient en effet contaminer le milieu écologique s'ils étaient lixiviés vers les eaux souterraines ou consommés par les êtres vivants.

D'ailleurs, la valorisation de quantités croissantes de boues générées par le traitement des eaux usées est limitée notamment par leur degré de contamination en métaux toxiques suite au resserrement des réglementations et des normes. L'élimination des métaux toxiques présents dans les boues s'impose donc comme une approche souhaitable afin de rendre cette biomasse apte à être valorisée de manière sécuritaire en agriculture, en sylviculture, ainsi qu'en horticulture.

Un procédé chimique de lixiviation a été mis au point à l'INRS-eau en vue de décontaminer les boues d'épuration sans affecter sensiblement leur contenu en matières fertilisantes (P, DCO, K, Mg, Ca, Na). Ce procédé utilise un acide inorganique accompagné d'une solution lixiviante. L'utilisation d'agents oxydants permet d'augmenter le potentiel d'oxydoréduction (POR) du milieu et ainsi de permettre une solubilisation des métaux plus efficace, tout en minimisant la perte d'éléments nutritifs par rapport à un traitement acide seul.

La présente recherche vise à circonscrire l'effet des paramètres opératoires (pH, POR, concentration d'acide, agents lixivants et leur concentration) sur 1) la solubilisation des métaux, 2) la perte en éléments nutritifs, 3) les coûts de traitement et 4) la qualité du conditionnement subséquent lors de l'application du procédé MÉTIX-AC. Un modèle mathématique a pu être

proposé dans l'optique de cibler une zone préférentielle de conditions opératoires pour traiter des problématiques différentes.

Ce mémoire se divise en cinq chapitres. Le premier esquisse un portrait de la gestion des boues municipales à travers le monde en incluant une description détaillée de la valorisation possible, soit de leur potentiel utilitaire, de leur contenu en matière organique et en éléments nutritifs (leur conférant une qualité agronomique certaine). Toutefois, il ne faut pas négliger les points négatifs à leur valorisation, liés à la présence de métaux lourds potentiellement toxiques et d'agents pathogènes. Le chapitre termine par un portrait des diverses études de risques et de bienfaits concernant l'application des boues d'épuration municipales sur les sols, ainsi que des législations gouvernant leur valorisation agricole.

Les boues possédant un bon potentiel de valorisation mais étant contaminées au-delà de la réglementation, leur décontamination est primordiale et fait l'objet du second chapitre. À ce titre, diverses techniques de décontamination des eaux et des boues sont décrites, ainsi que leur applicabilité à la décontamination des boues d'épuration municipales. Ce chapitre traite aussi de la dernière étape du processus de décontamination, le conditionnement, étape cruciale et délicate permettant de récupérer par déshydratation les boues décontaminées.

La problématique du traitement des boues étant alors bien établie, l'historique des procédés développés pour la décontamination des sols ou des boues est dressé dans le troisième chapitre. Il inclut une description du procédé MÉTIX-AC ainsi que les objectifs de recherche associés au présent travail. Le quatrième chapitre décrit la méthodologie suivie pour atteindre les objectifs précédemment dressés, le cinquième regroupant les résultats et leur analyse. Ce dernier chapitre inclut les tendances observées en fonctions des paramètres opératoires pour le rendement d'enlèvement de chaque métal, la perte observée pour chaque élément nutritif, les mesures de chaque paramètre mesurant la qualité du conditionnement et les coûts associés aux conditions opératoires. De plus, il inclut l'élaboration du modèle mathématique et les tendances observées au niveau de ce modèle, et ce pour les métaux d'importance, les éléments nutritifs, l'ensemble des paramètres qualifiant le conditionnement ainsi que sa performance globale. Finalement, ce chapitre conclut par une comparaison des tendances observées avec les résultats d'autres études, antérieures et concomitantes, et par une analyse globale des résultats obtenus incluant l'établissement des conditions optimales d'opération.

CHAPITRE 1: BOUES D'ÉPURATION MUNICIPALES

PRODUCTION, USAGE ET ÉLIMINATION

1.1 Production et élimination : tendances mondiales

Pour disposer des boues produites, plusieurs méthodes ont été couramment utilisées : le rejet en mer, l'incinération ainsi que l'enfouissement sanitaire. Toutefois, le rejet en mer est communément interdit et les tendances sont à une gestion saine des déchets, incluant leur valorisation. De plus, le traitement et l'élimination des boues peut représenter la moitié du budget d'une station d'épuration des eaux municipales. La quantité de ces boues ne cessant d'augmenter, la solution économique (réduire les coûts externes de gestion des boues) et environnementale (tirer profit du potentiel de matières autrement rebutées) à ce surplus est la valorisation [Blais et Sasseville 1996].

En effet, si la production de boues d'épuration ne peut être diminuée dû à l'accroissement de la population et à l'amélioration de la qualité des effluents liquides de la station (augmentation de la production de boues), des efforts sont faits pour favoriser les méthodes d'élimination plus profitables. Le tableau 1 montre cette tendance par les statistiques mondiales de gestion des boues, les données récentes pour les nations autres que le Québec (QC), l'Union Européenne (UE) et les États-Unis (ÉUA) n'étant pas disponibles. Quant à elle, la figure 1 illustre ces tendances en incorporant les données antérieures et des prévisions futures (années supérieures à celles inscrites dans le tableau 1), encore une fois, lorsque ces données sont accessibles.

Tableau 1: Production et disposition des boues d'épuration municipales à travers le monde: UE [EEA 2001], ÉUA [USEPA 1999], QC [RECYC-QUÉBEC 2002], Canada (Can.) [Apedaile 2001], Japon et Nouvelle-Zélande (N.-Z.) [Bradley et al. 1992].

	UE 1998	N.-Z. 1991	QC 2000	Can. 2000	ÉUA 1998	Japon 1988
Production totale (tbs)	6 947 000	40 000	171 000	388 700	6 900 000	1 314 067
Enfouissement	25%	30%	39%	4%	17%	27%
Incinération	18%	6%	48%	47%	22%	56%
Valorisation	50%	22%	13%	43%	60%	15%
Objectif de valorisation	53%	50%	60%	-	70%	-

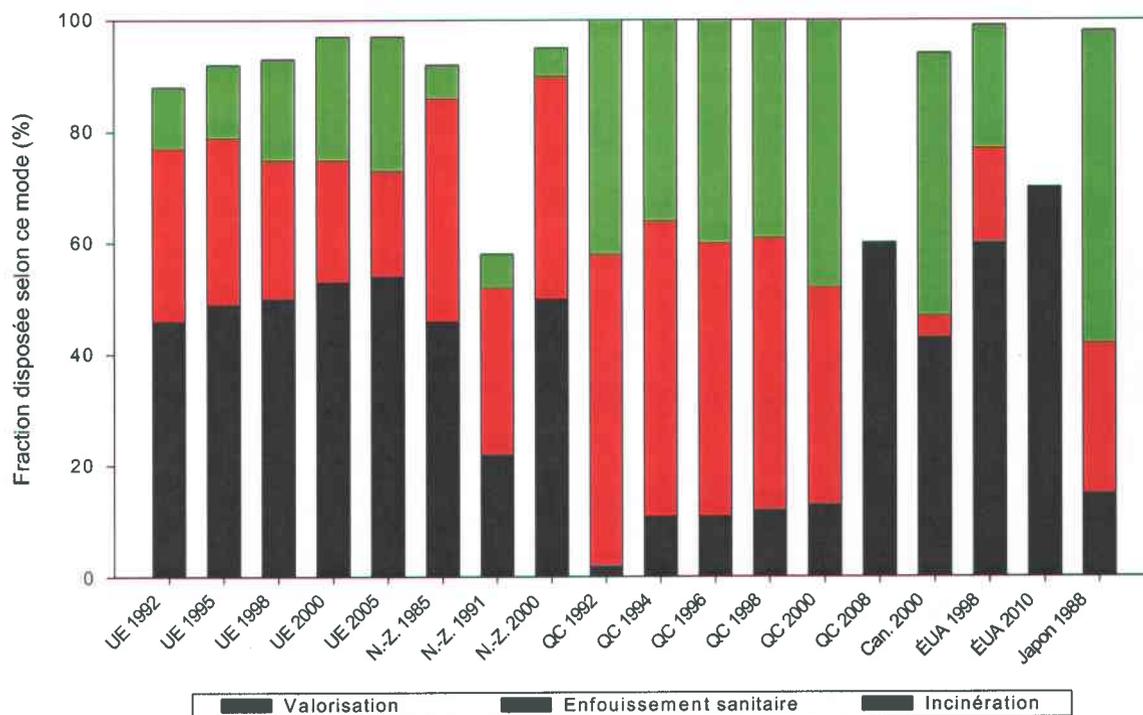


Figure 1 : Production et disposition des boues d'épuration municipales à travers le monde au cours des dernières années ainsi que les objectifs futurs.

De façon générale, les pays industrialisés occidentaux (Can., ÉUA, UE) ont un taux de récupération élevé des boues dans le cadre de politiques visant l'augmentation de ce taux pour les prochaines années. Le Canada ne présente toutefois pas cette planification puisque la gestion des matières résiduelles est sous juridiction provinciale. Les données pour la province du Québec sont disponibles, la *Politique Québécoise de gestion des matières résiduelles 1998-2008* prévoyant l'atteinte d'un taux de récupération de 60% des matières putrescibles [Hébert 1998b, Environnement Québec 2002]. Le taux de valorisation actuel au Québec est cependant très faible, la valorisation ayant commencé en 1986 [Vasseur 1999] et augmentant de façon très progressive.

Pour ce qui est des États-Unis, l'objectif de l'agence de protection environnementale américaine (USEPA) est d'atteindre un taux de valorisation de 70%, et ce malgré la hausse de production jusqu'à 8 200 000 tonnes de boues sèches (tbs) prévue en 2010 [USEPA 1999]. Du côté de l'UE, la diminution de l'enfouissement sanitaire ainsi que l'augmentation de l'incinération et de la valorisation sont encouragées. Elle prévoit un abaissement du taux d'enfouissement sanitaire à 25%, et un taux de valorisation cible de 53% (en prévision de l'atteinte de 8 330 000 tbs produites en 2005) [EEA 2001].

Au Japon, l'incinération est largement utilisée pour la diminution du volume des boues qu'elle occasionne, et 20% des cendres produites sont valorisées, principalement par fabrication de matériaux de construction [Maekana et al. 2002]. En Nouvelle-Zélande, la figure 1 montre que le taux de valorisation est très variable, mais un objectif de 50 % de valorisation est visé [Bradley et al. 1992].

1.2 Valorisation et ses restrictions

Dans le cadre des programmes gouvernementaux, la valorisation prend de l'ampleur en tant que mode adéquat de disposition des boues. Elle présente à la fois un intérêt agronomique et économique [Charbonneau et al. 2000] en mettant à la disposition des agriculteurs des engrais à moindre coût qui peuvent améliorer la qualité de leur récolte et des sols. Pour les municipalités, elle permet la diminution des coûts de gestion et présente un avantage environnemental en minimisant les déchets acheminés au dépotoir [Environnement Québec 2002]. La valorisation des boues se fait habituellement par épandage, par réhabilitation de site et par compostage [Degrémont 1989, Charbonneau et al. 2000, Environnement Québec 2002].

Dernièrement, le développement de zones urbaines au dépend des aires rurales a occasionné des changements au niveau de l'agriculture, soit une augmentation de la production agricole et une diminution des superficies cultivées. La production agricole dépasse alors les capacités du territoire à supporter ces systèmes de production et les pouvoirs épurateurs des sols et des eaux sont nettement insuffisants, occasionnant une forte dégradation du territoire [Baril 2002]. Pour compenser l'appauvrissement des sols qui en résulte, les producteurs agricoles recherchent des produits organiques susceptibles d'en améliorer la structure et leur pouvoir de rétention d'eau, les sols étant une ressource limitée non renouvelable à moyen terme et sensibles à la dégradation [NBMA 1997a, Whicherek et al. 2001]. Produits organiques de choix pour atteindre cet objectif, les boues d'épuration municipales ont un fort contenu en matière organique et en éléments nutritifs tels l'azote (pour la croissance des feuilles), le phosphore (pour le développement des fruits et d'un système de racines fort), le potassium (taille et couleur des fleurs, force de la plante), le magnésium, le calcium et le sodium [Charbonneau et al. 2000].

Si la valorisation des boues d'épuration semble une solution adéquate au problème de la dégradation des sols grâce à son contenu en matière organique, elle est restreinte par la présence de métaux lourds et d'agents pathogènes, par le biais d'une législation stricte qui gère ce mode de disposition. La décontamination est souvent nécessaire, mais il est primordial de conserver les

éléments nutritifs et la matière organique dans les boues. À ce niveau, le type de constituants et leur spéciation prennent une importance capitale, les éléments nutritifs, métaux et pathogènes pouvant s'adsorber ou faire partie intégrante de certains types de matière organique. Finalement, les études agronomiques permettent de vérifier le gain de productivité et l'amélioration de la qualité des sols résultant de l'utilisation des boues d'épuration. Elles vérifient aussi les pertes en éléments nutritifs et en métaux (vers les organismes et les eaux), ainsi que leur toxicité pour le milieu naturel.

1.2.1 Composition des boues : potentiel utilitaire et facteurs limitatifs

Concernant leur composition, les boues d'épuration municipales présentent une grande variabilité, tant au niveau des éléments désirables qu'indésirables, et leur décontamination est plus ou moins ardue. Leur composition varie en fonction de leur origine (domestique, commerciale, industrielle) et du type de traitement qu'elles subissent à l'usine d'épuration des eaux. En ce qui concerne les boues brutes, elles émettent des odeurs et ont une forte teneur en agents pathogènes [Bates and Environnement Canada 1972]. Le processus de digestion permet toutefois de diminuer ces odeurs et d'éliminer une fraction des pathogènes. Généralement, les boues digérées contiennent de 15 à 50% de matière organique (matières volatiles solubles et insolubles), jusqu'à 5% d'azote et 6% de phosphore ainsi que d'autres microéléments tels le potassium, le calcium et le magnésium. Elles comportent cependant aussi des quantités non négligeables de métaux lourds et de pathogènes [Vasseur 1999].

1.2.1.1 Matière organique et répartition

Les particules des boues sont principalement de nature organique, alors que la fraction soluble est majoritairement inorganique. Les composés organiques sont des hydrates de carbone (la cellulose, moindrement l'hémicellulose) et de la lignine, les graisses et les acides aminés étant en quantité inférieure [Hunter and Heukelekian 1965], ainsi que la thiamine, la riboflavine et la vitamine B12 [Kiff and Brown 1981]. La matière organique inclut aussi les polymères biologiques (polysaccharides, glycoprotéines), présents à la surface des micro-organismes, pouvant agir comme échangeur d'ions et pouvant augmenter le pouvoir tampon du milieu (résistance à l'acidification, adsorption des métaux), tout comme le font les autres constituants de la matière organique (excepté les lipides) [Yoshizaki and Tomida 2000b].

La fraction insoluble est composée à 80% de matière organique (hydrates de carbone 24 %, graisses 17 %, acides aminés 19 %, esters et acides gras libres). La fraction décantante contient la majorité des solides et la plus grande quantité de cellulose. La fraction supracolloïdale a le plus haut taux de matière organique et est la principale source d'hémicellulose et d'azote organique. La fraction colloïdale contient le taux le plus élevé de lipides [Hunter and Heukelekian 1965].

Pour ce qui est de la fraction soluble, de nature majoritairement inorganique, elle est constituée d'environ 30% de matière organique (acides organiques, hydrates de carbone, agents de surface anionique active et acides aminés) [Hunter and Heukelekian 1965].

1.2.1.2 Éléments nutritifs : azote, phosphore, potassium et micronutriments

Bien qu'une fraction soit soluble et disponible, les éléments nutritifs des amendements organiques ont l'avantage d'être retenus sur la matière organique, particulièrement dans le cas de l'azote, la fraction solide des boues en contenant 4 à 7% sous forme organique (50% en tant qu'acides aminés) [Bates and Environnement Canada 1972, Bates et al. 1978]. De plus, les boues d'épuration municipales sont une excellente source de phosphore, se retrouvant soit (majoritairement) en phase solide organique ou inorganique (biota vivant, matériel organique, substances humiques, précipité, attaché aux colloïdes, carbonates et hydroxydes) soit en solution (orthophosphates, colloïdes dispersés, phosphore organique). À ce sujet, la présence de cations de petite taille (Ca^{2+}), pouvant mieux atteindre la surface des particules que le phosphore, provoque sa désorption [Chardon and Schoumans 1999]. Par opposition au phosphore et à l'azote, le potassium, le calcium et le sodium sont principalement sous des formes solubles.

Les micronutriments (cuivre, zinc et manganèse) peuvent occasionner une toxicité pour certaines cultures à des concentrations convenables pour d'autres. Ces microéléments peuvent éventuellement être néfastes [Bates and Environnement Canada 1972] et leur présence dans les boues est indésirable. Ils sont alors traités en tant que métaux lourds au même titre que les métaux n'ayant pas de fonctions biologiques reconnues (nickel, chrome hexavalent, cadmium et plomb).

1.2.1.3 Métaux lourds et leur spéciation dans les boues

Lorsque des quantités trop importantes de certains éléments se retrouvent dans le sol, ils peuvent entraîner une toxicité pour les plantes, pour les organismes qui les consomment ou qui ingèrent des particules de sol, respirent des poussières ou consomment de l'eau contaminée [Hébert 1998a].

Différentes industries œuvrant dans les domaines de la photographie, de la fonte et du raffinage des métaux, de la peinture et des produits associés, du revêtements métalliques, du tannage du cuir, de la préservation du bois, du raffinage du pétrole ainsi que de la manufacture de fer (d'acier) et de batteries sont des sources communes d'aluminium, d'arsenic, d'argent, de cadmium, de chrome, de cuivre, de plomb, de nickel et de zinc [USEPA 1991a]. Le contrôle à la source des métaux, approche possible pour en enrayer la présence dans les boues, limite les rejets industriels, mais n'influence pas la source diffuse de pollution que constitue la population attenante (zinc des shampooings antipelliculaires, aluminium des déodorants, etc.) [Hawley and Sheridan 1978].

Dans les biosolides municipaux, la teneur en métaux est élevée, particulièrement pour le cuivre et le cadmium [Charbonneau et al. 2000]. La forme chimique spécifique des métaux dans les boues, leur mode de liaison avec les particules du sol, ont une influence majeure pour estimer leur mobilité, leur disponibilité biologique et ainsi leur potentiel écotoxique [Scancar et al. 2000]. Dans les prochaines sections, les indications concernant la biodisponibilité des métaux est relative à leur mobilité, et donc à leur absorption potentielle par les organismes de façon générale (tous types confondus). Elles ne réfèrent par à un organisme, une voie d'absorption ou une activité spécifique.

Cette spéciation chimique est fortement influencée par les caractéristiques du milieu, les boues constituant un milieu acide (pratiquement neutre) et réducteur. Le pH (l'acidité augmente généralement la solubilité, rendant les éléments plus disponibles pour absorption ou transport vers les eaux souterraines), la température, la composition ionique, l'alcalinité, la concentration en particules ainsi que la présence d'agents complexant influencent cette spéciation et les métaux se retrouvent alors soit sous forme ionique, liés à des anions inorganiques, des hydroxydes de fer et de manganèse (forme réductible) ou encore liés à la matière organique telle les acides humiques, fulviques et aminés [Olsson 1998].

Des métaux contaminant fréquemment les boues, le cuivre, le zinc, le nickel, le chrome, le cadmium, le plomb et le manganèse sont soumis à des législations très strictes. Ils se retrouvent généralement liés à la matière organique, aux sulfures, à la matière réductible (oxydes de fer et de manganèse), aux carbonates ou encore sous forme échangeable ou ionique. Le tableau 2 présente une synthèse de la distribution typique des métaux dans les boues. Pour ce qui est de leur potentiel de toxicité ainsi que la description de leur spéciation dans les boues, ils sont abordés dans les sections suivantes.

Tableau 2 : Distribution des métaux dans les boues selon sept fractions, telle que décrite dans la littérature (sections suivantes). Espèces majoritaires (leur somme > 50%; ●), moyennement présentes (leur somme = 20 à 30%; ●), faiblement présente (leur somme ≤ 15%; ○) ou très faiblement présentes (leur somme < 5%; -). Les données entre parenthèses indiquent une seconde possibilité fréquemment observée.

	Matière organique	Sulfures métalliques	Matière réductible	Matière résiduelle	Formes échangeables	Carbonates métalliques	Ions métalliques
Cuivre	●	●	●	●	-	-	-
Zinc	●(●)	(●)	●			○	
Nickel	○		●	○(●)	○	●	
Chrome	●(●)	●(●)	●(●)		-	-	-
Cadmium			●		○	○	○
Plomb	●		●	●	-	-	-
Manganèse	○		●		●		

1.2.1.3.1 Cuivre

Le cuivre, un micronutriment essentiel (activateur d'enzymes), est phytotoxique en excès et provoque une rupture de la balance ionique interne des êtres vivants [Irwin 1997c, Olsson 1998, Cheung 2000]. Le ruissellement de la poussière contaminée (sources industrielles et pesticides) vers les égouts en est l'apport principal [Irwin 1997c] et sa biodisponibilité est diminuée en forte présence de zinc, d'azote et/ou de phosphore [Pasian 2002].

L'affinité de Cu^{+2} pour les ligands azotés, oxygénés et soufré est plus forte que pour les autres métaux [McBride 1998], formant des complexes très stables avec les acides humiques de faible poids moléculaire [Campanella et al. 1985]. Principalement lié aux substances organiques et aux sulfures (plus de 55%) [Mitani et al. 1991, Irwin 1997c, Scancar et al. 2000, Lombardi et al. 2001, Naoum et al. 2001, Zorpas et al. 2001], il se retrouve aussi sous forme réductible et fortement lié à la matrice [Mitani et al. 1991, Obrador et al. 2001, Scancar et al. 2001]. Le cuivre soluble, présent sous forme ionique, liée au carbonate ou encore échangeable est faiblement présent sous cette forme (moins de 2%) [Irwin 1997c, Scancar et al. 2000, Scancar et al. 2001].

1.2.1.3.2 Zinc

Le zinc, un autre micronutriment essentiel (maturation et métabolisme des cellules) est, en excès, phytotoxique et zootoxique [Irwin 1997b, Olsson 1998, Cheung 2000]. De sources diversifiées, l'eau de ruissellement en provenance de conduites galvanisées peut contenir jusqu'à 50% de la quantité retrouvée dans les égouts [Irwin 1997b].

L'affinité de Zn^{2+} pour les ligands azotés, oxygénés et soufrés est beaucoup plus faible que pour le nickel et le cuivre [McBride 1998], mais son affinité à former des complexes stables en présence d'acides humiques se situe au second rang derrière le cuivre. [Campanella et al. 1985]. La fraction liée à la matière organique, tout comme les sulfures, peut donc être la plus importante dans certaines boues [Mitani et al. 1991], particulièrement s'il n'y a pas de compétition, notamment lorsque le cuivre n'est pas en grande quantité [Lombardi et al. 2001]. Il se retrouve donc fréquemment (près de 45%) sous des formes mobiles (forme ionique, liée aux carbonates, échangeable) [Scancar et al. 2000, Obrador et al. 2001], mais, typiquement, il est principalement lié à la matière réductible (65%) et organique (26%), et plus faiblement aux carbonates (7%) [Campanella et al. 1985, Naoum et al. 2001, Scancar et al. 2001, Zorpas et al. 2001].

1.2.1.3.3 Nickel

Le nickel n'est généralement pas considéré comme un micronutriment, mais une corrélation existe entre sa déficience et l'anémie [Irwin 1997e]. Phytotoxique et zootoxique, un excès provoque diverses affections respiratoires et digestives [Irwin 1997e, Cheung 2000]. Il se retrouve toutefois en concentration faible dans les sols agricoles du Québec [Hébert 1998a], la principale source étant les incinérateurs à déchets et l'utilisation de combustibles fossiles [Irwin 1997e].

L'affinité de Ni^{2+} pour les ligands azotés, oxygénés et soufrés est forte, bien qu'inférieure à celle du cuivre [McBride 1998], mais les composés sont relativement solubles [Irwin 1997e]. Le nickel peut s'adsorber sur la matière organique et peut aussi se lier aux oxydes et hydroxydes, ces composés pouvant être majoritaires dans certaines boues [Scancar et al. 2001]. Le nickel se retrouve principalement sous forme réductible (54%) et lié aux carbonates (21%), [Naoum et al. 2001, Zorpas et al. 2001] mais aussi sous forme échangeable (10%), et faiblement lié à la matière organique (5%) et à la matière résiduelle (8%) [Naoum et al. 2001], la matière résiduelle pouvant être aussi importante que les carbonates pour certaines boues [Zorpas et al. 2001]. La mobilité du nickel est donc généralement élevée dans les sols [Scancar et al. 2000, Obrador et al. 2001].

1.2.1.3.4 Chrome

Forme naturelle du chrome, le chrome trivalent (chrome III) a une faible toxicité, contrairement au chrome hexavalent (chrome VI) très toxique (risque de cancer) dû à ses caractéristiques d'oxydant puissant et à la perméabilité des membranes [Irwin 1997b, Cheung 2000, Bergeron 2001], une intoxication provoquant des problèmes digestifs et cardiaques [Bergeron 2001, Cheung 2000]. Le chrome (VI) provient d'émissions résidentielles et industrielles [Irwin 1997b, Bergeron 2001].

Les composés hexavalents sont de puissants agents oxydants qui réagissent avec la matière organique, étant alors réduits à leur forme moins néfaste, le chrome (III) dont les composés sont généralement insolubles. Cinq à 25% des sols agricoles québécois sont déjà fortement chargés en chrome [Hébert 1998a]. La majorité (plus de 55%) se retrouve lié à la matière organique et sous forme de sulfures [Scancar et al. 2000, Scancar et al. 2001, Zorpas et al. 2001], une quantité moyenne (environ 26%) sous forme réductible [Scancar et al. 2000], cette fraction pouvant toutefois être majoritaire [Naoum et al. 2001, Obrador et al. 2001]. Le chrome présent sous forme ionique, liée au carbonate ou encore échangeable (forme disponible et mobile), est très faible (moins de 2%) et telles sont sa mobilité et sa biodisponibilité [Scancar et al. 2000, Obrador et al. 2001].

1.2.1.3.5 Cadmium

Très toxique, le cadmium n'a pas de fonction biologique connue [Irwin 1997a] et manifeste une zootoxicité à des concentrations non phytotoxiques [Chance 2001]. Il provoque d'ailleurs de nombreuses affections [Bates and Environnement Canada 1972, Cheung 2000]. De source naturelle volcanique, l'exposition au cadmium est principalement industrielle [Irwin 1997a, Chance 2001].

Cinq à 25% des sols agricoles québécois sont déjà fortement chargés en cadmium [Hébert 1998a]. Les concentrations actuelles de cadmium dans l'alimentation animale et humaine au Canada approchent les maximums acceptables. L'affinité de Cd^{2+} pour les ligands azotés, oxygénés et soufrés est beaucoup plus faible que pour le nickel ou le cuivre [McBride 1998] et il se retrouve principalement (plus de 50%) sous forme réductible et une quantité moyenne (10-15%) sous forme ionique, liée au carbonate ou échangeable (forme disponible et mobile), sa mobilité et biodisponibilité étant donc moyennes [Scancar et al. 2000, Scancar et al. 2001].

1.2.1.3.6 Plomb

Le plomb n'a pas de fonction biologique connue et est plus zootoxique que phytotoxique. Il est un immunosuppresseur, provoque des problèmes neurologiques, rénaux, enzymatiques et de l'anémie [Irwin 1997d, Cheung 2000]. Il se retrouve dans divers produits de consommation et industriels.

Élément très stable, il forme plutôt des composés insolubles (sulfates, phosphates, sulfures, oxydes et hydroxydes), qui se solubilisent toutefois en milieu acide [Irwin 1997d]. L'affinité de Pb^{2+} pour les ligands azotés, oxygénés et soufrés est beaucoup plus faible que celle du nickel ou du cuivre. Ainsi, il est principalement présent sous forme liée à la matrice ou aux oxydes et hydroxydes [Scancar et al. 2000, Naoum et al. 2001, Obrador et al. 2001, Scancar et al. 2001, Zorpas et al. 2001]. Une grande proportion peut toutefois être liée à la matière organique [Zorpas et al. 2001]. Le plomb présent sous forme ionique, liée au carbonate ou encore échangeable (forme disponible et mobile), est très faible (moins de 2%) [Scancar et al. 2000, Scancar et al. 2001]. La mobilité et biodisponibilité du plomb est donc faible [Irwin 1997d, Scancar et al. 2000].

1.2.1.3.7 Manganèse

Bien que le manganèse soit un nutriment en tant que catalyseur enzymatique [Chance 2001], il est fréquemment en concentration toxique dans les sols acides [Bates and Environnement Canada 1972] et provoque diverses irritations et ulcérations [Cheung 2000].

Une forte proportion du manganèse se retrouve sous forme adsorbée (lié aux acides faibles ou échangeables), mais il est aussi présent sous forme réductible [Obrador et al. 2001, Scancar et al. 2001]. Il peut former des complexes relativement stables avec la matière humique, manifestant cependant beaucoup moins d'affinité que le cuivre ou le zinc [Campanella et al. 1985, Obrador et al. 2001].

1.2.1.3.8 Les métaux dans les sols : généralités

Ainsi, la plupart des métaux sont retenus dans le sol, mais certains complexes sont solubles, disponibles pour les plantes et mobiles [Bates and Environnement Canada 1972]. Aussi, la fraction immobile peut être libérée lors de la minéralisation de la matière organique [Illera et al. 1999]. Ces métaux pourraient alors avoir un impact négatif sur les productions plus sensibles et les micro-organismes du sol.

1.2.1.4 Organismes pathogènes présents et dangers potentiels

Les métaux ne sont pas les seuls éléments nuisant à la valorisation des boues d'épuration municipales, la présence d'agents pathogènes pouvant aussi causer problème. Au Québec, les conditions climatiques augmentent la durée de survie de ces pathogènes [Vasseur 1999]. Les micro-organismes sont toutefois peu adaptés à la survie dans les sols et les virus se retrouvent retenus par la matière colloïdale [Apedaile 2001], leur migration demeurant toutefois possible [Vajdic 1978]. Des micro-organismes d'intérêt, les virus et parasites comportent les pathogènes les plus résistants, malgré la présence de bactéries néfastes dans les boues. Par exemple, les kystes de protozoaires et helminthes (deux types de parasites) tel *Entamoeba histolytica*, *Taenia* et *Ascaris* survivent à la digestion des boues [Bates and Environnement Canada 1972, Vajdic 1978] et une digestion anaérobique de dix jours s'est montrée inefficace pour diminuer les kystes de *Giardia*, une légère diminution des coliformes (*Escherichia coli*, *E. Typhosa* et *M. Tuberculosis*) et des oocistes de *Cryptosporidium* étant cependant observée [Reilly 2001]. Les boues d'épuration municipales ne présentent généralement pas de problème majeur de contamination par les salmonelles mais la concentration moyennement élevée de coliformes fécaux peut limiter l'épandage des boues si elles ne sont pas traitées convenablement [Charbonneau et al. 2000].

Une liste plus complète des micro-organismes présents est disponible dans la littérature [Straub 1993], et leur présence, tout comme celle des métaux, constitue un danger potentiel envers le milieu récepteur. Il est alors indiqué de vérifier l'impact de l'application des boues sur les sols.

1.2.2 Études réalisées : efficacité, productivité et risques

Diverses études agronomiques, effectuées aux États-Unis, en Ontario (où la valorisation est pratiquée depuis de nombreuses années) et au Québec (universités, ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation, Agriculture et Agro-alimentaire Canada et certaines industries) [Environnement Québec 2002] ont mis en évidence que les boues sont des substituts souhaitables pour la fertilisation, pour l'addition de matière organique sur les sols pauvres et comme source d'azote sur les sols productifs [Bates and Environnement Canada 1972; Couillard 1995].

En fait, la matière organique des boues contribue à équilibrer le bilan humique des sols et leur épandage permet d'en améliorer la structure tout en réduisant l'érosion, des améliorations de leur qualité ayant été observées au niveau de l'aération, de la percolation, de la capacité d'échange ionique et de l'activité biologique [Illera et al. 1999, Whicherek et al. 2001].

L'utilisation de biosolides a aussi été montrée bénéfique pour l'amendement des sols dégradés, forestiers et agricoles [NBMA 1997a, NBMA 1997c, NBMA 1997d]. Contrairement aux fertilisants minéraux et chimiques, elle en augmente la fertilité et la stabilité, ce qui minimise l'érosion et aide la végétalisation [Illera et al. 1999, Vasseur 1999]. Sur des sols secs, une bonne rétention d'eau est observée, même en période de sécheresse. Sur des sols irrigués, une diminution du stress des plantes entre deux cycles d'irrigation est constatée. Finalement, les sols de pâturage sont de meilleure qualité et supportent mieux la présence d'animaux [NBMA 1997a]. Les biosolides constituent en plus une réserve de nutriments disponibles à long terme, ces nutriments étant peu mobiles si l'épandage est fait consciencieusement. Elle favorise la formation de fortes racines et aide les plantes à croître plus vertes, plus vigoureuse, favorisant les rendements, aidant à la suppression de maladies et équilibrant le pH du sol [Bates et al. 1978, NBMA 1997a]. Des impacts très positifs ont été observés suite à leur épandage en culture de sapins de Noël au niveau de la croissance et de la qualité esthétique [Couillard 1995].

D'un point de vue environnemental, il est donc préférable d'utiliser des matières résiduelles fertilisantes (MRF), telles les boues d'épuration, comme substituts aux engrais minéraux. Cela permet de réduire les coûts de production pour les entreprises agricoles tout en ayant un effet positif sur les sols, en améliorant leur qualité [Hébert 1998b]. Des études ont de plus démontrées que lorsque l'application de boues n'était pas immédiatement suivie d'une forte pluie, les pertes en pathogènes, azote, phosphore et en métaux n'étaient pas différents de celles observées pour les contrôles utilisant un engrais minéral [Bates et al. 1978, Cohen et al. 1978, NBMA 1997b]. Finalement, les métaux les plus susceptibles de causer des problèmes sont le cadmium, le cuivre et le zinc, au niveau de l'accumulation et de la percolation (principalement par de fortes pluies ou formation de complexes métal/composé organique solubles) [Illera et al. 1999]. Excepté pour le molybdène et le magnésium, une diminution du pH occasionne d'ailleurs une plus grande mobilité des éléments, un pH entre 5,5 et 6,3 devant être maintenu [Hawley and Sheridan 1978, Pasian 2002], un chaulage régulier des terres agricoles pouvant assurer cette fonction [Hébert 1998a].

Toutefois, l'épandage des boues d'épuration municipales de façon conforme aux législations gouvernementales minimise les risques environnementaux et de santé. Pour assurer la bonne utilisation des biosolides, la plupart des pays se sont munis de directives concernant leur utilisation, directives régissant la quantité de métal alloué, de pathogènes et le niveau d'odeur. Pour éviter un excès de nutriment pouvant alors être lessivés vers les nappes d'eau souterraine, un excès de fertilisant ne doit pas être utilisé, affirmation s'appliquant aussi, sinon plus, aux fertilisants commerciaux [Couillard 1995, NBMA 1997b].

1.2.3 Restrictions Législatives

L'épandage des MRF ne doit être encouragé que si l'activité engendre un gain environnemental et minimise les risques [Hébert 1998b]. En ce sens, des analyses doivent être effectuées par les municipalités, un certificat d'autorisation étant requis et la valorisation devant s'effectuer selon des règles de bonnes pratiques [Environnement Québec 2002]. Certaines restrictions sont aussi à respecter lors de l'épandage, tels la situation du site d'épandage (10 à 500 mètres de distance aux cours d'eau, puits, développements résidentiels) et les caractéristiques du sol (pente inférieure à 6%, eau souterraine à plus d'un mètre) [Schmidtke 1978, Vasseur 1999].

Diverses nations ont établi une législation de la concentration maximale de certains éléments dans les boues pour que leur épandage soit autorisé. Selon les normes admises, plus de 50% des boues municipales du Québec [Vasseur 1999] et de l'Ontario [Wong and Henry 1984], de même que plus de 60% de celles de l'ancienne république fédérale d'Allemagne [Tjell 1986] et plus de 80% de celles du Royaume-Uni [Lester 1983] sont contaminées et ne peuvent être épandues.

1.2.3.1 Métaux

Le Québec et les États-Unis proposent une norme d'excellente qualité environnementale sous laquelle les contraintes d'utilisation sont minimales (nommé « C1 » pour le Québec), ainsi qu'une teneur maximale de contaminant au-dessus de laquelle aucun épandage n'est possible (« C2 » pour le Québec, « max » pour L'USEPA). Ces limites d'épandage C2 visent à limiter leur accumulation à long terme. Entre ces deux normes, les boues sont considérées de bonne qualité environnementale mais leur utilisation est sujette à certaines contraintes. Le tableau 3 montre les normes régissant l'épandage agricole pour différents pays [Charbonneau et al. 2001].

Tableau 3 : Concentrations (mg/kg b.s.) limites pour l'épandage agricole des boues municipales.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn	Al+0,5Fe
Québec (C1)	13	3	34	210	100	0,8	5	62	150	2	500	25 000
Québec (C2)	75	10	150	1 060	757	5	20	180	500	14	1 850	100 000
Ontario	170	34	340	2 800	1 700	11	94	420	1 100	34	4 200	
USEPA	41	39		1 200	1 500	17		420	300		2 800	
USEPA (max)	75	85		3 000	4 300	57	75	420	840	100	7 500	
UE		10		1 000	1 000	10		300	750		2 500	

Les valeurs présentées mettent bien en évidence la législation très restrictive qui prévaut au Québec. En fait, les critères québécois de qualité sont parmi les plus limitatifs au monde [Charbonneau et al. 2000].

1.2.3.2 Pathogènes

Les gouvernements limitent aussi la teneur en organismes pathogènes contenus dans les boues lors de l'épandage. Ainsi, une limite de 1000 UFC/g est autorisée pour les coliformes fécaux et 3 NPP/4 g_{matière sèche} pour les salmonelles (P1 au Québec, Classe A aux États-Unis). En moyenne, les biosolides municipaux surpassent légèrement cette valeur pour les coliformes, mais respectent la norme au niveau des salmonelles [Charbonneau et al. 2000]. Des critères moins restrictifs, nommés P2 et P3 (Classe B aux États-Unis), ont aussi été établis sous réserve de restrictions d'épandage.

1.2.3.3 Odeurs

Les résidus de nature organique sont malodorants et doivent faire l'objet d'un traitement préalable ou se contraindre à certaines restrictions : interdiction d'épandre le samedi, le dimanche et les jours fériés, exécuter une campagne d'information (en saison estivale) et respecter des distances séparatrices par rapport aux habitations voisines [NBMA 1997b, Environnement Québec 2002]. Une législation caractérise aussi ces odeurs de résidus, soit peu odorants (O1); malodorants (O2) ou fortement malodorants (O3). Les boues d'épuration municipales sont généralement O2 ou O3.

Globalement, une matière résiduelle fertilisante est dite d'excellente qualité lorsqu'elle est de classe C1-P1-O1, et son utilisation n'est régit que par des contraintes minimales. Une boue d'épuration municipale correspondant à ce critère est donc considérée comme une boue propre. Si la matière résiduelle dépasse les exigences de qualité minimale (C2-P3-O3), elle ne peut être valorisée. Toutes les autres combinaisons possibles de classes C-P-O qualifient une matière résiduelle de bonne qualité, dont l'utilisation subit des contraintes d'utilisation sévères [Hébert 1998b, Charbonneau et al. 2000].

Pour qu'une boue ne puisse être épandue, un seul critère, un seul métal par exemple, doit dépasser la norme. Alors, des techniques de décontamination des boues doivent être appliquées préalablement à leur valorisation.

CHAPITRE 2: DÉCONTAMINATION ET CONDITIONNEMENT DES PRÉALABLES À LA VALORISATION

2.1 Techniques de décontamination et leur applicabilité

Diverses techniques de décontamination des eaux usées et boues d'épuration industrielles sont actuellement utilisées. L'adaptation de ces méthodes à la décontamination des boues d'épuration municipales est d'intérêt, mais, pour des raisons économiques, le respect des objectifs de valorisation ou encore la complexité du milieu, seulement quelques-unes peuvent être appliquées. Cette section dresse un portrait des techniques les plus répandues.

2.1.1 Échange ionique

L'échange ionique est applicable pour les métaux ioniques (solubilisés), les anions non métalliques (sulfates, halogénures, nitrates, cyanures) et les composés organiques solubles (acide carboxylique, sulfoné, phénols, amines). Il s'agit d'un procédé réversible de substitution, ce procédé ne pouvant s'appliquer qu'à la fraction liquide du milieu. Il est efficace pour l'enlèvement du baryum, du cadmium, du chrome (VI), du cuivre, du plomb, du mercure, du nickel, du sélénium, de l'argent, de l'uranium et du zinc [USEPA 1991a]. Ce procédé n'est donc pas directement applicable aux boues d'épuration municipales, les métaux devant être solubilisés [Ried 1988].

2.1.2 Récupération électrolytique

Plus efficace à pH acide (conductivité électrique augmentée), la récupération électrolytique inclut l'électrophorèse (mouvement des particules), l'électroosmose (mouvement de l'eau) et l'électrolyse (mouvement d'ions et de complexes) [Zagury et al. 1999]. Une différence de potentiel appliquée entre les électrodes produit un courant électrique qui provoque la migration des constituants polarisables et des constituants chargés, soit l'eau (transport des particules dissoutes ou en suspension) et les ions (incluant les complexes chargés), vers l'une des électrode [Wittle and Pamukcu 1997]. Pour des raisons économiques, cette technique est utilisée pour récupérer les métaux précieux [USEPA 1991a]. L'application de cette technique pour traiter les boues d'épuration municipales nécessite la solubilisation préalable des métaux [Ried 1988].

2.1.3 Traitement thermique

Cette technique s'applique spécifiquement aux boues [USEPA 1991a]. Des traitements à 180, 300 et 400°C ont été étudiés [Obrador et al. 2001]. L'auteur estime qu'à 180°C, plus de 90 % de la matière organique demeure intacte et montre que les pathogènes sont éliminés et la spéciation des métaux modifiée (ils deviennent plus fortement liés à la fraction solides). Une élimination d'une fraction du plomb et du zinc présents sous forme de composés volatiles est aussi observée [Zorpas et al. 2001].

2.1.4 Précipitation chimique

Cette technique consiste en l'ajout de produits chimiques pour précipiter certains éléments, altérant l'état physique de la matière dissoute ou en suspension de façon à en faciliter la sédimentation [USEPA 1991a]. Dans le cas des boues d'épuration, elle est plutôt utilisée pour précipiter les éléments nutritifs dans la phase solide lors de la lixiviation des métaux (pour conserver les propriétés fertilisantes des boues) et pour récupérer les métaux du lixiviat de décontamination.

2.1.5 Lixiviation

La lixiviation est un procédé de solubilisation de diverses composantes d'un solide. Il s'agit d'une technique permettant d'extraire les métaux lourds des boues d'épuration et d'obtenir une boue propre. Elle s'effectue par dissolution des métaux lourds et, en milieu très acide, par décomposition de la matière organique dissolution des métaux retenus [Hatziconstantinou 1996, Andreasen et al. 1997, Martinez et al. 2001]. Divers types d'agents de lixiviation peuvent être utilisés, ayant soit un effet chélateur, un effet sur le pH ou une influence sur le POR du milieu. La sélection de l'agent de lixiviation le plus efficace dépend de l'état physico-chimique des éléments à retirer ainsi que des conditions du milieu [USEPA 1991a].

2.1.5.1 Agents chélateurs

Un des meilleurs agents chélateurs pour lixivier les métaux est l'EDTA, éthylène-diamine-tétraacétate. Efficace pour retirer le cadmium, le plomb et le cuivre, il l'est moins pour le fer, le nickel et le chrome. Comme il s'agit d'un ligand puissant, sa rémanence dans le milieu pourrait occasionner des problèmes environnementaux [Couillard et al. 1987].

2.1.5.2 Agents modifiant le pH

La lixiviation des métaux par modification du pH est possible. Les carbonates, hydroxydes métalliques et métaux présents à la surface des micro-organismes se dissolvent en milieu acide, mais ceux liés à la matière organique, aux sulfures et aux sulfates persistent [Yoshizaki and Tomida 2000b]. Les acides chlorhydrique et nitrique (efficace pour le cuivre et le zinc) [Mitani et al. 1991], l'ammoniac (nickel, cuivre, cadmium) [USEPA 1991b], les acides organiques (trop faibles pour être efficaces) [Ried 1988] et les acides citrique et phosphorique (inefficaces) [Naoum et al. 2001] ont été étudiés. L'acide sulfurique est recommandé pour ses ions sulfates non néfastes et son faible coût. Il est efficace sous pH 2 pour solubiliser le phosphore, le fer, l'aluminium, le magnésium, le nickel, le manganèse et le zinc [USEPA 1980, Kiff and Brown 1981], une telle acidification augmentant cependant les difficultés de déshydratation [Ried 1988].

2.1.5.3 Agents modifiant le potentiel d'oxydoréduction

Les traitements oxydant haussent le POR du milieu, occasionnant une dégradation partielle de la matière organique et solubilisant des composés peu influencés par l'acidification (cadmium, cuivre, plomb, nickel et zinc) [Jewell 1991, Lombardi and Garcia 1999, Yoshizaki and Tomida 2000b]. Parmi les agents oxydants, le peroxyde d'hydrogène présente l'avantage de former des radicaux très réactifs et non sélectifs en milieu acide (pH inférieur à 3,5) et en présence d'ions de métaux de transition, d'air humide, d'ozone ou de rayons UV [Jeworski and Heinzle 2000] : il en résulte une oxydation de composés réfractaires, augmentant la biodégradabilité des boues [Kim and Huh 1997] et favorisant la libération des métaux attachés à la fraction organique [Naoum et al. 2001].

2.1.5.4 Biolixiviation

La biolixiviation est la solubilisation des métaux catalysée par l'activité de bactéries pouvant proliférer dans des conditions d'acidité élevée, en milieu oxydant et survivre à des teneurs élevées en ions métalliques. Cette solubilisation peut se produire par différents mécanismes: oxydation des sulfures métalliques en sulfates solubles (mécanisme direct), solubilisation par action du fer ferrique, agent oxydant puissant en milieu acide produit par oxydation bactérienne du fer ferreux (mécanisme indirect), ou encore par action de l'acide sulfurique produit lors de l'oxydation bactérienne ou chimique du soufre élémentaire [USEPA 1991b]. Généralement efficace, la présence de composés réfractaires ou toxiques en limite l'utilisation [Lombardi et al. 2001].

Si les techniques d'échange ionique, de récupération électrolytique et de précipitation chimique ne sont pas directement applicables pour décontaminer les boues d'épuration municipales, la récupération par traitement thermique ne permet pas l'élimination des métaux et seule la lixiviation demeure une technique potentiellement efficace. Toutefois, en considérant la décontamination d'une boue, la déshydratation doit être subséquentement réalisée. Les boues traitées étant difficiles à déshydrater, une étape de conditionnement préalable est effectuée pour en améliorer l'aptitude à la déshydratation.

2.2 Le conditionnement des boues

Le conditionnement des boues vise l'amélioration de leurs caractéristiques de déshydratation par l'augmentation de la densité effective des agglomérats [Campbell et al. 1978]. Le traitement thermique, électroacoustique, par charge, par solvant ou huiles, par congélation et par agents de solidification existent mais sont rarement appliqués. Le traitement chimique est le procédé le plus répandu dans le conditionnement des boues d'épuration municipales, visant la réduction du volume final de boues, provoquant la déstabilisation des particules colloïdales et leur agglomération subséquente, leur permettant ainsi de décanter [Degrémont 1989].

Une bonne connaissance des caractéristiques de l'eau contenue dans les boues et des modes d'action des agents de conditionnement sont nécessaire à la compréhension du conditionnement, de la déshydratation ainsi que des paramètres qui les influencent (tels la fraction d'eau liée, la viscosité, la taille des particules et la charge superficielle) [Dick and Ball 1980]. Aussi, la nature des boues, le pH et les caractéristiques de mélange influencent l'aisance de la déshydratation et le choix des agents de conditionnement à utiliser.

2.2.1 Contenu en eau des boues

Essentiellement, la répartition de l'eau dans les boues influence ses propriétés de déshydratation, un contenu élevé en eau (92-99%) étant une des caractéristiques des boues. L'eau liée est plus difficile à extraire; l'importance de la fraction liée varie en fonction de la teneur en composés pouvant l'adsorber, notamment la concentration en matière organique et la population de petites particules de grande surface spécifique. La figure 2 montre schématiquement la distribution de l'eau dans un floc de boue typique ainsi que la réduction de volume occasionné par l'élimination de cette eau [Schmidtke 1978].

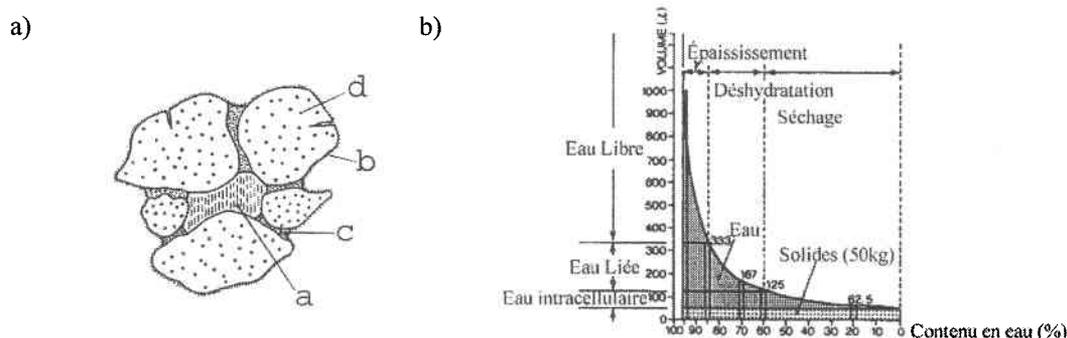


Figure 2 : Propriétés de l'eau des boues d'épuration municipales. a) Schéma de distribution de l'eau (type a : eau libre, 70%; type b : liée au floc, 20%; type c : capillaire, 2%; type d : intracellulaire, 8%) et b) réduction du volume des boues suite aux traitements de déshydratation et procédés permettant l'enlèvement des différents types d'eau.

Dans une boue typique (figure 2), environ 70% de l'eau n'est liée à aucun solide et peut être éliminée par épaissement. 22% est dite liée, soit l'eau liée au floc et l'eau capillaire, et peut être éliminée par déformation des particules lors d'une déshydratation mécanique. Finalement, 8% est dite intracellulaire, soit l'eau adsorbée et l'eau intracellulaire, et doit être éliminée par combustion ou séchage. Fait intéressant, la réduction du volume des boues montre une diminution abrupte suite à l'enlèvement des premières fractions d'eau. Ainsi, pour réduire de moitié le volume des boues d'une concentration initiale en eau de 95%, il suffit d'abaisser ce contenu à 90%.

Pour obtenir un contenu en eau égal ou inférieur à 85%, l'épaississement est généralement insuffisant, la modification des forces de cohésion et la déstabilisation des solides étant nécessaire. Cette fonction est accomplie par le traitement de conditionnement et de floculation des boues qui permet de diminuer la fraction d'eau liée dans les boues et faciliter l'élimination de l'eau libre. Il en résulte la formation d'un gâteau de structure poreuse, d'où l'eau s'écoule aisément, permettant d'accroître la vitesse de production des boues et l'efficacité de la déshydratation tout en augmentant le taux de capture des matières en suspension (MES) [Schmidtke 1978].

2.2.2 Agents de conditionnement

De nombreux agents floculants et polymères existent pour faciliter la déshydratation des boues. Chacun possède ses caractéristiques propres au niveau de sa charge (anionique, cationique, amphotère, non ionique), sa densité de charge (très faible, faible, moyenne, élevée ou très élevée), de son poids moléculaire (moyen, élevé ou très élevé), et de son coût [Campbell et al. 1978].

2.2.2.1 Mécanismes impliqués dans la coagulation

Deux grandes classes d'agents flocculants sont utilisées pour le conditionnement des boues : les sels métalliques et les polymères. Les sels métalliques comme le chlorure ferrique, le sulfate ferreux, le chlorhydrate d'aluminium et l'alun forment en milieu aqueux des ions métalliques hydratés et des hydroxydes (possédant une charge de surface) qui précipitent. Ils agissent alors selon trois mécanismes pour favoriser la coagulation des boues, [Campbell et al. 1978] :

- Neutralisation des particules chargées;
- Adsorption de l'hydroxyde sur des particules (les colloïdes par exemple) et formation subséquente de liens inter-particules;
- Emprisonnement de particules dans la précipitation de l'hydroxyde métallique. La particule peut d'ailleurs servir de noyau à la précipitation.

Quant à eux, les polymères sont généralement des chaînes linéaires de poids moléculaire élevé, comportant de nombreux sites chargés et favorisant la coagulation selon trois mécanismes similaires à ceux observés pour les sels métalliques : neutralisation des charges, adsorption à la surface et formation de ponts entre les particules [Campbell et al. 1978]. Il semble y avoir aussi la possibilité d'entraînement de particules non adsorbées par emprisonnement dans l'agrégat formé [Roberts and Olsson 1975]. Généralement dérivés des polyacrylamide, la figure 3 schématise les différents modes d'action des polymères [Schmidtke 1978].

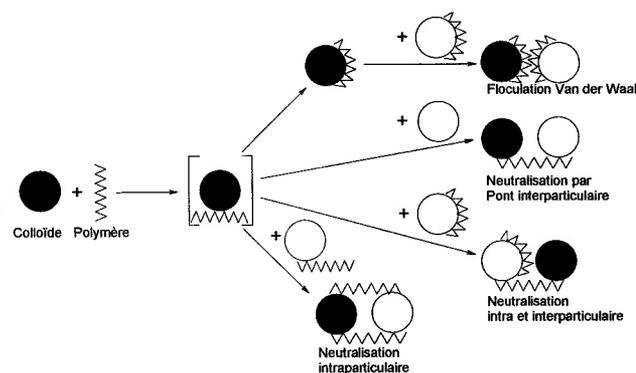


Figure 3 : Mécanismes impliqués lors de la flocculation par des polymères

L'utilisation d'agents de conditionnement provoque la formation d'un agrégat serré de particules de boues entrecroisées de fibres de polymère. Alors que le changement de charge spécifique affecte la libération de l'eau liée, la structure fibreuse donne une force de résistance contre la turbulence occasionnée par la déshydratation mécanique. Les caractéristiques de cet agrégat, et l'efficacité du conditionnement dépendent cependant de l'agent utilisé et de la viscosité résultante.

2.2.2.2 Viscosité du milieu : choix et dosage de l'agent flocculant

Le choix de l'agent flocculant peut provenir des notices du fabricant, des recommandations d'exploitants ou des résultats de tests de laboratoire. Cependant, la multitude d'agents disponibles et de dosages possibles rendent les analyses préliminaires en laboratoire essentielles [Werle et al. 1984, Lynch and Novak 1991]. En effet, un dosage précis de l'agent est nécessaire, un sous- et/ou surdosage nuisant à la déshydratation, phénomène relié à la viscosité du milieu.

En fait, la viscosité diminue alors que le polymère capte des particules colloïdales. L'eau est libérée, les particules se rapprochent et les forces de Van der Waals provoquent l'agrégation [Olböter and Vogelpohl 1993]. La viscosité minimale correspond à l'approche du point isoélectrique (recouvrement partiel des charges) [Christensen et al. 1993], l'ajout ultérieur de polymère augmentant la viscosité par accumulation de polymère libre [Bache and Papavasiliopoulos 2000] ou saturation des surfaces colloïdales (inversion de la charge) [Roberts and Olsson 1975]. Un gâteau difficile à manipuler, humide et détrempé est alors obtenu [Novak and Haugan 1980].

Quant au choix de la charge du polymère, les cationiques sont généralement plus efficaces pour la déshydratation des boues [Rasmussen and Rockandel 1991, Sarikaya and Al-Marshoud 1993]. En fait, les polymères anioniques ont une longueur de chaîne supérieure, permettant des ponts plus efficaces (figure 4) [Sarikaya and Al-Marshoud 1993] (pour les boues minérales, hydrophobes et d'hydroxydes métalliques [Degrémont 1989]). Cependant, les polymères cationiques permettent une neutralisation des charges et ainsi une agglomération serrée (pour les boues digérées activées, aérobie [Sarikaya and Al-Marshoud 1993] ou essentiellement colloïdale [Degrémont 1989]).

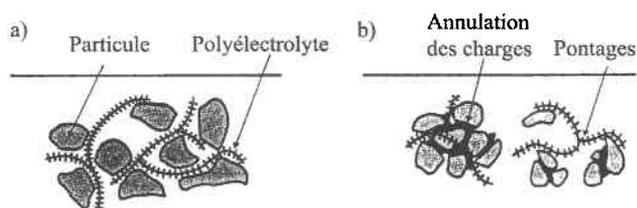


Figure 4 : Schéma d'action d'un polyélectrolyte. a) anionique b) cationique

Avantageuse, l'utilisation conjointe d'un sel métallique et d'un polymère permet une neutralisation partielle des charges par l'action de l'hydroxyde métallique, une consommation de polyélectrolyte plus faible étant alors nécessaire pour atteindre le point isoélectrique [Christensen et al. 1993]. Bien évidemment, si le dosage des agents de conditionnement dépend de la matière solide présente, des sites actifs à la surface des particules de boues, la nature du milieu aura une influence capitale sur les propriétés de déshydratation et le choix du type de polymère et/ou sel métallique utilisé.

2.2.3 Influence de la nature du milieu

La composition des boues étant très variable, ainsi sera leur aptitude à la déshydratation : la distribution de taille des particules et le contenu en sites chargés affecteront le conditionnement d'une boue en présentant une réactivité différente vis-à-vis le polymère et l'agent flocculant.

2.2.3.1 Distribution de la taille des particules

Le dosage du polymère étant relié à la neutralisation des charges de surface, il dépend de la taille des particules plutôt que de leur concentration [Roberts and Olsson 1975]. La distribution de tailles des particules est donc un facteur capital pour la déshydratation [Olböter and Vogelpohl 1993].

La figure 5 montre schématiquement la distribution typique de taille des particules dans les boues d'épuration ($\mu = 34 \mu\text{m}$, 90% des particules $< 100 \mu\text{m}$) [Lotito et al. 1993].

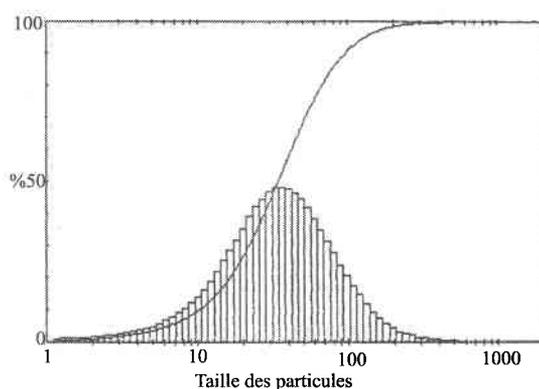


Figure 5 : Distribution typique de taille des particules dans les boues (ici boues digérées non flocculées).

La présence majoritaire de petites particules colloïdales (taille inférieure à $1 \mu\text{m}$) et supracolloïdale (jusqu'à $100 \mu\text{m}$) nuisent à la déshydratation [Lotito et al. 1993] puisque, contrairement aux grosses particules, elles ont une vitesse de sédimentation très faible et ont tendance à obstruer les pores du filtre [Campbell et al. 1978]. De plus, elles présentent une surface spécifique très élevée et, par conséquent, de nombreux sites actifs et une quantité importante de polymère nécessaire pour recouvrir la surface [Karr and Keinath 1978]. L'efficacité du conditionnement est donc relié à l'aptitude de l'agent de conditionnement à réagir avec les particules chargées des boues.

2.2.3.2 Charge des particules

Les particules comportant des sites actifs (hydrates de carbone, protéines, argiles), qui servent d'attachement au polymère, facilitent la floculation des boues [Bowen and Kainath 1984]. Par contre, celles qui n'en contiennent pas (comme les lipides) doivent être retenues à l'intérieur du réseau aggloméré et augmentent la consommation de polymère. La présence de polysaccharides, de protéines et d'ADN qui emprisonnent l'eau entraîne une viscosité supérieure du milieu, leur grande taille nuisant au serrement des agrégats [Chen et al. 2001] et réduisant la formation de floes.

Majoritairement de petite taille, les particules constituant les boues comportent de multiples sites généralement chargés négativement (par libération de protons) [Lau et al. 2001]. Cette charge occasionne une répulsion entre les particules qui, par conséquent, résistent à leur agglomération en particules de taille supérieure [Campbell et al. 1978, Schmidtke 1978]. Les ions du milieu s'y adsorbent et il en résulte un arrangement en deux couches de charge opposée : la couche compacte (ions fortement attirés) et la couche diffuse (ions moins retenus). Toutefois, bien que les particules soient chargées négativement, la charge nette de la suspension est variable dû à l'adsorption des ions du milieu, ce pourquoi des polyélectrolytes cationiques ou anioniques peuvent être utilisés.

2.2.4 Traitements améliorant les caractéristiques de déshydratation

Si la charge des particules et leur taille influencent le conditionnement et parfois le rendent difficile, divers traitements peuvent être appliqués aux boues pour en améliorer les caractéristiques.

2.2.4.1 Agents tensioactifs

L'utilisation d'un agent tensioactif (le Betaine par exemple) permet d'améliorer la déshydratation des boues. Il provoque la dissolution des protéines extracellulaires adsorbées qui ne nuisent plus à la déshydratation [Chen et al. 2001].

2.2.4.2 Traitement thermique

Le traitement thermique brise le lien entre l'eau et la particule du floc, solubilise et hydrolyse des particules, libérant l'eau intracellulaire et le protoplasme des cellules [Schmidtke 1978]. La fraction d'eau libre augmente, facilitant la déshydratation. La libération d'odeur et une consommation d'énergie importante limite cependant son applicabilité [Degrémont 1989].

2.2.4.3 Traitement oxydant

L'utilisation d'agents oxydants dans les boues permet d'en améliorer les caractéristiques de déshydratation. Ainsi, le peroxyde d'hydrogène diminue la viscosité du milieu. Il permet aussi de dégrader certains polysaccharides tels l'hémicellulose et la cellulose) [Mustranta and Viikari 1993].

2.2.4.4 Traitement acide

L'acidification des boues permet de précipiter la matière en suspension très fine comme les acides gras [Roberts and Olsson 1975], de solubiliser une partie des hydroxydes métalliques [Campbell et al. 1978], de libérer les protéines extracellulaires et de déstabiliser les particules colloïdales (neutralisation des sites par les protons) [Degrémont 1989, Sarikaya and Al-Marshoud 1993]. Cependant, une acidité élevée (pH inférieur à 2,5) nuit au conditionnement : d'un côté, la forte concentration de protéines extracellulaires colmate les pores du filtre lors de la déshydratation, et, d'un autre côté, les sites réactifs sont neutralisés par les protons [Chen et al. 2001], réduisant le taux de formation des floccs. Si divers traitements améliorent la déshydratation des boues alors que la nature des particules est défavorable, un dernier facteur est à considérer lors du conditionnement des boues : les caractéristiques du mélange à l'échelle industrielle.

2.2.5 Caractéristiques du mélange

L'action des hélices utilisées pour le mélange des boues et leur compression lors de la déshydratation engendrent des mouvements turbulents à laquelle les floccs doivent résister [Campbell and Crescuolo 1982], les bris devant être compensés par une consommation accrue de polymère [Novak et al. 1988]. Ainsi, les conditions et caractéristiques d'opération du dispositif de déshydratation doivent être prises en compte lors de la réalisation des tests de laboratoire, afin d'assurer la transposition adéquate des résultats à grande échelle [Lynch and Novak 1991, Abu-Orf and Dentel 1999].

Le conditionnement est donc un procédé complexe et délicat, le choix de l'agent et son dosage précis étant fonction des sites ionisés des particules de boues et des caractéristiques de turbulence auxquelles elles devront résister. S'il peut être amélioré par divers traitements, de nombreuses considérations sont à prendre en compte, le résultat difficile à prévoir. Aussi, si divers procédés sont à l'étude pour décontaminer les boues d'épuration municipales, peu incluent l'étape du conditionnement et de la déshydratation qui, pourtant, est cruciale.

2.3 Les procédés de décontamination

Depuis 1975, divers procédés de décontamination de milieux solides/liquides ont été envisagés. Cependant, aucun procédé économique et efficace n'a été implanté à l'échelle industrielle. Cette section dresse un rapide portrait des procédés publiés ou brevetés.

Des essais de séparation des métaux par centrifugation ont été effectués [Fronk et al. 1985, El-Aassar 1998]. Deux étapes successives de centrifugation permettent de concentrer la fraction de matières contenant les métaux dans un culot. Les teneurs de métaux retrouvées se situent entre 60 % et 73 % pour le cadmium, le nickel, le chrome, le cuivre et le zinc, alors que ce procédé ne permet pas d'extraire le plomb. Toutefois, la fraction de matière contaminée retrouvée dans le culot équivaut à 87% (v/v) de la matière originale en suspension.

L'extraction des métaux au moyen d'un procédé magnétique et de résine échangeuse d'ions a été développée en Australie [Becker et al. 1989]. Suite au traitement, la résine est régénérée en milieu acide. Les rendements d'enlèvement des métaux dans des boues artificiellement contaminées sont de 57 % pour le cuivre, de 66 % pour le zinc et de 86 % pour le cadmium. La faisabilité économique de cette approche n'a toutefois pas été démontrée à l'échelle réelle.

Un procédé de digestion aérobie autochauffée avec injection d'air (ATAD) a été développé et quarante-six stations à grande échelle existent de par le monde [Jewell 1991]. Ce procédé permet de stabiliser des boues, de détruire des organismes pathogènes et de modifier la spéciation des métaux lourds. Leur élimination est prévue par réduction du pH (à 1,5 avec HCl) et augmentation du potentiel d'oxydoréduction (à +100mV) pour six heures. Les résultats obtenus ne permettent pas l'obtention de boues propres, et parfois même l'obtention de boues impropres à la valorisation (Québec, catégorie C2) pour le cadmium et le nickel. D'avantage économique douteux, il n'est conçu que pour traiter les boues ATAD, et ne s'adapte pas aux autres stations déjà existantes.

Divers procédés électrochimiques ont été étudiés. Ils permettent l'extraction des composés chargés et particules colloïdales, sans éliminer les complexes neutres, solubles, présents dans la matrice ou adsorbés sur des particules plus grosses. L'acidification de boues industrielles, de sols, de déchets nucléaires (US Pat. No. 5,614,077 [Wittle and Pamukcu 1997]), et de résidus d'incinération [Zagury et al. 1999] donnent de faibles rendements d'extraction. Une peroxydation électrochimique d'effluents a aussi été développée (US Pat. No. 6,045,707 [Scrudato and Chiarenzelli 2000]). Il utilise du peroxyde d'hydrogène chauffé et du fer sous un courant alternatif. La faisabilité économique et l'efficacité de ce procédé sur les boues d'épuration n'est toutefois pas démontrée.

Divers procédés de lixiviation acide ont aussi été étudiés. Un procédé de décontamination des sols par une solution lixivante (un acide et un sel) à pH entre 4 et 7 a été breveté (US Pat. No. 5,505,925 [Fristad 1996]). L'utilisation requise de solution est de 2 à 10 fois la masse de sol traité, la solubilisation efficace des métaux nécessitant plusieurs traitements. Les conditions ne semblent pas suffisamment agressives et les résultats complets ne sont fournis que pour le plomb (20 % solubilisés dans les sols argileux). Son utilisation dans le traitement des boues ne serait donc pas efficace et économiquement viable.

Un traitement à l'acide chaud a été développé. Il consiste en l'ébullition d'acides divers pour solubiliser les métaux lourds dans les boues, à pH 1,5 [Scott 1975]. L'utilisation d'acide chaud est estimée à 300 \$/tbs. [Jewell 1991], ce qui rend le procédé peu attrayant. Une modification inclut une augmentation subséquente du pH sous pH 3 pour permettre une meilleure déshydratation des boues [Ried 1988]. Encore une fois, les coûts sont considérables, le procédé produisant difficilement des boues de qualité C2 (Québec, épandage agricole).

Un procédé chimique incluant une solubilisation des métaux suivie d'une chélation sur un support solide a été mis au point à Toronto pour la décontamination des sols [Mourato and Lang 1994]. Les données rapportées ne permettent pas de juger la faisabilité technico-économique pour la décontamination des boues d'épuration.

L'utilisation de ligands organiques naturels obtenus de matières résiduelles de la production alimentaire a aussi été étudiée (US Pat. No. 5,849,567 [Fisher et al. 1998]). Toutefois, l'efficacité de l'agent chélateur à lier une diversité de métaux n'est pas établie et la solubilisation obtenue dépasse rarement les 60%.

Divers procédés incluent une hausse du potentiel d'oxydoréduction en milieu acide. Un traitement par élévation du potentiel d'oxydoréduction (>300 mV) pour une période de six à 12 heures suivi d'une acidification à pH entre 1 et 3 (6 à 12 heures) et une hausse de température a été breveté (US Pat. No. 4,370,233 [Hayes et al. 1983]). La récupération se fait par échange ionique, électrodéposition ou précipitation sélective. Toutefois, le temps de résidence est long pour chaque étape du traitement et le nombre d'étapes est inutilement augmenté (les réactions d'oxydation et d'acidification se font de manière successive). Aussi, l'information fournie par le brevet ne démontre pas l'atteinte d'un POR supérieur à 300 mV nécessaire aux réactions d'oxydation permettant la solubilisation des métaux.

Un second procédé permet un temps de traitement de décontamination des boues d'épuration municipales plus court (U.S. Pat. No. 5,051,191 [Rasmussen and Rockandel 1991]). Utilisant conjointement un acide, un agent oxydant et un oxydant régénérant, ce procédé comprend une acidification des boues sous pH 2,0 et une hausse du potentiel d'oxydoréduction (>400mV) pour 10-30 minutes, suivie d'une étape de floculation et déshydratation sur un filtre à tambour avec lavage des boues décontaminées. Ce procédé permet de solubiliser jusqu'à plus de 95% de cuivre et de zinc, 75% de chrome. Cependant, l'abaissement du pH à 1,5 et l'augmentation du POR à 770mV, occasionnent des coûts en produits chimiques élevés (un pH 1,5 requérant 90% plus d'acide que l'atteinte du pH 2,5), alors que l'étape du lavage des boues occasionne des frais supplémentaires [Blais et al. 2001a]. De plus, à de telles valeurs d'acidité, une difficulté marquée de la floculation est observée et la solubilisation des éléments nutritifs supprime une bonne partie de la valeur agronomique des boues.

Une méthode d'enlèvement des métaux de boues a été développée (US Pat. No. 6,027,543 [Yoshizaki and Tomida 2000a]), consistant en l'utilisation d'une solution d'acide phosphorique (3% ou plus) seul ou conjoint à un autre acide ou oxydant, à température ambiante ou de 40°C. Les résultats sont plutôt variables et des concentrations de plus de 20% d'acide phosphorique sont nécessaires, ce qui occasionne des coûts de traitements élevés, supérieurs au traitement à l'acide sulfurique, les ions rémanents pouvant de plus occasionner une surcharge en phosphates lors de la valorisation.

Pour ce qui est des procédés biologiques, un procédé de décontamination de milieux solides a été développé (US Pat. No. 5,840,191 [Eccles 1998]). Le milieu est traité par des agents microbiens qui brisent les molécules organiques, à pH près de la neutralité et avec des ajouts de composés soufrés. Les métaux sont ensuite lixiviés par l'acide sulfurique produit par les microorganismes, et le lixiviat bioprécipité en sulfures par l'action des bactéries sulfatoréductrices, pour former une source réutilisable d'agents soufrés. Toutefois, ce procédé n'a pas d'applicabilité (et d'efficacité) démontrée pour le traitement des boues d'épuration municipales.

Un procédé de biodigestion de matériel organique facilité par l'application d'un courant électrique a été développé (US Pat. No. 5,846,393, [Clarke 1998]). Les besoins nutritionnels de la faune microbienne sont ajustés alors que les composés ioniques sont éliminés par électrochimie, ainsi que les composés organiques volatils par l'établissement d'un vide au-dessus du sol. Un ajustement de pH est prévu pour augmenter la solubilité des métaux. Une fraction seulement des métaux est solubilisée, ce qui ne serait pas suffisant pour traiter les boues d'épuration municipales.

2.4 Les procédés MÉTIX

Aucun de ces procédés n'a été jugé compétitif au plan économique avec les techniques conventionnelles de disposition des boues d'épuration. Toutefois, des procédés performants en terme de coût et d'efficacité ont été développés à l'INRS-eau. Il s'agit de quatre procédés, soit MÉTIX-BS (biolixiviation des métaux et digestion des boues avec soufre élémentaire; US Pat. No. 5,454,948 [Tyagi et al. 1995]), -BF (biolixiviation des métaux lourds avec sulfate ferreux), -AC (lixiviation chimique des métaux) et -BC (combinaison technologique des variantes de première génération, -BF et -AC; PCT Application No. 2000CA00884 [Blais et al. 2001a]).

Les deux procédés de biolixiviation exploitent la présence dans les boues d'épuration d'une microflore indigène (thiobacilles peu acidophiles et acidophiles). Cette microflore, dans le cas de MÉTIX-BS, oxyde le soufre élémentaire en acide sulfurique, augmentant ainsi l'acidité et les conditions oxydantes du milieu, ceci causant une solubilisation importante des métaux toxiques. Une période de 8 à 12 jours est requise pour permettre une stabilisation des métaux et de précipiter une fraction importante du phosphore solubilisé lors de l'acidification des boues [Blais et al. 1992, Blais et al. 1993a, Benmoussa et al. 1997]. Pour MÉTIX-BF, la microflore doit être en mesure d'oxyder le fer ferreux en fer ferrique (*thiobacillus ferrooxidans*). L'acide sulfurique est ajouté ainsi que du sulfate ferreux (substrat énergétique). La hausse des conditions oxydantes du milieu permet alors une solubilisation des métaux et l'élimination des pathogènes (Blais et al. 1992, Blais et al. 1993b, Couillard et al. 1987).

Dérivé du procédé breveté MÉTIX-BS [Tyagi et al. 1995], un procédé de solubilisation biologique des métaux a été développé (US Pat. No. 6,066,256 [Henry and Prasad 2000]), minimisant l'utilisation du soufre et effectuant le traitement en continu.

Ce mémoire étudie le procédé MÉTIX-AC, s'étant révélé efficace, économiquement viable et de courte durée de traitement.

CHAPITRE 3: ÉTUDE DE LA PERFORMANCE ET MODÉLISATION DU PROCÉDÉ MÉTIX-AC

3.1 Présentation de MÉTIX-AC

Le procédé MÉTIX-AC est une solution économique et efficace pour le traitement des boues d'épuration municipales, la valeur fertilisante obtenue ayant été évaluée équivalente à celle des boues issues d'une digestion aérobie conventionnelle. Ce procédé manifeste divers avantages :

- ✓ Stabilisation des boues
- ✓ Maintient de la valeur agronomique
- ✓ Élimination des odeurs
- ✓ Enlèvement des métaux toxiques
- ✓ Élimination des pathogènes
- ✓ Court temps de traitement (1 à 6 heures)

Ce procédé chimique est opéré en mode cuvée, semi-continu ou continu et combine l'utilisation d'un acide inorganique, préférentiellement l'acide sulfurique, H_2SO_4 (pour son faible coût), à une solution oxydante. La solution oxydante peut être de différentes compositions et les recherches actuelles étudient des combinaisons de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 (favorise l'élimination des pathogènes et des odeurs) et de chlorure ferrique, $FeCl_3$ (favorise l'enlèvement des métaux). L'acidification du milieu combinée à une hausse des conditions oxydantes permet de minimiser la perte en éléments nutritifs. Le procédé peut être associé au procédé de biolixiviation MÉTIX-BF, soit la génération biologique de la solution oxydante, formant ainsi le procédé MÉTIX-BC.

Suite à l'étape de lixiviation, les boues décontaminées sont conditionnées par ajout de flocculant, puis déshydratées sur une unité de filtre-pressé à plateaux. L'ajout de chaux aux boues ainsi déshydratées les neutralise à pH entre 7 et 8 pour être ensuite acheminées au site d'épandage agricole alors que le lixiviat acide contaminé est neutralisé aussi à pH 7-8 par utilisation d'une solution de chaux, ce qui précipite les métaux. Suite à la décantation des métaux, le résidu est déshydraté puis séché avant d'être acheminé vers les sites de produits dangereux.

La technologie METIX-AC s'est révélée efficace pour décontaminer les boues générées par un traitement physico-chimique (station d'épuration de la CUM) [Blais et al. 2000, Hammy 2000]. Cependant, la grande majorité des stations de traitement des eaux usées municipales produisent des boues biologiques (boues activées, lagunage, biofiltration...) et il y a donc intérêt à travailler sur ce type de boues.

3.2 Buts et objectifs de recherche

Le procédé MÉTIX-AC a été testé avec succès pour la décontamination de boues d'épuration municipales de nature physico-chimique [Blais et al. 2000]. Dans la perspective de sa commercialisation industrielle, l'efficacité du procédé pour des boues biologiques, le type majoritairement répandu, doit être établie, ainsi que les effets des principaux paramètres opératoires déterminés.

Cette étude vise donc l'optimisation, l'étude de la performance et la modélisation du procédé MÉTIX-AC. Les objectifs spécifiques sont les suivants :

- Maximiser le rendement d'enlèvement des métaux toxiques en minimisant la mise en solution des éléments nutritifs présents dans les boues et ce, tout en conservant la consommation des produits chimiques à un niveau acceptable.
- Déterminer, en mode cuvée, l'effet des principaux paramètres opératoires (pH, POR, concentration en réactifs) sur les rendements d'enlèvement des métaux, la répartition des éléments nutritifs et la qualité du conditionnement.
- Proposer un modèle mathématique permettant la sélection de la zone de travail privilégiée selon l'importance accordée à chaque paramètre mesuré.

CHAPITRE 4: MÉTHODOLOGIE

Pour effectuer l'étude des performances du procédé MÉTIX-AC et sa modélisation, diverses étapes ont été suivies. La sélection du site d'échantillonnage et l'échantillonnage des boues devait d'abord être entrepris pour ensuite effectuer quelques tests préliminaires afin d'évaluer leur réactivité. Il a donc fallu sélectionner le polymère le plus apte à conditionner les boues pour le plus vaste éventail de conditions opératoires possibles et tracer des courbes d'évolution du pH et du POR en fonction de l'ajout des réactifs utilisés. De façon à mettre en évidence l'effet des conditions opératoires sur la performance du procédé, et de pouvoir modéliser les résultats de performance, le plus grand nombre possible d'essais ont été réalisés pour couvrir le plus de combinaisons de paramètres opératoires possibles. Une fois les tendances analysées pour chaque critère de performance, un modèle a été conçu pour évaluer la performance globale du procédé pour différentes conditions expérimentales, ce qui permet de déterminer les conditions les plus efficaces d'application du procédé selon les critères de performance prioritaires.

4.1 Échantillonnage des boues

Divers échantillonnages devant être réalisés et les résultats comparés entre eux, la constance dans la composition des boues devait être présente. Le choix du site exact d'échantillonnage relevait donc de plusieurs critères concernant les caractéristiques de l'usine d'épuration et de ses boues :

- Traitement de nature biologique
- Contamination représentative des problématiques habituelles
- Contamination significative omniprésente
- Composition des boues de faible variabilité
- Accès possible pour l'échantillonnage aux moments désirés

Selon ces critères, les boues d'épuration de l'usine d'épuration de la Haute-Bécancour (Black Lake) ont été choisies. En effet, ces boues correspondent en tout point aux critères de sélection établis :

- ✓ Boues générées par des réacteurs biologiques séquentiels (RBS)
- ✓ Contaminées en cuivre, métal le plus fréquemment problématique
- ✓ Concentration de cuivre constamment supérieure au critère C2 (Québec, épandage agricole)
- ✓ Usine reconnue pour la constance de ses rejets (contamination, solides totaux des boues)
- ✓ À proximité raisonnable, l'échantillonnage est autorisé en tout temps

Les boues ont été conservées à 4°C dans des contenants de polypropylène jusqu'à leur utilisation. Deux échantillonnages ont eu lieu, soit un premier le 16 juin 2001 (BB1), puis un second le 10 septembre 2001 (BB2). La composition en métaux et en éléments nutritifs des boues échantillonnées est présentée au tableau 4. La composition des boues en solides totaux est de $(25,4 \pm 0,5)$ g/kg pour BB1 et de $(31,1 \pm 0,2)$ g/kg pour BB2.

Tableau 4: Composition en métaux et éléments nutritifs des boues utilisées lors des essais

	BB1 (mg/kg b.s.)	BB2 (mg/kg b.s.)
Al	18800 ±600	19000 ±400
Ca	8600 ±100	13900 ±200
Cd	2,4 ±0,1	3,0 ±0,1
Cr	140 ±8	139 ±4
Cu	1270 ±40	1800 ±40
Fe	60000 ±1000	37100 ±900
K	8000 ±100	7200 ±200
Mg	16400 ±300	17100 ±200
Mn	419 ±7	468 ±7
Na	3900 ±30	4700 ±100
Ni	129 ±4	134 ±3
P	16500 ±400	19900 ±400
Pb	90 ±10	87 ±1
S	5000 ±200	6700 ±200
Zn	427 ±5	620 ±10

4.2 Choix du polymère

Différents essais ont été effectués pour déterminer le meilleur polymère à utiliser lors de l'étape de conditionnement des boues. Pour ce faire, 6 béciers de capacité de 2 litres contenant 1 litre de boues ont été agités pendant une période de 4 heures à un pH avoisinant 2,5 et une potentiel d'oxydoréduction de 430mV, correspondant à des conditions intermédiaires d'opération du procédé. Chaque volume de boues était acidifié par utilisation d'acide sulfurique et une des solutions oxydantes contenant du peroxyde d'hydrogène et du chlorure ferrique en proportion de 0, 20, 40, 60, 80 ou 100% v/v de chlorure ferrique. Six polymères différents, dont les propriétés sont présentées au tableau 5, ont été utilisés en solution de 1 g/L. Il s'agit des polymères à base d'acrylamide les plus couramment utilisés dans ce type de travaux. Des ajouts de 6 mg/l de hexacyanoferrat(11)-10-hydrate de sodium extra pur $-\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}-$ de Riedel-de-Haën ont aussi été utilisés en combinaison avec le polymère Percol 789 et Zetag 7654.

Tableau 5: Propriétés des polymères utilisés

Nom du polymère	Densité de charge	Poids moléculaire
Percol 342	Anionique	Non disponible
Percol 757	Moyennement cationique (58%)	Élevé
Percol 789	Très cationique (76%)	Non disponible
Zetag 7654	Très cationique ($\cong 100\%$)	Très élevé
LPM 9511	Très cationique	Moyen
Percol E-10	Légèrement anionique	Très élevé

4.3 Courbes d'acidification et de hausse de POR

Ces manipulations ont permis d'évaluer quel effet aura l'ajout de certaines quantités de réactifs sur les boues et de déterminer si la concentration en solides totaux du second échantillonnage (BB2) devra être ajustée pour que les boues réagissent de la même manière que les premières (BB1).

Tout d'abord, pour chaque échantillonnage, une courbe de variation du pH en fonction d'ajouts de 1 ml d'acide sulfurique 10N (obtenue par dilution d'une solution 36N Fisher Scientific sulfuric acid reagent A.S.C. 95,0-98,0%) a été réalisée. Ces manipulations ont été effectuées dans des béchers d'une capacité de 2 litres contenant 1 litre de boues agitées par un agitateur mécanique réglé à 300 tours par minute.

En ce qui concerne les boues du second échantillonnage (Boues BB2), la concentration en solides totaux étant supérieure à celle du premier échantillonnage (31,1 g/kg au lieu de 25,4 g/kg), deux courbes ont été réalisées, soient l'utilisation de boues non diluées et celle de boues diluées de façon à obtenir 25,4 g/kg de solides totaux.

Par la suite, pour chaque agent oxydant, une courbe de variation du potentiel d'oxydoréduction en fonction de l'ajout, soit de peroxyde d'hydrogène 3 % (par dilution d'une solution mère 31,3 % Fisher scientific hydrogen peroxyde 30 %, certified A.C.S.), ou de chlorure ferrique à 11,00 % Fe^{3+} (Environnement EagleBrook Ltd.) ont été tracées.

Dans le cas du premier échantillonnage, avant d'effectuer les courbes de variation du POR, les boues ont été acidifiées à un pH intermédiaire représentatif des conditions expérimentales qui seront appliquées lors des essais. Le pH initial de ces courbes a été fixé entre 4,1 et 4,2, de façon à suivre aussi la diminution de pH associée à l'ajout des agents oxydants. Dans le cas du second échantillonnage, les boues brutes ont été étudiées sans réajustement du pH pour évaluer l'impact d'un des réactifs utilisé seul.

4.4 Essais de lixiviation / première série d'essais

La première série d'essais de lixiviation chimique a été réalisée en ciblant des pH et potentiels d'oxydoréduction. Les essais devant être réalisés sur une période d'un mois pour éviter des changements majeurs de la composition des boues par décomposition, un total maximal de cent essais devait être réalisé, à raison de six essais par jour.

Cinq valeurs de pH, quatre valeurs de POR et cinq solutions oxydantes ont donc été utilisées, soient des valeurs de pH entre 2,00 et 3,00, par intervalle de 0,25, et des POR entre 400 et 475mV, par intervalle de 25 mV.

Une acidification des boues à un pH intermédiaire a d'abord été exécutée à l'aide d'acide sulfurique 10N, puis les agents oxydants ajoutés dans les proportions souhaitées (solution oxydante composée de 0, 25, 50, 75 et 100% (v/v)) jusqu'à l'obtention des conditions opératoires ciblées. Au besoin, la quantité d'acide utilisée a été réajustée.

L'écart entre les conditions ciblées et les conditions réelles d'opération était en tout temps inférieur à 0,1 unité de pH et 10 mV. Les proportions d'agents oxydants sont exprimées en pourcentage de volume pour des raisons pratiques, mais pour des fins de comparaison avec la seconde série d'essais, ces rapports correspondent, en pourcentage (p/p) de fer ferrique, à 0 %; 58,4 % (1,4 g Fe^{3+} / g H_2O_2); 80,8 % (4,2 g Fe^{3+} / g H_2O_2); 92,7 % (12,6 g Fe^{3+} / g H_2O_2) et 100 %.

Les essais ont été réalisés en béchers d'une capacité de 2 litres contenant 1 litre de boues. Six béchers ont été agités en continu pour une période de 4 heures à la fin de laquelle les nouvelles valeurs de pH et de POR sont notées et un volume de lixiviât récupéré par filtration sur un entonnoir Buchner muni d'une membrane Whatman 934-AH de porosité de 1,5 μm . Cette membrane permet d'éliminer la majeure partie des MES sans toutefois se colmater trop rapidement. 20 ml de boues ont été acidifiés par ajout de 1 ml d'acide chlorhydrique concentré de qualité A.S.C. de façon à conserver l'échantillon pour des analyses subséquentes par ICP-AES, et 10 ml ont été acidifiés par 0,5 ml d'acide sulfurique pour analyses subséquentes de la DCO. La fraction restante des boues a été utilisée pour l'optimisation du conditionnement.

4.5 Essais de lixiviation / seconde série d'essais

La première série d'essais effectuée, les résultats obtenus ne montraient pas de tendances nettes. L'utilisation de variables différentes a donc été suggérée. La seconde série d'essais de lixiviation chimique a par conséquent été réalisée par ajout de concentrations fixes de réactifs. L'acide sulfurique 10N est d'abord ajouté, puis une solution de chlorure ferrique à 11,00 % et finalement la solution à 3% de peroxyde d'hydrogène.

Pour permettre le traçage de surfaces tridimensionnelles, les données doivent être réparties uniformément sur la surface. Par conséquent, toutes les combinaisons possibles doivent être utilisées pour toutes les valeurs cibles choisies. Il a été décidé d'augmenter le nombre d'essais à 125 ce qui permettra d'étudier 5 possibilités de valeurs pour chaque variable. En terme de quantité de réactifs utilisés, des volumes entre zéro et 16,0 ml de chlorure ferrique (0,0 à 74,7 kg Fe^{3+} /tbs), entre zéro et 40 ml pour le peroxyde d'hydrogène (0,0 à 31,0 kg/tbs) et entre zéro et 12,0 ml d'acide sulfurique (0,0 à 189,0 kg/tbs) ont été utilisés. Les concentrations maximales permettent l'obtention de conditions expérimentales correspondant aux valeurs cibles extrêmes de la première série d'essais lorsqu'un agent oxydant est utilisé seul (atteinte du pH 2 et POR 475mV). Les essais ont été effectués selon les étapes décrites dans le cas de la première série d'essais (section 4.4).

4.6 Optimisation du conditionnement

Une fois l'essai terminé, plusieurs volumes de 100 ml ont été prélevés pour ajout subséquent d'une dose de la solution de polymère. Les concentrations de polymère ajoutées étaient entre zéro et 4 kg/tbs, par incréments de 0,25 kg/tbs. Pour chaque mélange, des mesures analytiques étaient effectuées pour évaluer la capacité du floc à la déshydratation. Ainsi, à chaque concentration ajoutée, le temps de succion capillaire du floc était mesuré et la qualité globale du floc évaluée. Dans les essais autres que ceux visant à vérifier les tendances, le surnageant du meilleur floc uniquement était analysé pour sa turbidité.

4.7 Mesures analytiques

4.7.1 pH et POR

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

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

4.7.2 Demande chimique en oxygène

La mesure de la demande chimique en oxygène utilise des composés chimiques puissants pour oxyder la matière organique. Cette mesure est un bon indicateur de la quantité de matière organique oxydable. De façon générale, si la mesure de la DBO est utilisée de manière standard (mesure de la quantité de matière organique que les micro-organismes peuvent oxyder), la DCO est fréquemment préférable dans le cadre de contrôle de procédés puisque les résultats sont plus reproductibles et disponibles en quelques heures plutôt qu'en quelques jours. De plus, ne dépendant pas de la survie des bactéries, cette mesure est utile lorsque la matrice étudiée a un effet inhibiteur sur les bactéries, rendant la mesure de DBO impossible.

Les mesures de demande chimique en oxygène ont été effectuées sur toutes les fractions liquides des échantillons en début et fin de traitement ainsi que sur les boues initiales avant traitement. Un suivi de la DCO totale et de la DCO soluble était effectué pour vérifier s'il y avait des modifications significatives de la composition des boues lors d'une même série d'essais. Tous les échantillons préparés pour fin de mesure de la DCO ont préalablement été congelés pour inhiber l'activité bactérienne et analysés simultanément à la fin des essais.

La digestion a été effectuée dans des tubes de type « Hatch high range dichromate COD Reagents vials (0-1500 mg/L) » pendant 2 heures à 150°C, selon le protocole « Hatch dichromate COD method » approuvé selon les méthodes 410.4 de l'USEPA [USEPA 1993] et 2130B de l'APHA [APHA 1992]. Ces tubes contiennent de l'eau déminéralisée, de l'acide chromique, de l'acide sulfurique, ainsi que du sulfate de mercure pour contrer l'oxydation des ions chlorure et du sulfate d'argent pour catalyser l'oxydation des composés organiques résistants.

Six solutions étalons et un blanc étaient préparés à chaque jour d'analyse (0, 50, 100, 250, 500, 1000, 1500 mg/L) à partir d'une solution de 2000 mg/L de potassium hydrogène phtalate (1,7 g moulu et sécher une heure à 120°C dans un litre d'eau ultra-pure). De plus, un échantillon de contrôle à 120 mg/l de DCO (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, eau de rivière et nutriments DMR-176-2001-1) a été utilisé. Suite à la digestion, les étalons et échantillons étaient analysés la journée même sur un spectrophotomètre, modèle UV/Visible Spectronic 601 (Milton Roy Company).

4.7.3 Métaux et éléments nutritifs

Puisque le nombre d'échantillons à analyser était grand, les concentrations en métaux et en éléments nutritifs ont été mesurées par spectrophotométrie à émission de plasma induit (ICP-AES) sur un appareil Vista Ax CCO Simultaneous ICP-AES de Varian. La mesure a été effectuée directement sur la fraction liquide (obtenue par filtration des boues sur Buchner et membrane Whatman 934-AH) en début de traitement (afin de vérifier qu'il n'y ait pas d'évolution significative de la fraction soluble initiale dans le temps) et en fin de traitement; les métaux et éléments nutritifs présents initialement dans les boues ont été analysés après digestion totale sur 24h par HNO₃, HClO₄ et HF, selon le protocole DIG 020.1 (85-08-20) de l'INRS-ETE (méthode de digestion des sédiments), cette méthode apportant des modifications au protocole de digestion des boues d'épuration standardisées 3030.I de l'APHA [APHA 1992]. Les modifications consistent en l'ajout non simultané des acides perchlorique et fluorhydrique, ce qui permet l'obtention d'une solution claire plus facilement. De plus, en modification au protocole DIG 020.1, la récupération des métaux est plus efficace si effectuée par ajout d'acide chlorhydrique concentré ensuite dilué à 5% par ajout d'eau déminéralisée au lieu d'utiliser directement de l'acide 5%. Une matrice d'acide chlorhydrique 5% (v/v) a été utilisée pour conserver tous les échantillons à analyser. De plus, des échantillons de contrôle PACS-2 (sédiments portuaires) et MESS-2 (sédiments marins) certifiés par le Conseil National de la Recherche du Canada ont été utilisés pour des fins de contrôle de la

qualité, ainsi que les échantillons NM-1 de l'INRS-ETE provenant de boues d'épuration de la municipalité de Valcartier séchées, tamisées et homogénéisées. Finalement, une solution de chlorure de Césium améliorant l'atomisation et d'Yttrium à 1 ppm comme standard interne a été mélangée à l'échantillon.

4.7.4 Solides totaux

La teneur en solides totaux peut être définie comme étant le rapport massique entre le résidu sec résultant d'un séchage d'une durée de 24 heures à 105°C et la masse de boue humide avant séchage. La teneur des boues en solides (solides totaux) a été déterminée selon la méthode standardisée 160.3 [USEPA 1983]. Cette valeur inclut les matières solides dissoutes (calcium, chlorures, nitrates, phosphore, fer, soufre et autres ions), en suspension (argile, vase, plancton, algues, fins débris organiques et autres matières solides) ainsi que décantantes.

4.7.5 Qualité du conditionnement

La qualité du conditionnement, ou encore la facilité avec laquelle la déshydratation pourra s'effectuer suite à cette étape, a ici été évaluée par trois mesures différentes. Premièrement, la qualité du floc, un indice faisant état de la qualité visuelle et de la solidité du floc. En second lieu, le temps de succion capillaire mesure la capacité du floc à laisser échapper son eau à travers une membrane filtrante. Finalement, la turbidité du surnageant du floc obtenu permet d'évaluer les matières en suspension demeurant dans la fraction liquide, donc non efficacement agglomérée.

4.7.5.1 Qualité du floc

Il s'agit d'une cotation visuelle de la qualité du floc obtenu suite à l'ajout de la solution de polymère. Une agitation par six transvasements délicats consécutifs était effectuée avant la prise de mesure du temps de succion capillaire. Six agitations supplémentaires subséquentes permettaient d'évaluer la solidité du floc. Un indice de qualité était alors attribué selon l'échelle présentée au tableau 6, un indice de sept ou plus étant caractéristique d'une floculation de bonne qualité.

Tableau 6: Échelle d'évaluation de la qualité du floc

Cotation	Interprétation
0	Aucune différence observée avant et après l'ajout de la solution de polymère
1	Subtile modification de la structure de la boue, aspect fins grains de sable
2	Modification apparente de la structure de la boue, aspect grains de sable
3	Modification évidente de la structure de la boue, aspect gros grains de sable
4	Formation de très petits floccs fragiles
5	Formations de petits floccs fragiles
6	Formation de floc petits à moyennement gros, de faible résistance
7	Formation de floc moyennement gros à gros, de faible résistance à résistance moyenne
8	Formation de floc moyennement gros à gros mais résistants
9	Formation de gros floc résistants
10	Formation de gros floccs très résistants

4.7.5.2 Temps de succion capillaire

La technique généralement utilisée pour évaluer la facilité qu'une boue aura à laisser échapper son eau est la mesure de la résistance spécifique à la filtration (SRF). Ce test est cependant laborieux et donc peu pratique pour l'analyse d'un nombre élevé d'échantillons dans un temps restreint. Le temps de succion capillaire (TSC) est un test développé en remplacement du test de SRF. Il ne nécessite aucun personnel spécialement formé et est particulièrement simple et rapide d'exécution [Baskerville and Gale 1968, Campbell et al. 1978, Vesilind 1988].

La filtration est effectuée par l'effet de succion sur la boue par l'action capillaire d'un filtre absorbant de qualité standard (chromatographie) [Baskerville and Gale 1968]. La mesure parvient à prédire le comportement d'une boue lors de sa déshydratation si les conditions d'agitation simulées au laboratoire correspondent à celles appliquées à grande échelle [Novak and al. 1993]. De plus, la validité du test est confirmée par la relation linéaire observée entre TSC et l'inverse du SRF couramment utilisé [Vesilind 1988, Sarikaya and Al-Marshoud 1993].

L'appareil utilisé est du type CST Unit (capillary Succion Timer) type 304M, de Venture Innovations (Triton Electronics Ltd.). La figure 6 illustre l'appareil utilisé. Ce montage simple comprend un chronomètre électrique relié à deux blocs de plastique entre lesquels est déposée la membrane filtrante (filtre Whatman No.17, chromatography grade) et un cylindre creux (diamètre de 1,8 cm) dans lequel est placé l'échantillon. Trois électrodes sont disposées sur deux cercles concentriques.

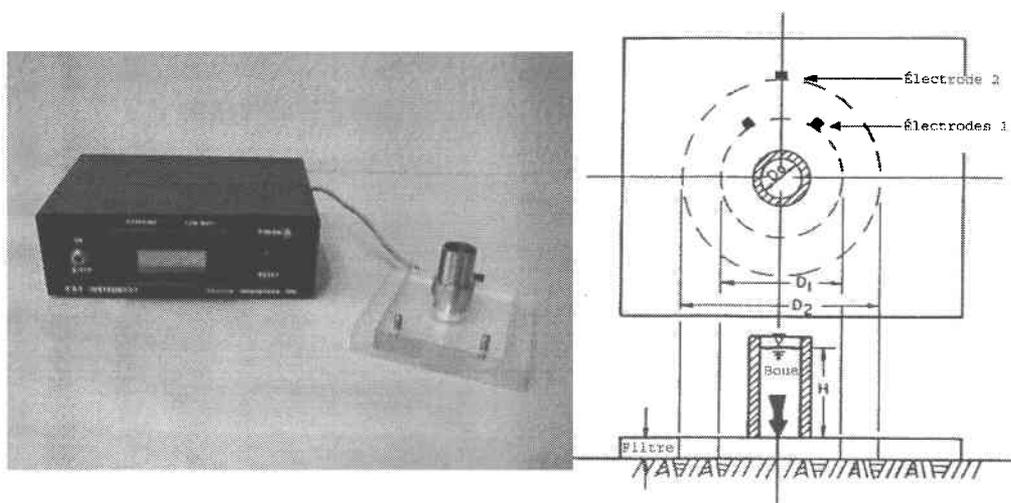


Figure 6: Illustration de l'appareil mesurant le temps de suction capillaire. ($D_1 - D_0 = 0,8$ cm, $D_2 - D_0 = 1,5$ cm).

Lors des manipulations, il suffit de déposer un échantillon de boue dans le cylindre. L'eau commence alors à se déplacer sur le papier filtre formant un front circulaire. Lorsque le front atteint les premières électrodes (électrodes 1), le chronomètre se déclenche pour s'arrêter lorsque le front atteint l'électrode 2. La valeur alors notée sur l'instrument est le TSC, exprimé en secondes. À titre indicatif, un TSC inférieur à 10 secondes est idéal pour une filtration sur filtre à bandes pressantes et entre 10 et 15 secondes pour un filtre-presse.

4.7.5.3 Turbidité du surnageant

La turbidité est une propriété optique de l'eau qui provoque une dispersion ou une absorption de la lumière plutôt qu'une transmission rectiligne à travers l'échantillon [APHA 1992]. Cette propriété d'un liquide dépend donc de la matière en suspension présente, typiquement de grosseur inférieure à 1,0 mm [USEPA 1993]. Ici, cette mesure indique à quel point la matière demeure en suspension dans la fraction liquide plutôt que d'être retenue en floes suite au conditionnement des boues.

La turbidité a été mesurée en unité néphéométriques (NTU) sur le surnageant (filtration par gravité) du floc formé lors du conditionnement (selon les conditions sélectionnées lors de l'optimisation). La membrane utilisée est de type Whatman 04 (porosité près de 25 μm) pour permettre l'obtention d'une quantité suffisante de surnageant tout en limitant la perte de matières en suspension. L'analyse a été effectuée par un turbidimètre Hatch 2100AN Turbidimeter, utilisant un filtre lumineux selon les normes de l'USEPA, méthode 180.1 [USEPA 1993]. La calibration de l'appareil était vérifiée quotidiennement par des étalons (20 et 200 NTU).

4.8 Élaboration et application du modèle

La modélisation de résultats obtenus a été effectuée en fonction des tendances observées. Lorsque les résultats montrent des tendances correspondant à des relations mathématiques connues (parabolique, hyperbolique, sigmoïde, linéaire...), un modèle peut alors être aisément créé. Étant donné la complexité de la matrice des boues d'épuration, les résultats présentent cependant des tendances ne correspondant pas à une forme mathématique prédéfinie.

Dans ces circonstances, il convient plutôt de quantifier la performance de chaque essai de façon à pouvoir déterminer la ou les meilleures conditions expérimentales. Ainsi, une équation mathématique calculera un indice de performance tenant compte de chaque critère étudié. La construction du modèle a été effectuée à partir de la seconde série d'essais (BB2), série montrant les tendances les plus nettes et donc plus significatives.

Les différents paramètres étudiés devront être ramenés à une unité de mesure commune, et se verront attribués un coefficient pour pondérer leur importance dans l'équation en fonction de leur signification physique. Cette équation permettra donc de jauger l'efficacité de chaque condition expérimentale évaluée et ainsi de prédire la zone préférentielle de travail selon les critères d'importance préalablement établis. Toutefois, étant donnée la variabilité des boues, aucun critère de valeur limite ne sera utilisé. En effet, si les conditions d'opérations les plus performantes sont similaires lors du traitement de différentes boues (ou d'une même boue à des moments différents), la solubilisation maximale d'un élément peut varier grandement.

4.8.1.1 Structure de l'indice de performance

La structure générale de l'équation formée est donnée par l'équation [1]. La performance globale d'un essai est caractérisée par les quatre grands objectifs de la décontamination: 1) maximiser l'enlèvement des métaux, 2) minimiser l'enlèvement des éléments nutritifs présents dans les boues, 3) minimiser les coûts associés au traitement, et finalement 4) permettre la déshydratation adéquate du milieu réactionnel suite au traitement (conditionnement).

Chacun de ces quatre critères de performance forme un sous-indice de performance ($I_{\text{Métaux}}$, $I_{\text{ÉlémentsNutritifs}}$, $I_{\text{Coûts}}$ et $I_{\text{Conditionnement}}$) qui permet d'évaluer la performance du procédé vis-à-vis de ce critère. L'indice de performance globale (I_p) d'un essai doit tenir compte de tous ces critères et est la somme pondérée de chacun de ces sous-indices.

$$I_p = P_1 I_{\text{Métaux}} + P_2 I_{\text{ÉlémentsNutritifs}} + P_3 I_{\text{Coûts}} + P_4 I_{\text{Conditionnement}} \quad [1]$$

Puisque les valeurs numériques obtenues pour chaque paramètre ne sont pas toutes du même ordre de grandeur et ne peuvent être ramenées à une unité de mesure commune, il est impossible d'effectuer les calculs mathématiques sur ces valeurs.

En effet, le sous-indice $I_{\text{Métaux}}$ comprend les fractions solubles en fin de traitement des différents métaux pouvant être problématiques (fraction soluble du cuivre, zinc, nickel, chrome, cadmium, plomb et aluminium). De même pour $I_{\text{ÉlémentsNutritifs}}$, mais cette fois pour les paramètres apportant une valeur fertilisante au boues (fraction soluble du phosphore, DCO, potassium, magnésium, calcium et sodium). Ces deux sous-indices ne posent donc pas de problème, étant du même ordre de grandeur.

Toutefois, les coûts sont exprimés en dollars et varient de zéro à 150,18\$, et les paramètres mesurant l'efficacité du conditionnement utilisent trois unités différentes: la turbidité en NTU (valeurs de zéro à 460), le temps de succion capillaire en secondes (de zéro à 260) et la qualité du floc, une appréciation visuelle (valeur entre zéro et 10). Ces ordres de grandeur variables des paramètres rendent leur traitement mathématique très ardu s'ils ne sont pas ramené à une unité commune ou à une valeur adimensionnelle.

Ainsi, il a été décidé de ramener chaque résultat à une valeur adimensionnelle correspondant à une loi normale centrée réduite. Ainsi, à chaque mesure exécutée sur un essai est soustraite la moyenne (μ) calculée sur tous les traitements, le tout divisé par l'écart type (σ) de cette même série de valeurs. Cette transformation permet d'effectuer des calculs sur les différentes valeurs mesurées et de mieux comparer les essais entre eux.

En effet, tous les paramètres sont ramenés à une distribution de moyenne égale à zéro et d'écart type égal à un. Il est dès lors inutile de posséder une connaissance physique des paramètres et des valeurs moyennes afin d'évaluer si un essai est particulièrement performant : il suffit de regarder la valeur transformée.

Cette transformation mathématique a d'ailleurs pour avantage de donner moins de poids aux valeurs à un écart-type près de la moyenne (valeurs entre -1 et 1) par rapport aux valeurs extrêmes.

Enfin, la transformation évite de devoir tenir compte de l'ordre de grandeur des résultats lors de la pondération, en les ramenant à un même ordre de grandeur. Les équations [2], [3], [4] et [5] présentent le calcul mathématique à effectuer pour chacun des sous-indices de performance.

$$I_{\text{Métaux}} = \sum_{\forall \text{métaux}} P_{\text{Métal}} \left(\frac{[\text{Métal}] - \mu_{\text{Métal}}}{\sigma_{\text{Métal}}} \right) \quad [2]$$

$$I_{\text{É.Nutritifs}} = - \sum_{\forall \text{É.Nutritifs}} P_{\text{É.Nutritif}} \left(\frac{[\text{É.Nutritif}] - \mu_{\text{É.Nutritif}}}{\sigma_{\text{É.Nutritif}}} \right) \quad [3]$$

$$I_{\text{Coûts}} = -P_{\text{Coûts}} \left(\frac{\text{Coût} - \mu_{\text{Coûts}}}{\sigma_{\text{Coûts}}} \right) \quad [4]$$

$$I_{\text{Conditionnement}} = \sum_{\text{TSC, Turb., Qualité}} P_{\text{paramètre}} \left(\frac{\text{Valeur}_{\text{Paramètre}} - \mu_{\text{valeursduparamètre}}}{\sigma_{\text{valeursduparamètre}}} \right) \quad [5]$$

La structure des équations quantifiant la performance du procédé sous certaines conditions expérimentales étant établies, la pondération adéquate de chaque paramètre étudié sera posée en fonction de leur signification physique et donc de leur importance dans la problématique étudiée, ainsi que de leur variabilité lors des différents essais réalisés.

Enfin, chaque sous-indice de performance sera pondéré par un coefficient qui tiendra compte de l'importance de chaque objectif de la décontamination. Cette pondération sera établie selon les résultats fournis par l'équation.

En effet, il a été décidé que les quinze meilleurs essais selon l'indice de performance devraient correspondre aux quinze meilleures conditions expérimentales. En d'autres termes, aucun essai montrant de faibles performances pour un des critères ne devra être présent dans ces quinze premiers essais et aucun essai ne présentant pas de faiblesse majeure ne devra y être absent. Il sera toutefois certainement difficile d'obtenir de tels résultats étant données les tendances contradictoires pouvant être observées entre deux sous-indices.

CHAPITRE 5: RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les deux séries d'essais de décontamination des boues ont été précédées de quelques tests préliminaires visant la détermination des conditions opératoires à étudier. Tout d'abord, la solution de polymère à utiliser, soit celle étant efficace pour une grande gamme de concentrations a été déterminée, puis les courbes d'acidification et de hausses du POR du milieu suite à l'ajout des réactifs ont été tracées.

Suite à la première série d'essais réalisés sur les boues d'épuration municipales de la Haute-Bécancour, il a été convenu d'utiliser les concentrations de réactif comme variables expérimentales, et non des valeurs cibles de pH et POR (mV); cela faisait suite à l'observation que les variations des paramètres étudiés n'étaient pas claires en fonction du pH et du POR (mV). Tout d'abord, certaines combinaisons de pH, POR et solution oxydante n'ont pu être réalisées puisque les valeurs cibles étaient impossibles à atteindre. Il en résulte une quantité insuffisante d'essais pour bien évaluer les tendances. Par exemple, l'utilisation de chlorure ferrique seul pour atteindre un POR de 425mV, même sans ajout d'acide, permet une acidification du milieu réactionnel sous pH 2,75, ce qui rend impossible l'évaluation de certaines conditions expérimentales (pH 3,00 et POR 425 par exemple). Ensuite, une hypothèse alors posée était que des conditions opératoires de même pH et POR pouvaient être obtenues par des compositions de réactifs différentes, chaque réactif affectant plus ou moins le pH ainsi que le POR. Des solubilisations variables pouvant être obtenues, ce qui explique l'absence des tendances.

Il en découle que les résultats obtenus lors de la première série d'essais se retrouvent incomplets et montrant des tendances généralement floues. Par conséquent, les résultats de la seconde série seront utilisés pour l'analyse des tendances et la modélisation des résultats, quoi que des références aux résultats obtenus lors de la première série d'essais (APPENDICE 1, page 125) pourront être faites pour compléter les analyses et vérifier les résultats.

Les prochaines sections discutent tout d'abord des résultats obtenus lors des expériences préliminaires (choix du polymère, courbes d'acidification et courbes de hausse du POR), puis montrent ceux résultant des essais de lixiviation de la seconde série d'essais suivi de la modélisation effectuée de la performance des essais, incluant les informations disponibles provenant d'autres études réalisées. Finalement, à l'aide des informations recueillies, les conditions optimales d'opération du procédé peuvent être établies.

5.1 Choix du polymère

La qualité du floc obtenue suite à l'ajout du polymère à 100 ml du milieu réactionnel après traitement, a été évaluée par un indice entre zéro et 10. Les traitements sont identifiés selon le pourcentage (v/v) de solution de chlorure ferrique dans la solution oxydante composée de chlorure ferrique (solution à 11,00%) et de peroxyde d'hydrogène 3%. Des concentrations de polymère entre 1 kg/tbs et 7 kg/tbs ont été tentées, la meilleure qualité de floc étant notée. Le tableau 7 présente les résultats obtenus.

Tableau 7: Sélection du polymère à utiliser lors du conditionnement et utilité d'utilisation du $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]10\text{H}_2\text{O}$

Solution oxydante (%v/v FeCl_3)	Percol 342	Percol 757	Percol 789	Percol 789 & $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(\text{aq})}$	Zetag 7654	Zetag 7654 & $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(\text{aq})}$	LPM 9511	E-10
0	6	0	0	0	0	10	0	9
20	0	0	6	6	6	9	0	0
40	0	0	0	0	0	9	0	0
60	0	0	0	0	0	9	0	0
80	0	0	0	6	6	10	0	0
100	0	0	0	6	6	9	0	6

Les résultats indiquent que l'utilisation de $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]10\text{H}_2\text{O}$ en combinaison avec le Zetag 7654 permet d'obtenir des floes d'excellente qualité, et ce pour toutes les solutions oxydantes utilisées. Ce sera donc la combinaison choisie.

Bien entendu, une telle démarche implique que, sous certaines conditions absentes du tableau, un autre polymère pourrait offrir de meilleurs résultats, mais, pour des raisons de temps, il est impossible d'optimiser le procédé en fonction du type de polymère et du dosage optimal, étant donné la diversité des polymères disponibles sur le marché.

Il est donc préférable de cibler le/les polymère(s) les plus polyvalents pour permettre une comparaison de la filtrabilité des boues ayant subi le traitement, dans ce cas, tous les essais seront coagulés par l'utilisation d'une solution de Zetag 7654 en conjonction avec l'aide flocculant.

5.2 Acidification et hausse du potentiel d'oxydoréduction

Des courbes d'acidification et de hausse du POR du milieu réactionnel ont été effectuées sur les boues de chaque échantillonnage afin d'observer leur réactivité face aux produits ajoutés. La figure 7 représente la courbe de modification du pH du milieu réactionnel suite à l'ajout d'acide sulfurique. Cette courbe montre que, malgré la différente concentration en solides totaux, la dilution des boues BB2 n'est pas nécessaire puisque la courbe d'acidification de ces boues se rapproche davantage de la courbe obtenue pour les boues BB1 que de celle obtenue à concentration égale de solides totaux. Les boues BB2 seront donc utilisées non diluées, évitant ainsi de s'imposer une étape de dilution.

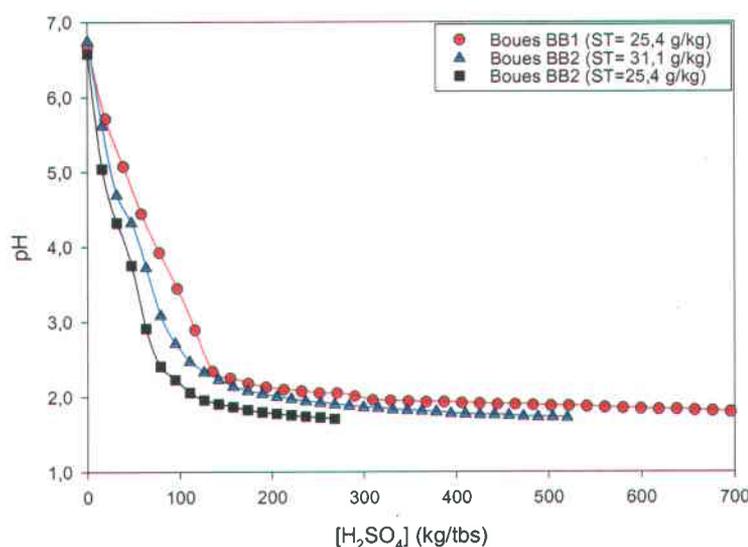


Figure 7 : pH résultant de l'ajout d'acide sulfurique dans 1L de boues lors du premier échantillonnage (Boues BB1) ainsi que lors du deuxième échantillonnage (Boues BB2 brutes et diluées à 25,4 g/kg).

De plus, les courbes d'acidification des boues (figure 7) montrent que la réduction du pH sous pH 2,00, est pratiquement nulle. Il devient donc économiquement inutile d'opérer le procédé sous ces valeurs. Les essais de la première série seront donc réalisés à un pH compris entre 2,00 et 3,00, suffisant pour solubiliser les métaux, mais réduisant la consommation d'acide.

La figure 8 présente les courbes de variation du potentiel d'oxydoréduction en fonction de l'ajout, soit de peroxyde d'hydrogène 3 % obtenus par dilution d'une solution mère (Fisher scientific hydrogen peroxyde 30 %, certified A.C.S.) ou de chlorure ferrique à 11,00 % Fe³⁺ (Environnement EagleBrook Ltd.).

Dans le cas du premier échantillonnage, avant d'effectuer les mesures du POR, les boues ont été acidifiées à un pH intermédiaire représentatif des conditions expérimentales qui seront appliquées lors des essais. Le pH initial de ces courbes a été fixé entre 4,1 et 4,2. Dans le cas du second échantillonnage, les boues brutes ont été étudiées sans réajustement du pH pour évaluer l'effet des réactifs.

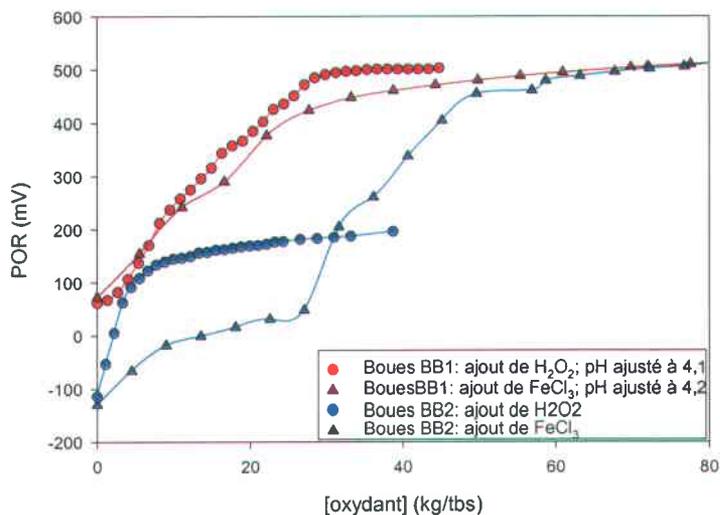


Figure 8 : Variation du potentiel d'oxydoréduction lors de l'ajout d'oxydant.

La figure 8 montre que l'utilisation du peroxyde d'hydrogène permet l'obtention de POR élevés plus rapidement que l'utilisation du chlorure ferrique, si une acidification préalable des boues est exécutée. Cependant, un plateau est atteint rapidement vers 500mV alors que l'utilisation de chlorure ferrique permet l'obtention d'une valeur maximale de 538 mV à environ 100 kg/tbs de fer ferrique (Fe^{3+}), et ce peu importe l'acidification préalable des boues, ou son absence. Toutefois, pour élever le POR à des valeurs supérieures à 500 mV, le faible gain de POR ne justifie pas l'investissement supplémentaire à effectuer. De par la hausse moins accrue du POR au-dessus des 500mV, soit plus de 30 kg/tbs de peroxyde d'hydrogène ou 70 kg/tbs de Fe^{3+} , les valeurs utilisées lors des essais ce devraient pas excéder ces limites.

5.3 Tendances observées

Sous cette section se retrouvent les résultats de la seconde série d'essais ainsi que l'analyse des tendances qu'ils présentent. Elle est divisée en quatre sous-sections : l'analyse des rendements d'enlèvement des métaux, du maintien des éléments nutritifs, de la qualité du conditionnement et des coûts.

Chaque sous-section est ensuite subdivisée pour présenter chaque paramètre étudié qui s'y rattache. La présentation est similaire pour tous les paramètres, soit une analyse textuelle des résultats et tendances pour le paramètre en question, suivi d'une page graphique illustrant les résultats.

Les figures présentées sont composées de quinze graphiques de surface tridimensionnelle. Une rangée de cinq graphiques présente tous les résultats obtenus lors des 125 essais, selon les mêmes axes mais pour les différentes valeurs de la quatrième variable non représentée, en ordre croissant. Les trois rangées permettent l'analyse des tendances pour toutes les combinaisons possibles d'axes.

5.3.1 Rendement d'enlèvement des métaux

Cette section présente tout d'abord les principaux modes d'action directe potentiels des agents de lixiviation utilisés, explication nécessaire à l'analyse des tendances observées. Ensuite, elle se divise pour présenter les résultats obtenus pour le cuivre, le zinc, le nickel, le chrome, le cadmium, le plomb et le manganèse. Les tendances de solubilisation sont analysées en accord avec les divers mécanismes d'action identifiés pour l'acide et les deux agents oxydants utilisés.

De façon générale, les métaux sont sous des formes peu solubles dans les boues, excepté lorsque le pH devient inférieur à 6,5 [McBride 1998]. La lixiviation des métaux se produit principalement par la formation de complexes solubles avec la matière organique.

À pH acide, les acides aminés amphotères libèrent les métaux adsorbés; la présence d'agents complexant tels HCO_3^- , Cl^- , OH^- et les substances humiques en solution permettent de lier efficacement les métaux [Olsson 1998].

Si l'augmentation de l'acidité du milieu n'est pas suffisante pour solubiliser certains métaux, principalement les sulfures, sulfates et métaux fortement liés, l'addition de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique améliore les rendements de solubilisation par divers processus.

La solubilisation accrue des métaux en présence de fer ferrique peut s'expliquer par divers mécanismes réactionnels. Tout d'abord, son ajout occasionne une acidification accrue du milieu.

Ensuite, la précipitation préférentielle des sulfures de fer (équation 6) peut avoir lieu. En effet, ces sulfures sont beaucoup plus stables ($\text{pK} \cong 85$) que ceux formés par tous les autres métaux et la solubilisation de ces derniers pourrait donc être ainsi provoquée.



De plus, l'utilisation conjointe de fer ferrique et de peroxyde d'hydrogène permet une synergie efficace pour soutenir la solubilisation des métaux et pour attaquer la structure de la matière organique et ses propriétés complexantes.

D'abord, lors d'une hausse du potentiel d'oxydoréduction, l'oxydation des sulfures libère le métal (exemple d'oxydation par le chlorure ferrique donné par l'équation 7).



Quant à lui, le peroxyde d'hydrogène peut former, en milieu acide, un composé stable (équation 8) capable de réagir avec les molécules nucléophiles comme les acides organiques et les cétones, ce qui permettrait éventuellement de les décomposer en libérant les métaux adsorbés. La stabilité de ce composé n'est toutefois pas démontrée dans les boues d'épuration municipale.



Si le peroxyde d'hydrogène peut réaliser l'oxydation des sulfures (équation 7), il a une affinité supérieure pour la matière organique en milieu acide. Il peut y avoir alors formation de radicaux en présence de métaux de transition réduits tel le fer, le chrome hexavalent, le cuivre et le manganèse (équation 9).



Le peroxyde d'hydrogène manifestant aussi un caractère réducteur, cette activation radicalaire peut aussi être effectuée en présence de métaux de transition oxydés (équation 10).



La grande réactivité manifestée par l'utilisation de peroxyde d'hydrogène s'explique de plus par les réactions de propagation radicalaire (équation 11) qui augmentent le nombre de radicaux produits.



En effet, le potentiel d'oxydoréduction du radical $^{\circ}\text{OH}$ est de 2,8 V comparativement à celui du peroxyde d'hydrogène même qui est de 1,776 V. Ces radicaux étant très réactifs vis-à-vis la matière organique, ils permettent de dégrader différents composés réfractaires tels les phénols et certains acides humiques.

Toutefois, les radicaux étant des espèces très réactives, lorsque la concentration de matière organique est insuffisante, ils réagissent avec les espèces disponibles dans la phase de terminaison du mécanisme radicalaire.

Tout d'abord, les radicaux peuvent réagir avec les protons du milieu acide (équation 12).



Les réactions entre les radicaux et le fer ferreux (et autres métaux réduits) occasionne la destruction des radicaux, ce qui met fin à la phase de propagation radicalaire (équations 13,14).



La réaction des radicaux avec certains métaux oxydés peut aussi détruire les radicaux par formation d'oxygène gazeux (équations 15).



Finalement, l'hydrolyse acide ou oxydante permet la dégradation des composés organiques les plus facilement biodégradables ainsi que la fragmentation d'une partie des composés réfractaires pour former des composés biodégradables. Par ce fait, une partie des métaux adsorbés peuvent être libérés de la matière organique.

Il s'agit donc des mécanismes se produisant potentiellement dans les boues et permettant d'expliquer la solubilisation des métaux et les tendances individuelles observées.

5.3.1.1 Cuivre

Le cuivre est l'élément le plus problématique des boues étudiées par sa concentration (1800 mg/kg b.s.) supérieure à la norme C2 de 757 mg/kg b.s. (Québec, épandage agricole). La solubilisation du cuivre (figure 9) est influencée par les trois variables expérimentales ($[H_2O_2]$, $[Fe^{3+}]$, $[H_2SO_4]$), ce qui suggère qu'elle dépend principalement du POR du milieu (voir APPENDICE 2, page 151). De façon générale, elle augmente lors de l'ajout de produits chimiques, mais tend à former un plateau à forte concentration de réactifs.

De bons rendements de solubilisation sont obtenus, atteignant sa fraction moyenne soluble de 53 % en fin de traitement. À 74,7 kg/tbs Fe^{3+} , le cuivre est très soluble (au moins 66 %), peu importe la présence des autres réactifs. La courbure de la surface tridimensionnelle est moins prononcée suivant l'augmentation de la concentration en fer ferrique; il s'agit donc de la variable qui a le plus d'influence. En effet, tous les essais qui solubilisent le cuivre à plus de 80 % utilisent une concentration égale ou supérieure à 37,3 kg/tbs de fer ferrique.

L'ajout de peroxyde d'hydrogène permet toutefois de minimiser la quantité d'oxydants utilisés pour obtenir un bon pourcentage de solubilisation. Ce phénomène peut s'expliquer par la régénération du fer ferrique par l'action du peroxyde d'hydrogène dans une réaction d'oxydoréduction. Ainsi, de bons rendements de solubilisation (75 %) sont obtenus à 94,5 kg/tbs H_2SO_4 pour une solution lixivante composée de 56,0 kg/tbs Fe^{3+} et sans H_2O_2 , mais des rendements équivalents (82 %) sont obtenus lors de l'utilisation d'une solution composée de 37,3 kg/tbs Fe^{3+} , si la concentration de H_2O_2 est élevée à 15,5 kg/tbs.

Le cuivre formant généralement des complexes stables avec les acides humiques et les ligands azotés, oxygénés et soufrés, ainsi que des sulfures insolubles ($pK \cong 36$; le plus insoluble excepté Fe_2S_3 de $pK \cong 85$), il est attendu qu'il ne soit pas influencé outre mesure par la présence d'acide sulfurique seul, ces composés n'étant pas solubles en milieu acide, les sulfures, par exemple, n'étant solubles en milieu aqueux qu'à 10^{-10} M à pH 2. Une hausse du potentiel d'oxydoréduction est donc nécessaire à leur solubilisation et l'action du fer ferrique la favorise vraisemblablement par oxydation des sulfures, précipitation préférentielle et activation du peroxyde d'hydrogène. L'efficacité du fer pourrait aussi s'expliquer par sa petite taille et à sa facilité à se substituer au cuivre par échange ionique sur les sites d'adsorption.

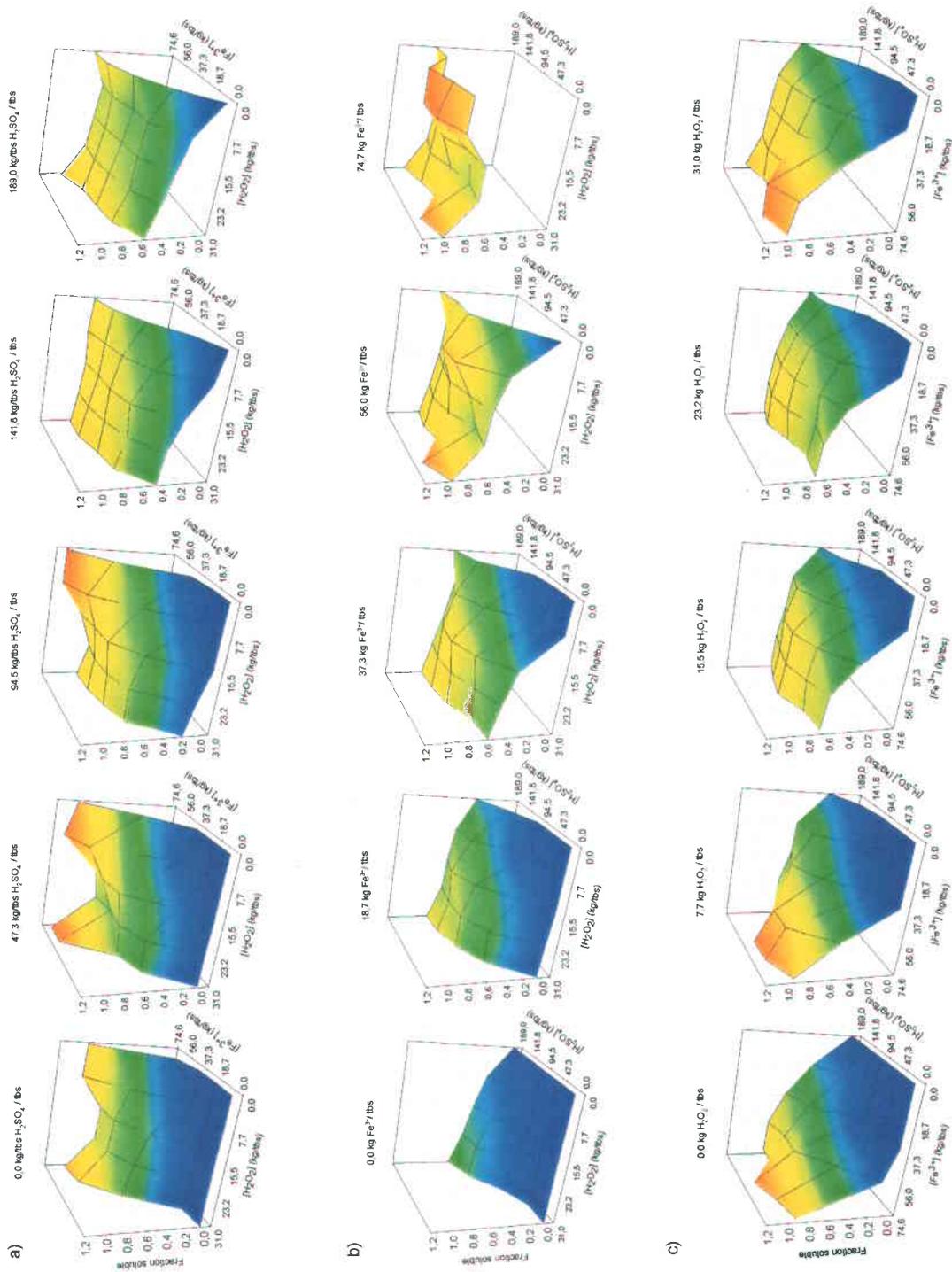


Figure 9: Fraction soluble du cuivre en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.1.2 Zinc

La concentration initiale de zinc dans les boues étudiées (620 mg/kg b.s.) est inférieure à la norme C2 de 1 850 mg/kg b.s. (Québec, épandage agricole), bien que supérieure à la norme C1 d'excellente qualité environnementale (500 mg/kg b.s.). Les tendances de solubilisation du zinc (figure 10) apparaissent similaires à celles observées pour le cuivre, quoi qu'il puisse être solubilisé par de plus faibles concentrations de réactifs et que l'utilisation d'acide sulfurique ait un effet plus important. Sa solubilisation est légèrement plus facile que celle du cuivre, une fraction soluble moyenne de 59 % étant obtenue pour l'ensemble des traitements (contrairement à 53 % pour le cuivre).

En effet, la solubilisation du zinc est caractérisée par l'influence des trois variables expérimentales ($[H_2O_2]$, $[Fe^{3+}]$, $[H_2SO_4]$), l'influence du fer ferrique étant plus marquée. 53 % du zinc est solubilisé à 56,0 kg/tbs Fe^{3+} , alors que 74,7 kg/tbs Fe^{3+} sont nécessaires pour le cuivre), et ce peu importe la concentration des autres réactifs; cet élément est solubilisé à 49% par ajout de 141,8 kg/tbs H_2SO_4 , pour toute concentration des autres réactifs. Par conséquent, contrairement au cuivre, le facteur dominant qui contrôle sa solubilisation est le pH du milieu réactionnel (voir APPENDICE 2, page 151). Toutefois, le POR (surtout augmenté par l'ajout de fer ferrique) a une importance pour améliorer le rendement de solubilisation. Ainsi, de meilleurs rendements sont obtenus (95 % au lieu de 85 %) lors de l'utilisation de 7,7 kg/tbs H_2O_2 (POR = 445 mV; pH = 2,0) par rapport à son absence (POR = 401 mV; pH = 2,0) lors de l'utilisation de 56,0 kg/tbs Fe^{3+} et 94,5 kg/tbs H_2SO_4 , mais de plus faibles rendements (70 %) résultent de l'utilisation conjointe de peroxyde d'hydrogène (23,2 kg/tbs) et de fer ferrique (18,7 kg/tbs), à 94,5 kg/tbs H_2SO_4 (POR = 517 mV; pH = 2,4).

L'affinité moindre du zinc envers les ligands par rapport au cuivre explique sa facilité de solubilisation. Lorsque les sites d'adsorption sont occupés par le cuivre, le zinc doit se retrouver sous d'autres formes (plus solubles en milieu acide). Ainsi, il pourrait se solubiliser par le remplacement du zinc par un proton ou un cation ferrique plus petit et plus chargé, qui s'adsorbe mieux, par la solubilisation des carbonates (la formation de $[H_2CO_3]$ à pH inférieur à 6) ou encore par solubilisation des hydroxydes métalliques et libération des métaux adsorbés. La spéciation d'une fraction demeure donc similaire à celle du cuivre, alors qu'une autre est plus soluble en milieu acide, ce qui explique sa solubilisation accrue par addition de Fe^{3+} , mais aussi par ajout d'acide sulfurique.

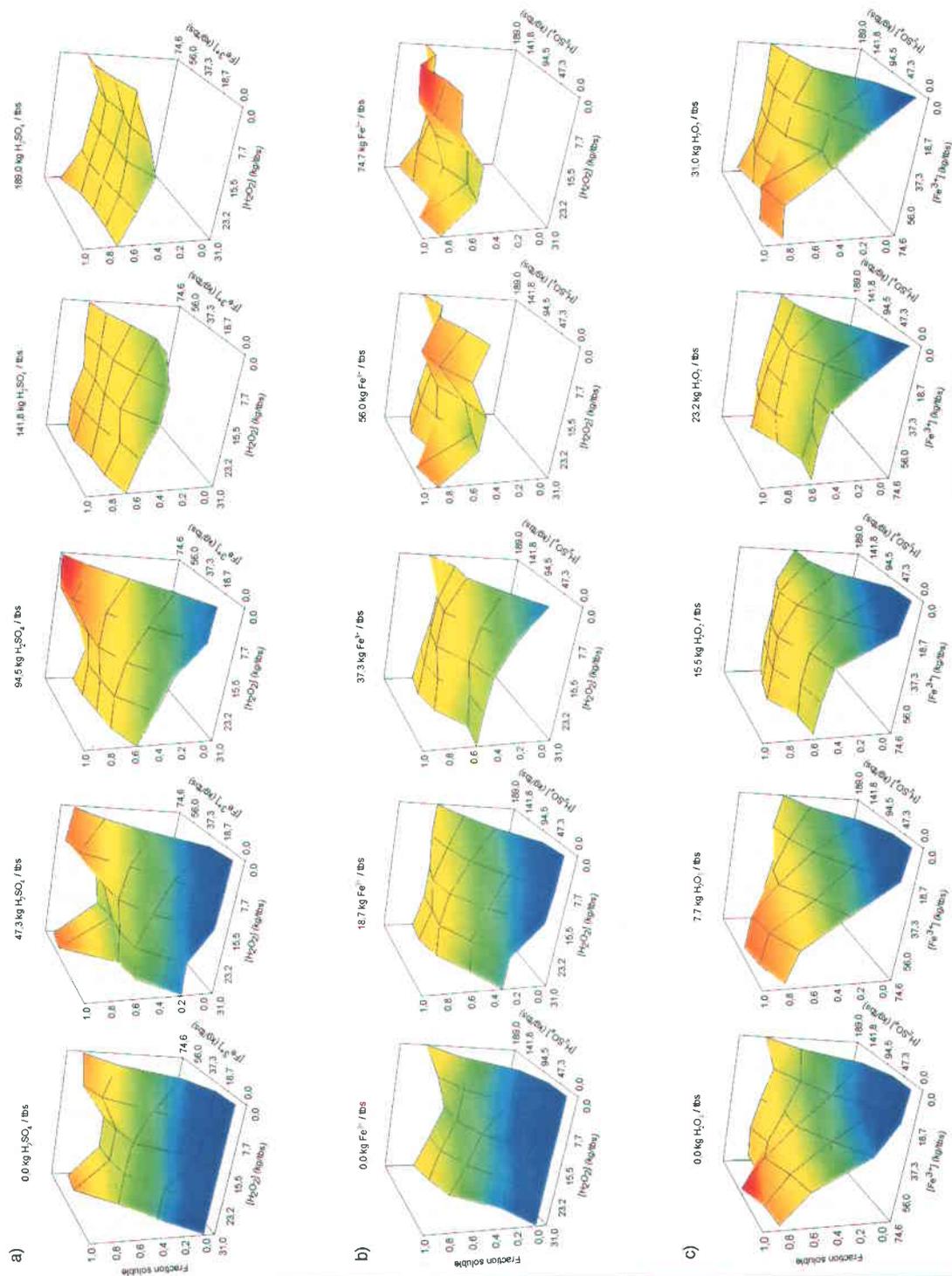


Figure 10: Fraction soluble du zinc en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.1.3 Nickel

La concentration de nickel dans les boues (134 mg/kg b.s.) est initialement inférieure à la norme C2 de 180 mg/kg b.s. imposée au Québec pour l'épandage agricole des boues, quoi que supérieure à la norme C1 de 62 mg/kg b.s.. Son élimination n'est par conséquent pas prioritaire. Le procédé tel qu'appliqué ne permet pas de diminuer sa concentration sous le critère C1, la fraction soluble moyenne étant limitée à 24 %, le rendement maximal de solubilisation obtenu a été de 44 %, alors que l'enlèvement de 65 % après déshydratation était nécessaire pour atteindre le critère C1. Les essais permettant d'atteindre les 40 % de solubilisation du nickel sont ceux réalisés à 74,6 kg/tbs Fe^{3+} avec au moins 94,5 kg/tbs H_2SO_4 .

Les rendements de solubilisation du nickel sont peu variables dans la gamme de conditions opératoires tentées ($\sigma = 10\%$) et les tendances observées peuvent donc ne pas être significatives. Cette faible variation peut cependant s'expliquer par la faible concentration relative de nickel par rapport à d'autres métaux (cuivre et zinc par exemple) et par son affinité plus faible pour les ligands oxygénés, azotés et soufrés (donc se retrouve moins sous ces formes oxydables). Le nickel est aussi un cation de plus petite taille que le cuivre et le zinc, et est donc moins sujet à l'échange ionique puisqu'il est adsorbé plus efficacement.

Tel que montrée par la figure 11, la solubilisation du nickel augmente lors de l'utilisation d'acide sulfurique et de chlorure ferrique, mais demeure insensible à l'addition de peroxyde d'hydrogène. Elle n'est donc pas reliée au POR global du milieu réactionnel, mais dépend des réactifs particuliers qui ont été utilisés. La solubilisation du nickel est toujours supérieure à des pH bas, ce qui correspond à sa tendance à former des composés relativement solubles dans ces conditions.

En fait, s'il se retrouve généralement lié aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse dans les boues, ces composés sont solubles en milieu acide ainsi que les sulfures (solubles à $10^{-1,5}\text{M}$ en milieu aqueux de pH 2). Toutefois, cette solubilité est faible, ce qui peut expliquer la faible solubilité générale observée pour le nickel.

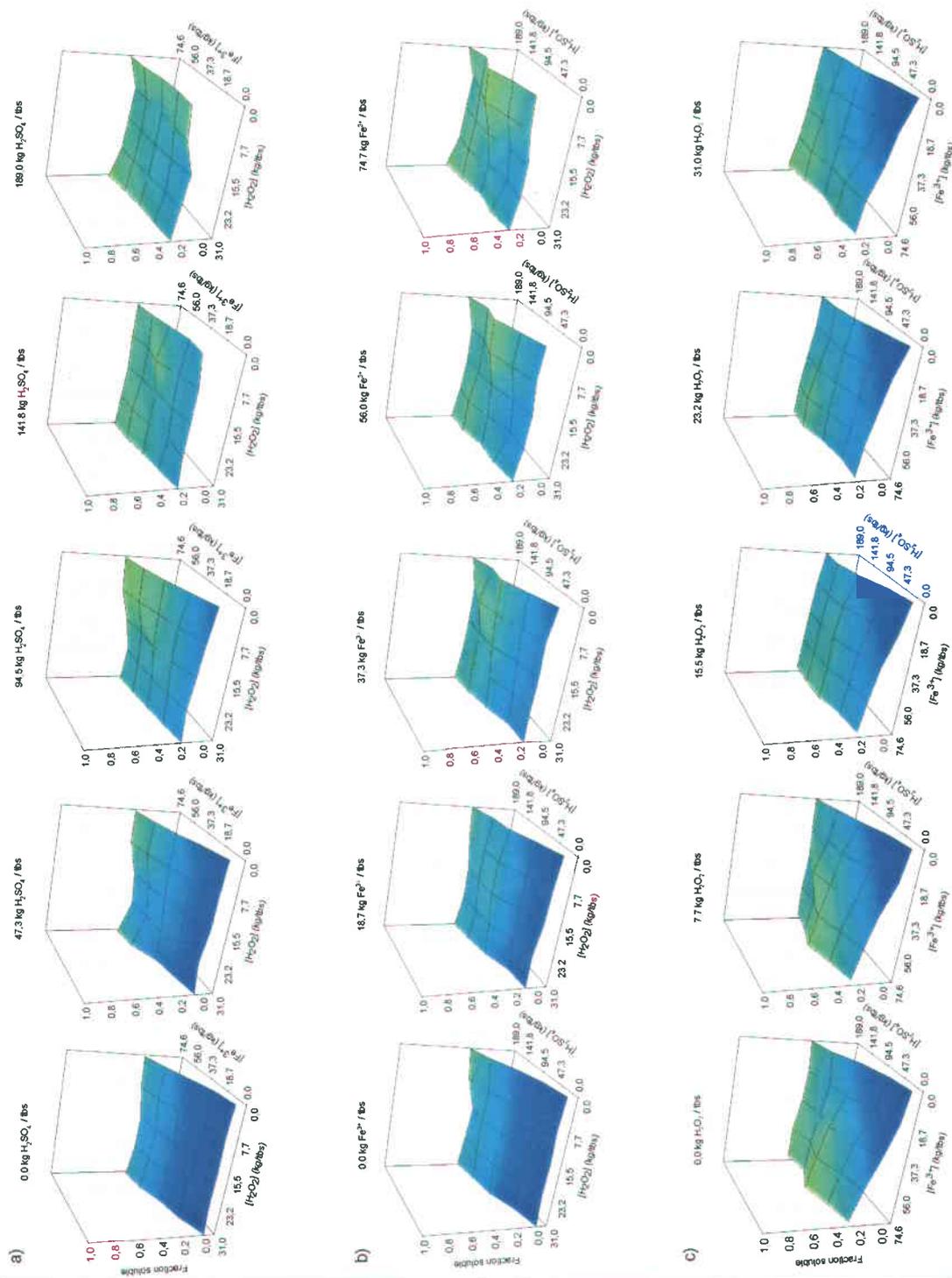


Figure 11: Fraction soluble du nickel en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique), b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.1.4 Chrome

La concentration initiale de chrome dans les boues (139 mg/kg b.s.) est inférieure à la norme C1 de 210 mg/kg b.s. (Québec, épandage agricole), sa solubilisation n'est donc pas primordiale. Toutefois, étant donné la faible solubilisation générale (fraction soluble maximale de 34 % et moyenne de 14 %) et la faible variabilité des résultats ($\sigma = 10\%$), les analyses de tendances posées, visibles sur la figure 12, ne sont peut-être pas significatives et devraient être vérifiées sur des boues plus contaminées.

La solubilisation du chrome augmente lors de l'utilisation d'acide sulfurique et de chlorure ferrique, mais demeure plutôt insensible à l'addition de peroxyde d'hydrogène. Elle n'est donc pas reliée au POR global (voir APPENDICE 2, page 151) du milieu réactionnel, mais dépend des réactifs utilisés.

Différents mécanismes peuvent expliquer ses schèmes de solubilisation. Premièrement, généralement adsorbé sur la matière organique, les sulfures et les hydroxydes de fer et de manganèse, il doit être partiellement soluble en milieu acide et sujet à l'échange ionique. Toutefois, étant donné sa faible concentration, il est possible qu'il réagisse moins que d'autres métaux d'affinité similaire qui sont présents à des concentrations supérieures.

Si, le chrome trivalent peut être converti en chrome (VI) en présence de peroxyde d'hydrogène, cela ne semble pas se produire dans le cas présent, probablement du fait que cette réaction suit une cinétique lente et que le temps de traitement est relativement court. Du chrome hexavalent soluble peut toutefois être formé, particulièrement en milieu acide, mais il est un oxydant puissant pouvant être réduit en chrome trivalent par les sulfures, le fer ferreux, les acides fulviques, les composés organiques de faible poids moléculaire et les protéines.

Ainsi, la forme réduite du chrome est probablement majoritaire dans les boues, avant et après traitement, ne formant que quelques rares composés solubles [Irwin 1997b], ce qui explique sa faible solubilisation dans les conditions d'opération du procédé.

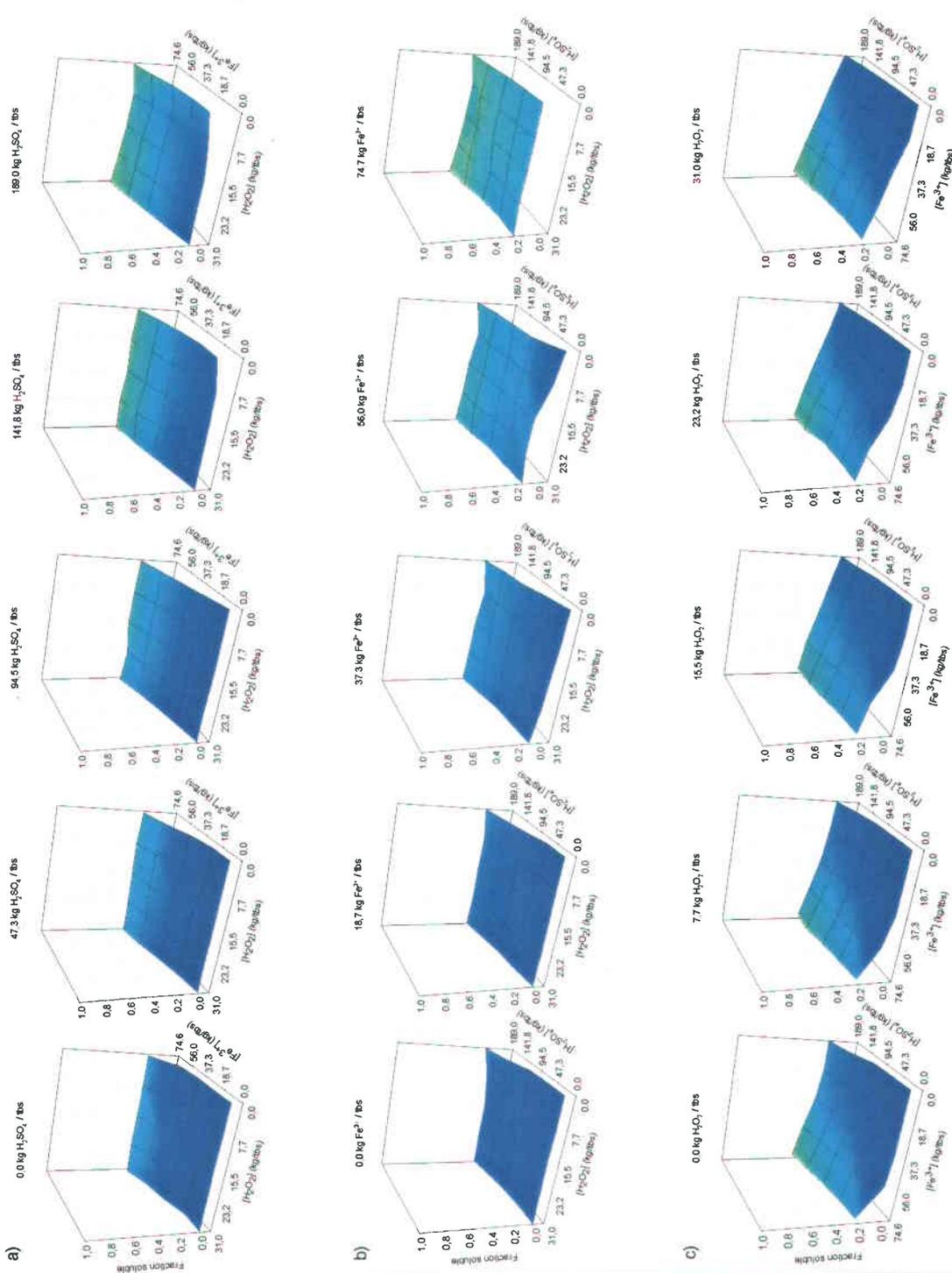


Figure 12. Fraction soluble du chrome en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.1.5 Cadmium

Le cadmium se retrouve en faible concentration dans les boues étudiées : à environ 3,0 mg/kg b.s., il est du même ordre de grandeur que la norme C1 (Québec, épandage agricole). Ses rendements de solubilisation sont bons (figure 13), avec une fraction soluble moyenne de 58 %, principalement dû à l'utilisation de fer ferrique et d'acide sulfurique, l'utilisation de peroxyde d'hydrogène n'ayant que peu d'effet. Ainsi, à seulement 37,3 kg/tbs Fe^{3+} , au moins 34 % du cadmium est soluble, peu importe la concentration des autres réactifs, les essais réalisés à des concentrations de 56,0 kg/tbs Fe^{3+} et 47,3 kg/tbs H_2SO_4 ou 74,6 kg/tbs Fe^{3+} seul montre une solubilisation d'au moins 80 % du cadmium.

La présence de peroxyde d'hydrogène n'est ici effet souhaitable qu'en conjonction avec une faible quantité des deux autres réactifs, permettant alors de régénérer le fer ferrique et d'augmenter le POR du milieu. Il semble y avoir une relation entre l'acidité (voir APPENDICE 2, page 151) du milieu réactionnel et la solubilisation du cadmium. L'ajout d'acide sulfurique au milieu réactionnel occasionne effectivement une solubilisation accrue du cadmium, mais l'effet observé est moins accentué que lors de l'ajout de fer ferrique.

Le cadmium est généralement adsorbé sur des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. Cela suggère qu'il est libéré en milieu acide par solubilisation de ces hydroxydes. L'effet accru du fer ferrique peut s'expliquer par son aptitude à la coagulation, étant plus petit et plus chargé que le cadmium, il permet une adsorption plus efficace et le libère. Aussi, le cadmium peut être principalement lié aux sulfures [Jewell 1991], plus aisément solubilisés par le fer ferrique, réaction permettant de le solubiliser malgré sa faible concentration.

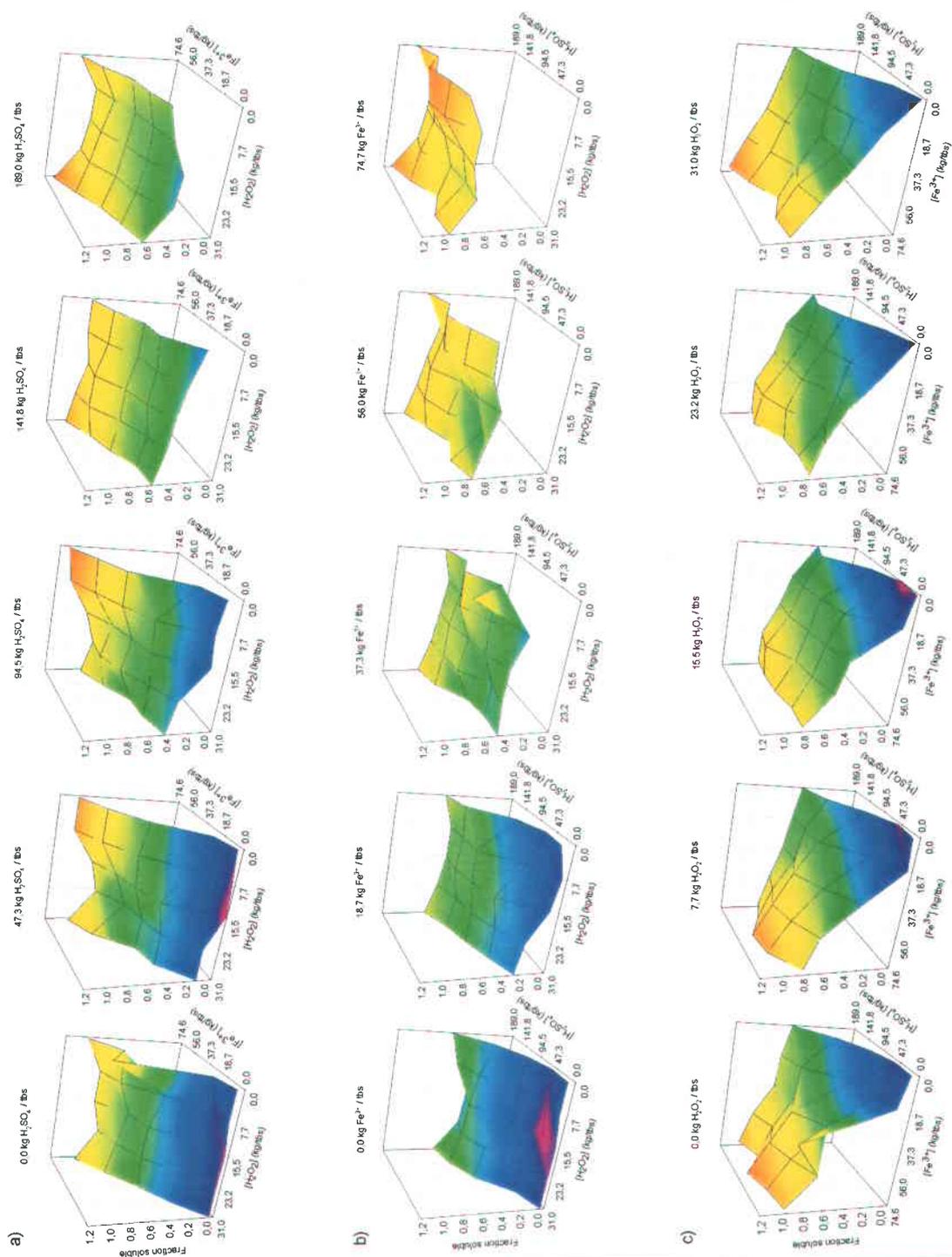


Figure 13: Fraction soluble du cadmium en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique), b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique, c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.1.6 Plomb

À 87 mg/kg b.s., la concentration initiale de plomb dans les boues est assez faible, bien au-dessous de la norme C1 de 150 mg/kg b.s.. La solubilisation lors du traitement n'est pas primordiale. La solubilisation du plomb est plus aisée que celle du nickel et du chrome, mais demeure toutefois assez faible, sa fraction soluble maximale étant de 58 % avec une extraction moyenne de 16 %.

Tel que le montre la figure 14, l'ajout d'acide sulfurique influence le plus cette solubilisation, suivi de l'utilisation de fer ferrique. L'ajout de peroxyde d'hydrogène n'a que peu d'effet sur la solubilisation. L'enlèvement du plomb des boues semble donc dépendre principalement du pH du milieu réactionnel (APPENDICE 2, page 151). En effet, les essais le solubilisant en plus grande quantité sont ceux réalisés à pH inférieur à 2, constamment atteint par la combinaison d'acide sulfurique et de fer ferrique.

Le plomb étant généralement adsorbé sur les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que sur la matière organique, une solubilisation en milieu acide est donc possible par solubilisation des oxydes et hydroxydes ou par échange de cations (protons, fer). Toutefois, la formation de composés insolubles tels les phosphates ($pK \cong 43$) et sulfates retiennent le plomb dans la phase solide, ce qui peut expliquer sa faible solubilité.

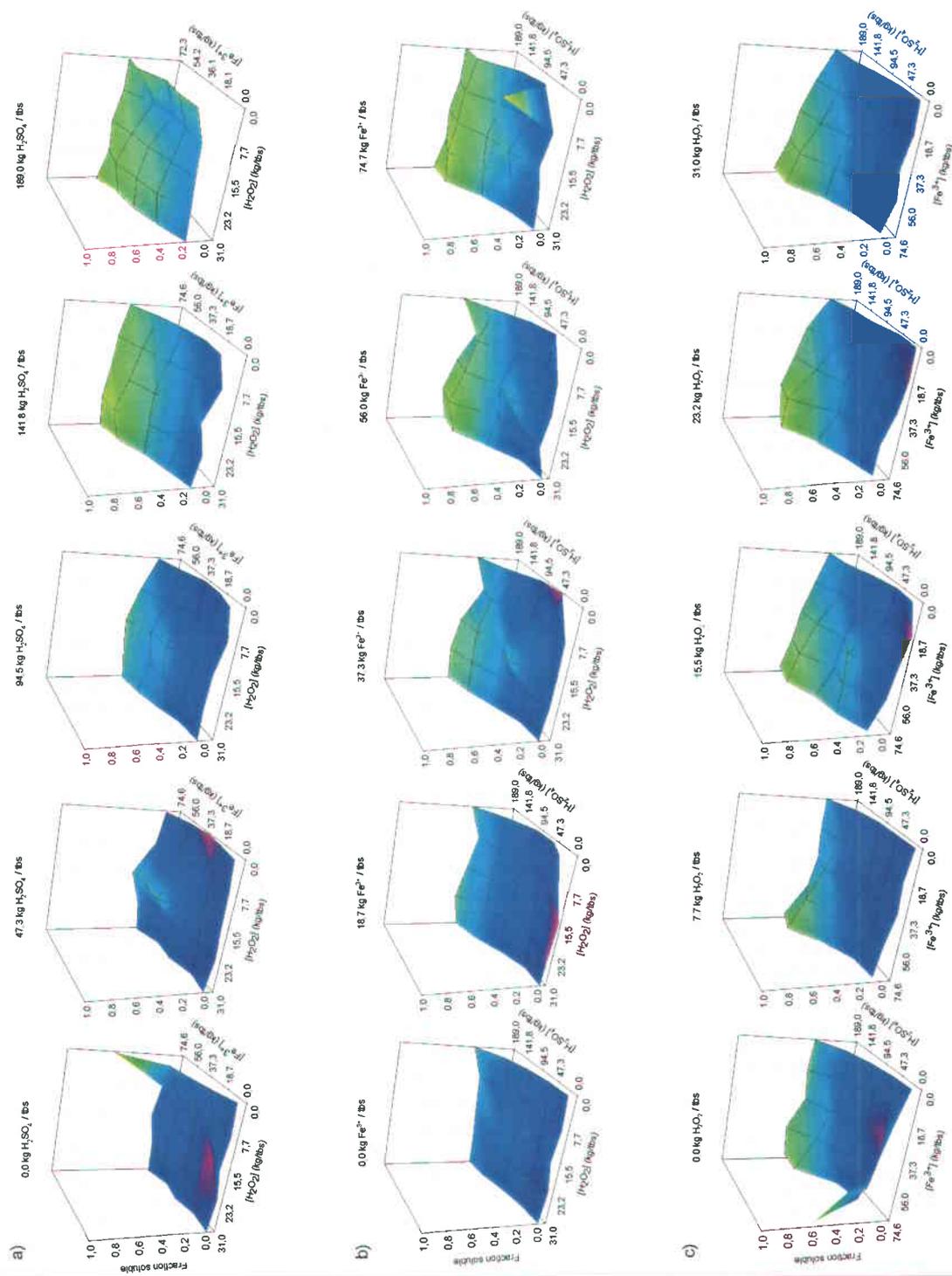


Figure 14: Fraction soluble du plomb en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique), b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique, c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.1.7 Manganèse

La concentration initiale de manganèse dans les boues est de 468 mg/kg b.s., soit sous les 3000 mg/kg à ne pas dépasser pour l'épandage agricole [Environnement Québec 1997]. Le manganèse est aisément solubilisé par les traitements, tel que montré par la figure 15 et par sa fraction soluble moyenne élevée (81 %).

Toutefois, les rendements de solubilisation outrepassant les 100% de façon significative (tous les essais à 56,0 kg/tbs de fer ferrique), il y a certainement soit contamination soit interférence lors de la mesure. À ce titre, les réactifs utilisés étant certifiés A.C.S. dans le cas du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique, et les teneurs en contaminants possibles étant donc connues et faibles, la contamination pourrait provenir de la solution de chlorure ferrique. À cet effet, une solution du même fabricant a été analysée en 1992 [Chartier 1992] et contenait 536 mg Mn/L . Aussi, une interférence est possible lors des analyses à de fortes concentrations en fer puisque les longueurs d'ondes utilisées pour le fer et le manganèse sont rapprochées.

Outre cette observation, la mise en solution du manganèse est fortement influencée par la présence d'acide sulfurique, et demeure insensible à la présence de peroxyde d'hydrogène. La solubilisation du manganèse semble donc reliée principalement au pH du milieu réactionnel (voir APPENDICE 2, page 151), le manganèse étant généralement adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse solubles en milieu acide.

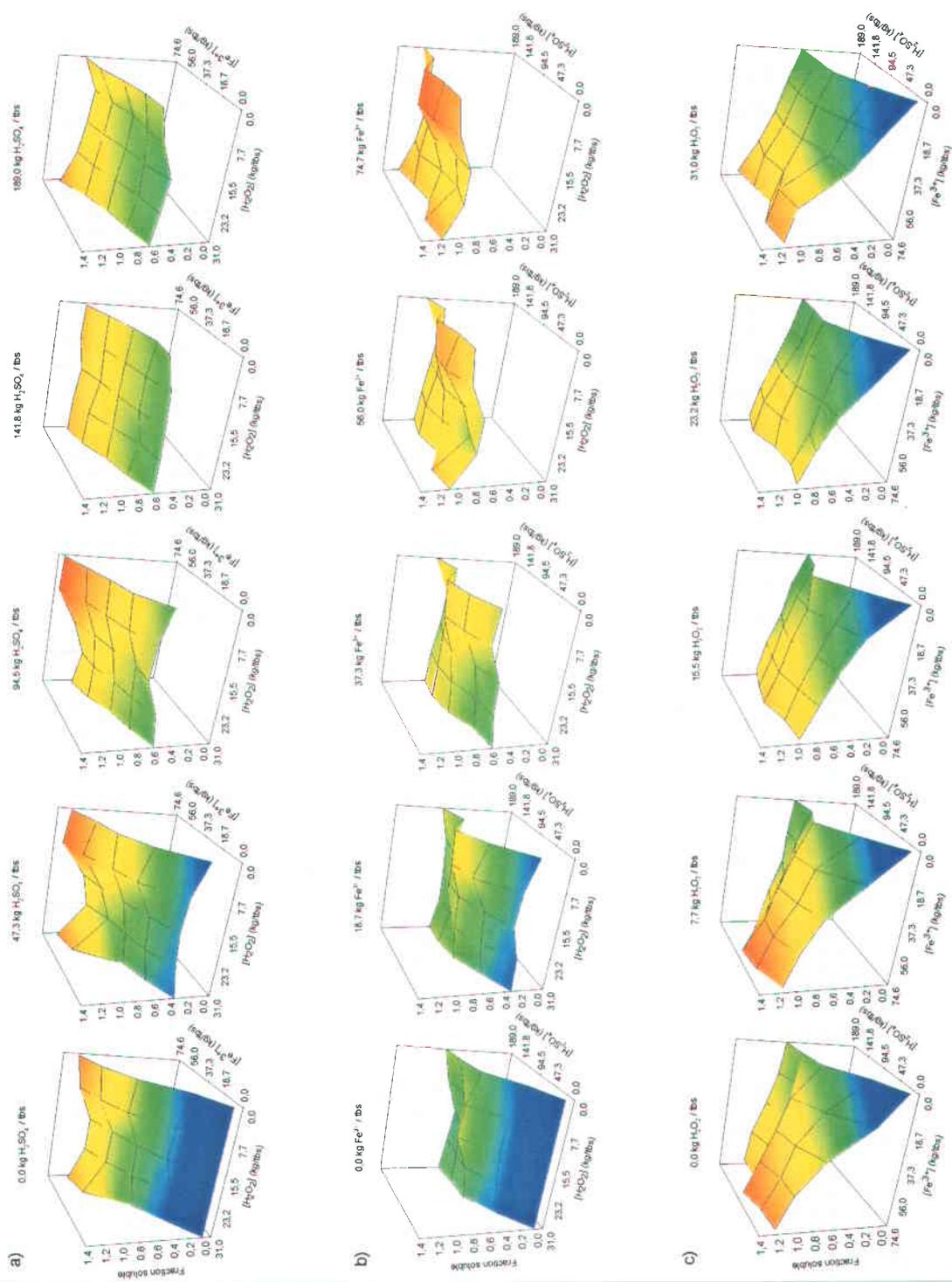


Figure 15: Fraction soluble du manganèse en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique), b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique, c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.2 Solubilisation des éléments nutritifs

Cette section analyse la solubilisation des éléments nutritifs des boues qui sont, selon l'ordre d'apparition, le phosphore, la demande chimique en oxygène, le potassium, le magnésium, le calcium et le sodium.

5.3.2.1 Phosphore

La solubilisation du phosphore doit être minimale lors des essais, de façon à maintenir le potentiel fertilisant des boues. Selon les résultats présentés à la figure 16, sa solubilisation peut devenir significative lors de l'ajout de fortes concentrations de réactifs, particulièrement d'acide sulfurique. La solubilisation du phosphore semble d'ailleurs dépendre principalement de l'acidité du milieu réactionnel (voir APPENDICE 2, page 151). La fraction solubilisée n'est jamais excessive, une fraction soluble maximale de 67 % (moyenne de 19 %) étant observée lors de l'utilisation de 74,6 kg/tbs Fe^{3+} , 31,0 kg/tbs H_2O_2 et 189,0 kg/tbs H_2SO_4 , soit la combinaison de conditions les plus extrêmes étudiées (pH 1,7 et POR 619 mV). Aussi, lorsque la concentration d'acide sulfurique utilisée n'excède pas les 94,5 kg/tbs H_2SO_4 , la solubilisation du phosphore ne dépasse pas les 34 %.

L'addition de fer ferrique peut occasionner la précipitation de phosphate ferrique, ce qui limite la mise en solution du phosphore. En effet, à pH inférieur à huit, le phosphate ferrique précipite préférentiellement à l'hydroxyde ferrique. Ainsi, bien que la plupart des phosphates métalliques soient plus solubles en milieu acide par formation de H_2PO_4 sous pH 7 et H_3PO_4 vers pH 2, les phosphates ferreux et ferrique sont relativement peu solubles ($\text{pK} \cong 26; 36$), ce qui permet de maintenir le phosphate dans la boue. L'utilisation de fer ferrique à faible concentration d'acide sulfurique permet d'ailleurs l'obtention d'une fraction soluble de phosphore de 0% alors qu'environ 2% du phosphore est soluble avant le traitement.

Finalement, une diminution de la fraction soluble de phosphore est observée lors des essais utilisant le peroxyde d'hydrogène en conjonction avec l'acide sulfurique. Cette observation pourrait s'expliquer par adsorption du phosphore sur le soufre élémentaire produit lors de l'oxydation des sulfures (équation 7) et de l'acide sulfureux, oxydation pouvant être réalisée par le fer ferrique ou le peroxyde d'hydrogène.

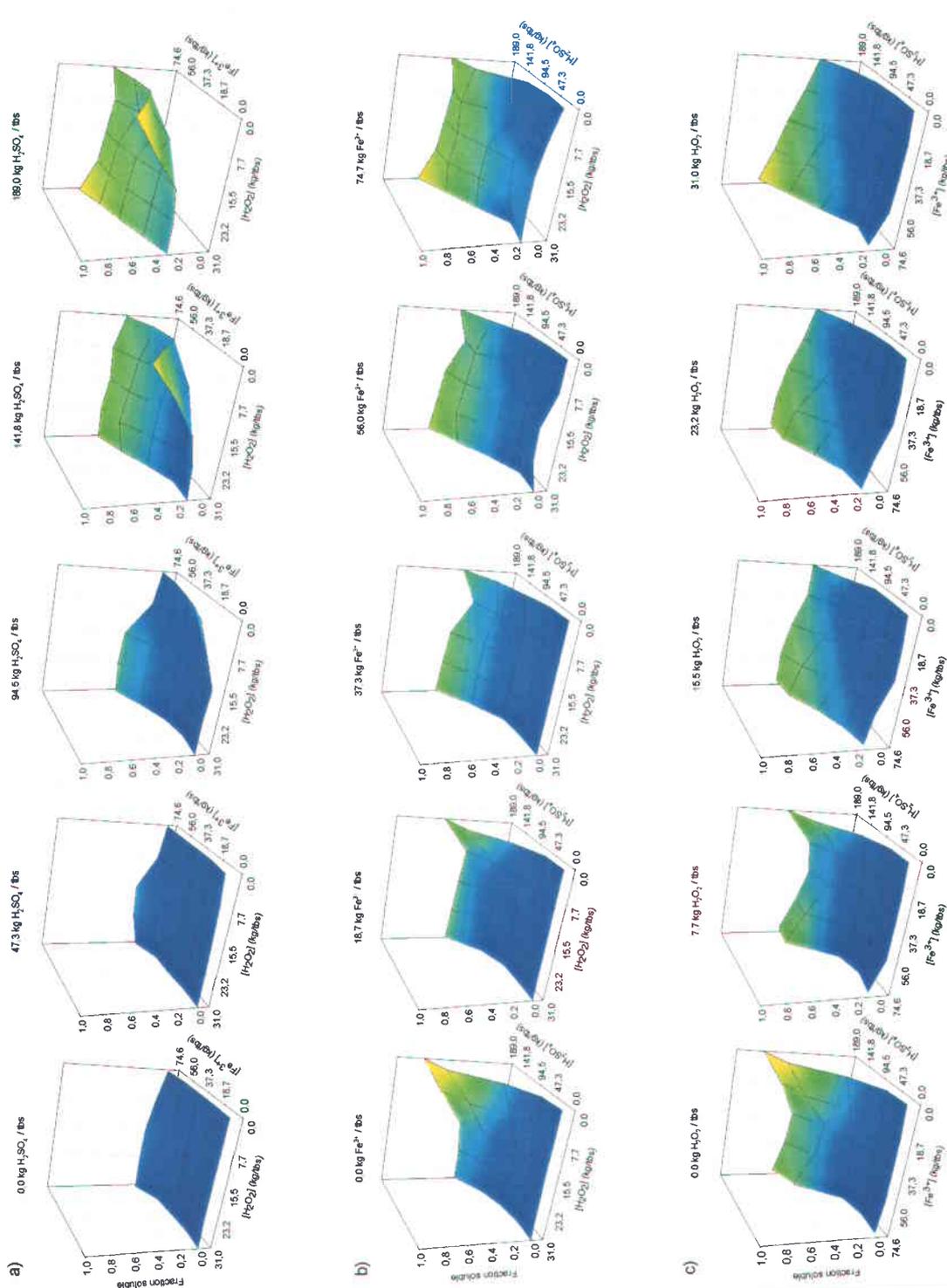


Figure 16: Fraction soluble du phosphore en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.2.2 DCO_s

La demande chimique en oxygène mesure la quantité de matière organique soluble. Initialement, la fraction soluble est de 8% en moyenne sur la période d'essais. Tel que le montre la figure 17, sa solubilisation demeure faible en tout temps, avec une fraction soluble maximale de 25 % et moyenne de 12 %, peu importe les conditions expérimentales appliquées.

Les tendances de solubilisation ne peuvent être analysées puisque les variations sont minimales. L'acide sulfurique semble cependant avoir une plus grande influence sur la solubilisation de la matière organique, l'hydrolyse acide des boues pouvant provoquer la solubilisation de la matière organique facilement biodégradable.

D'ailleurs, de fortes concentrations de peroxyde d'hydrogène à température ambiante n'augmentent généralement pas la demande chimique en oxygène du filtrat [Mustranta and Viikari 1993], les radicaux formés en présence de métaux de transition peuvent même la précipiter par des mécanismes de coagulation/précipitation [Lau et al. 2001].

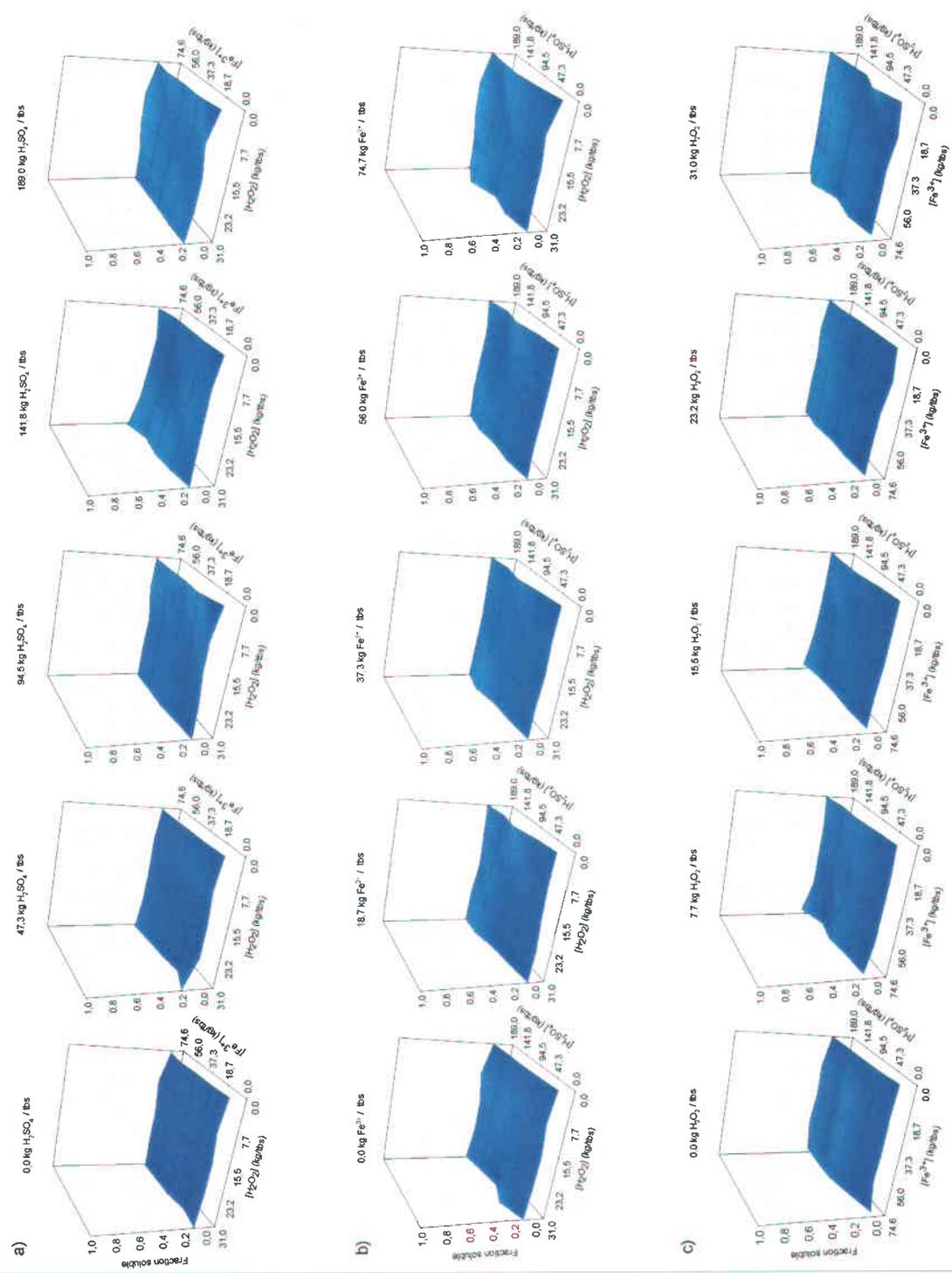


Figure 17: Fraction soluble de la DCO en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique), b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique, c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.2.3 Potassium

Avec une fraction soluble maximale de 58 % et moyenne de 37 %, le potassium n'est pas excessivement solubilisé lors du traitement, particulièrement en tenant compte du fait que 21% du potassium est déjà soluble dans les boues initiales. Sa solubilisation varie relativement peu ($\sigma = 8 \%$) en présence des trois réactifs, tel que le montre la figure 18. S'il semble que l'utilisation de chlorure ferrique et d'acide sulfurique favorisent la solubilisation du potassium, le peroxyde d'hydrogène ne semble pas avoir d'effets.

En fait, le potassium forme essentiellement des composés solubles en milieu aqueux et la faible proportion adsorbée est échangeable par les protons ou les ions de fer en solution. Les pertes en potassium peuvent toutefois être compensées lors de la neutralisation des boues.

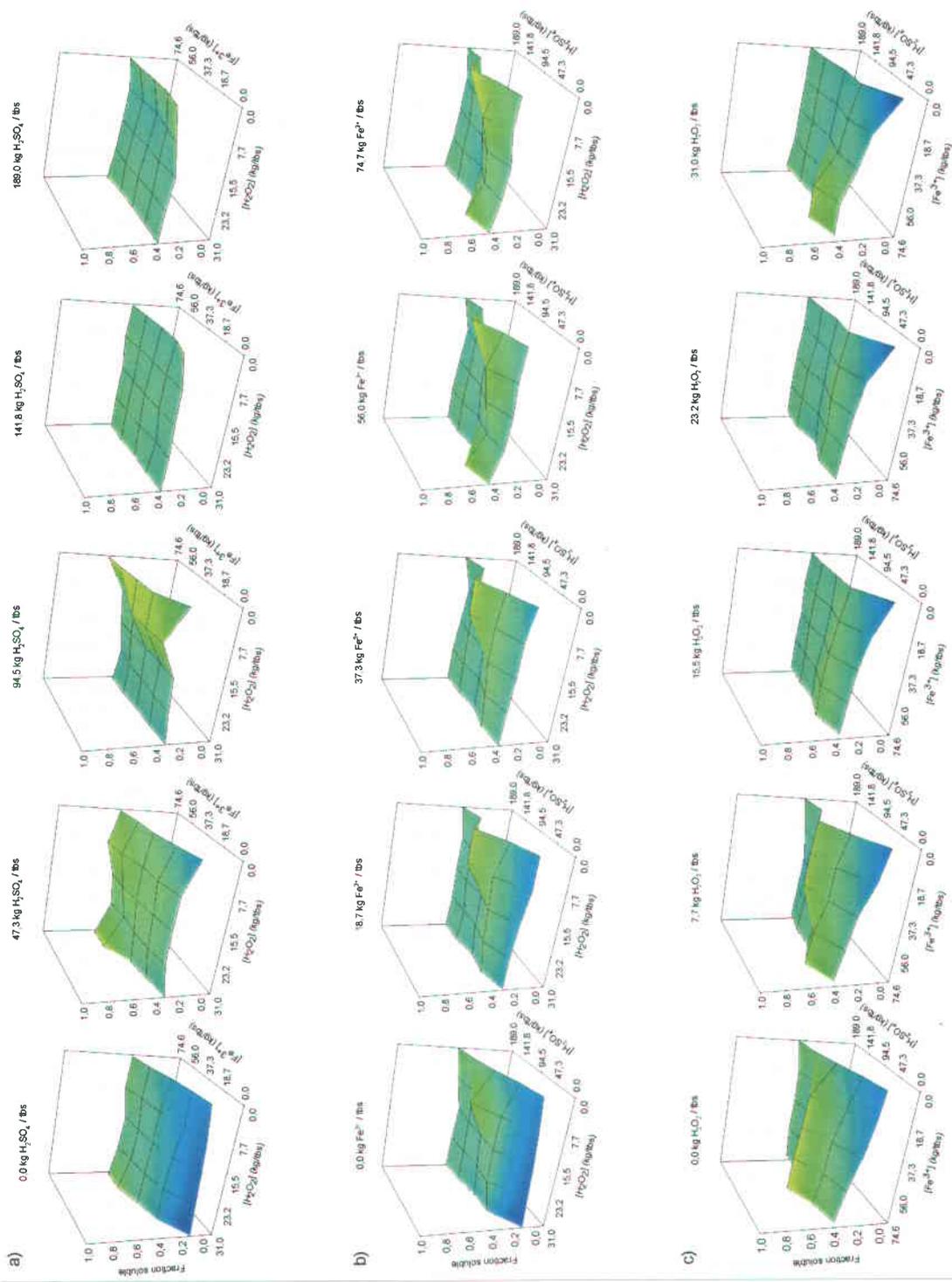


Figure 18: Fraction soluble du potassium en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique), b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique, c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.2.4 Magnésium

La solubilisation du magnésium est décrite à la figure 19. Elle demeure faible lors des essais (moyenne de 24 %), la fraction soluble initiale étant de 9% en moyenne sur la période d'essais. Les fractions de magnésium soluble demeurent pratiquement constantes peu importe les conditions expérimentales appliquées ($\sigma = 6 \%$).

L'utilisation de chlorure ferrique et d'acide sulfurique semble toutefois occasionner une mise en solution plus prononcée du magnésium alors que l'ajout de peroxyde d'hydrogène n'a pas d'effet.

En fait, les composés magnésiens sont solubles ou très solubles en milieu aqueux, excepté pour ce qui est du $Mg_3(PO_4)_2$ insoluble avec un $pK \cong 28$. Il a aussi la capacité de former des polyphosphates solubles, ceux-ci pouvant l'empêcher de précipiter, le phosphate non polymérisé étant de plus solubilisé partiellement en milieu acide.

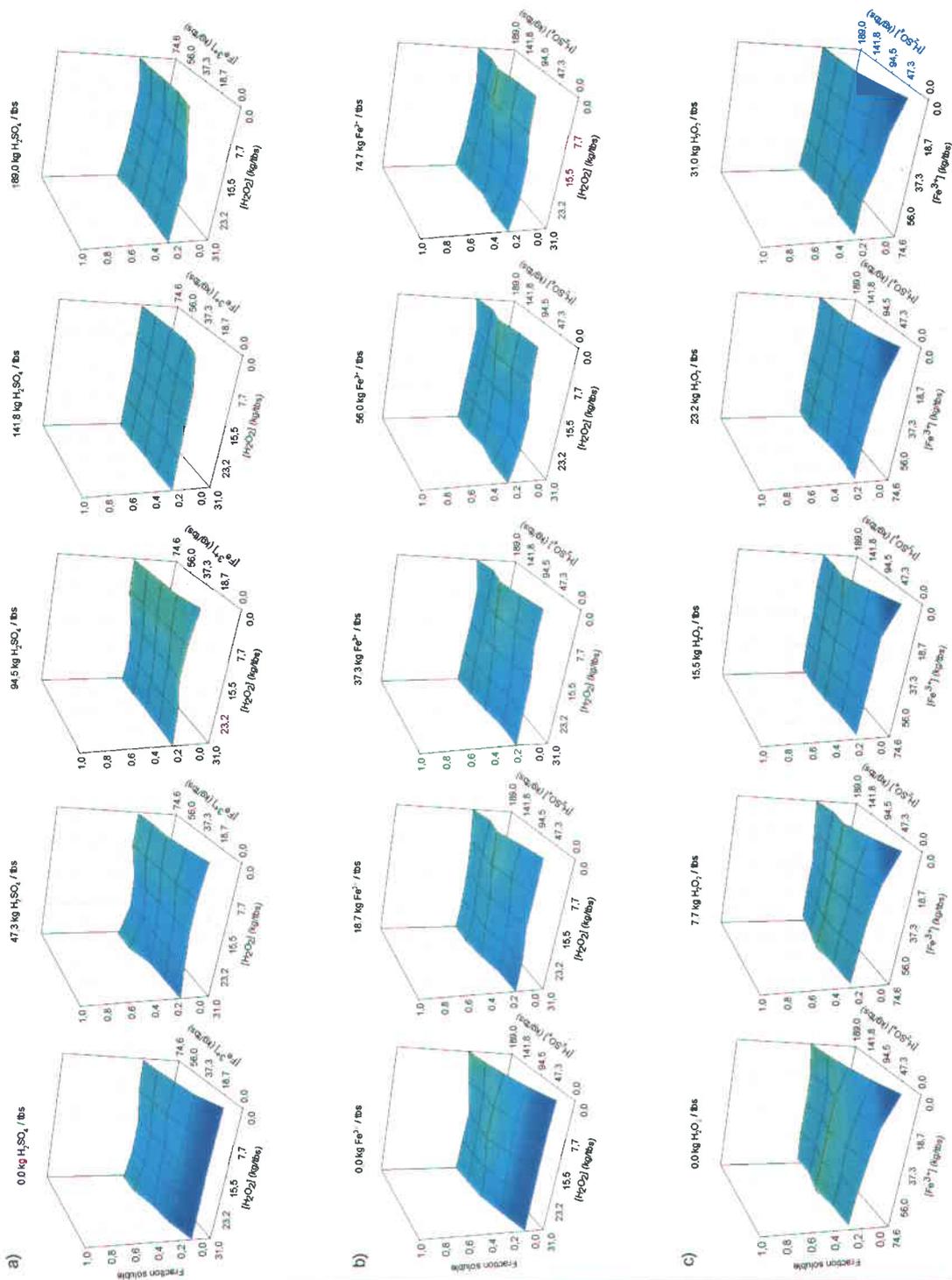


Figure 19: Fraction soluble du magnésium en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.2.5 Calcium

Le calcium est très fortement solubilisé lors du traitement, comme le montre la figure 20, avec une moyenne de 74 %. Toutefois, 15% du calcium est déjà dans la fraction liquide avant traitement.

L'utilisation de peroxyde d'hydrogène ne semble pas avoir un effet significatif sur la solubilisation du calcium. Le chlorure ferrique et l'acide sulfurique ont cependant un effet de solubilisation très prononcé.

Tout comme le magnésium, le calcium forme généralement des composés solubles en milieu aqueux, excepté pour le $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Il peut aussi cependant former des polyphosphates solubles, ce qui explique sa grande solubilité, particulièrement en milieu acide.

L'utilisation de chaux vive lors de la neutralisation peut remédier à la forte solubilisation de cet élément.

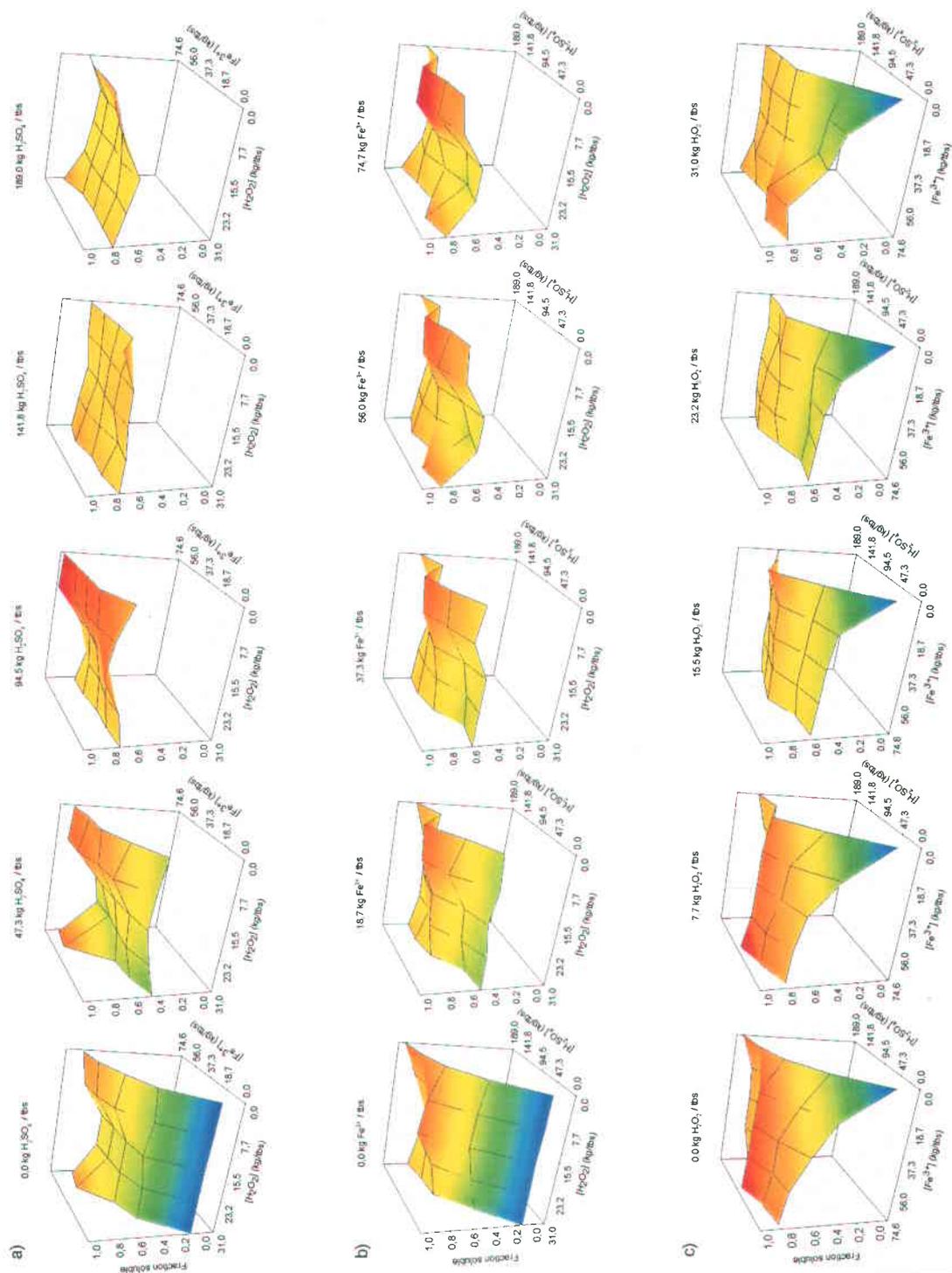


Figure 20: Fraction soluble du calcium en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.2.6 Sodium

La mise en solution du sodium (figure 21) lors de l'application du procédé demeure faible en tout temps (fraction soluble moyenne de 30 %), et varie peu avec un écart-type de 4 %.

Initialement soluble à 25%, il n'y a pas de tendances à la hausse significatives, quoi que l'utilisation de chlorure ferrique et de faibles concentrations des deux autres réactifs semble augmenter légèrement sa solubilisation. Aucune donnée spécifique quant à la spéciation du sodium dans les boues n'est disponible, le composé n'étant pas d'intérêt prioritaire dans l'étude des boues.

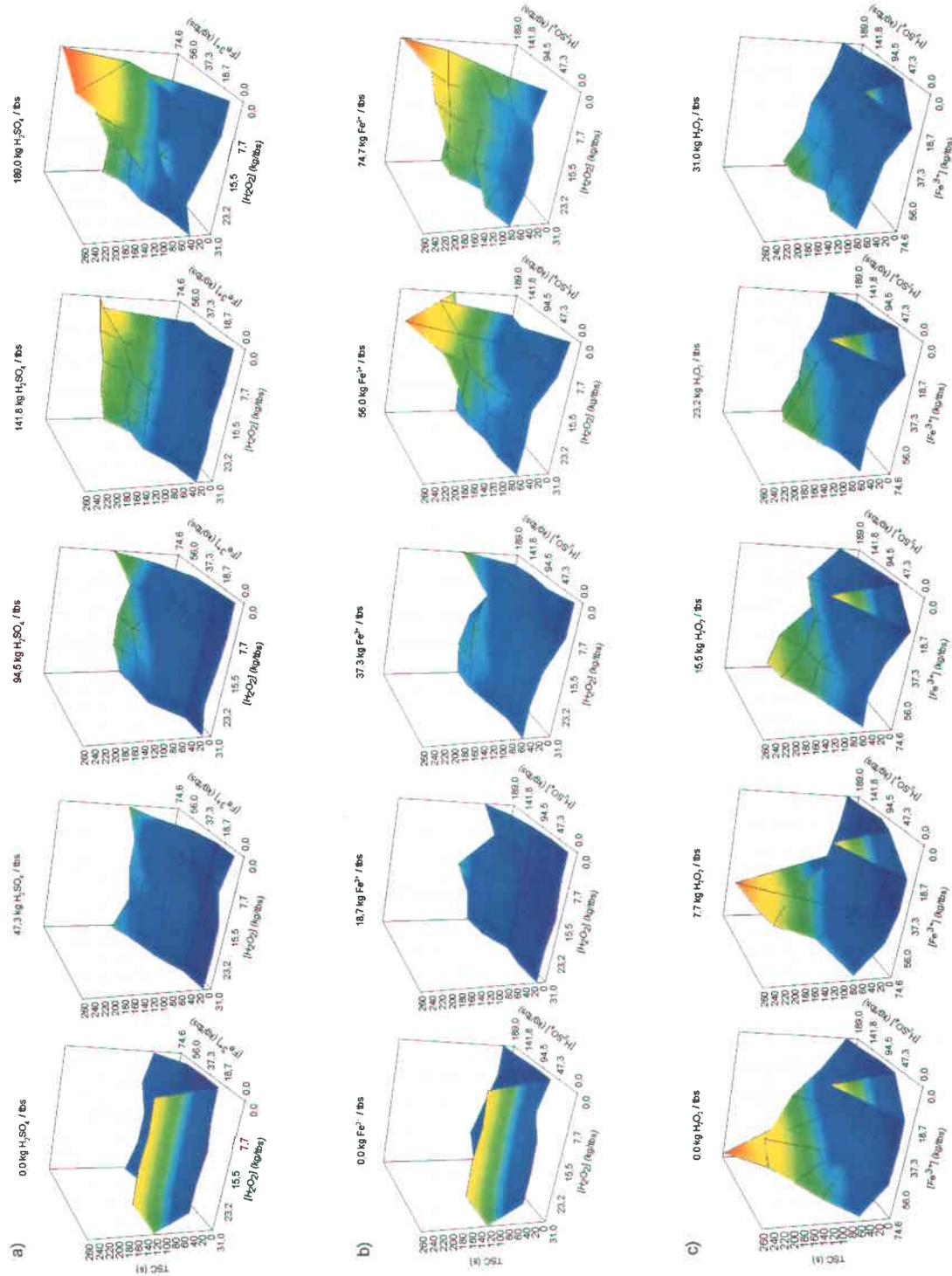


Figure 21: Fraction soluble du sodium en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique), b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique, c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.3 Qualité du conditionnement

La qualité du conditionnement était évaluée par trois paramètres, soit la qualité visuelle du floc, le temps de succion capillaire et la turbidité du surnageant du floc.

Avant d'effectuer ces mesures, il fallait déterminer la dose adéquate de polymère à utiliser pour obtenir le meilleur floc possible suite au conditionnement de la boue. Les valeurs de qualité visuelle, de temps de succion capillaire et de turbidité du meilleur floc formé sont celles utilisées pour les analyses de tendances subséquentes.

Les résultats typiques obtenus lors de l'optimisation du dosage du polymère sont d'abord présentées, suivies de l'analyse des résultats obtenus pour les paramètres relatifs à la qualité du conditionnement, soit, selon l'ordre de présentation, la qualité visuelle du floc, le temps de succion capillaire et la turbidité du surnageant du floc.

5.3.3.1 Détermination de la dose de polymère à utiliser

La détermination de la meilleure concentration de polymère à utiliser est définie comme celle permettant l'obtention de la meilleure qualité de floc possible tout en maintenant un temps de succion capillaire acceptable ainsi qu'une turbidité du surnageant du floc minimale (indice d'une bonne cohésion des particules).

La figure 22 illustre les résultats généralement obtenus lors de l'utilisation de différentes concentrations de solution de polymère. Elle montre en effet un exemple de courbes de qualité visuelle du floc, de temps de succion capillaire et de turbidité obtenues pour un même échantillon.

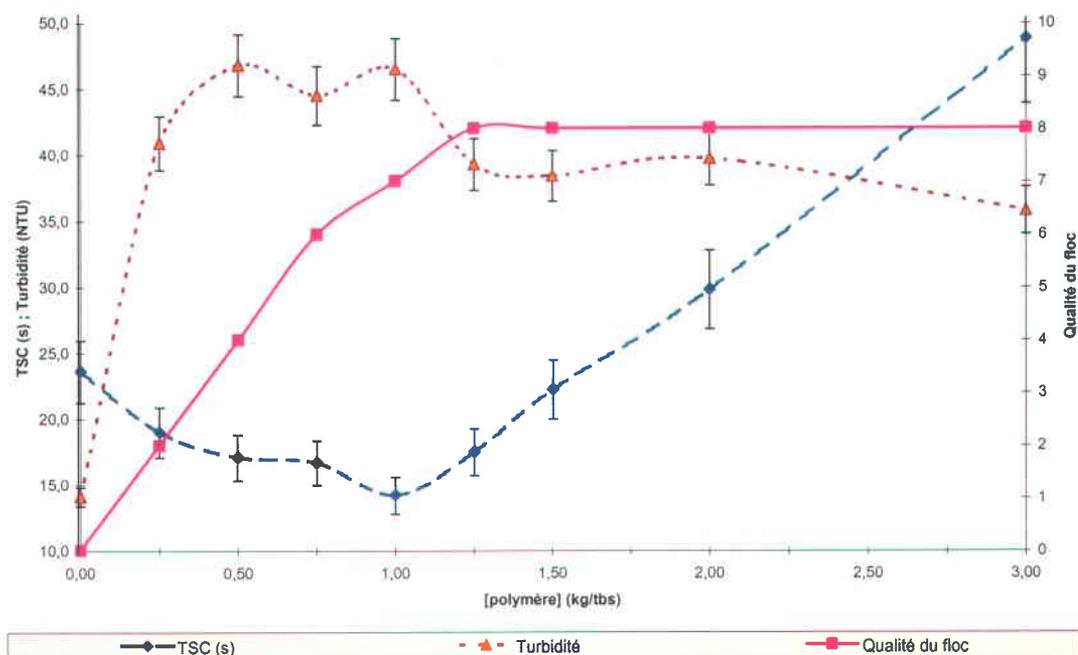


Figure 22: Temps de succion capillaire (s), turbidité (NTU) et qualité du floc pour différentes concentrations de polymère (kg/tbs).

Ces courbes typiques ont été obtenues lors de l'essai BB1-71, un essai réalisé à pH 2,5 et POR de 450mV. En effet, la courbe du temps de succion capillaire est reconnue pour montrer une chute lors de l'atteinte du dosage optimal, puis une augmentation subséquente lors d'ajout d'excès de polymère.

La qualité du floc, quant à elle, tend à augmenter avec l'ajout de polymère, pour plafonner à une certaine valeur ou atteindre un maximum et décroître par la suite. Cette perte de qualité quelquefois observée est occasionnée par un excès de polymère qui, n'ayant pas réagit, augmente la viscosité du milieu.

La concentration optimale est donc la meilleure qualité obtenue au temps de succion capillaire le plus faible possible. Dans l'essai BB1-71, il s'agit d'une concentration en polymère de 1,25 kg/tbs puisqu'à cette concentration la qualité du floc est maximale, à un temps de succion capillaire très près du minimum de la courbe.

La turbidité du surnageant des floccs a aussi été mesurée et montre une tendance décroissante avec la concentration en polymère, excepté pour les faibles concentrations.

5.3.3.2 Qualité visuelle du floc

La qualité visuelle du floc obtenue suite à l'ajout de polymère varie en fonction des différents paramètres opératoires (figure 23), mais quelques points incohérents sont présents. Ainsi, le graphique représentant les résultats obtenus pour 141,8 kg/tbs H_2SO_4 montre un creux à de faibles concentrations de fer ferrique. Tous les essais montrant cette anomalie ayant été réalisés la même journée, l'incohérence s'explique alors par l'action inefficace de la solution de polymère.

Les tendances réelles en sont particulièrement difficiles à établir puisque des corrélations peuvent être établies entre tous les paramètres ($[H_2O_2]$, $[Fe^{3+}]$, $[H_2SO_4]$, pH, POR). La qualité visuelle du floc semble globalement diminuer lors des hausses de POR (voir APPENDICE 2, page 151). En fait, toutes les boues des essais réalisés à POR supérieur à 500mV ne flocculent pas, la qualité de floc étant inférieure à 7. Cette tendance est observée pour tous les graphiques présentés, excepté lorsqu'il n'y a aucun ajout d'acide. Alors, il n'y a flocculation que si un ajout de fer ferrique est fait. Cette affirmation suggère que la neutralisation de charges (par les protons ou le fer) est importante dans la flocculation des boues suite au traitement.

En fait, le fer ferrique est un aide coagulant reconnu par son effet de neutralisation de charges. De plus, le fer ferrique diminue le pH, tous les essais réalisés à des pH supérieurs à 4,5 ne flocculent pas, probablement en raison de la présence de nombreux sites réactifs chargés et la grande surface spécifique à recouvrir pour assurer une bonne flocculation. À pH plus acide, une partie des sites sont recouverts de protons, ce qui diminue le nombre de sites réactifs et favorise la flocculation des boues.

Finalement, toutes les boues des essais réalisés à pH inférieur à 1,9 ne flocculent pas, phénomène pouvant s'expliquer par la faible quantité de sites réactifs non occupés par des protons ou autres cations, nuisant ainsi à l'agglomération des particules et rendant le polymère moins efficace. Il semble donc que la qualité du floc obtenu dépend surtout du pH, étant ainsi sensible à l'ajout d'acide sulfurique ou de fer ferrique.

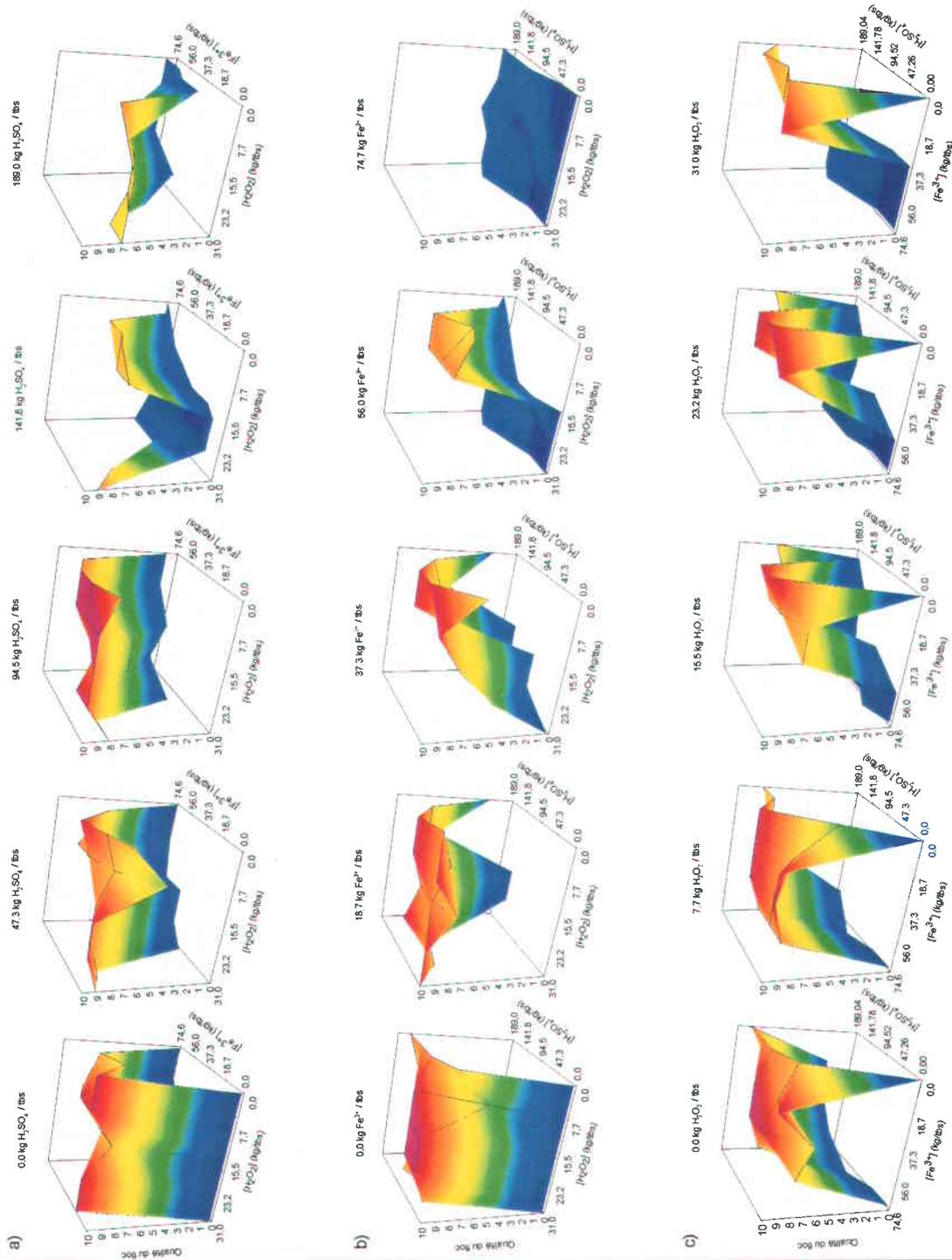


Figure 23: Qualité visuelle du floc suite au conditionnement en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique et c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.3.3 Temps de succion capillaire

Les résultats obtenus lors de la mesure du temps de succion capillaire du meilleur floc formé lors de l'évaluation du conditionnement mettent en évidence son augmentation en fonction de la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique (figure 24). Évidemment, le temps de succion capillaire augmente lorsque la qualité visuelle du floc diminue. L'effet observé est donc étroitement relié à la qualité visuelle du floc.

Toutefois, bien qu'il soit de nature cationique et qu'il agisse alors principalement par neutralisation de charges, le polymère utilisé a la possibilité de former des ponts efficaces. Ainsi, bien qu'une bonne agglomération des boues en floc puisse résulter de l'ajout du polymère, les agrégats peuvent être peu serrés dû à la présence de ponts intermoléculaires (ce qui augmente la viscosité du milieu et diminue la filtrabilité des boues).

Selon les fabricants de l'appareil de TSC [Triton Electronics 1998], un TSC de 30s est acceptable en considérant une amélioration subséquente de la floculation. L'utilisation des trois réactifs augmente le temps de succion capillaire, excepté l'acide sulfurique qui n'a que peu d'effet lorsqu'un floc est observé. En effet, les solutions utilisées sont plus visqueuses que les milieux aqueux et chaque réactif interagit avec les particules des boues. Ainsi, à de fortes concentrations de cations (fer ferrique et protons) l'ajout d'acide sulfurique nuit à la filtrabilité par neutralisation des charges et l'oxydation des sulfures par le fer ferrique occasionne une augmentation de la concentration en colloïdes pouvant nuire à la déshydratation.

Le peroxyde quant à lui n'a pas d'effet floculant. Il peut nuire à la floculation en dégradant la matière organique, ce qui provoque une augmentation subséquente du nombre de sites réactifs, de la surface spécifique. Toutefois, lorsque la présence de fortes concentrations de fer ferrique et d'acide sulfurique nuit à la floculation des boues par une neutralisation trop importante des charges, l'ajout de peroxyde d'hydrogène permet d'augmenter la surface spécifique des boues en hydrolysant la matière organique, augmentant ainsi le nombre de sites réactifs ce qui permet somme toute d'améliorer la qualité du conditionnement.

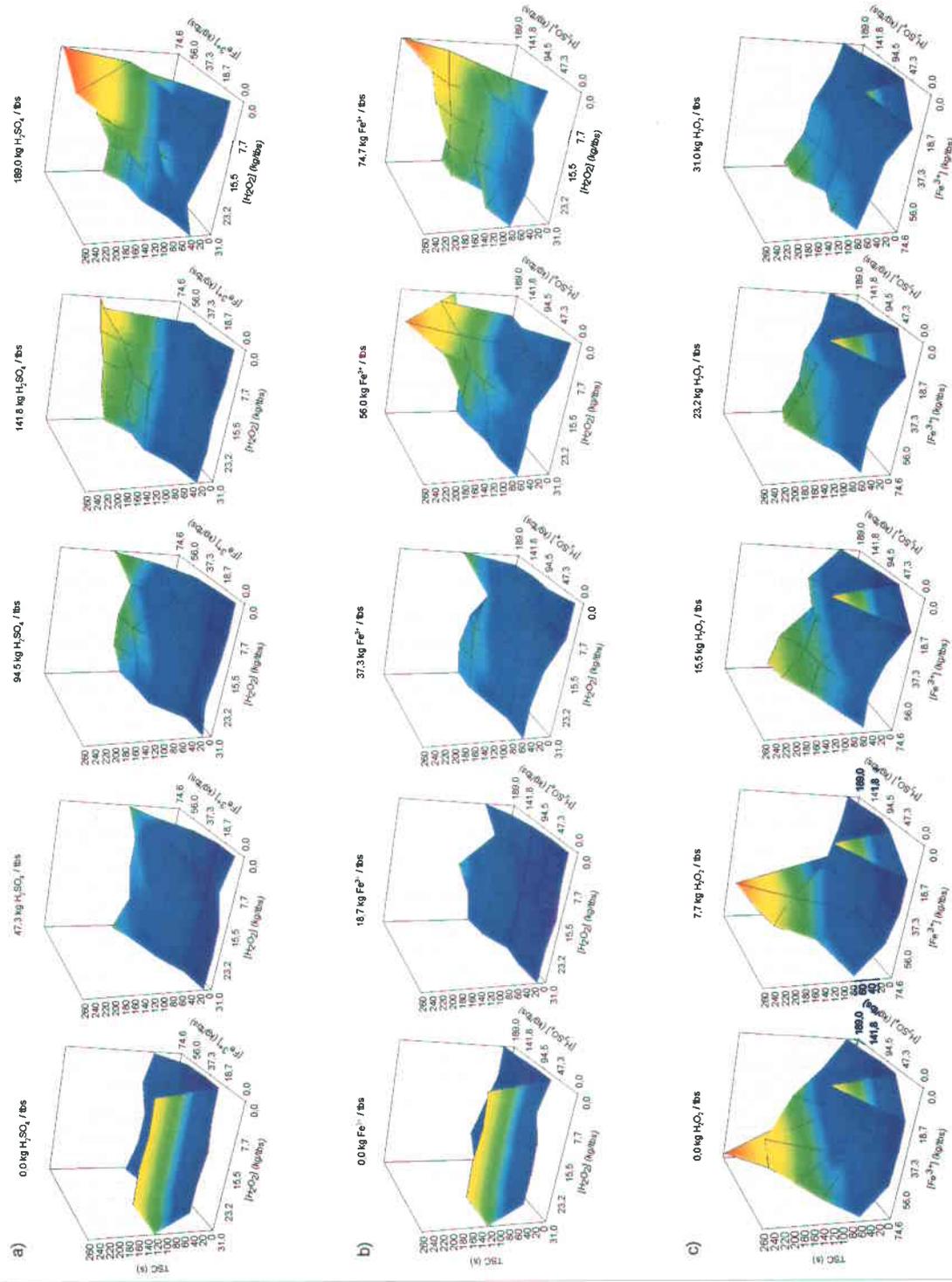


Figure 24: Temps de suction capillaire suite au conditionnement en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.3.4 Turbidité du surnageant du floc

Au niveau de l'analyse des variations de la turbidité observée pour le surnageant du floc (figure 25), aucune tendance n'est observable, la turbidité dépendant de l'agitation du floc avant filtration ainsi que des manipulations du papier filtre.

Les expériences ont toutes été réalisées suivant la même procédure. Toutefois, certains changements significatifs peuvent être dus à l'expérimentateur. En effet, un bris discret du papier filtre peut altérer les résultats, ainsi que la force d'agitation exercée sur un floc plus fragile. Par conséquent, ce test ne devrait être utilisé que lorsque la quantité de surnageant est suffisante pour effectuer la prise de mesure, sans filtration préalable.

Il semble cependant y avoir une augmentation de la turbidité lors de l'ajout d'acide sulfurique. Pour les essais qui flocculent bien, l'utilisation de fer ferrique permet de diminuer la turbidité, phénomène attendu étant donné les propriétés coagulantes du fer ferrique. Les légères tendances observables correspondent aux analyses précédemment effectuées pour l'analyse de la qualité du floc et du temps de succion capillaire. En effet, la mesure de la turbidité mesure la présence de matière en suspension. Elle est donc augmentée lors de la formation d'un floc fragile et ne permettant pas l'agglomération de toute la matière solide, ou en l'absence de floc. Ainsi, l'hydrolyse des boues augmente cette valeur ainsi que l'agitation des floccs qui provoquent leur bris.

Bien que l'analyse des tendances ne soit pas directement réalisable, les résultats obtenus montrent que, pour la majeure partie des essais, la mesure de la turbidité se retrouve dans une gamme de valeurs acceptables, soit sous les 100 NTU, la moyenne étant de 60 NTU. Ces valeurs correspondent à la qualité d'une eau de ruissellement, légèrement plus turbide que les 50 NTU suggérées par le gouvernement du Canada pour la qualité des eaux utilisées à des fins de récréation [Minister of Health and Welfare Canada 1992]. Il est à noter qu'une eau de turbidité dépassant les 100 NTU est néanmoins considérée boueuse.

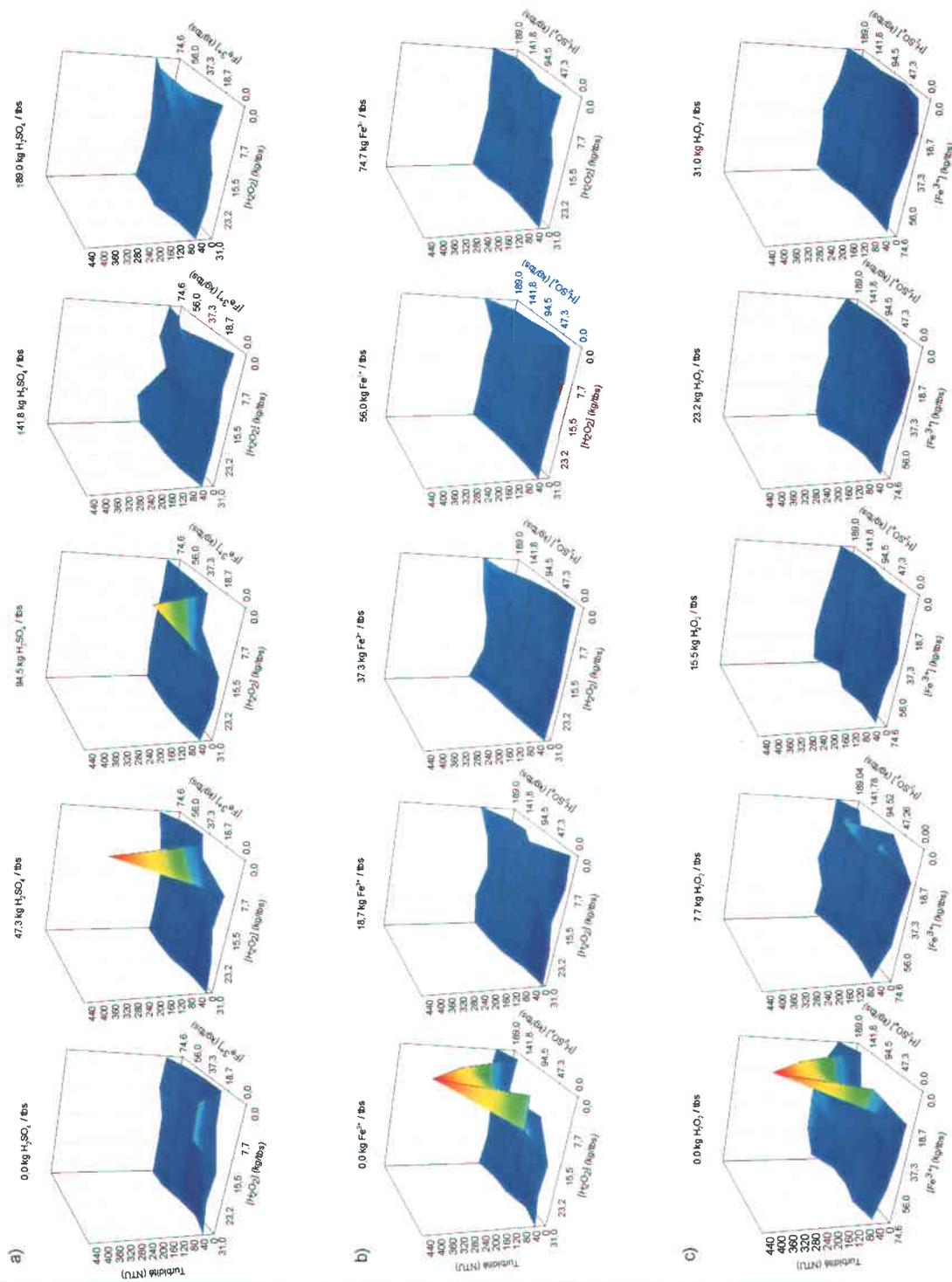


Figure 25: Turbidité du surageant suite au conditionnement en fin de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.3.4 Coûts

Dans le cadre de cette étude, les coûts des produits chimiques utilisés ont été évalués en vue d'une commande à l'échelle industrielle. Les coûts retenus pour 1000 kg de réactif sont de 80,00\$ pour l'acide sulfurique, 1 700,00\$ pour le peroxyde d'hydrogène et 850,00\$ pour le fer ferrique. Pour la solution de polymère, des coûts de 7,00\$ ont été retenus pour le Zetag 7654 et 43,55\$ pour l'aide flocculant.

Comme le montre la figure 26, les coûts augmentent avec l'ajout de produits chimiques. Le peroxyde d'hydrogène, plus dispendieux, doit être utilisé en moindre concentration. Dans la gamme de concentrations retenues, la plus grande influence provient de l'ajout de fer ferrique, suivi de près de l'ajout de peroxyde d'hydrogène. L'utilisation d'acide sulfurique n'influence que très peu les coûts de traitement.

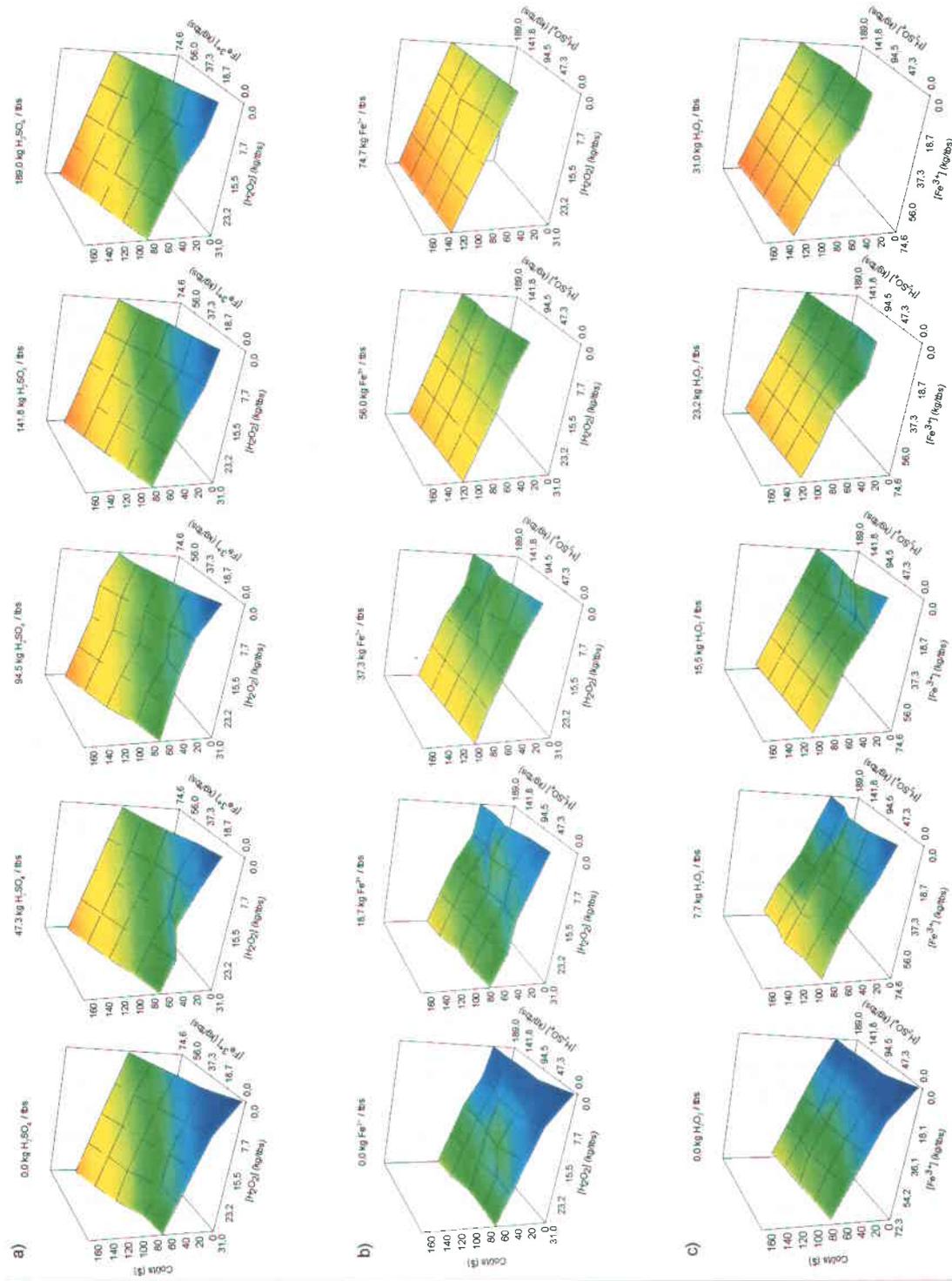


Figure 26: Coûts de traitement pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique), b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique, c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.4 Modélisation de la performance des essais

Les études de décontamination des boues d'épuration municipales ne font aucune mention de modélisation visant la détermination de conditions optimales d'opération. Il apparaît donc intéressant d'établir une relation mathématique quantifiant la performance de la décontamination selon les conditions expérimentales. Cette relation pourrait permettre d'éviter de nombreux essais préliminaires en ciblant la zone préférentielle de travail. Il faut toutefois inclure des termes permettant de pondérer l'importance relative de chaque variable du modèle. De cette façon, la relation mathématique pourra être adaptée rapidement et efficacement selon les critères primordiaux de toute problématique.

Les prochaines sections font état des étapes d'élaboration du modèle à partir de la structure de l'équation définie préalablement. Le cheminement suivi pour pondérer l'influence des variables dans le cas des boues d'épuration de la Haute-Bécancour est d'abord présenté, puis les tendances observées dans les critères de l'indice de performance et dans l'indice de performance globale lui-même, en fonction des conditions expérimentales. Finalement, la concordance entre les résultats fournis par le modèle et les résultats obtenus antérieurement lors d'autres études est présentée.

5.4.1 Élaboration du modèle

5.4.1.1 Pondération des variables

Pour juger de la performance d'un procédé de décontamination des boues d'épuration municipales, tous les éléments n'ont pas la même importance; Il est implicite en effet de penser que l'enlèvement des contaminants est primordial. L'optimisation de ce paramètre doit donc être effectuée en considérant l'atteinte de la norme (idéalement C1), au meilleur coût possible, pour une qualité de conditionnement suffisante et une perte en éléments nutritifs satisfaisante. Dans le cas présent, étant donnée la concentration majeure en cuivre (solubilisation de 58% nécessaire pour atteindre la norme C2, 95% pour atteindre C1), cette optimisation équivaut pratiquement à une maximisation de l'enlèvement des métaux : en effet, les mesures de solubilisation sont effectuées sur la fraction liquide des boues qui ne sera pas enlevée à 100% lors de la déshydratation, ce qui engendre une surestimation des concentrations réellement extraites. Cette surestimation peut atteindre les 10%.

À ce titre, l'enlèvement du cuivre, du nickel et du zinc prennent de l'importance par rapport aux métaux dont la concentration est inférieure à la norme C1 identifiant le caractère d'une boue propre. Ces métaux (chrome, cadmium, plomb et manganèse), dont les teneurs satisfont aux normes, sont exclus de l'équation. Ils pourraient évidemment se voir octroyer une pondération non nulle lors de l'évaluation d'une problématique différente. De plus, les pondérations devront tenir compte du fait que les métaux dont les concentrations surpassent le critère C2, soit le cas du cuivre, sont plus importants que ceux qui le respectent tout en excédant C1, soit le cas du nickel et du zinc. Pour que cette importance relative soit plus influente sur l'indice de performance, une pondération attribuée 80% d'importance à la solubilisation des éléments hors normes. Dans le cas présent, il n'y a qu'un seul élément hors norme, le cuivre; dans le cas où il y aurait plusieurs éléments, ce 80% d'importance serait distribué sur chaque métal hors norme. Il reste une pondération de 20% pour les métaux C2, soit le nickel et le zinc : la pondération est distribuée sur les deux valeurs, ce qui donne 10% d'importance à chacun des deux éléments.

De façon à augmenter la sensibilité de l'équation, il est inutile d'inclure les paramètres qui ne varient que très peu. À ce sujet, la variabilité de l'efficacité du traitement des boues pouvant occasionner une incertitude avoisinant les 10% de solubilisation, tous les éléments dont l'écart type calculé sur l'ensemble des fractions solubles (de tous les essais) en fin de traitement n'est pas supérieur à cette valeur se sont vus attribuer une pondération nulle (voir tableau 8). La mise en solution de ces éléments dans les conditions présentes est alors peu influencée par les conditions opératoires. Les inclure dans l'équation ne ferait que diminuer la variabilité des indices calculés. Encore une fois, une pondération non nulle pourrait être attribuée pour résoudre une problématique où ces éléments se trouveraient en plus grande concentration, les tendances de solubilisation étant influencées par la concentration initiale de l'élément. Le seul contaminant ainsi éliminé est le nickel. Pour ce qui est des éléments nutritifs, la demande chimique en oxygène n'est pas sensible au traitement, de même que le potassium, le magnésium et le sodium. Ainsi, seuls le phosphore et le calcium demeurent avec une pondération non nulle, mais le calcium se voit attribuer une pondération nulle puisqu'il est remplacé lors de la neutralisation des boues suite au traitement. Le sous-indice de performance pour le maintien des éléments nutritifs n'est donc dépendant que de la fraction soluble du phosphore dans le cas présent.

Tableau 8: Moyennes et écarts types des valeurs mesurées pour chaque paramètre analysé lors des deux séries d'essais (BB2 et BB1)

	Série BB2		Série BB1	
	μ	σ (%)	μ	σ (%)
Al_s	17%	10	15%	4
Ca_s	74%	17	94%	19
Cd_s	58%	30	85%	27
Cr_s	14%	10	15%	10
Cu_s	53%	34	55%	19
K_s	37%	8	31%	4
Mg_s	24%	6	51%	6
Mn_s	81%	28	85%	37
Ni_s	24%	10	23%	7
P_s	19%	20	4%	5
Pb_s	16%	18	8%	5
Zn_s	59%	24	76%	24
Na_s	30%	4	38%	3
DCO_s	12%	4	28%	6
Coût total	83,95 \$	34	67,94 \$	37
Qualité Floc	4	100	4	75
TSC	68 s	82	21 s	62
Turbidité	60 NTU	89	59 NTU	100

Finalement, la turbidité a aussi été retirée de l'équation. En effet, malgré une légère tendance à augmenter avec l'acidité, les fluctuations observées ne permettent pas de conclure (figure 25). De plus, à l'exception de quelques extrêmes, la plupart des valeurs se trouvent dans une zone acceptable. Quant aux deux autres paramètres du conditionnement, il est primordial qu'il y ait formation d'un floc solide puisque les conditions réelles de travail sont plus rudes que les mélanges en laboratoire. La qualité du floc l'emporte donc sur le temps de succion capillaire, qui demeure toutefois important. 75% d'importance est donc attribué à la qualité du floc, 25% pour le temps de succion capillaire. Le tableau 9 récapitule les pondérations finales attribuées aux différents paramètres constituant les sous-indices de performance.

Tableau 9: Pondération des paramètres des sous-indices de performance

	Élément	Pondération
Sous-indice: métaux	Cuivre	0,80
	Zinc	0,20
	Nickel	0,00
	Cadmium	0,00
	Chrome	0,00
	Manganèse	0,00
	Plomb	0,00
Sous-indice: éléments nutritifs	Phosphore	1,00
	DCO	0,00
	Potassium	0,00
	Magnésium	0,00
	Calcium	0,00
	Sodium	0,00
Sous-indice : conditionnement	Qualité du floc	0,75
	Temps de succion capillaire	0,25
	Turbidité	0,00
Sous-indice: coûts	Coûts	1,00

5.4.1.2 Pondération des sous-indices de performance

La pondération accordée à chaque sous-indice reste à être établie. L'analyse subséquente visant l'établissement des pondérations adéquates visera l'obtention de résultats non aberrants dans les 15 premiers essais, soit une quantité suffisante pour établir des zones cibles de travail. Un seul paramètre à la fois sera modifié, de façon à bien suivre l'impact des modifications apportées.

De prime abord, les quatre objectifs sont d'importance équivalente: l'enlèvement des métaux, le maintien des éléments nutritifs, la minimisation des coûts de traitement ainsi que la qualité du conditionnement. Les résultats obtenus en calculant l'indice de performance de cette façon (25% d'importance accordé à chaque sous-indice) sont présentés au tableau 10, pour les 15 meilleurs essais.

Tableau 10: Meilleurs essais selon l'indice de performance globale calculé en accordant 25% d'importance à chaque sous-indice

Rang	I_p	$[Fe^{3+}]$	$[H_2O_2]$	$[H_2SO_4]$	Cu_s	Zn_s	P_s	Coût	Q_f	TSC	$I_{métaux}$	$I_{É.Nutritifs}$	I_{cond}	$I_{coûts}$
		(kg/tbs)	(kg/tbs)	(kg/tbs)	(%)	(%)	(%)	(\$)		(s)				
1	0,74	56,0	7,7	47,3	95	90	0	82,63	9	20,1	1,22	0,93	0,77	0,04
2	0,64	18,7	15,5	94,5	56	66	2	59,23	9	9,7	0,13	0,86	0,73	0,82
3	0,62	56,0	7,7	94,5	96	95	3	95,60	9	22,2	1,27	0,83	0,77	-0,39
4	0,62	18,7	23,2	94,5	66	70	1	76,85	10	10,0	0,40	0,91	0,93	0,24
5	0,59	56,0	0,0	94,5	75	85	6	82,44	9	69,1	0,71	0,66	0,94	0,05
6	0,52	37,3	7,7	94,5	52	77	3	79,74	10	31,9	0,13	0,81	1,01	0,14
7	0,49	18,7	23,2	47,3	50	53	0	72,78	9	14,5	-0,12	0,95	0,75	0,37
8	0,48	56,0	7,7	0,0	54	75	0	83,02	9	22,9	0,16	0,95	0,78	0,03
9	0,47	18,7	0,0	0,0	0	2	0	33,68	10	10,1	-1,67	0,95	0,93	1,67
10	0,46	18,7	7,7	141,8	53	62	16	50,13	8	13,0	0,02	0,16	0,54	1,13
11	0,46	37,3	7,7	141,8	71	72	16	65,99	7	81,4	0,52	0,12	0,58	0,60
12	0,45	18,7	15,5	47,3	23	43	0	55,16	9	10,5	-0,82	0,94	0,73	0,96
13	0,45	37,3	15,5	94,5	82	78	4	79,55	5	51,3	0,82	0,76	0,07	0,15
14	0,44	18,7	31,0	94,5	66	69	1	85,56	8	13,4	0,38	0,92	0,54	-0,05
15	0,44	74,6	0,0	94,5	111	100	6	89,39	1	145,6	1,68	0,67	-0,41	-0,18

L'analyse des résultats obtenus selon ces pondérations montre quelques problèmes logistiques. En effet, les essais placés aux rangs 9, 12, 13 et 15 ne devraient pas se trouver parmi les 15 meilleurs essais: l'essai au rang 9 ne solubilise pas le cuivre (mais coûte peu cher, maintient les éléments nutritifs et est facilement déshydraté), l'essai au rang 12 ne solubilise que très peu de cuivre et les essais aux rangs 13 et 15 ne forment pas de floccs adéquats pour la déshydratation. Ces exemples montrent qu'il faudra donner priorité à certains sous-indices de performance.

Ainsi, si le maintien des éléments nutritifs, la minimisation des coûts et la qualité du conditionnement évoluent sommairement dans le même sens, les tendances de solubilisation des métaux, particulièrement le cuivre et le zinc, évoluent en sens contraire. La pondération égale des quatre sous-indices a donc pour effet d'accorder une performance égale à un essai ne solubilisant pas le cuivre mais coûtant très peu cher qu'à un essai solubilisant tout le cuivre mais coûtant plus cher.

Il faut toutefois garder à l'esprit qu'il s'agit d'un procédé de décontamination, et qu'il est donc primordial de solubiliser des métaux. Une modification devrait être apportée pour que les 15 meilleurs essais ne comportent que des essais solubilisant des quantités significatives de métaux.

Dans le cas présent, la contamination en cuivre étant très importante, il s'agit du paramètre prédominant. Il faut en effet obtenir un enlèvement du cuivre de 58% pour obtenir une boue valorisable, 95% pour obtenir une boue propre. Cette valeur étant difficile à atteindre, la minimisation des coûts devient un facteur secondaire, particulièrement du fait que la moyenne des

coûts observés (83,95\$) est une valeur adéquate (sous les 100\$). L'indice de performance des essais a donc été recalculé en minimisant l'importance des coûts à 10%, laissant une part égale aux trois autres indices, soit 30% d'importance chacun. Le tableau 11 montre le classement des meilleurs essais selon ces nouvelles pondérations. L'établissement de cette pondération devrait permettre de sélectionner les essais les moins coûteux parmi les meilleurs essais. Lors de la résolution d'une problématique nécessitant un plus faible enlèvement des métaux, une importance supérieure devrait être accordée aux coûts.

Tableau 11: Meilleurs essais selon l'indice de performance globale calculé en accordant 10% d'importance au sous-indice de performance $I_{\text{Métaux}}$, 30% à chaque autre indice.

Rang	I_p	$[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$	Cu_s	Zn_s	P_s	Coût	Q_f	TSC	$I_{\text{métaux}}$	$I_{\text{É.Nutritifs}}$	I_{cond}	$I_{\text{coûts}}$
		(kg/tbs)	(kg/tbs)	(%)	(%)	(%)	(%)	(\$)		(s)				
1	0,88	56,0	7,7	47,3	95	90	0	82,63	9	20,1	1,22	0,93	0,77	0,04
2	0,82	56,0	7,7	94,5	96	95	3	95,60	9	22,2	1,27	0,83	0,77	-0,39
3	0,70	56,0	0,0	94,5	75	85	6	82,44	9	69,1	0,71	0,66	0,94	0,05
4	0,70	18,7	23,2	94,5	66	70	1	76,85	10	10,0	0,40	0,91	0,93	0,24
5	0,60	37,3	7,7	94,5	52	77	3	79,74	10	31,9	0,13	0,81	1,01	0,14
6	0,60	18,7	15,5	94,5	56	66	2	59,23	9	9,7	0,13	0,86	0,73	0,82
7	0,57	56,0	7,7	0,0	54	75	0	83,02	9	22,9	0,16	0,95	0,78	0,03
8	0,56	74,6	0,0	94,5	111	100	6	89,39	1	145,6	1,68	0,67	-0,41	-0,18
9	0,54	18,7	31,0	94,5	66	69	1	85,56	8	13,4	0,38	0,92	0,54	-0,05
10	0,51	18,7	23,2	47,3	50	53	0	72,78	9	14,5	-0,12	0,95	0,75	0,37
11	0,51	37,3	15,5	94,5	82	78	4	79,55	5	51,3	0,82	0,76	0,07	0,15
12	0,46	56,0	0,0	47,3	44	73	1	73,92	7	80,6	-0,09	0,92	0,58	0,33
13	0,45	74,6	0,0	47,3	100	90	1	85,33	0	111,7	1,33	0,90	-0,73	-0,05
14	0,43	37,3	7,7	141,8	71	72	16	65,99	7	81,4	0,52	0,12	0,58	0,60
15	0,40	18,7	31,0	141,8	75	75	11	98,53	7	44,5	0,63	0,41	0,45	-0,49

Les résultats obtenus montrent que cette modification a atteint son objectif premier: les 15 meilleurs essais solubilisent tous des quantités acceptables de métaux. La nouvelle classification met en évidence les rangs 8, 11 et 13 qui témoignent d'un besoin d'augmenter l'importance accordée à la qualité du conditionnement.

En effet, si un temps de succion capillaire particulièrement long peut être amélioré par un choix et dosage précis du polymère, une qualité de floc inférieure à 6 peut difficilement avoir un potentiel d'amélioration dans les conditions techniques actuelles, excepté par d'innombrables essais de sélection d'un polymère adéquat. Dans le cas présent, une qualité de floc supérieure à 6 est donc souhaitée, et les pondérations doivent alors être ajustées en conséquence.

À ce titre, l'augmentation de la pondération de l'indice du conditionnement ne peut être faite au détriment de l'indice des métaux puisqu'il s'agit du paramètre primordial et la pondération des coûts a déjà été ajustée. Le maintien des éléments nutritifs peut toutefois prendre une importance

secondaire puisque le phosphore demeure sensiblement à des valeurs inférieures à 50% de phosphore soluble, une concentration suffisante demeure donc généralement dans les boues (excepté pour les cas extrêmes). L'importance de l'indice du conditionnement est augmentée à 50% alors que celle des éléments nutritifs est diminuée à 10%. Bien que cette modification semble attribuer plus d'importance au conditionnement par rapport aux métaux, il s'agit vraisemblablement de l'opération logique à faire puisque l'indice du conditionnement a une moins grande variabilité que celui des métaux, donc doit avoir relativement une plus grande importance pour avoir un impact équivalent. Les résultats ainsi obtenus sont présentés au tableau 12, les résultats complets étant à l'Appendice 3, page 157.

Tableau 12: Meilleurs essais selon l'indice de performance globale calculé en accordant 50% d'importance au sous-indice de performance $I_{\text{Conditionnement}}$, 30% à $I_{\text{Métaux}}$ et 10% à chaque autre indice.

Rang	I_p	$[\text{Fe}^{3+}]$ (kg/tbs)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (kg/tbs)	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (kg/tbs)	Cu_s (%)	Zn_s (%)	P_s (%)	Coût (\$)	Q_f	TSC (s)	$I_{\text{métaux}}$	$I_{\text{É.Nutritifs}}$	I_{cond}	$I_{\text{coûts}}$
1	0,85	56,0	7,7	47,3	95	90	0	82,63	9	20,1	1,22	0,93	0,77	0,04
2	0,81	56,0	7,7	94,5	96	95	3	95,60	9	22,2	1,27	0,83	0,77	-0,39
3	0,75	56,0	0,0	94,5	75	85	6	82,44	9	69,1	0,71	0,66	0,94	0,05
4	0,70	18,7	23,2	94,5	66	70	1	76,85	10	10,0	0,40	0,91	0,93	0,24
5	0,64	37,3	7,7	94,5	52	77	3	79,74	10	31,9	0,13	0,81	1,01	0,14
6	0,57	18,7	15,5	94,5	56	66	2	59,23	9	9,7	0,13	0,86	0,73	0,82
7	0,53	56,0	7,7	0,0	54	75	0	83,02	9	22,9	0,16	0,95	0,78	0,03
8	0,52	37,3	7,7	141,8	71	72	16	65,99	7	81,4	0,52	0,12	0,58	0,60
9	0,47	18,7	23,2	47,3	50	53	0	72,78	9	14,5	-0,12	0,95	0,75	0,37
10	0,47	18,7	31,0	94,5	66	69	1	85,56	8	13,4	0,38	0,92	0,54	-0,05
11	0,41	18,7	31,0	141,8	75	75	11	98,53	7	44,5	0,63	0,41	0,45	-0,49
12	0,40	18,7	7,7	141,8	53	62	16	50,13	8	13,0	0,02	0,16	0,54	1,13
13	0,39	0,0	31,0	141,8	44	67	12	82,67	9	26,0	-0,14	0,37	0,79	0,04
14	0,39	56,0	0,0	47,3	44	73	1	73,92	7	80,6	-0,09	0,92	0,58	0,33
15	0,37	37,3	0,0	141,8	52	61	22	57,28	8	30,2	0,00	-0,15	0,60	0,89

Ces résultats semblent être adéquats. En effet, tous les essais présents dans les 15 premiers rangs solubilisent au moins 44% de cuivre, pas plus de 22% du phosphore et montrent de bonnes ou excellentes aptitudes à la déshydratation. Cette aptitude permettra de diminuer les coûts de gestion des boues, ce qui est d'une grande importance lors de la commercialisation.

De plus, l'ordre de classification présente une cohérence selon la performance générale du procédé. Les dernières pondérations utilisées seront donc maintenue pour l'analyse des tendances de performance d'opération du procédé et sont présentées au tableau 13.

Tableau 13: Pondérations retenues des sous-indices pour l'évaluation de la performance d'un essai

	I _{Métaux}	I _{ÉlémentsNutritifs}	I _{Conditionnement}	I _{Coûts}
Pondération	0,30	0,10	0,50	0,10

Il est toutefois intéressant de remarquer que les 10 meilleurs essais sélectionnés selon les meilleures pondérations établies se retrouvaient tous parmi les 15 meilleurs essais des autres tentatives. Les modifications effectuées aux pondérations ont donc permis d'éliminer de la liste les essais aberrants, sans éliminer les autres.

De plus, les 5 meilleurs essais sélectionnés ont toujours été parmi les 6 ou 5 meilleurs, et sont donc très fiables pour l'évaluation des conditions optimales et des tendances, puisqu'ils sont suffisamment performants à tous les niveaux pour ne pas être significativement influencés par les pondérations des critères.

5.4.2 Tendances observées

5.4.2.1 Sous-indice pour l'enlèvement des métaux

Les tendances observées pour ce sous-indice ne dépendent que de la solubilisation du cuivre et du zinc, majoritairement du cuivre, l'allure des courbes rappelle cette dernière, en étant toutefois moins marquée.

Les mêmes analyses que dans le cas du cuivre sont donc posées. Pour rappeler les résultats, la tendance va à l'augmentation des produits chimiques en général, mais la présence de fer ferrique a un plus grand impact sur la solubilisation des métaux. Un pH plus faible est donc souhaité, un POR plus élevé, en maintenant un ratio Fe^{3+}/H_2O_2 élevé.

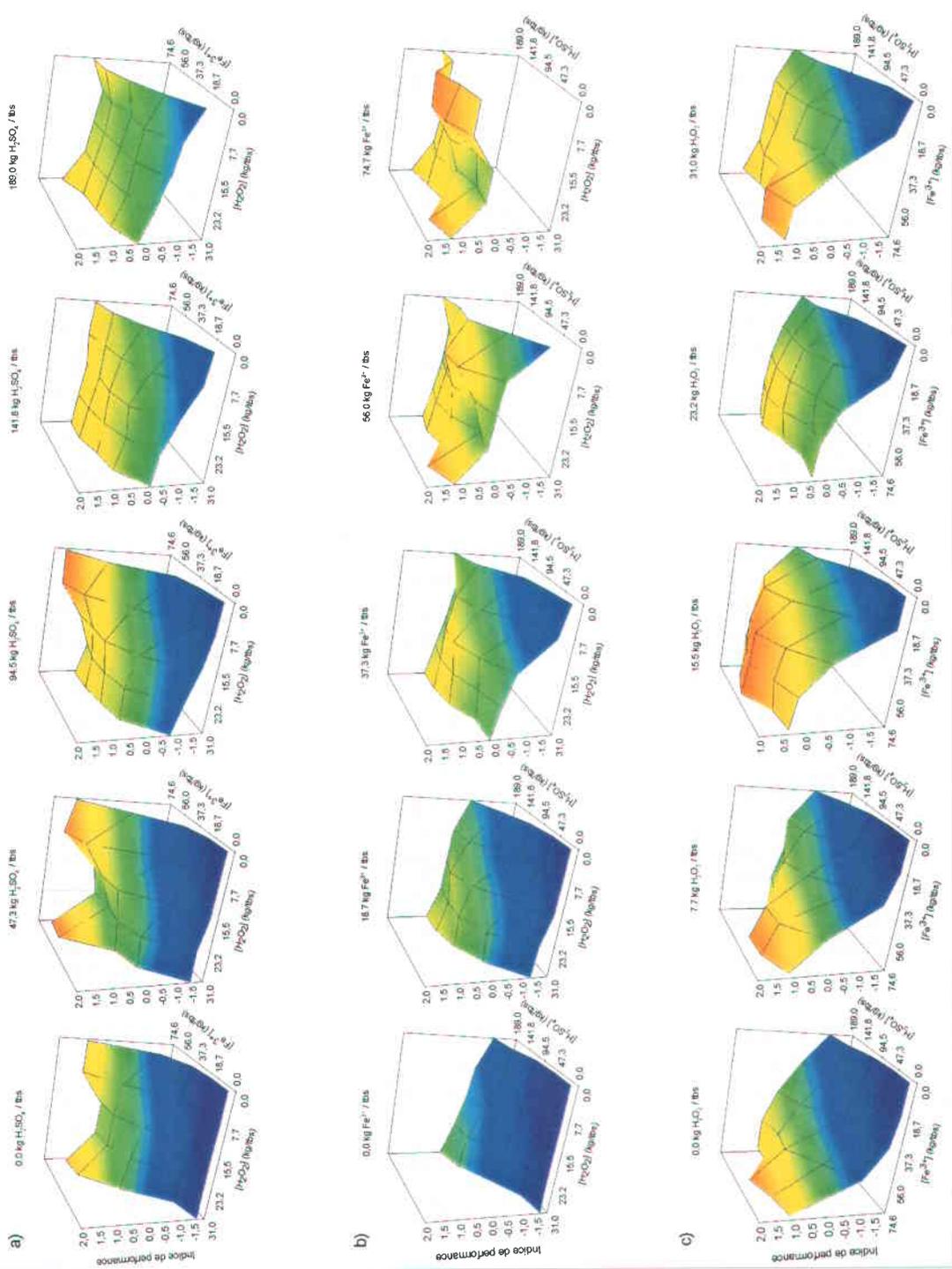


Figure 27: Indice de performance pour l'enlèvement des métaux calculé pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.4.2.2 Sous-indice pour le maintien des éléments nutritifs

Cet indice ne dépendant que de la fraction soluble de phosphore, les tendances observées sont l'inverses de sa solubilisation puisque les éléments nutritifs doivent être maintenus dans les boues et non solubilisés.

Le phosphore étant solubilisé en milieu acide, l'indice tend à être meilleur à faible concentration d'acide sulfurique et de chlorure ferrique ajouté. Cependant, l'acide sulfurique a un effet plus prononcé.

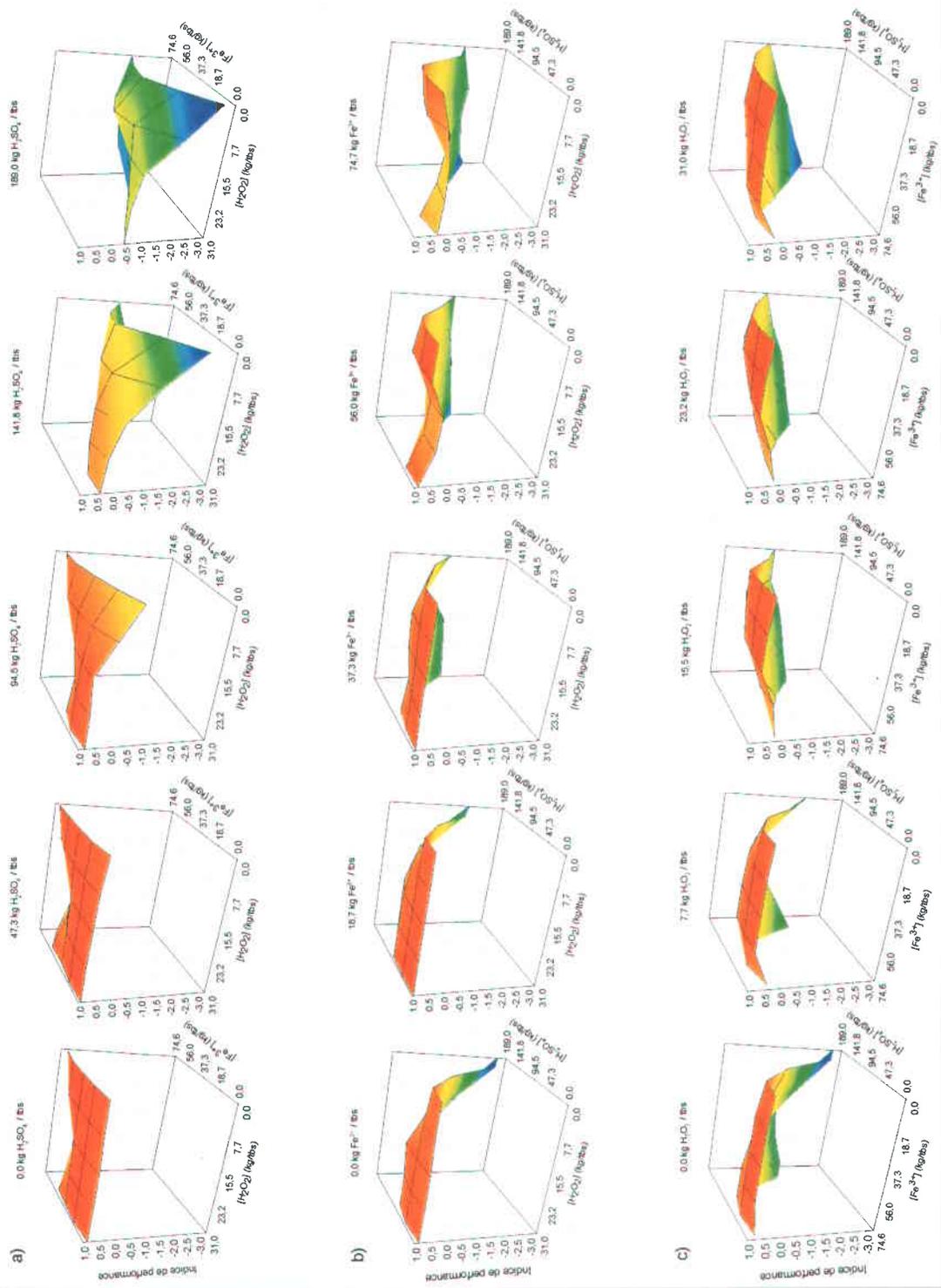


Figure 28: Indice de performance pour le maintien des éléments nutritifs calculé pour différentes concentrations (kg/bs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique), b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.4.2.3 Sous-indice pour le conditionnement

Le conditionnement est évalué par la qualité sommaire du floc (visuelle et solidité) ainsi que le temps de succion capillaire résultant. La performance du conditionnement semble peu influencée par la concentration en peroxyde et d'acide sulfurique. La qualité diminue principalement avec la concentration en fer ferrique.

Ces résultats proviennent du fait que le temps du succion capillaire est principalement augmenté par la présence de fer ferrique, en étant toutefois influencé par la présence d'acide (la combinaison des deux en forte quantité est néfaste). La qualité du floc étant quant à elle influencée par la forte concentration en fer ferrique ou encore par l'excès d'agents oxydants.

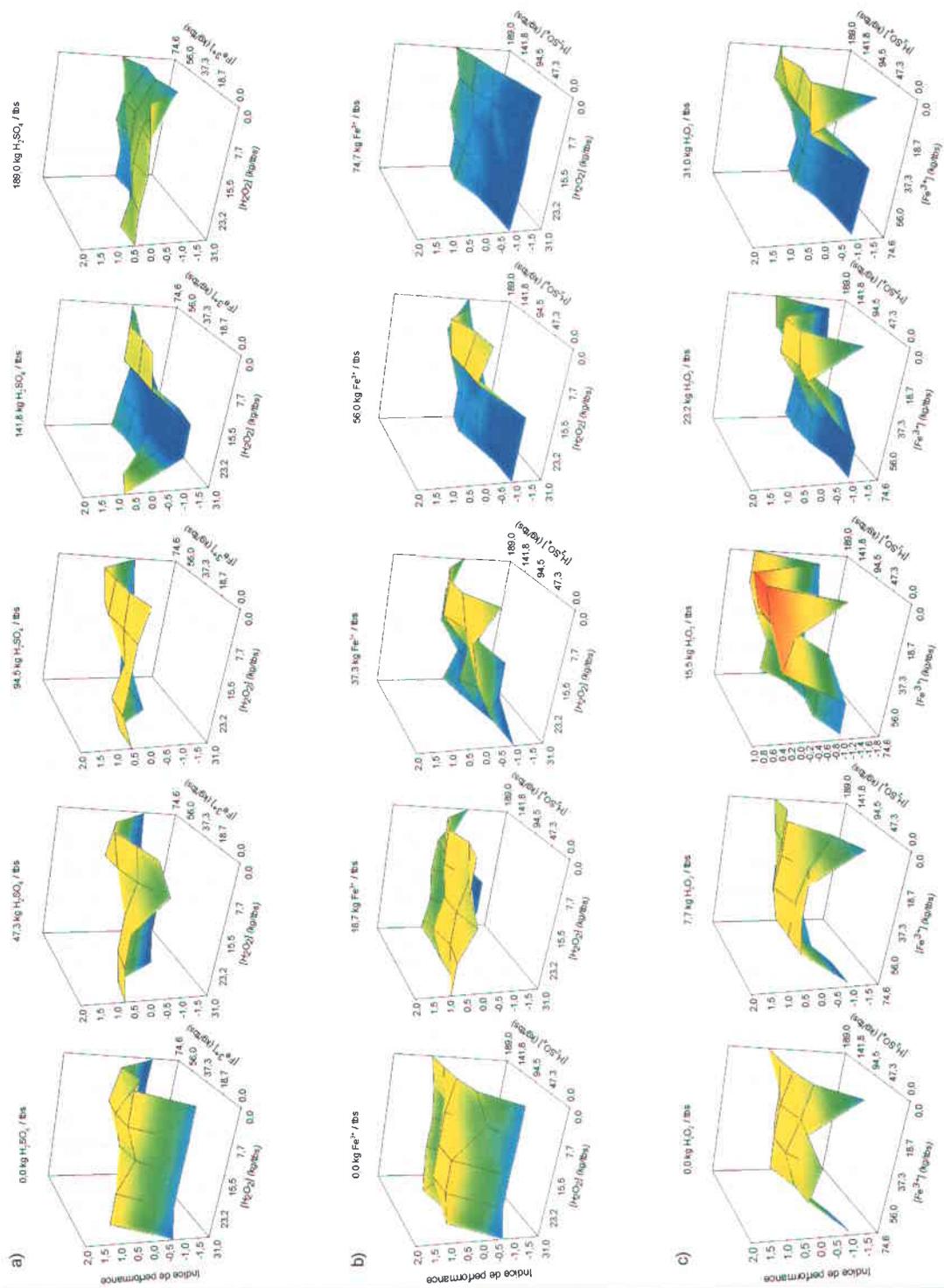


Figure 29: Indice de performance pour la qualité du conditionnement calculé pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.4.2.4 Sous-indice pour les coûts

La performance du procédé au niveau des coûts de traitement est inversement proportionnel au prix associé à la décontamination. Proportionnellement à la gamme de concentrations utilisées pour chaque produit, les coûts sont principalement influencés par la concentration en fer ferrique, puis par la concentration en peroxyde d'hydrogène.

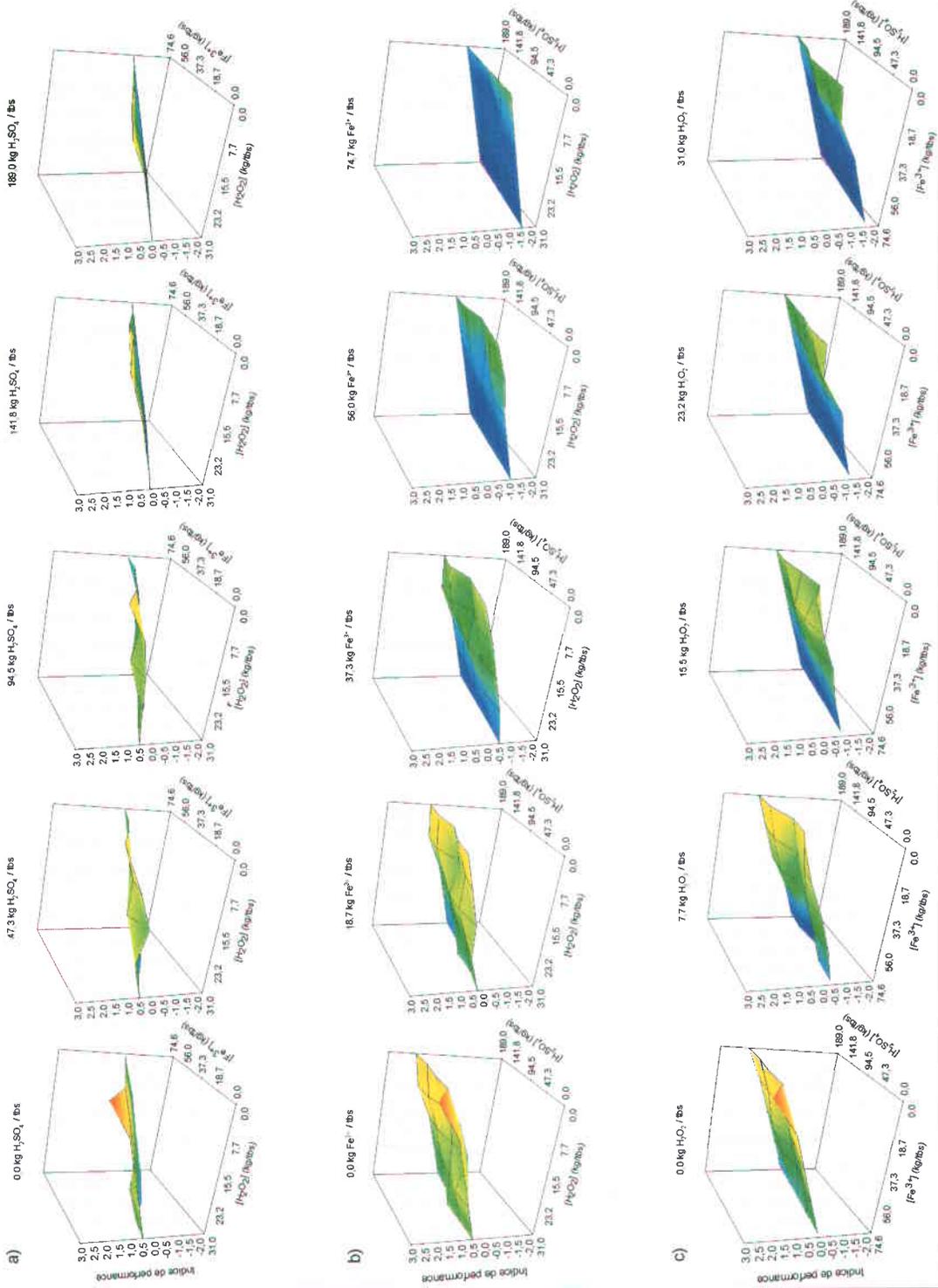


Figure 30: Indice de performance pour les coûts calculé pour différentes concentrations (kg/lbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.4.2.5 Indice de performance globale

Les tendances de la performance globale du procédé sont difficiles à décrire. En somme, les conditions où les produits chimiques ne sont pas en excès sont favorisées. Ainsi, de fortes concentrations de chlorure ferrique donnent une excellente performance en autant que la quantité de peroxyde et d'acide sulfurique ne soit pas élevées. Dans le même ordre d'idées, de fortes concentrations de peroxyde sont favorables si la concentration en fer ferrique demeure minimale, à des concentrations intermédiaires d'acide sulfurique.

Ainsi, pour de faibles concentrations de peroxyde, la performance du procédé augmente avec la concentration en chlorure ferrique et en acide sulfurique, si les extrêmes sont évités. Cette tendance permet l'atteinte des meilleures performances. Il en est de même à faible concentration de chlorure ferrique, la performance s'améliorant par augmentation des autres produits, des performances plus faibles étant cependant obtenues par rapport au premier cas.

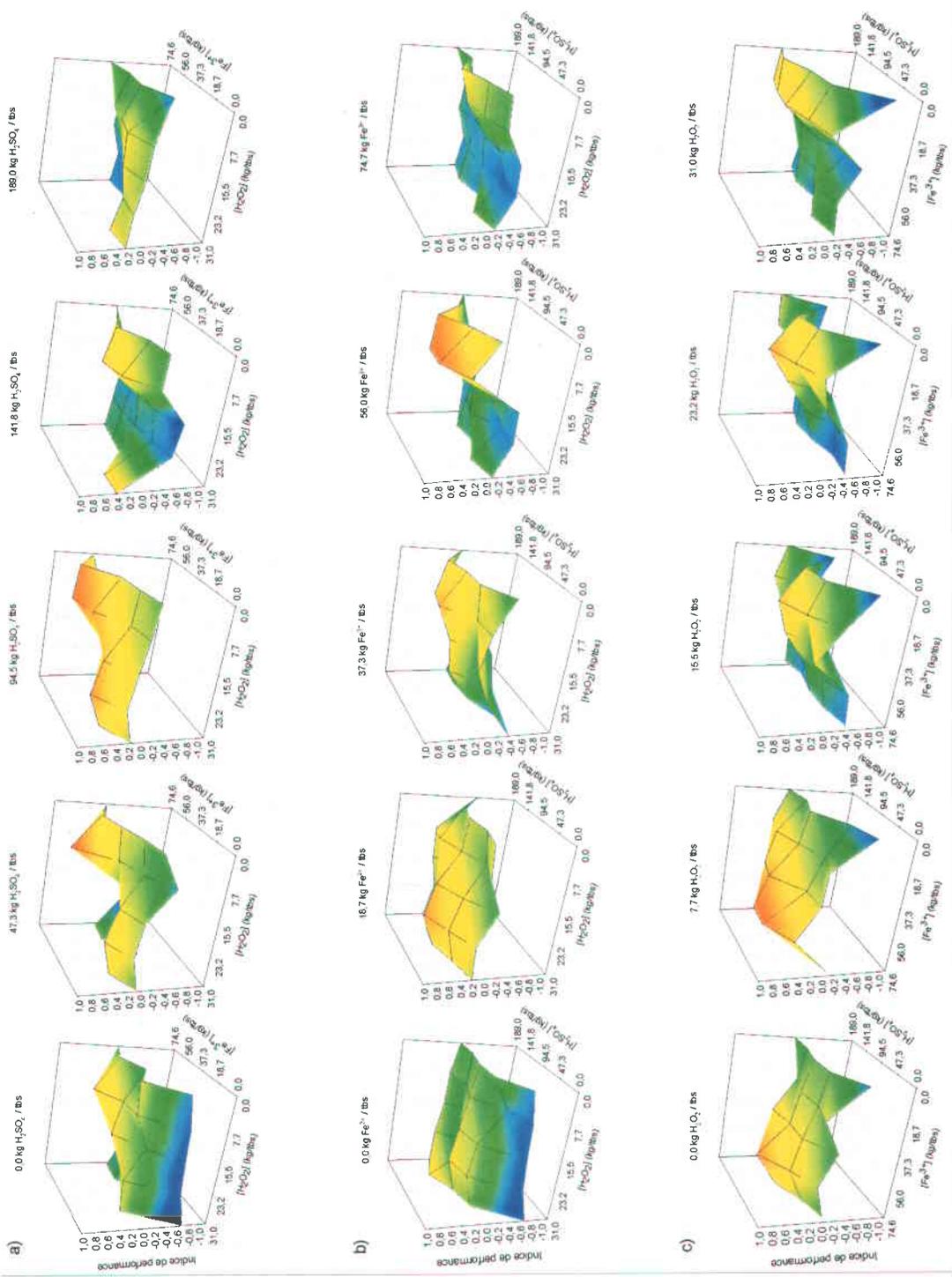


Figure 31: Indice de performance globale calculé pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

5.4.3 Vérification du modèle et des tendances observées

L'équation de modélisation ayant été construite à partir des résultats de la seconde série d'essais, la concordance entre les meilleurs résultats selon l'indice de performance et selon l'analyse des données sont les mêmes. Il apparaît toutefois intéressant de comparer les résultats soumis par le modèle aux meilleurs essais lors de la première série BB1, ainsi que de comparer les tendances observées aux connaissances et études antérieures.

5.4.3.1 Concordance avec les résultats de la première série d'essais (BB1)

Cette analyse n'a pas pour but de vérifier le classement des meilleurs essais selon cette série, mais plutôt de vérifier que les conditions optimales connues pour la série d'essais BB2 s'appliquent aussi à cette série. En effet, les conditions testées n'étant pas les mêmes et l'échantillonnage étant différent, les pondérations des paramètres de l'équation pourraient devoir être légèrement modifiées pour obtenir le meilleur classement possible.

Il est intéressant de remarquer que tous les essais (BB1, résultats à l'Appendice 4, page 165) ayant une qualité de floc supérieure à 7 ainsi qu'une fraction de cuivre soluble supérieure à 50% sont classés parmi les 16 meilleurs essais selon les résultats fournis par l'équation de modélisation. Les tendances de l'indice de performance établi montrent que pour de faibles concentrations de peroxyde d'hydrogène, la performance du procédé augmente avec la concentration en chlorure ferrique et en acide sulfurique, si les extrêmes sont évités.

En ne considérant que les essais qui permettent une bonne déshydratation des boues bien et qui une fraction soluble de cuivre de 60% au moins, il ne reste que 5 essais présentant tous des quantités intermédiaires de fer ferrique, mais des quantités intermédiaires à fortes de peroxyde et d'acide sulfurique. En tenant compte du fait que les boues BB1 permettait une meilleure déshydratation par rapport aux boues BB2, donc une plus forte utilisation de produits chimiques possible, ces analyses confirment la meilleure zone de travail ciblée par l'indice de performance.

5.4.3.2 Concordance avec les connaissances antérieures et concomitantes

La dépendance de la solubilité du cuivre face au POR a déjà été observée [Theis and Hayes 1980]. Une autre étude a montré que le cuivre, le zinc et le nickel sont plus solubilisés dans des conditions oxydantes, sans toutefois être très influencés par le pH [Hammy 2000]. Elle montre aussi les

meilleurs rendements obtenus lors de l'utilisation de sels ferriques. Fait intéressant, ce sont des boues d'épuration municipale de la communauté urbaine de Montréal, soit des boues issues d'un traitement physico-chimique qui ont été utilisées. L'obtention de tendances similaires est encourageante pour l'utilisation du modèle à d'autres problématiques. Le cadmium quant à lui a montré une solubilisation sensible plutôt au pH et à l'utilisation de peroxyde d'hydrogène. Pour ce qui est des éléments nutritifs, la formation d'un précipité de phosphate ferrique prévient la mise en solution du phosphore occasionnée par la présence d'acide ou de peroxyde.

Les conclusions de l'auteur sont que le procédé devrait être opéré principalement en utilisant le peroxyde d'hydrogène (moins coûteux), en ajoutant une quantité suffisante de chlorure ferrique pour maintenir les teneurs de phosphore en solution. L'utilisation conjointe des deux oxydants ne montrent pas de différences significatives par rapport à l'utilisation d'un agent seul. La minimisation de la concentration de chlorure ferrique diminue de plus la production de résidus métalliques lors de la précipitation des métaux.

Toutefois, seuls les effets de quelques paramètres pour des concentrations faibles d'agents oxydants ont été vérifiés. En effet, deux pH différents (2,0 et 2,5) et deux POR (400 mV et 450 mV) ont été étudiés pour les essais portant sur l'utilisation d'un agent oxydant unique. Les conclusions concernant l'utilisation conjointe de deux oxydants se basent sur huit essais à des pH non spécifiés et n'utilisant pas plus de 35,9 kg/tbs de fer ferrique et 9,73 kg/tbs de peroxyde d'hydrogène, en conjonction avec plus de 200 kg/tbs d'acide sulfurique. L'auteur suggère d'ailleurs d'approfondir les recherches sur l'utilisation conjointe de deux agents oxydants.

En parallèle à ces études de maîtrise, une étude pilote [Blais et al. 2000] a été réalisée avec les boues d'épuration municipales de la communauté urbaine de Montréal. Bien que les données ne soient pas toutes présentes, elles montrent que les meilleurs rendements d'enlèvement des métaux sont obtenus à des POR de près de 450mV, voire même jusqu'à 500mV.

Des essais d'application du procédé MÉTIX-AC ont aussi été réalisés sur les boues digérées et non digérées de la station du SIAAP à Achères (France) [Blais et al. 2001b]. Cette étude apporte des conclusions intéressantes. Il en ressort que boues digérées sont plus difficiles à flocculer, nécessitent des coûts plus élevés de traitement (70\$/tbs en moyenne pour les boues digérées, 30\$/tbs pour les boues non digérées), occasionnent la production d'un plus grand volume de résidu métallique en fin de traitement et l'application du traitement y solubilise plus de calcium. Toutefois, le tonnage de boues digérées produit par une station d'épuration est nettement moindre que le tonnage de boues non digérées. En supposant une diminution de 35% du volume de boues (valeur typique pour

les boues du SIAAP), il demeure toutefois avantageux de traiter les boues avant digestion. La comparaison d'efficacité n'a pas été effectuée dans le cas des boues de Bécancour étudiée ici, mais l'utilisation des boues digérées pour le traitement fournit donc potentiellement des résultats pessimistes par rapport au meilleur rendement pouvant être offert par le procédé. Les tendances n'en sont toutefois que plus visibles.

Selon les résultats obtenus sur les boues de la station du SIAAP, le chlorure ferrique permet une meilleure solubilisation du cadmium, du chrome, du nickel et du cuivre, à POR supérieur à 400mV et des pH entre 2,00 et 2,25. Les pertes de calcium sont moindres lors de l'utilisation de peroxyde d'hydrogène alors qu'il est plus soluble en milieu acide. Pour le magnésium toutefois, l'utilisation d'un ou l'autre des oxydants ne fait pas de différence. Ces deux éléments nutritifs sont toutefois aisément remplacés par l'ajout de chaux et/ou de dolomie lors de l'étape de neutralisation suivant le traitement. L'utilisation de chlorure ferrique permet de maintenir le phosphore dans les boues, vraisemblablement par précipitation du phosphate ferrique ou ferreux.

Fait intéressant, l'étude conclut que l'utilisation du chlorure ferrique est préconisée, mais en combinaison avec de faibles quantités de peroxyde d'hydrogène puisque ce dernier réduit la production de résidus métalliques, contrôle la solubilisation du calcium, détruit les germes pathogènes et les odeurs mieux que le chlorure ferrique. De plus, des coûts de traitement de 121,43\$/tbs ont été encourus lors des essais optimaux (enlèvement de 72% du cuivre après déshydratation; 16 kg/tbs de peroxyde d'hydrogène, 239 kg/tbs de chlorure ferrique et 251 kg/tbs d'acide sulfurique) sur les boues digérées. Pour les boues non digérées, des coûts de traitement de seulement 53,93\$/tbs ont été nécessaires. Les conditions optimales d'opération ont été établies à un pH intermédiaire entre 2,1 et 2,2.

Finalement, des mesures effectuées ont permis de déterminer que l'application du procédé MÉTIX-AC produisait des boues de catégorie P1 (Canada) ou de classe A (É-U), catégorie présentant les limites maximales permises des concentrations en coliformes fécaux et salmonelles pour une valorisation intensive des boues comme matière fertilisante.

Somme toute, les tendances observées dans le cadre de ce mémoire de maîtrise sont congruentes avec les résultats précédemment obtenus, bien que dans tous les cas les éléments étudiés n'étaient que partiels.

5.5 Conditions optimales d'opération et application du modèle

Selon l'analyse des tendances des divers indices étudiés, les paramètres adéquats varient comme suit. Pour enlever les métaux, des concentrations plus élevées en produits, particulièrement le chlorure ferrique, doivent être ajoutées. Pour ne pas enlever les éléments nutritifs, il faut limiter particulièrement la concentration d'acide sulfurique utilisée. Pour que la déshydratation soit efficace, la concentration de fer ferrique ne doit pas être excessive, ainsi que la somme des deux agents oxydants. Évidemment, pour minimiser les coûts, il faut minimiser les concentrations des produits, particulièrement le chlorure ferrique, mais aussi augmenter l'efficacité de la déshydratation.

Pour utiliser efficacement les résultats que fournit cette étude, il faut tenir compte des travaux préalables, concernant principalement les paramètres non étudiés ici. Par exemple, il a été observé par le passé que l'utilisation de peroxyde a un effet désodorisant notable. Il faudrait donc en tenir compte dans les analyses. De plus, il faut garder en tête que l'utilisation de fortes doses de chlorure ferrique augmente la quantité de précipité métallique obtenu par la suite.

Pour favoriser la solubilisation du cuivre tout en ayant une performance optimale à tous les niveaux, il faut donc privilégier des concentrations de fer ferrique d'au moins 37 kg/tbs, mais inférieures à 74,6 kg/tbs, de trop fortes concentrations montrant le risque de ne pas former de floc intéressant. Dans ces conditions, les concentrations de peroxyde d'hydrogène devraient être inférieures à 15,5 kg/tbs pour permettre des conditions plus agressives, une désodorisation, sans toutefois nuire à la déshydratation. Les concentrations optimales d'acide sulfurique dans ces conditions devraient se situer près des 94 kg/tbs. De plus fortes concentrations d'acide peuvent cependant être utilisées conjointement aux plus faibles concentration en chlorure ferrique (pouvant diminuer alors à 18,7 kg/tbs) et de plus faibles concentrations pouvant être utilisées conjointement à une concentration de fer ferrique de près de 56 kg/tbs.

L'autre zone cible d'opération du procédé se trouve à des concentrations plus importantes de peroxyde d'hydrogène, soit à des valeurs supérieures à 15,5 kg/tbs. Dans ces conditions, la concentration de chlorure ferrique doit être maximisée pour favoriser la solubilisation du cuivre, mais la concentration de fer ferrique utilisée doit demeurer inférieure à 37 kg/tbs. Sous ces conditions, la concentration d'acide devrait vraisemblablement se trouver près des 94 kg/tbs tel le cas précédent, mais dans le cas présent plus de manœuvre est possible. En effet, le conditionnement

est encore bon à de plus fortes concentrations, mais il ne faut pas oublier que la solubilisation du phosphore augmentera alors de façon plus significative.

Pour l'analyse des tendances, étant donné la grande variabilité des boues, bien que les résultats soient exprimés en terme de concentration pour rendre les tendances bien visibles, la proportion de réactifs utilisés devrait plutôt être prise en compte lors de l'utilisation de modèle étant données les quantités variables de réactifs pouvant être utilisés. De plus, les essais effectués ont montré une grande consommation de réactifs par rapport à d'autres essais concomitants sur la même boue, et une consommation plus faible de réactifs est alors attendue.

Ainsi, pour effectuer la décontamination des boues, le fer ferrique devrait être utilisé en concentration de trois à 7 fois supérieures (cibler 5,6, la floculation pouvant être ardue près de 7) à celle de peroxyde d'hydrogène, en maintenant la concentration de peroxyde d'hydrogène près de 10 kg/tbs pour assurer la désinfection des boues et la suppression des odeurs. L'acide devrait donc être ajouté pour obtenir un pH inférieur à 2,5 mais supérieur à 2,0 (cibler entre 2,2 et 2,3), alors que le POR obtenu devrait se situer à des valeurs supérieures à 450 mV (cibler 450 à 475 mV).

Si le modèle est utilisé pour résoudre une problématique différente, les pondérations des variables des indices de performance seront modifiées selon de nouveaux critères afin de faire ressortir les meilleures conditions opératoires, en terme de proportions de réactifs, de pH et de POR cibles. Ainsi, les quantités de chaque produits à utiliser seront établies en fonction de la réactivité de la boue utilisée.

Si les résultats obtenus sont meilleurs que ceux attendus selon le modèle, il y aura alors possibilité d'améliorer la performance en accordant une plus grande importance au coûts (les contaminants s'élimine mieux) ou en diminuant l'importance de la qualité du conditionnement (si les boues permettent de meilleurs qualité de floc que celles obtenues pour les boues BB2). Dans les deux cas, le procédé sera plus rentable puisqu'il y aura une diminution de la quantité de réactifs utilisée et/ou une augmentation de la siccité des boues produites. De plus, la phase d'optimisation sera réduite à la zone de travail identifiée par le modèle, ce qui diminue les coûts associés la commercialisation du procédé.

CONCLUSIONS

Le procédé chimique de décontamination des boues d'épuration municipales MÉTIX-AC a été prouvé efficace pour la décontamination de boues de nature biologique. À ce sujet, il s'avère qu'un enlèvement du cuivre permettant l'atteinte de la norme C1 est obtenu en utilisant surtout le chlorure ferrique, tout en maintenant une concentration minimale de peroxyde d'hydrogène afin d'assurer la désinfection du milieu et favoriser la régénération de l'oxydant.

Pour ce qui est de la solubilisation du zinc, du nickel, du plomb, du manganèse et du calcium, ils sont lixiviés de façon plus importante en milieu acide alors que le chrome et le cadmium le sont en présence de fer ferrique plus particulièrement. Toutefois, la solubilisation du nickel, du chrome et du plomb demeure généralement inférieures à 50 %. Ceci s'explique par la faible solubilité des composés du nickel, le peu de composés solubles de chrome trivalent et la formation de phosphates et sulfates de plomb insolubles. L'utilisation de conditions extrêmes ou de réactifs différents pourraient permettre de résoudre les problématiques associées à ces métaux. Toutefois, à l'exception du nickel, la contamination des boues par ces métaux est faible; de plus fortes concentrations permettraient vraisemblablement de meilleures solubilisations, l'enlèvement des métaux étant généralement proportionnel à leur concentration. Dans le cas du nickel, l'utilisation de réactifs différents est à préconiser.

L'interaction des réactifs sur les composés métalliques est fonction de leur spéciation dans les boues. Divers mécanismes peuvent donc expliquer la solubilisation observée. Ainsi, le fer ferrique provoque principalement l'oxydation des sulfures et la précipitation du sulfure ferrique, ce qui a pour effet de libérer les métaux. De plus, le fer ferrique étant un cation fortement chargé et de plus petite taille (excepté pour le chrome) que les autres cations, il agit par échange cationique, tout comme l'acide sulfurique. Finalement, le peroxyde d'hydrogène agit principalement comme agent régénérateur du fer ferrique et oxyde la matière organique, libérant ainsi les métaux adsorbés et augmentant la biodégradabilité des boues.

De plus, les diverses conditions opératoires testées n'ont que peu d'effet sur la solubilisation de la demande chimique en oxygène, du phosphore, du potassium, du magnésium et du sodium, le procédé permettant ainsi de maintenir les propriétés fertilisantes des boues. Le phosphore étant soluble en milieu acide, son maintien est assuré par la précipitation de phosphates de fer par précipitation préférentielle aux hydroxydes à pH inférieur à 8 (ions hydroxydes raréfiés). Les pertes

toutefois significatives de magnésium et de calcium peuvent être compensées par ajout de chaux ou de dolomite lors de la neutralisation des boues suite au traitement.

Finalement, pour ce qui est du conditionnement des boues, l'efficacité du polymère fortement chargé cationique implique que le traitement par MÉTIX-AC produit des boues pour lesquelles la neutralisation des charges est essentielle à leur bonne coagulation. Ainsi, la présence d'acide sulfurique et de fer ferrique permettent une bonne floculation des boues, tant qu'ils ne se retrouvent pas en excès. Alors, la forte densité de sites réactifs neutralisés empêche l'action du polymère. En tels cas, l'ajout de plus fortes concentrations de peroxyde d'hydrogène permet la dégradation de la matière organique, augmentant le nombre de sites réactifs, ce qui améliore la floculation. Aussi, dans les cas d'obtention de floccs visqueux et difficiles à déshydrater, un polymère à plus faible poids moléculaire aurait avantage à être utilisé de façon à minimiser les ponts intermoléculaires qui nuisent à la formation d'un floc serré. De la même façon, l'aide coagulant pourrait être retiré.

Par conséquent, la zone de travail cible consiste en l'utilisation de fer ferrique en concentration de trois à 7 fois supérieures (cibler 5,6, la floculation pouvant être ardue près de 7) à celle du peroxyde d'hydrogène, en maintenant la concentration de peroxyde d'hydrogène près de 10 kg/tbs pour assurer la désinfection des boues, la suppression des odeurs et minimiser la formation de précipité métallique. L'acide devrait donc être ajouté pour obtenir un pH inférieur à 2,5 mais supérieur à 2,0 (cibler entre 2,2 et 2,3), alors que le POR obtenu devrait se situer à des valeurs supérieures à 450 mV (cibler 450 à 475 mV).

Les travaux ont également permis la proposition d'un modèle mathématique qui permettra d'intégrer rapidement les priorités associées à l'application de solutions MÉTIX-AC, et de cibler rapidement une zone de conditions opératoires performantes. Cette zone de travail permet d'identifier les proportions de réactifs à utiliser pour atteindre les conditions de pH et POR cibles. Une optimisation en laboratoire ne sera alors nécessaire que pour minimiser les coûts dans le cas d'une boues permettant une décontamination supérieure à celle calculée par l'entremise du modèle.

Finalement, il serait intéressant d'un point de vue statistique de pousser l'étude par des approches plus sophistiquées telle l'analyse par composante principale, ce qui permettrait d'éliminer les interrelations entre les variables expérimentales.

RÉFÉRENCES

- Abu-Orf, M.M. et S.K. Dentel (1999). Rheology as Tool for Polymer Dose Assessment and Control. *Journal of Environmental Engineering*, 125(12) :1133-1141.
- Andreasen, K., G. Petersen, H. Thomsen et R. Strube (1997). Reduction of Nutrient Emission by Sludge Hydrolysis. *Water Science and Technology*, 35(10):79-85.
- Apedaile, E. (2001). A Perspective on Biosolids Management. *The Canadian Journal of Infectious Disease*, 12(4).
- APHA (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington (DC), APHA.
- Bache, D.H. et E.N. Papavasiliopoulos (2000). Viscous Behaviour of Sludge Centrate in Response to Polymer Conditioning. *Water Research*, 34(1) :354-358.
- Baril, P. (2002). Agriculture et eau: une révolution d'assainissement et de protection s'impose. *Vecteur Environnement*, 35(1):22-23.
- Baskerville, R.C. et R.S. Gale (1968). A Simple Instrument for Determining the Filterability of Sewage Sludge. *Water pollution Control*, 67(5) :233-241.
- Bates et T.E., Environnement Canada (1972). *Land Application of Sewage Sludge*. Ottawa, Approvisionnement et Services Canada, 212 p. (Research Report, 1)
- Bates, T.E., E.G. Beauchamp, A. Haq, R.A. Johnston, J.W. Ketcheson, J.R. Moyer et Y.K. Soon (1978). Land Disposal of Sewage Sludge- Field and Green House Studies. Dans : *Sludge Utilisation and Disposal Seminar*, Ottawa. Environnement Canada ed., pp. 76-87. Toronto (ON), 20 et 21 février. Ottawa : Environnement Canada. (Conference proceedings, 6)
- Becker N.S., W.J. Chen, R.J. Eldredge et S.A. Swinton (1989). Recovery of Heavy Metals from Municipal and Industrial Wastewaters with Magnetic Ion Exchange Resins. *12th International Symposium of Wastewater Treatment*, 20 et 21 novembre, Montréal (Qc), pp. 77-95.
- Benmoussa, H. R.D. Tyagi et P.G.C. Campbell (1997). Simultaneous Sewage Sludge Digestion and Metal Leaching Using an Internal Loop Reactor. *Water Research*, 31(10) :2638-2654.
- Bergeron, N. (2001). Intoxication par le chrome dans une usine d'électroplacage. *Le Médecin du Québec*, 36(4) :115-116.
- Blais J.F., J.L. Sasseville, J.-P. Raboud, G. Mercier, M. Lounès, M. Chartier et N. Meunier (2000). *Étude pilote du procédé METIX pour l'enlèvement des odeurs et des métaux dans la chaîne de production des granules de boues de la station d'épuration de la CUM en vue de leur valorisation*. Sainte-Foy (QC), INRS-EAU, 101 p. (Rapport scientifique, 556)

- Blais J.F., N. Meunier, J.L. Sasseville et R.D. Tyagi (1993a). *Les procédés de décontamination des boues d'épuration municipales*. Projet de R & D: PMC-1 (partie B), Rapport final, J.F. Blais, N. Meunier et J.L. Sasseville (éditeurs), novembre, INRS-Eau, Université du Québec, 7 volumes et 3 annexes.
- Blais J.F., R.D. Tyagi et J.C. Auclair (1992). Bioleaching of Metals from Sewage Sludge by Sulfur-Oxidizing Bacteria. *Journal of Environmental Engineering. Division ASCE*, 118(5), 690-707.
- Blais J.F., R.D. Tyagi et J.C. Auclair (1993b). Metals Removal from Sewage Sludge by Indigenous Iron-Oxidizing Bacteria. *Journal of Environmental Science and Health*, A28(2), 443-467.
- Blais, J.F. et J.L. Sasseville (1996). *État de l'art du traitement et de la disposition ou valorisation des boues d'usines d'épuration municipales*. Sainte-Foy (QC), INRS-EAU, 151 p. (Rapport scientifique, 429)
- Blais, J.F., N. Meunier, J.L. Sasseville. R.D. Tyagi et G. Mercier (2001a). *Procédé hybride chimique et biologique de décontamination de boues d'épuration municipales*. Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (PCT), 23 p. (Brevet WO 01/09045 A1)
- Blais, J.F., P. Drogui et G. Mercier (2001b). *Optimisation en laboratoire du procédé METIX-AC sur les boues de la station du SIAAP à Achères*. Sainte-Foy (QC), INRS-EAU, 65 p. (Rapport de recherche, 589)
- Bowen, P.T. et T.M. Keinath (1984). Sludge Conditioning : Effects of Sludge Biochemical Composition. *Water Science and Technology*, 17 :505-515.
- Bradley, J.W., S. Kyosai, P. Matthews, K. Sato et M. Webber (1992). Worldwide Sludge Management Practices. Dans: *Municipal Sludge Management: Processing, Utilization and Disposal*. C. Lue-Hing, D.R. Zenz et T. Kuchenrither (eds.), Water Quality Management Library, vol. 4, Technomic Publishing Co., Landcaster (PEN), Chap. 13:537-657.
- Campanella, L., E. Cardarelli, T. Ferri, B.A. Petronio et A. Pupella (1985). Evaluation of Toxic Metal Leaching from Urban Sludge. Dans: *Chemistry for Protection of the Environment*, L. Pawlowski, G. Alaerts et W.J. Lacy Eds., Elsevier Ed., 151-160.
- Campbell, H.W. et P.J. Crescuolo (1982). The Use of Rheology for Sludge Characterisation. *Water Science and Technology*, 14 :475-489.
- Campbell, H.W., R.J. Rush, R. Tew et Canada. Service de la protection de l'environnement (1978). *Sludge Dewatering Design Manual*. Ottawa, Approvisionnement et services Canada, 133 p. (Research Report, 72)
- Chance, G.W. (2001). Environmental Contaminants and Children's Health : Cause for Concern, Time for Action. *Paediatrics Child Health*, 6(10) :731-743.
- Charbonneau, H., M. Hébert et A. Jouich (2000). Portrait de la valorisation agricole des matières résiduelles fertilisantes au Québec- Partie 1 : aspects quantitatifs. *Vecteur Environnement*, 33(6) :30-32;49-51.

- Charbonneau, H., M. Hébert et A. Jouich (2001). Portrait de la valorisation agricole des matières résiduelles fertilisantes au Québec- Partie 2 : Contenu en éléments fertilisants et qualité environnementale. *Vecteur Environnement*, 34(1) :56-60.
- Chardon, W. et O. Schoumans (1999). Solubilization of Phosphorus: Concepts and Process Description of Chemical Mechanisms. Dans: *Meeting of COST 832, WG2*, Cordoba (Esp), 13-15 May.
- Chen, Y., H. Yang et G. Gu (2001). Effect of Acid and Surfactant Treatment on Activated Sludge Dewatering and Settling. *Water Research*, 35(11) :2615-2620.
- Cheung, R. (2000). *Toxicity of Heavy Metals*. Hong Kong, The Chinese University of Hong Kong, department of chemical pathology, 10 p.
- Christensen, J.R., P.B. Sorensen, G.L. Christensen et J.A. Hansen (1993). Mechanisms for Overdosing in Sludge Conditioning. *Journal of Environmental Engineering*, 119(1) :159-171.
- Clarke, R.L., R. Lageman, W. Pool et S.R. Clarke (1998). *Electrochemically-Aided Biodigestion of Organic Material*. United States Patent, 13 p. (US Pat. No. 5,846,393)
- Cohen, D.B., M.D. Webber et D.N. Bryant (1978). Land Application of Chemical Sewage. Dans : *Sludge Utilisation and Disposal Seminar*, Ottawa. Environnement Canada ed., 108-137. Toronto (ON), 20-21 février. Ottawa : Environnement Canada. (Conference proceedings, 6)
- Couillard, D., J. Bourget, M. Chartier, P. Chouinard, G. Mercier et G. Roberge (1993) *Mise au point d'un procédé industriel au $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ pour la décontamination des boues résiduelles d'usine d'assainissement des eaux usées urbaines, Tome I et II*. Projet de R&D: PMC-1 (partie A), Rapport final, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, Québec, Canada, novembre.
- Couillard, D. et P. Chouinard (1995). *Valorisation des boues d'épuration des eaux usées urbaines (liquides ou séchées) et étude de la productivité des érablières et des plantations d'arbres de Noël et évaluation des risques de contamination du sol et des ressources hydriques*. Sainte-Foy (QC), INRS-EAU, 386 p. (Rapport de recherche, 438)
- Couillard, D., R.D. Tyagi et Y. Grenier (1987). *Extraction des métaux lourds en vue de la valorisation des boues d'épuration*. Sainte-Foy (QC), INRS-EAU, 41 p. (Rapport scientifique, 227)
- Degrémont (1989). *Memento technique de l'eau*. Paris (FR), Degrémont.
- Dick, R.I. et R.D. Ball (1980). Sludge Dewatering. *CRC Critical Review in Environmental Control*, pp. 269-337.
- Eccles, H. (1998). *Process for the Treatment of Contaminated Material*. United States Patent, 7 p. (US Pat. No. 5,840,191)
- EEA (2001). *Indicator Factsheet Signals 2001- Chapter Waste : Sewage Sludge, a Future Problem?*. (s.l.), European Environmental Agency, 7 p.

- El-Aassar, A. (1998). The Release of Heavy Metals from Digested Sludge by Centrifugation. *Environmental Technology*, 19 : 537-542.
- Environnement Québec (1997). *Critères provisoires pour la valorisation des matières résiduelles fertilisantes*. Québec (QC), Ministère de l'environnement du Québec, 91 p.
- Environnement Québec (2002). *Politique québécoise sur la gestion des matières résiduelles 1998-2008*. Gouvernement du Québec, http://www.menv.gouv.qc.ca/matieres/mat_res/.
- Fisher, K., H.P. Bipp, P. Riemschneider, A. Kettrup et D. Bieniek (1998). *Method of Decontaminating Solid Materials Contaminated with Heavy Metals*. United States Patent, 9 p. (US Pat. No. 5,849,567)
- Fristad, W. (1996). *Process for Removing Heavy Metals from Soil*. United States Patent, 23 p. (US Pat. No. 5,505,925)
- Fronk, C.A., J.B. Farrell et W. Strachan (1985). Separation of Metals in Wastewater Sludge by Centrifugal Classification. *Environmental Program*, 4 : 269-276.
- Hammy, F. (2000). *Étude comparative d'agents oxydants pour la lixiviation chimique des métaux à partir des boues d'épuration municipales*. Sainte-Foy (QC), INRS-EAU, 107 p. (mémoire de maîtrise)
- Hatziconstantinou, G.J., P. Yannakopoulos et A. Andreadakis (1996). Primary Sludge Hydrolysis for Biological Nutrient Removal. *Water Science and Technology*, 34 (1-2) : 417-423.
- Hawley, J.R. et E.D. Sheridan (1978). Metals in Municipal Wastewaters- Source, Levels and Controls. Dans : *Sludge Utilisation and Disposal Seminar*, Ottawa. Environnement Canada ed., 65-75. Toronto (ON), 20-21 février. Ottawa : Environnement Canada. (Conference proceedings, 6)
- Hayes, T.D., R.M. Kabrick et W.J. Jewell (1983). *Chemical Detoxification of Sewage Sludge*. United States Patent (US Pat. No. 4,370,233).
- Hébert, M. (1998a). Contamination des sols agricoles par les éléments traces: situation actuelle et perspectives. *Agrosol*, 10(2):87-95.
- Hébert, M. (1998b). Réglementation et critères environnementaux relatifs à la valorisation des matières résiduelles fertilisantes et au compostage. *Agrosol*, 10(1) :10-16.
- Henry, J.G. et D. Prasad (2000). *Biological Solubilization Process for Converting Contaminated Sludge into Enriched Biosolids*. United States Patent, 8 p. (US Pat. No. 6,066,256)
- Hunter, J.V. et H. Heukelekian (1965). The composition of Domestic Fractions. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 37(8):1142-1163.
- Illera, V., I. Walter, G. Cuevas et V. Cala (1999). Biosolid and Municipal Solid Waste Effects on Physical and Chemical Properties of a Degraded Soil. *Agrochimica*, 43(3-4):178-186.
- Irwin, R.J. (1997a). *Environmental Contaminants Encyclopedia: Cadmium Entry*. Fort Collins (CO), National Park Service- Water Resources Division, 88 p.

- Irwin, R.J. (1997b). Environmental Contaminants Encyclopedia: Chromium Entry. Fort Collins (CO), National Park Service- Water Resources Division, 75 p.
- Irwin, R.J. (1997c). Environmental Contaminants Encyclopedia: Copper Entry. Fort Collins (CO), National Park Service- Water Resources Division, 99 p.
- Irwin, R.J. (1997d). Environmental Contaminants Encyclopedia: Lead Entry. Fort Collins (CO), National Park Service- Water Resources Division, 117 p.
- Irwin, R.J. (1997e). Environmental Contaminants Encyclopedia: Nickel Entry. Fort Collins (CO), National Park Service- Water Resources Division, 75 p.
- Irwin, R.J. (1997f). Environmental Contaminants Encyclopedia: Zinc Entry. Fort Collins (CO), National Park Service- Water Resources Division, 88 p.
- Jewell, W.J. (1991). Detoxification of Sludges: Autoheated Aerobic Digestion of Raw and Anaerobically Degested Sludges. *Biological Processes*, pp. 79-90.
- Jeworski, M. et E. Heinzle (2000). Combined Chemical-Biological Treatment of Wastewater Containing Refractory Pollutants. Dans: *Biotechnology Annual Review: Volume 6*, M. Raafat El-Gewely ed., Elsevier Ed., New York, pp. 163-196.
- Karr, P. et M. Keinath (1978). Influence of Particle Size on Sludge Dewaterability. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 60 :1911-1930.
- Kiff, R.J. et S. Brown (1981). The Development of an Oxidative Acid Hydrolysis for Sewage Sludge Detoxification. Dans: *International Conference: Heavy Metals in the Environment*. Amsterdam, Commission of the European Communities, World Health Organisation, pp. 159-162.
- Kim, Y.L. et I.R. Huh (1997). Enhancing Biological Treatability of Landfill Leachate by Chemical Oxidation. *Environmental Engineering Science*, 14(1):73-79.
- Lau, I.W.C., P. Wang et H.H.P. Fang (2001). Organic Removal of Anaerobically Treated Leachate by Fenton Coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, 127(7) :666-669.
- Lester, J.N., R.M. Sterrit et P.W.W. Kirk (1983). Significance and Behaviour of Heavy metals in waste water treatment process II. Sludge Treatment and Disposal. *Science Total Environment*, 30:45.
- Lombardi, A.T. et O. Garcia (1999). An Evaluation into the Potential of Biological Processing for the Removal of Metals from Sewage Sludge. *Critical Reviews in Microbiology*, 25(4):275-288.
- Lombardi, A.T., O. Garcia et A.A. Mozeto (2001). Bioleaching of Metals from Anaerobic Sewage Sludge: Effects of Total Solids, Leaching Microorganisms and Energy Source. *Journal of Environmental Science and Health*, A36(5):793-806.
- Lotito V., G. Mininni, L. Spinosa et F. Lore (1993). Developments in Laboratory Evaluation of Sewage Sludge Dewaterability. *Water Science and Technology*, 28(1) :101-108.

- Lynch, D.P. et J.T. Novak (1991). Mixing Intensity and Polymer Dosing in Filter Press Dewatering. *Research Journal of Water Pollution Control Federation*, 63(2) :160-165.
- Maekawa, H., S. Aoyama et M. Kagamida (2002). Taiheiyo Closes the Loop with Ecocement. *GCL: Environmental Special Issue*, 26 p.
- Martinez, C.E., A. Jacobson et M.B. McBride (2001). Thermally Induces Changes in Metal Solubility of Contaminated Soils is Linked to Mineral Recrystallization and Organic Matter Transformation. *Environmental Science and Technology*, 35:908-916.
- McBride, M.B. (1998). Heavy Metals in the Environment: Soluble Trace Metals on Alkaline Stabilized Sludge Products. *Journal of Environmental Quality*, 27:578-584.
- Minister of Health and Welfare Canada (1992). *Guidelines for Canadian Recreational Water Quality*. Ottawa (ON), Minister of Supply and Service, 101 p. (H49-70/1991E)
- Mitani, T., T. Ueno et T. Nakamura (1991). *Characteristics of Heavy Metals Removed from Activated Sludge by Acidification*. *Agriculture, Biology and Chemistry*, 55(2):569-571.
- Mourato, D. et D.D. Lang (1994). *The Toronto Harbour Commissioners Soil Recycling Demonstration Project, Summary of Operations and Tests Results: Final Report*. Toronto (ON), The Toronto Harbour Commissioners et Zenon Environmental inc., 46 p.
- Mustranta, A. L. Viikari (1993). Dewatering of Activated Sludge by an Oxidative Treatment. *Water Science and Technology*, 28(1) :213-221.
- Naoum, C, D. Fatta, K.J. Haralambous et M. Loizidou (2001). Removal of Heavy Metals by Acid Treatment. *Journal of Environmental Science and Health*, A36(5) :873-881.
- NBMA (1997a). *Biosolids Recycling Fact Sheet: Agriculture*. Seattle (WA), Northwest Biosolids Management Association, 2 p.
- NBMA (1997b). *Biosolids Recycling Fact Sheet: Environmental Effects*. Seattle (WA), Northwest Biosolids Management Association, 2 p.
- NBMA (1997c). *Biosolids Recycling Fact Sheet: Forestry*. Seattle (WA), Northwest Biosolids Management Association, 2 p.
- NBMA (1997d). *Biosolids Recycling Fact Sheet: Soil Improvement/Land Reclamation*. Seattle (WA), Northwest Biosolids Management Association, 2 p.
- Novak, J., W. Knocke, W. Burgos et P. Shuler (1993). Predicting the Dewatering Performance of Belt Filter Press. *Water Sciences and Technology*, 28(1) :11-19.
- Novak, J.T. et B.E. Haugan (1980). Mechanisms and Methods for Polymer Conditioning of Activated Sludge. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 52 :2571.
- Novak, J.T., J.F. Prendeville et J.H. Sherrard (1988). Mixing Intensities and Polymer Performance in Sludge Dewatering. *Journal of Environmental Engineering*, 114(1) :190-198.

- Obrador, A., M.I. Rico, J.M. Alvarez et J. Novillo (2001). Influence of Thermal Treatment on Sequential Extraction and Leaching Behaviour of Trace Metals in a Contaminated Sewage Sludge. *Bioresource Technology*, 76:259-264.
- Olböter, L. and A. Vogelpohl (1993). Influence of Particle Size Distribution on the Dewatering of Organic Sludges. *Water Science and Technology*, 28(1) :149-157.
- Olsson, P.E. (1998). Disorders Associated with Heavy Metal Pollution. Dans: *Fish Diseases and Disorders, Volume 2: Non-infectious Disorders*. J.F. Leatherland and P.T.K. Woo eds, pp. 105-131.
- Papavasiliopoulos, E.N. (1997). Viscosity as a Criterion for Optimum Dosing of Polymer in Waterworks Sludges. *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management*, 11(June) :217-224.
- Pasian, C.C. (2002). *Micronutrients Disorders*. Ohio State University Extension Fact Sheet : Horticulture and Crop Science, <http://ohioline.ag.ohio-state.edu> (HYG-1252-98).
- Proulx, M. (1998). *Optimisation de la déshydratation et du conditionnement de boues provenant de traitements primaires et secondaires d'effluents de papetières*. Sainte-Foy (QC), INRS-EAU, 92 p. (Mémoire de maîtrise)
- Rasmussen, H.W. et M.A. Rockandel (1991). *Method to Detoxify Sewage Sludge*. United States Patent, 8 p. (US Pat. No. 5,051,191)
- RECYC-QUÉBEC (2002). *Bilan 2000 de la gestion des matières résiduelles au Québec : vers une collectivité outillée, organisée...et informée*. Québec (QC), RECYC-QUÉBEC, 23 p.
- Reilly B.A.M. (2001). The Case against Land Application of Sewage Sludge: Pathogens. *The Canadian Journal of Infectious Disease*, 12(4).
- Ried, M (1988). Heavy Metals Removal from Sewage Sludge : Practical Experience with Acid Treatment. Dans : *Pretreatment in Chemical Water and Wastewater Treatment*, Proceedings of the 3rd Gothenburg Symposium, 1-3 juin, Gothenbourg, H.H. Hahn et R. Klute eds. pp. 327-333.
- Roberts, K. and O. Olsson (1975). Influence of Colloidal Particles on Dewatering of Activated Sludge with Polyelectrolyte. *Environmental Science & Technology*, 9(10) :945-948.
- Sarikaya, H.Z. et S. Al-Marshoud (1993). Improvement of Dewatering Characteristics of Aerobically Digested Sludges. *Water Science and Technology*, 28(1) :47-51.
- Scancar, J., R. Milacic, M. Strazar et O. Burica (2000). Total Metal Concentrations and Partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in Sewage Sludge. *The Science of the Total Environment*, 250:9-19.
- Scancar, J., R. Milacie, M. Strazar, O. Burica et P. Bukovec (2001). Environmentally Safe Sewage Sludge Disposal: The Impact of Liming on the Behaviour of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn. *Journal of Environmental Monitoring*, 3:226-231.

- Schmidtke, N.W. (1978). Sludge Thickening, Conditioning and Dewatering Fundamentals. Dans : *Sludge Utilisation and Disposal Seminar*, Ottawa. Environnement Canada ed., pp. 173-215. Toronto (ON), 20-21 février. Ottawa : Environnement Canada. (Conference proceedings, 6)
- Scott, D.S. (1975). Removal of Phosphates and Metals from Sewage Sludge. *Environmental Science and Technology*, 9(9):849-855.
- Scrudato, R.J. et J.R. Chiarenzelli (2000). *Electrochemical Peroxidation of Contaminated Liquids and Slurries*. United States Patent, 12 p. (US Pat. No. 6,045,707)
- Straub, T.M., I.L. Pepper et CP Gerba (1993). Hazards from Pathogens Microorganisms Inland-Disposed Sewage Sludge. *Review of Environmental Contamination Toxicology*, pp. 132:55-91.
- Theis, T.L. et T.D Hayes (1980). *Chemistry of Wastewater Technology*. ed. A.J. Rubin. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, USA, pp. 403-419.
- Tjell, J.C. (1986). Trace Metal Regulations for Sludge Utilization in Agriculture; A Critical review Processing and Use of Organic Sludge and liquid Agricultural Wastes. Dans: *Commission European Communities Proceedings. Fourth International Symposium*, P. L'Hermite (éd.), D. Reidel Publishing Co, Rome (IT), 8 au 11 octobre, pp. 348-361.
- Triton Electronics (1998). *CST Equipment : Manual Covers : Main and Battery Operated CST Stirrer/Timer*. Dunmow (Essex), Triton Electronics, 12 p.
- Tyagi, R.D., J.F. Blais et J.C. Auclair (1995). Semi-Continuous Bacterial Leaching Process. United States Patent, 11 p. (US Pat. No. 5,454,948).
- USEPA (1980). *Removal and Recovery of Metals and Phosphates from Municipal Sewage Sludge*. Cincinnati (OH), USEPA, 34 p. (EPA/600/2-80-037)
- USEPA (1983). *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*. Cincinnati (OH), USEPA, 552 p. (EPA/600/4-79-020)
- USEPA (1991a). *Project Summary: Recovery of Metals from Sludges and Wastewater*. Cincinnati (OH), USEPA, 5 p. (EPA/600/S2-91/041)
- USEPA (1991b). *Recovery of Metals from Sludge and Wastewaters*. Cincinnati (OH), USEPA, 70-85 p. (EPA/600/2-91/041)
- USEPA (1993). *Methods for the Determination of inorganic Substances in Environmental Samples*. Cincinnati (OH), USEPA, 172 p. (EPA/600/R-93/100)
- USEPA (1999). *Biosolids Generation, Use and Disposal in the United-States*. Washington (DC), USEPA, 74 p. (EPA530-R-99-009)
- Vajdic, A.H. (1978). Viruses and Parasites in Sewage Sludge. Dans : *Sludge Utilisation and Disposal Seminar*, Ottawa. Environnement Canada ed. pp. 53-64. Toronto (ON), 20-21 février. Ottawa : Environnement Canada. (Conference proceedings, 6)

- Vasseur, L., W. Shipley et C. Anseau (1999). Potential for Sewage Sludge Application on Agricultural Lands in Southern Quebec. *Water Quality Research Journal of Canada*, 34(3):469-480.
- Vesilind, P.A. (1988). Capillary Suction Time as a Fundamental Measure of Sludge Dewaterability. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 60(2) :215-220.
- Werle, C.P., J.T. Novak, W.R. Knocke et J.H. Sherrard (1984). Mixing Intensity and Polymer Sludge Conditioning. *Journal of Environmental Engineering*, 110(5) :919-934.
- Whicherek, S.P., M.R. Laverdière, A. Angélie, C. Bernard, M.O. Boissier et D. Côté (2001). Valorisation des résidus en terres agricoles au Québec et en France. *Cahiers d'études et de recherches francophones/Agriculture*, 10(5):327-333.
- Wittle, J.K. et S. Pamukcu (1997). *Electrochemical system and Method for the Removal of Charged Species from Charged Contaminated Liquid and Solid Wastes*. United States Patent, 7 p. (US Pat. No. 5,614,077)
- Wong, L. et J.G. Henry (1984). Decontaminating Biological Sludge for Agricultural Use. *Water Science and Technology*, 17:575-586.
- Yoshizaki, S. et T. Tomida (2000a). *Method for Removing Heavy Metal from Sludge*. United States Patent, 10 p. (US Pat. No. 6,027,543)
- Yoshizaki, S. et T. Tomida (2000b). Principle and Process of Heavy Metal Removal from Sewage Sludge. *Environmental Science and Technology*, 34:1572-1575.
- Zagury, J., Y. Dartiguenave et J.C. Setier (1999). Ex Situ Electroreclamation of Heavy Metals Contaminated Sludge: Pilot Scale Study. *Journal of environmental Engineering*, 125(10):972-978.
- Zorpas, A.A., A.G. Vlyssides, G.A. Zorpas, P.K. Karlis et D. Arapoglou (2001). Impact of Thermal Treatment on Metal in Sewage Sludge from the Psittalias Wastewater Treatment Plant, Athens, Greece. *Journal of Hazardous Material*, B82:291-298.

APPENDICE 1
Présentation graphique des résultats
obtenus lors de la première série d'essais

Cet appendice présente les graphiques de surface tridimensionnelle tracés suite à la première série d'essais, soit les essais réalisés en fonction de pH et POR cibles, à l'aide de différentes solutions oxydantes.

Chaque figure est composée de 14 graphiques de surface tridimensionnelle. Chaque rangée de 5 ou 4 graphiques présente tous les résultats obtenus lors des 100 essais, selon les mêmes axes mais pour les différentes valeurs de la quatrième variable non représentée, en ordre croissant. Les trois rangées permettent l'analyse des tendances pour toutes les combinaisons possibles d'axes.

Il faut toutefois noter que tous les essais n'ont pas réellement eût lieu. En effet, certaines combinaisons (20) se sont avérées impossibles à réaliser et l'intervalle entre les valeurs cibles n'a pas réellement pu être diminué en perspective d'une autre série d'essais dû à la précision des valeurs mesurées dans le milieu réactionnel. Puisque le traçage des graphiques de surface exige une périodicité parfaite des variables, la valeur du point précédent a donc été placée pour ces essais non existants. Le tableau 14 identifie ces essais qui correspondent à des conditions expérimentales impossibles à atteindre.

Tableau 14: Conditions expérimentales impossibles à atteindre lors des essais (BB1)

Solution oxydante % (v/v) FeCl ₃	PH cible	POR cible (mV)
100	3,00	475
100	3,00	450
100	3,00	425
100	3,00	400
100	2,75	475
100	2,75	450
100	2,75	425
75	3,00	475
75	3,00	450
75	3,00	425
75	3,00	400
75	2,75	475
75	2,75	450
75	2,50	475
50	3,00	475
50	3,00	450
50	3,00	425
50	2,75	475
25	3,00	475
25	3,00	450

Les graphiques obtenus sont présentés selon l'ordre établi lors de l'analyse des résultats, soit le cuivre (page 128), le zinc (page 129), le nickel (page 130), le chrome (page 131), le cadmium (page 132), le plomb (page 133), le manganèse (page 134), le phosphore (page 135), la demande chimique en oxygène (page 136), le potassium (page 137), le magnésium (page 138), le calcium (page 139), le sodium (page 140), la qualité visuelle du floc (page 141), le temps de succion capillaire (page 142), la turbidité du surnageant du floc (page 143), les coûts (page 144) et finalement les indices de performances calculés pour chaque essai : solubilisation des métaux (page 145), maintien des éléments nutritifs (page 146), qualité du conditionnement (page 147), coûts (page 148) et performance globale du procédé (page 149).

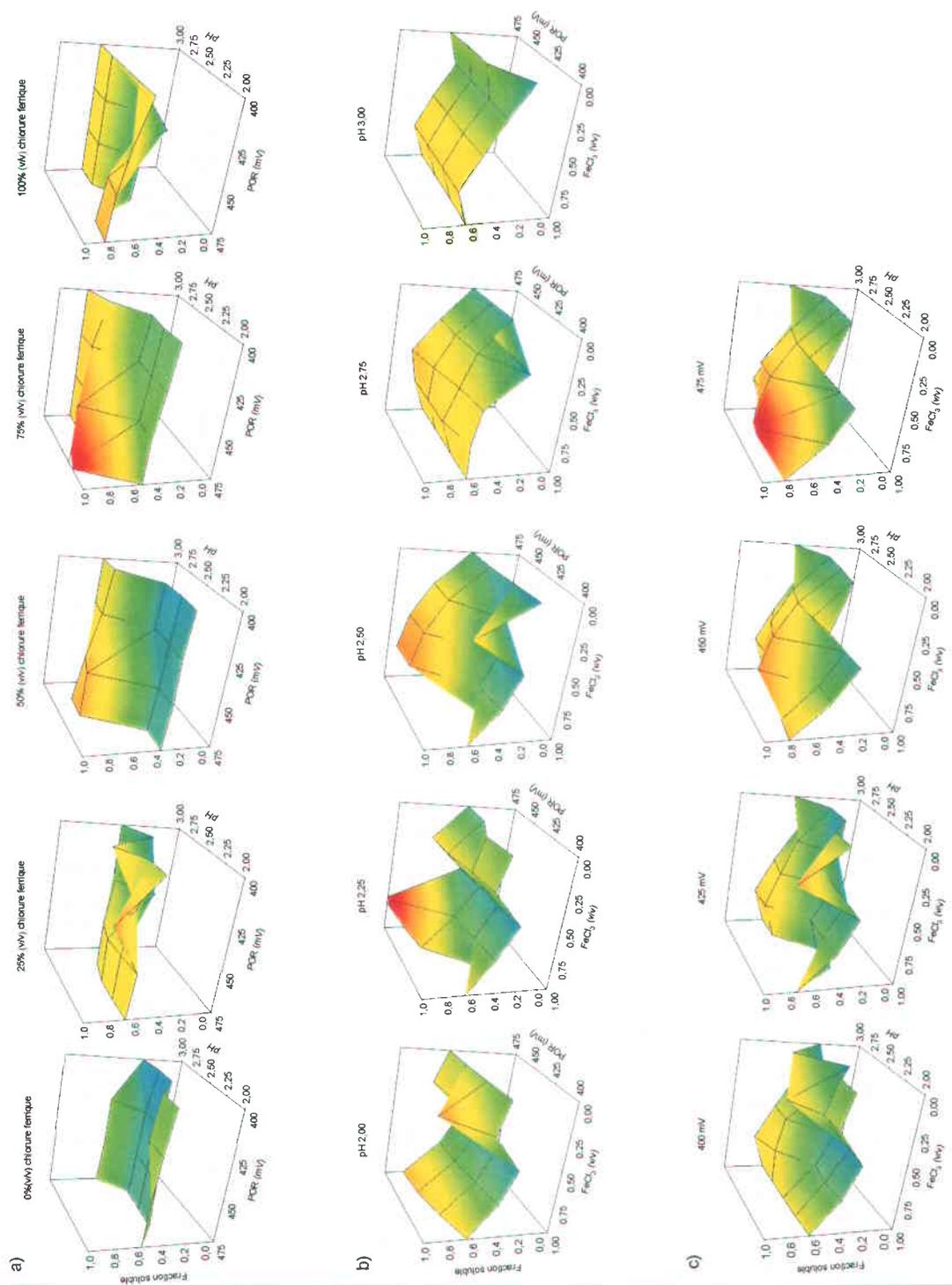


Figure 32: Fraction soluble du cuivre en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $FeCl_3 / H_2O_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

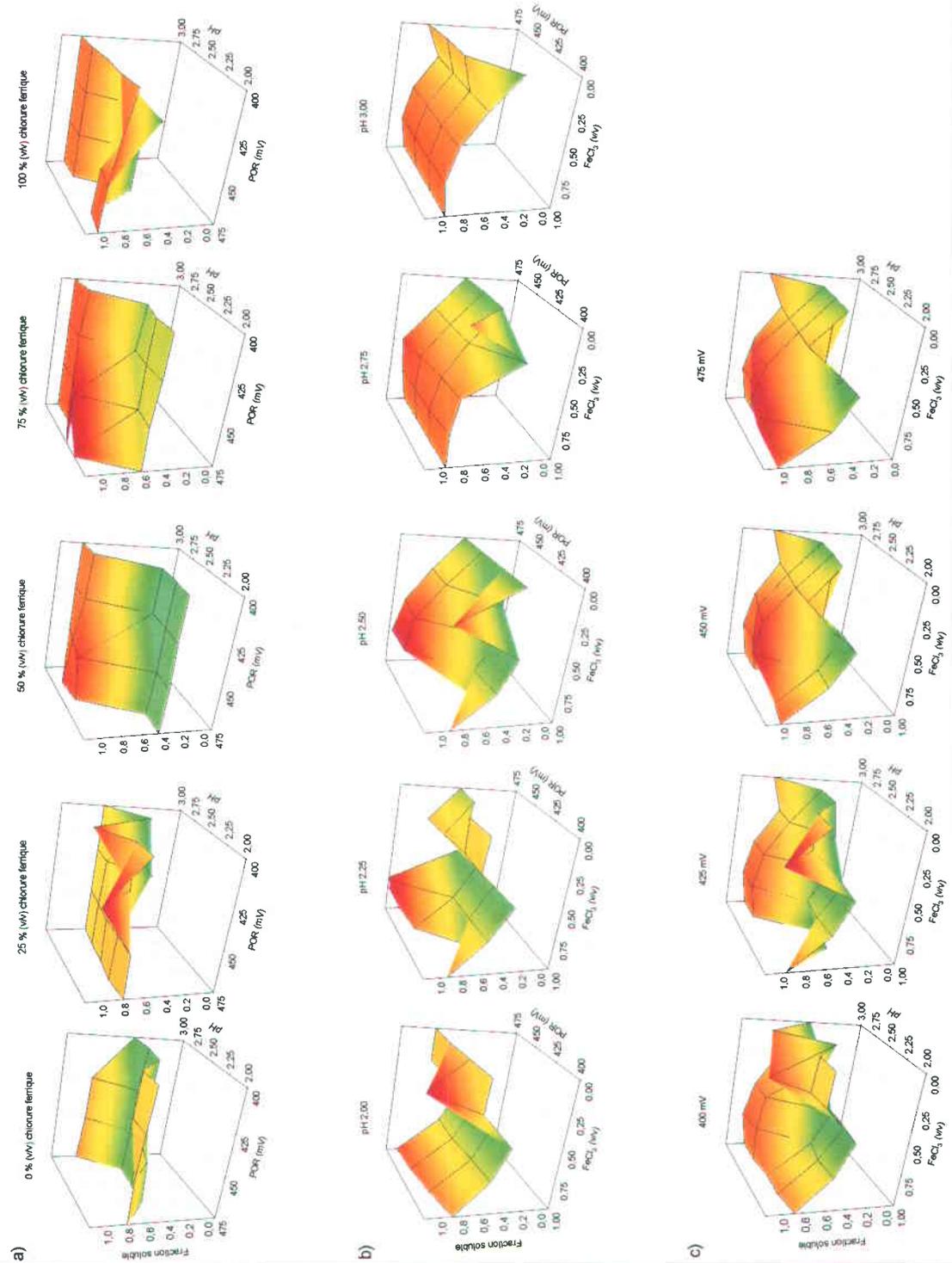


Figure 33: Fraction soluble du zinc en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $FeCl_3 / H_2O_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

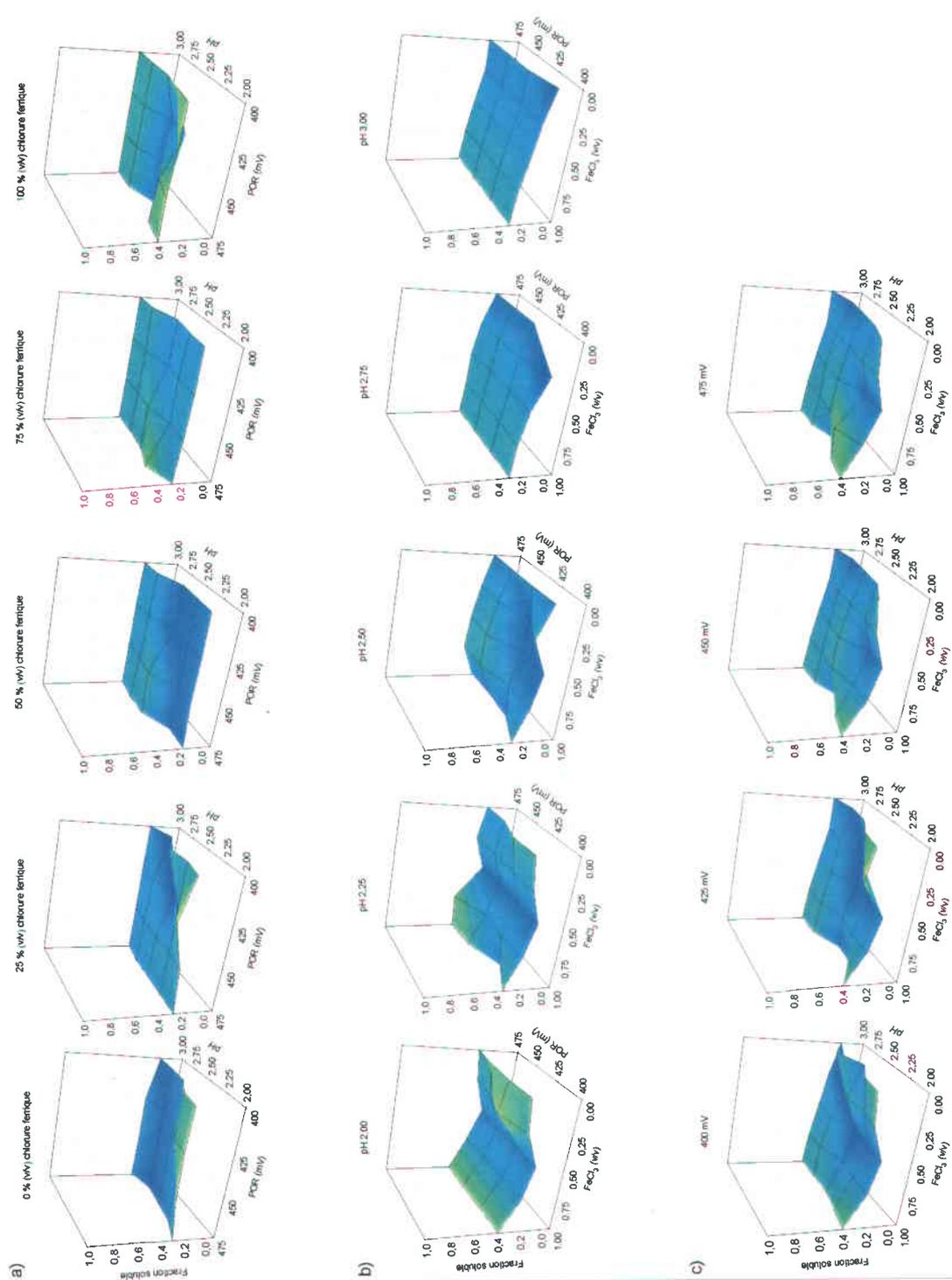


Figure 34: Fraction soluble du nickel en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

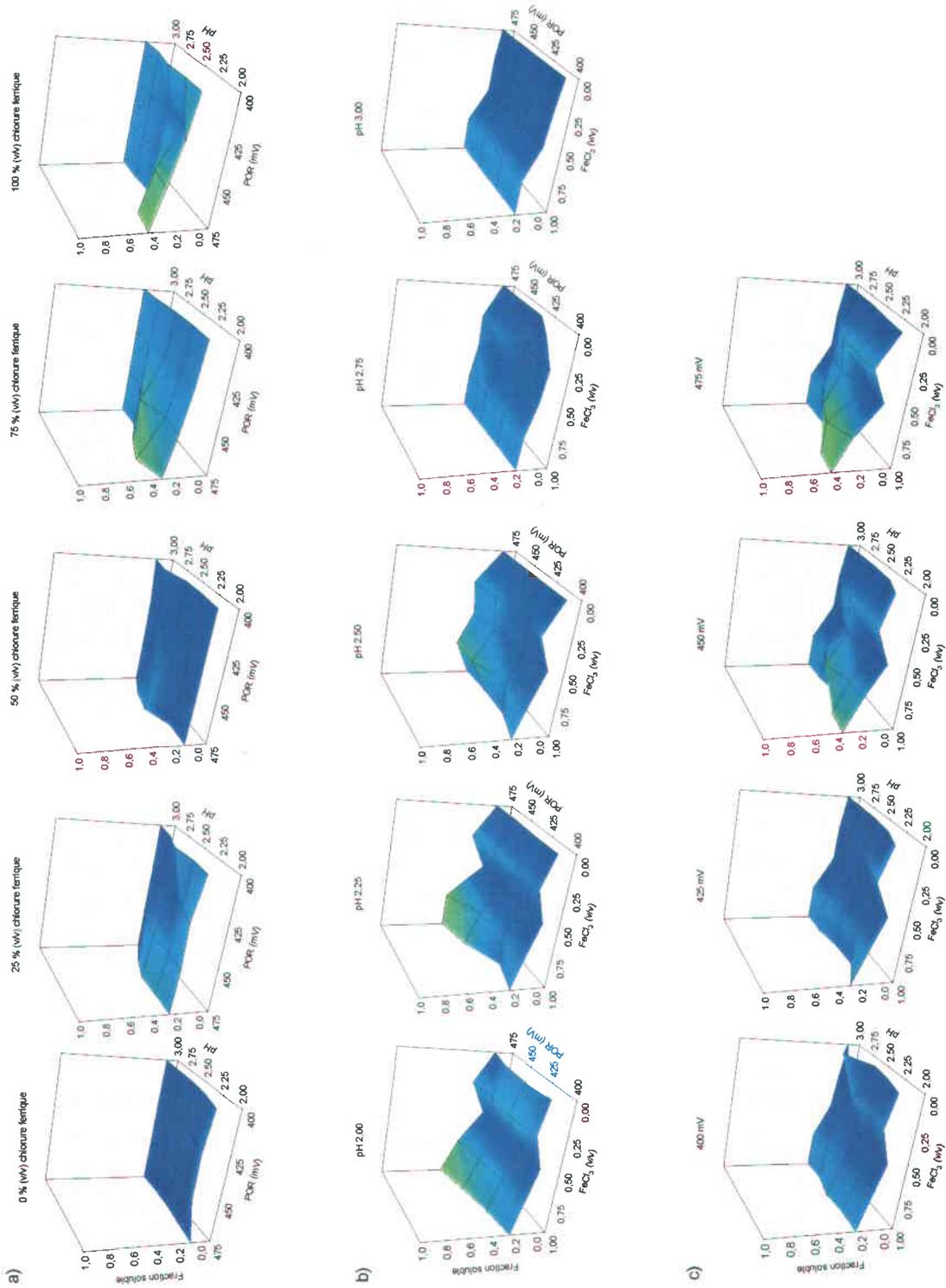


Figure 35: Fraction soluble du chrome en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $FeCl_3 / H_2O_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

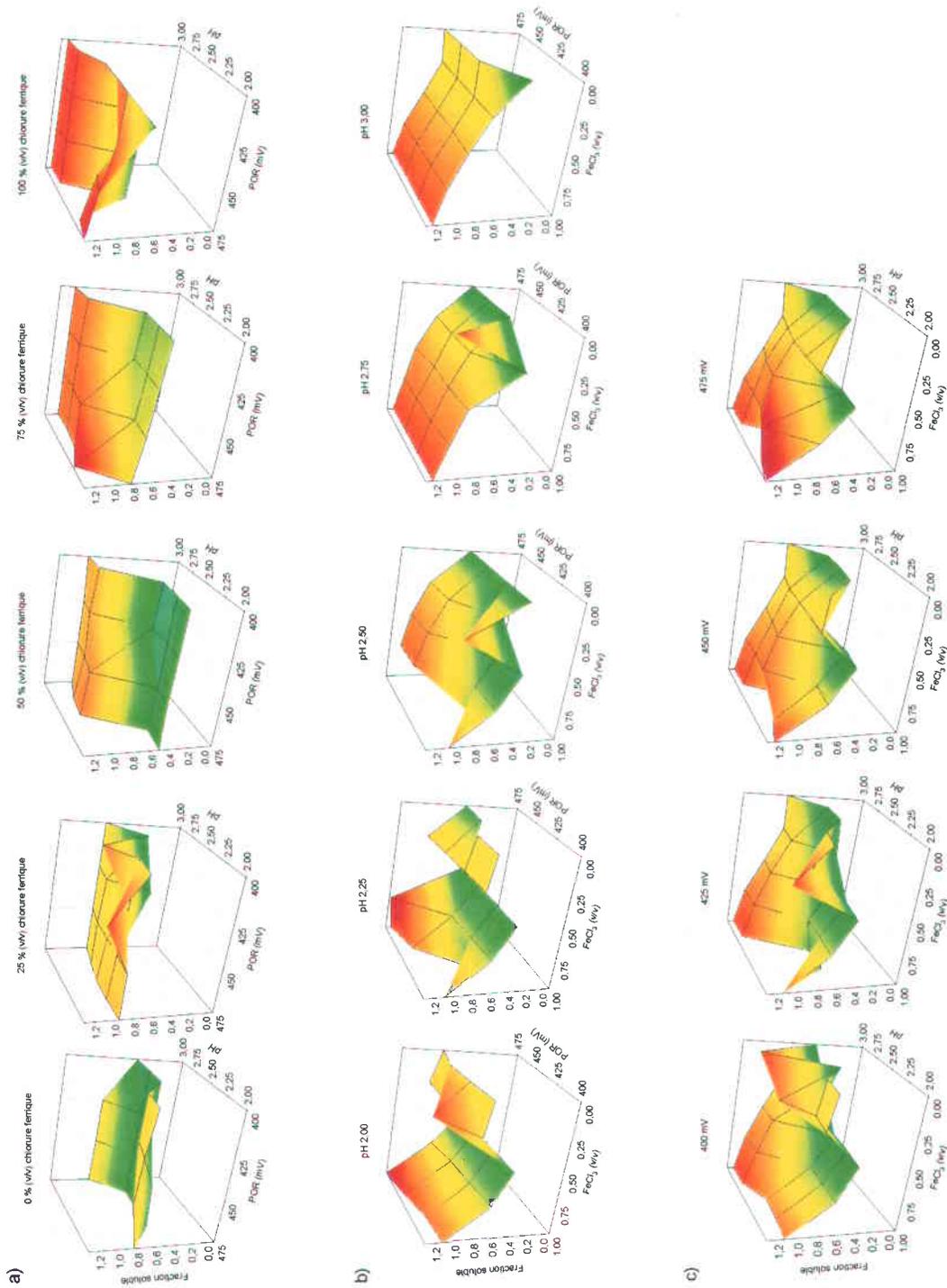


Figure 36: Fraction soluble du cadmium en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

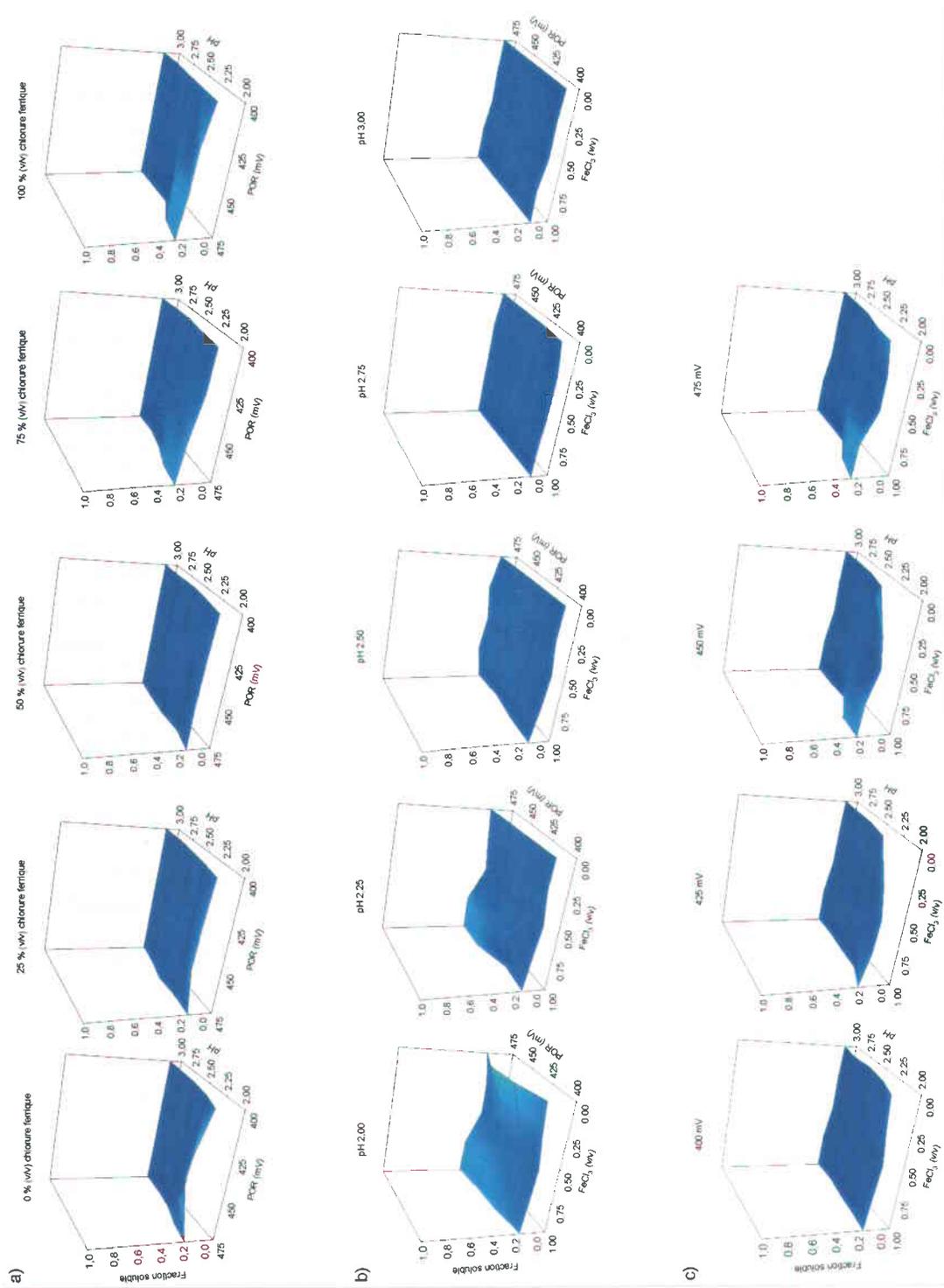


Figure 37: Fraction soluble du plomb en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports FeCl₃ / H₂O₂ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

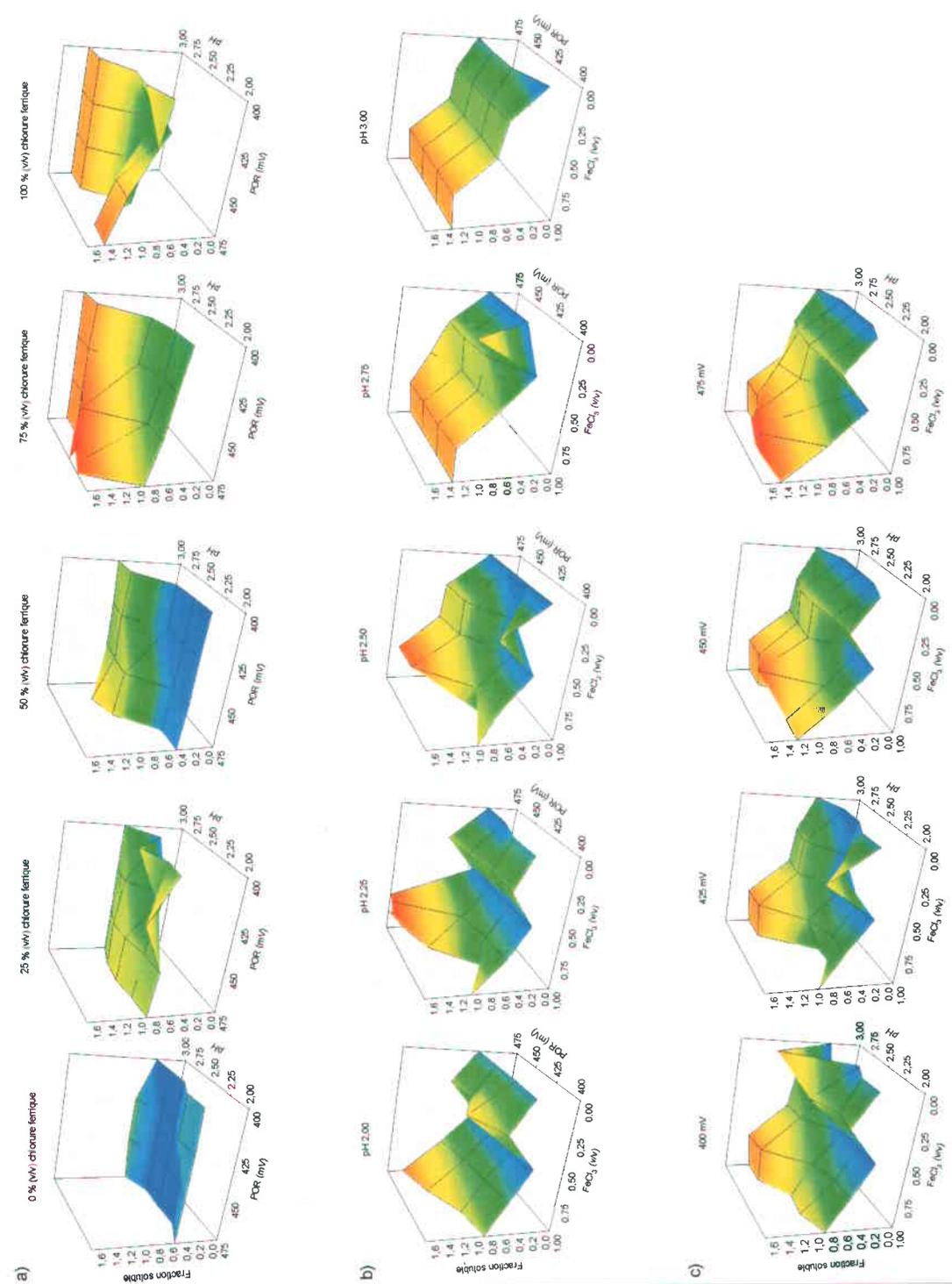


Figure 38: Fraction soluble du manganèse en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports FeCl₃ / H₂O₂ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

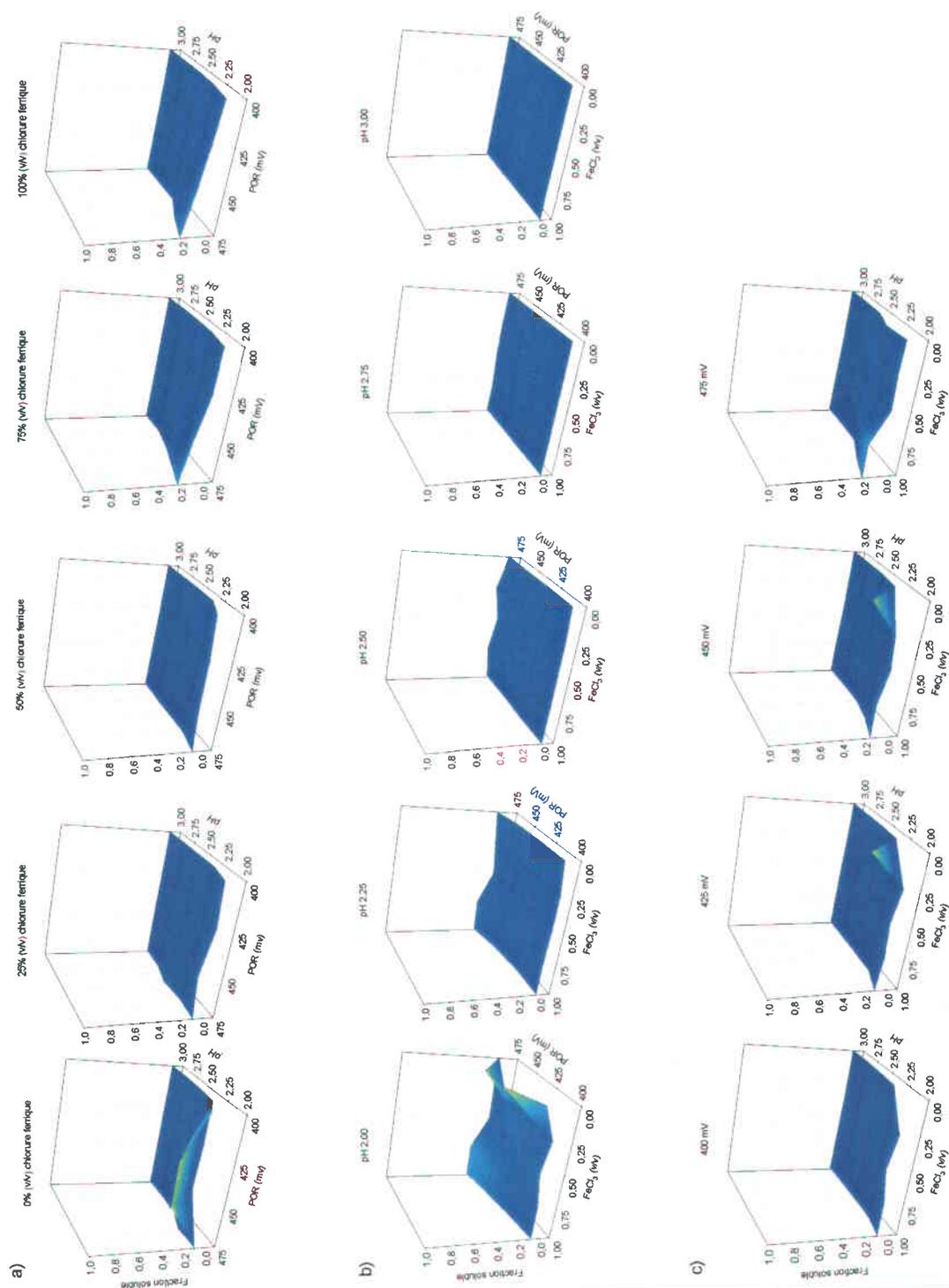


Figure 39: Fraction soluble du phosphore en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

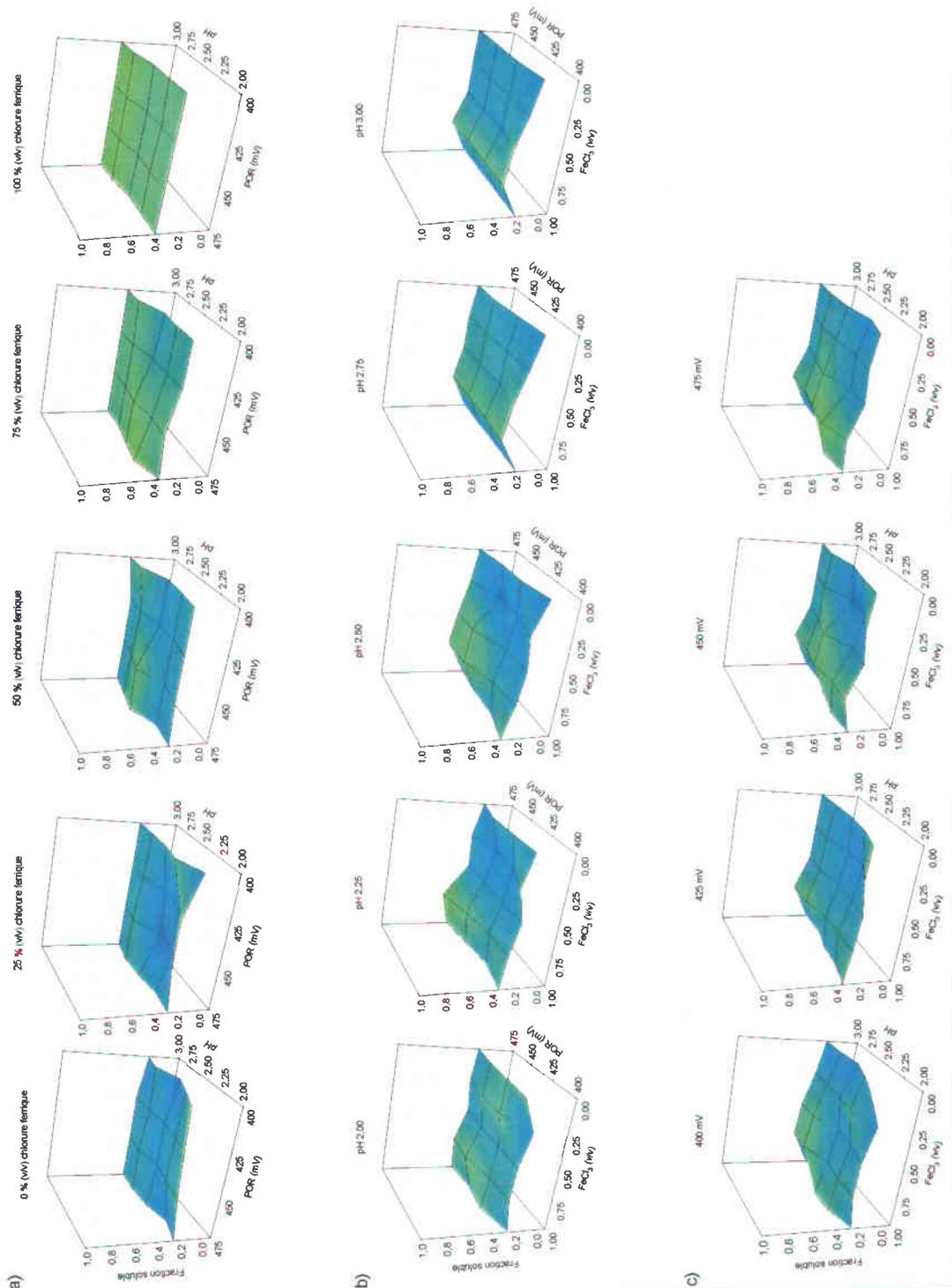


Figure 40: Fraction soluble de la DCO en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports FeCl₃ / H₂O₂ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

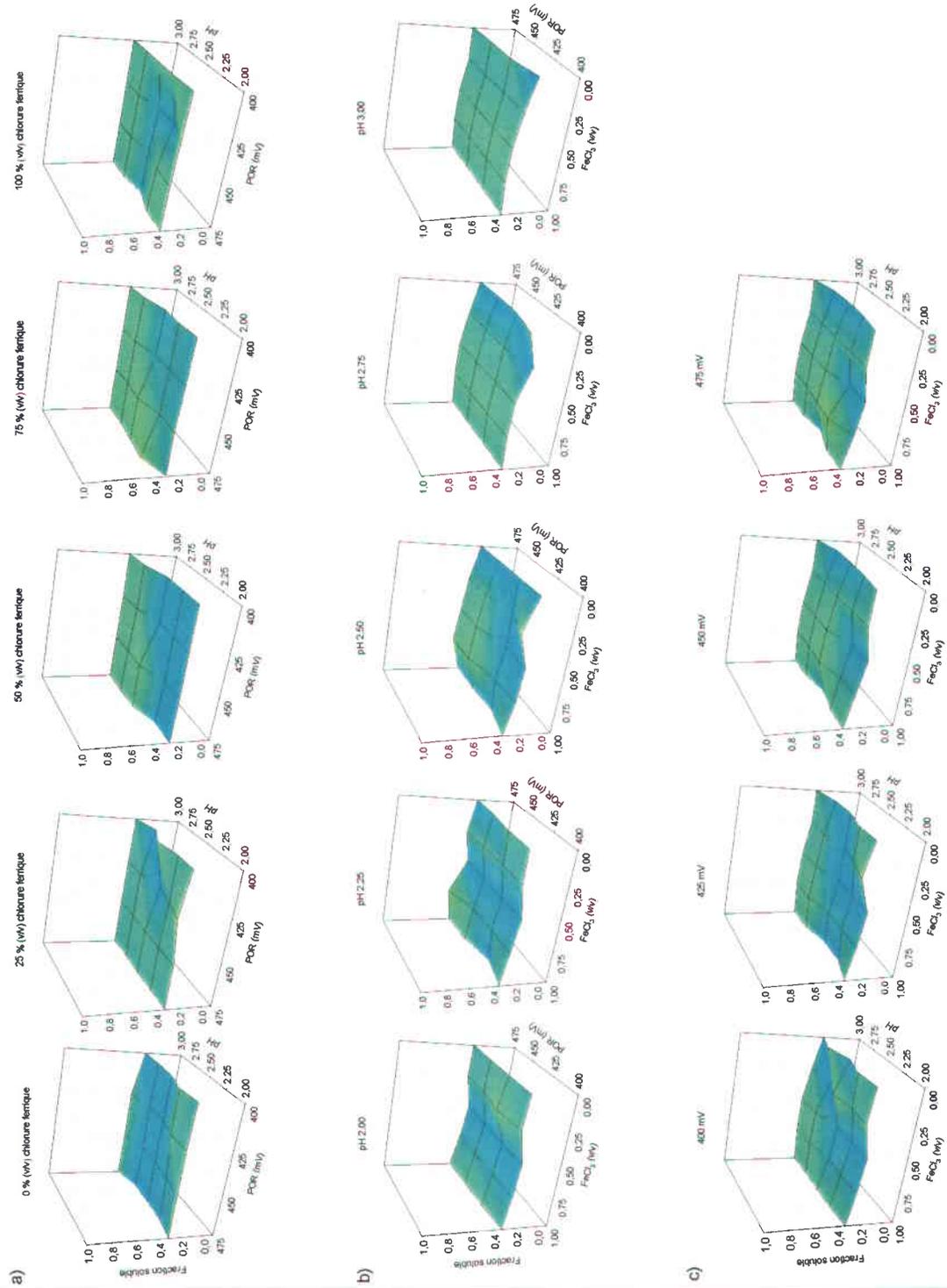


Figure 41. Fraction soluble du potassium en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports FeCl₃ / H₂O₂ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

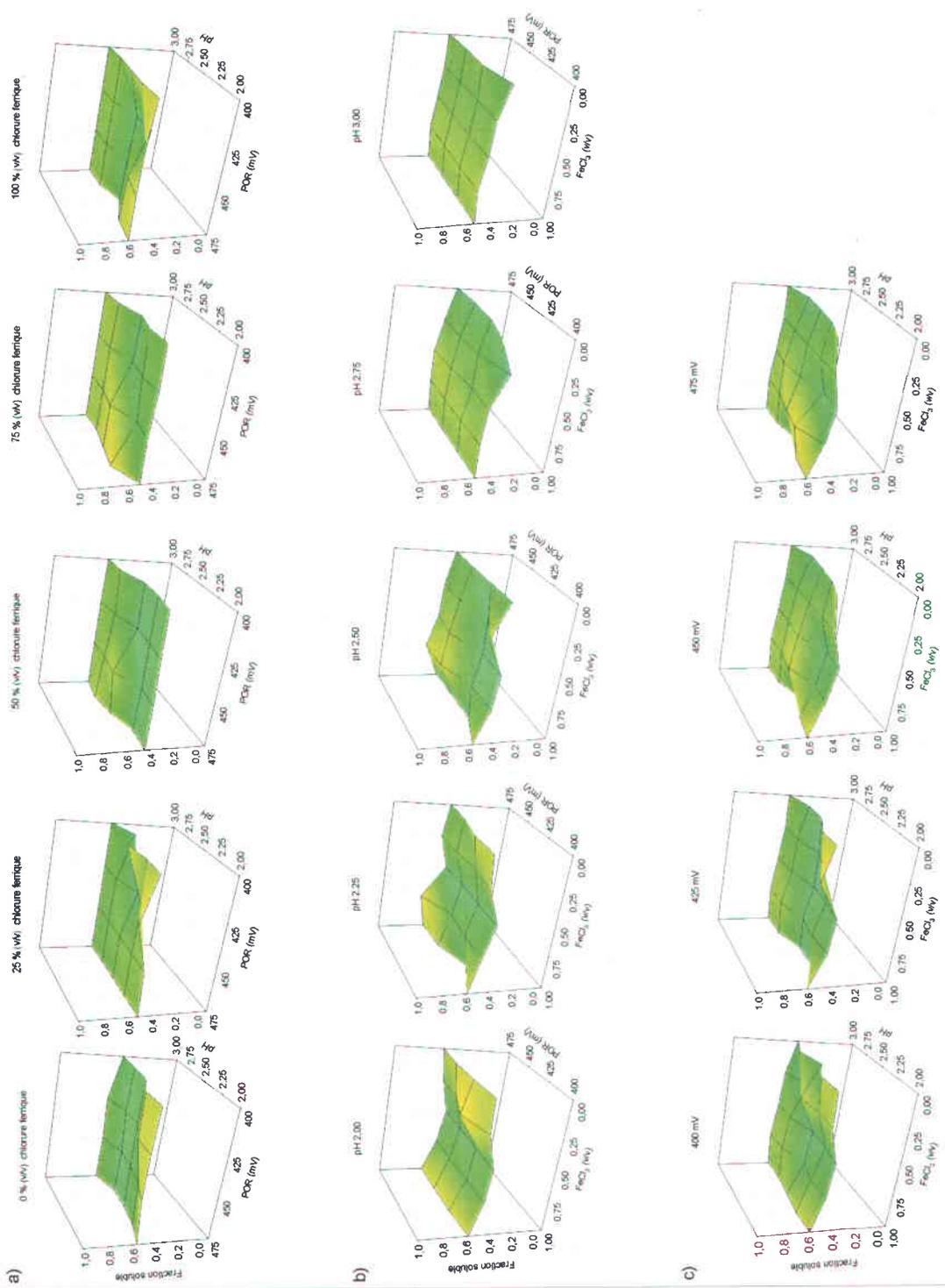


Figure 42: Fraction soluble du magnésium en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

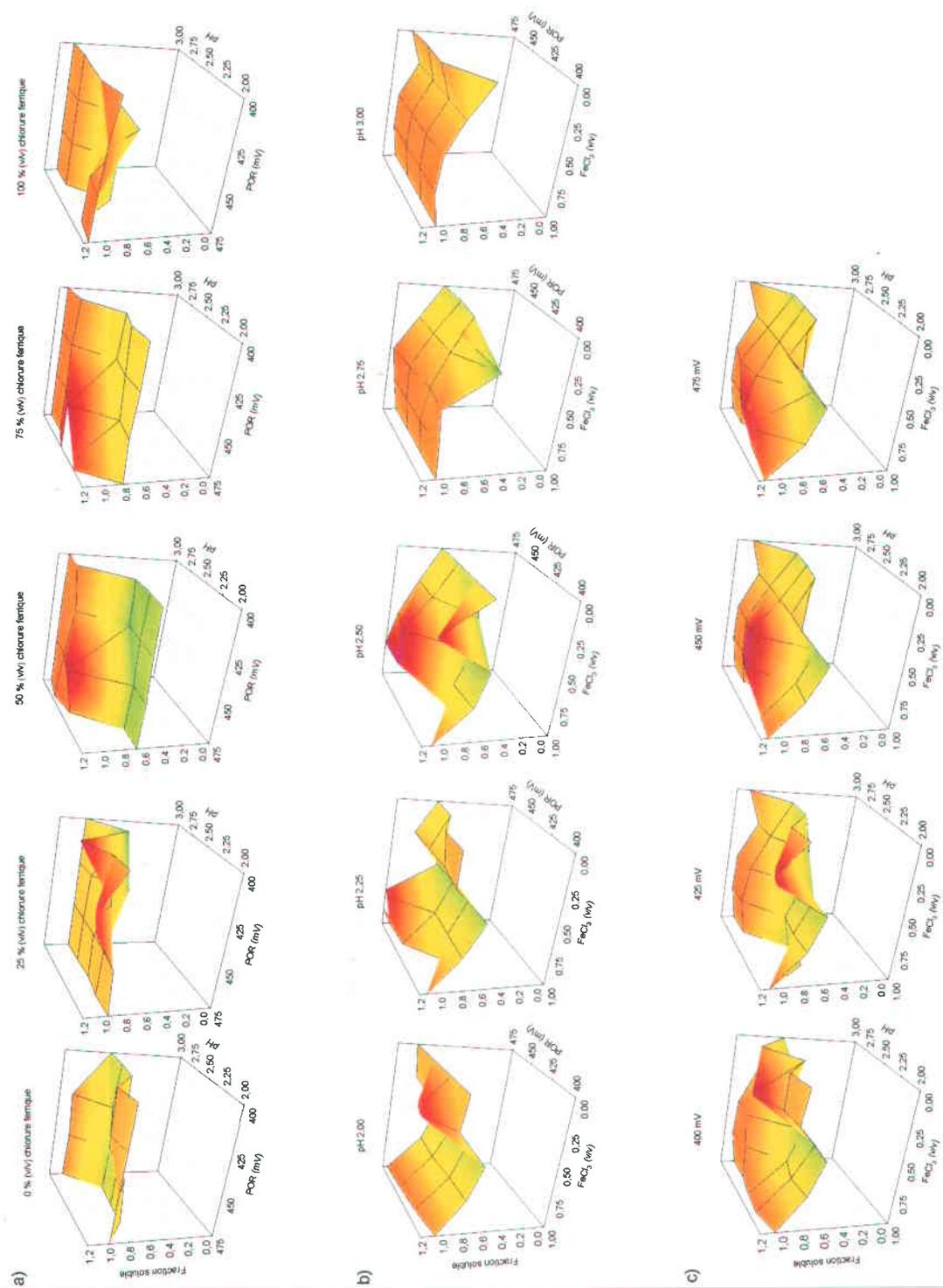


Figure 43: Fraction soluble du calcium en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports FeCl₃ / H₂O₂ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

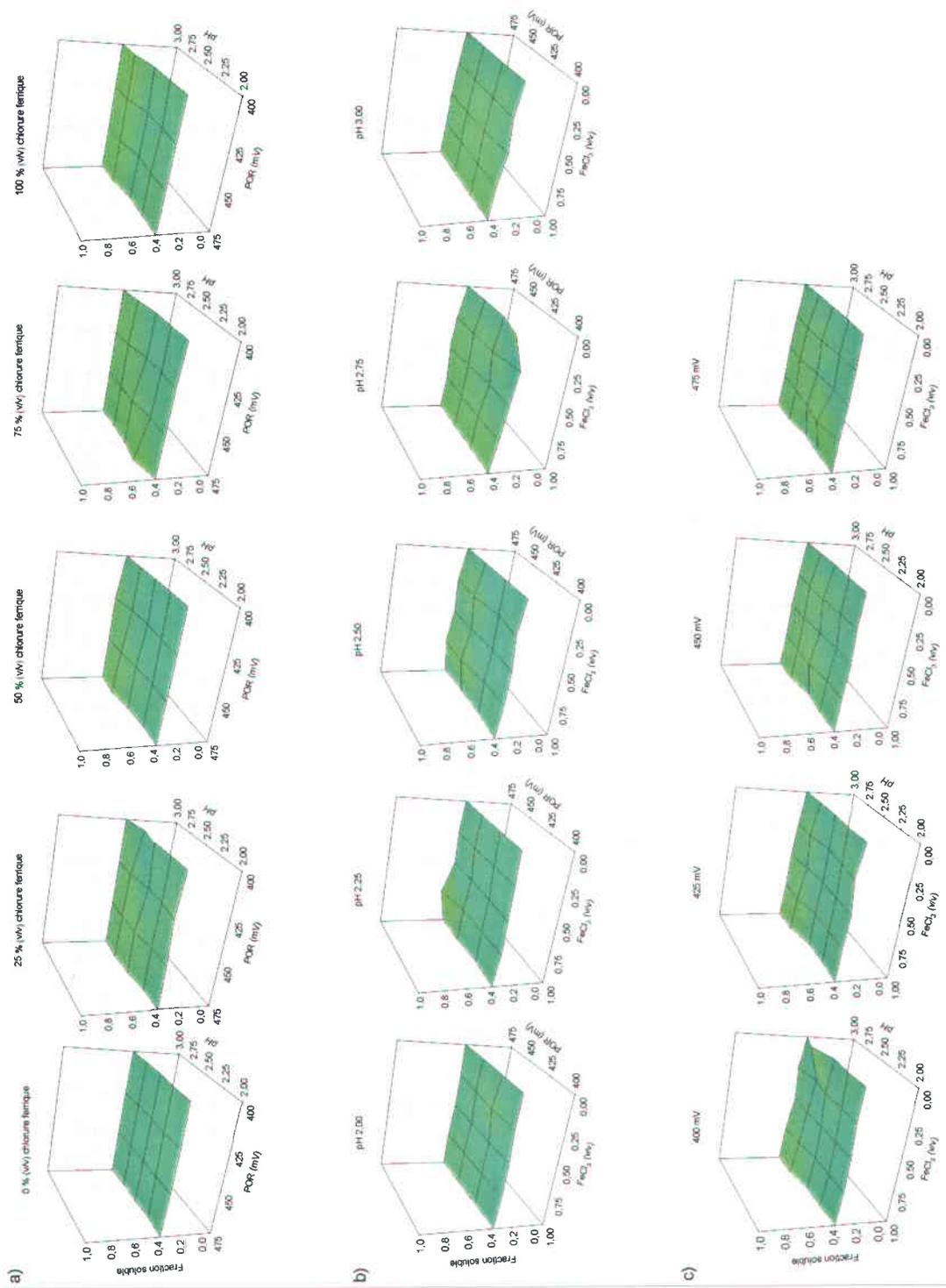


Figure 44: Fraction soluble du sodium soluble en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports FeCl₃ / H₂O₂ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

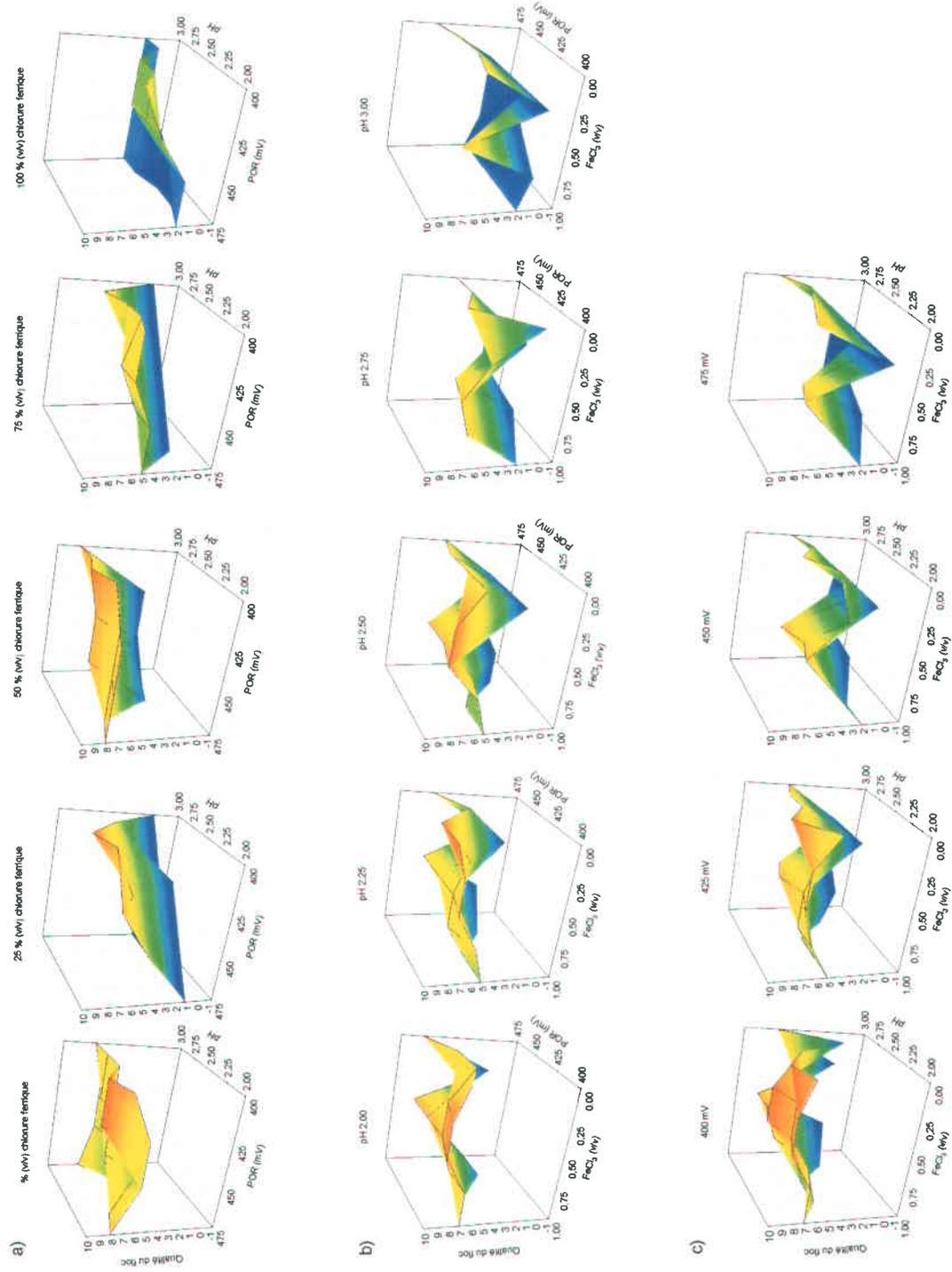


Figure 45: Qualité du floc suite au conditionnement en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction de a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $FeCl_3 / H_2O_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

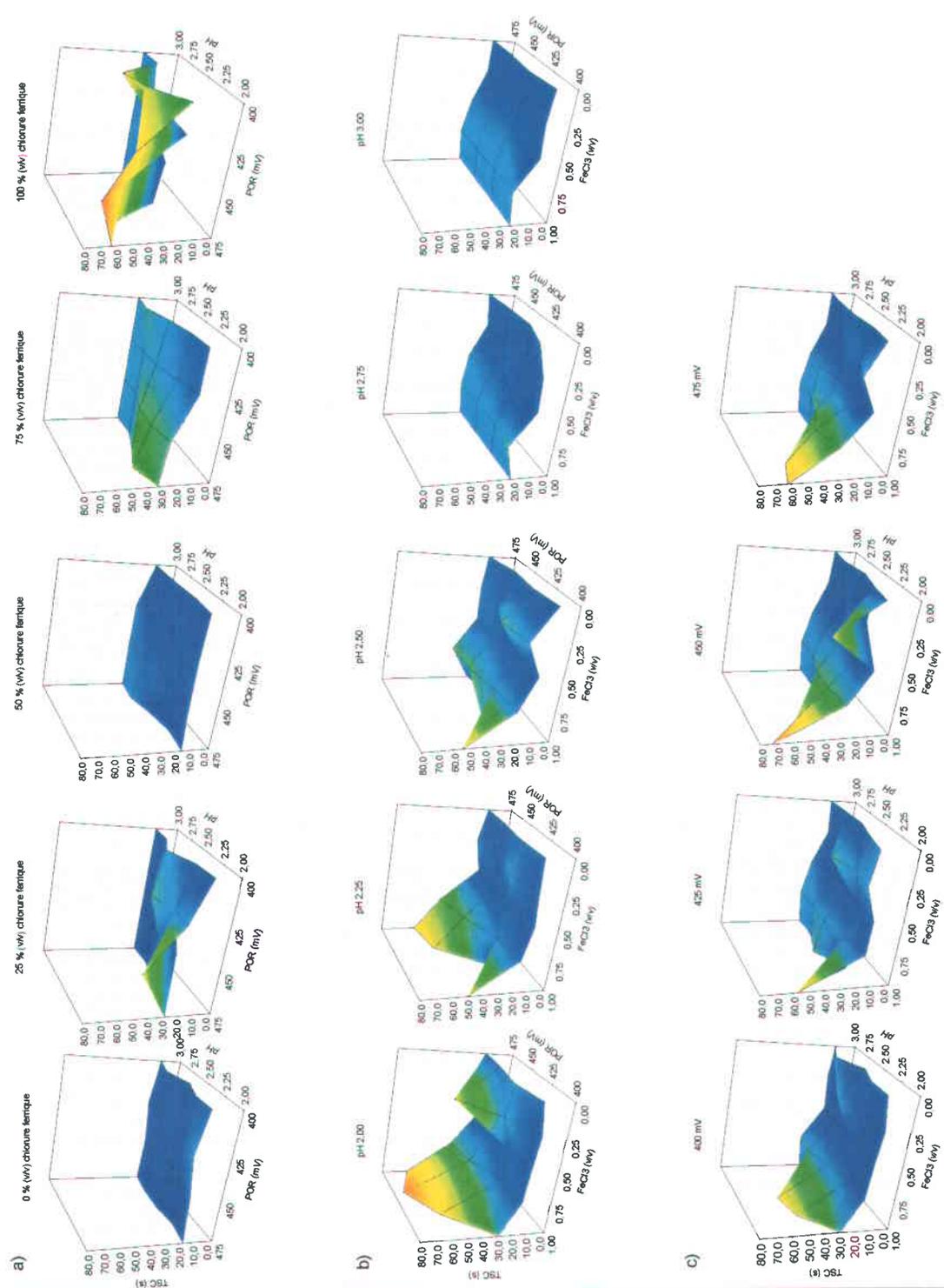


Figure 46: Temps de suction capillaire suite au conditionnement en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

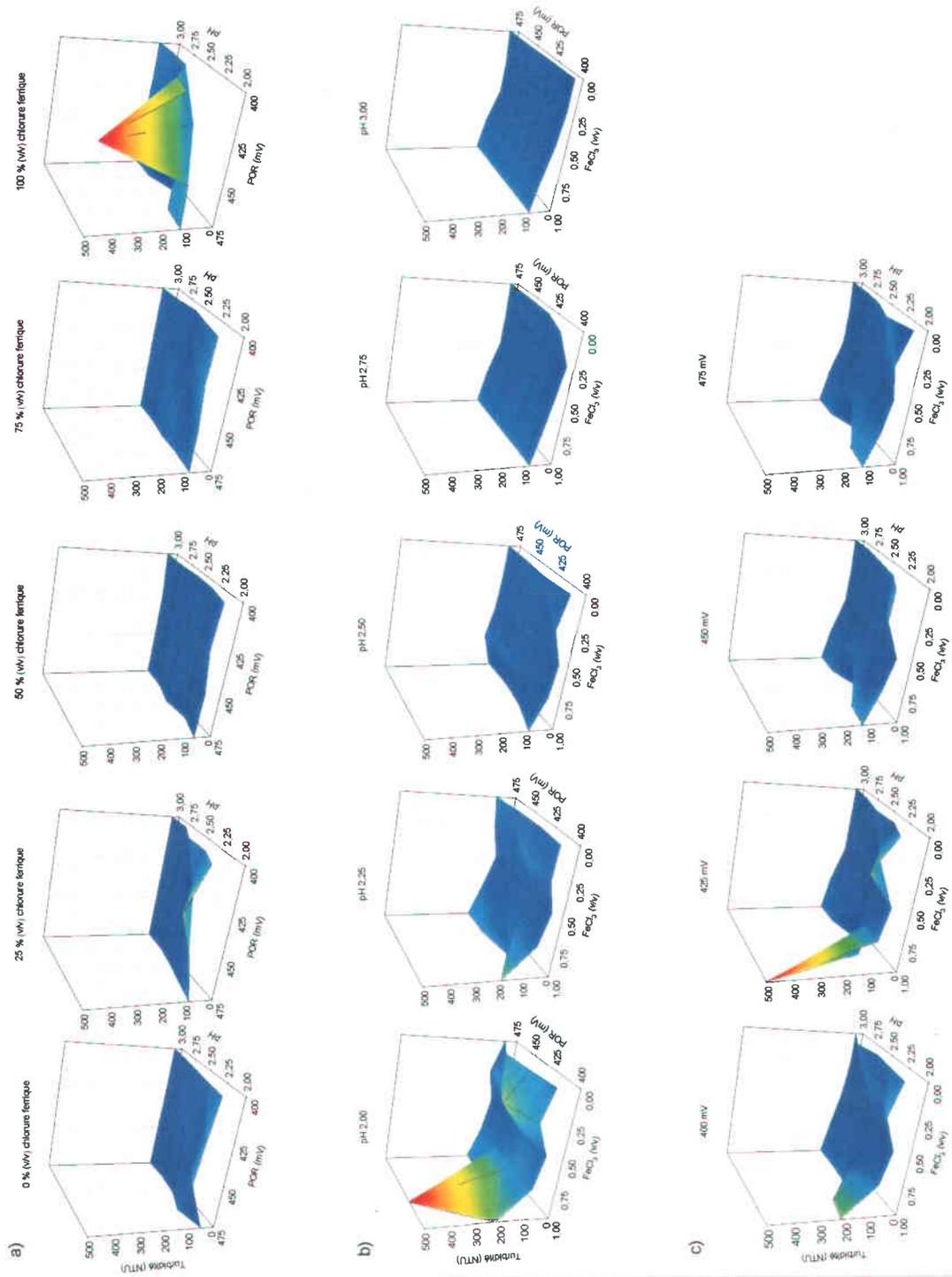


Figure 47: Turbidité du surmagent suite au conditionnement en fin de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports FeCl₃ / H₂O₂ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

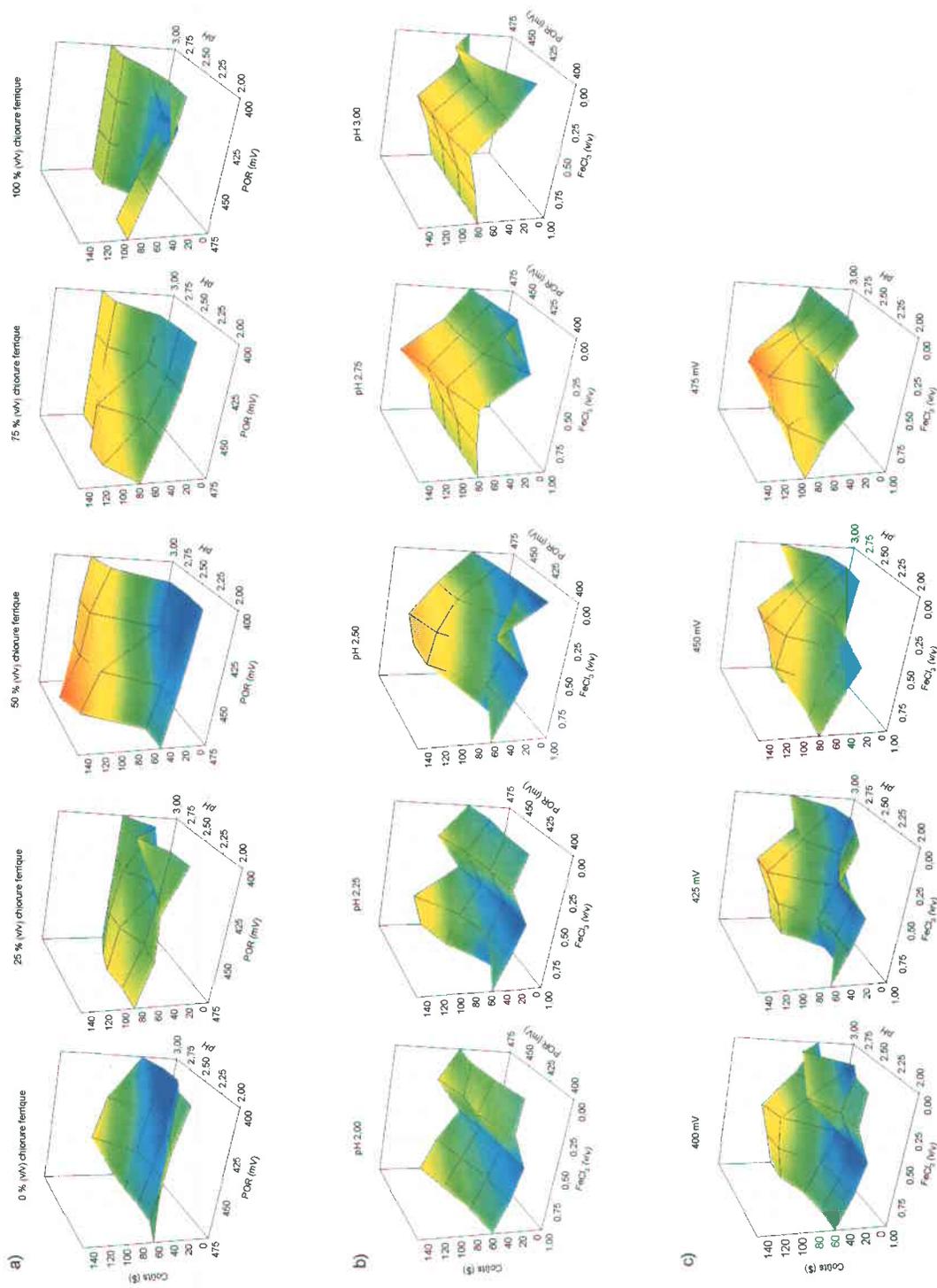


Figure 48: Coûts de traitement pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports FeCl₃ / H₂O₂ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

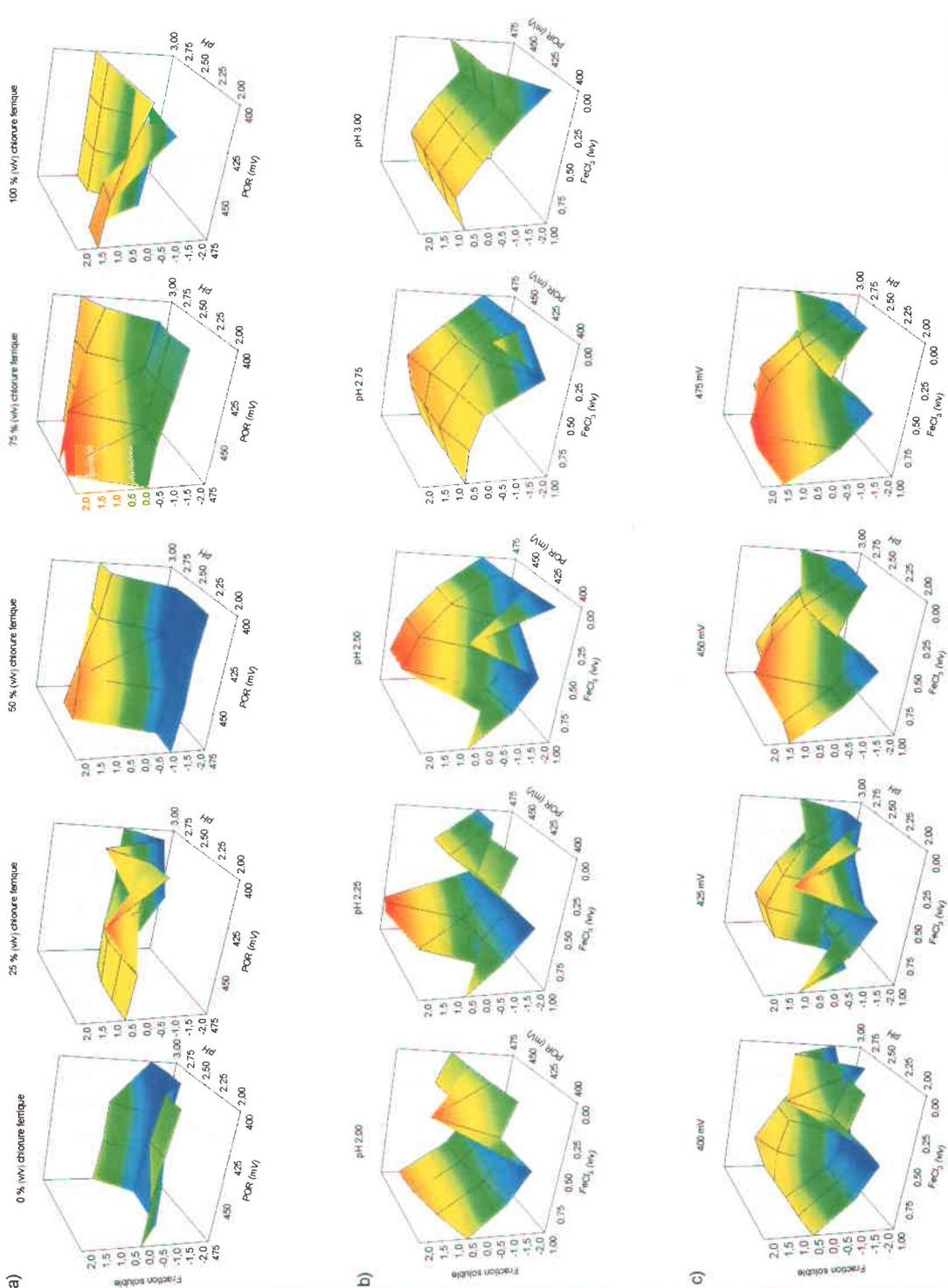


Figure 49: Indice de performance pour l'enlèvement des métaux calculé pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $FeCl_3 / H_2O_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

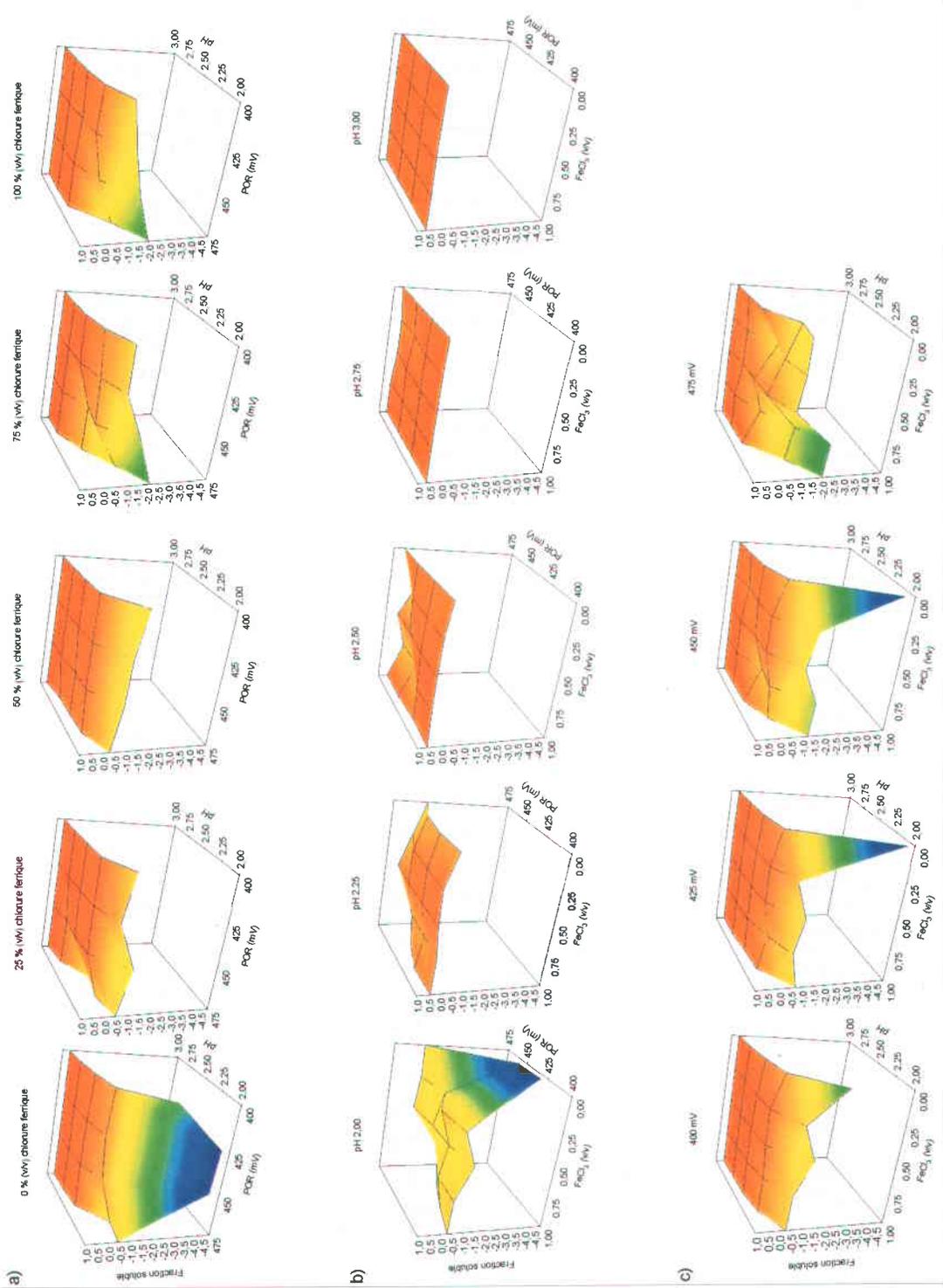


Figure 50: Indice de performance pour le maintien des éléments nutritifs calculé pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports FeCl₃ / H₂O₂ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

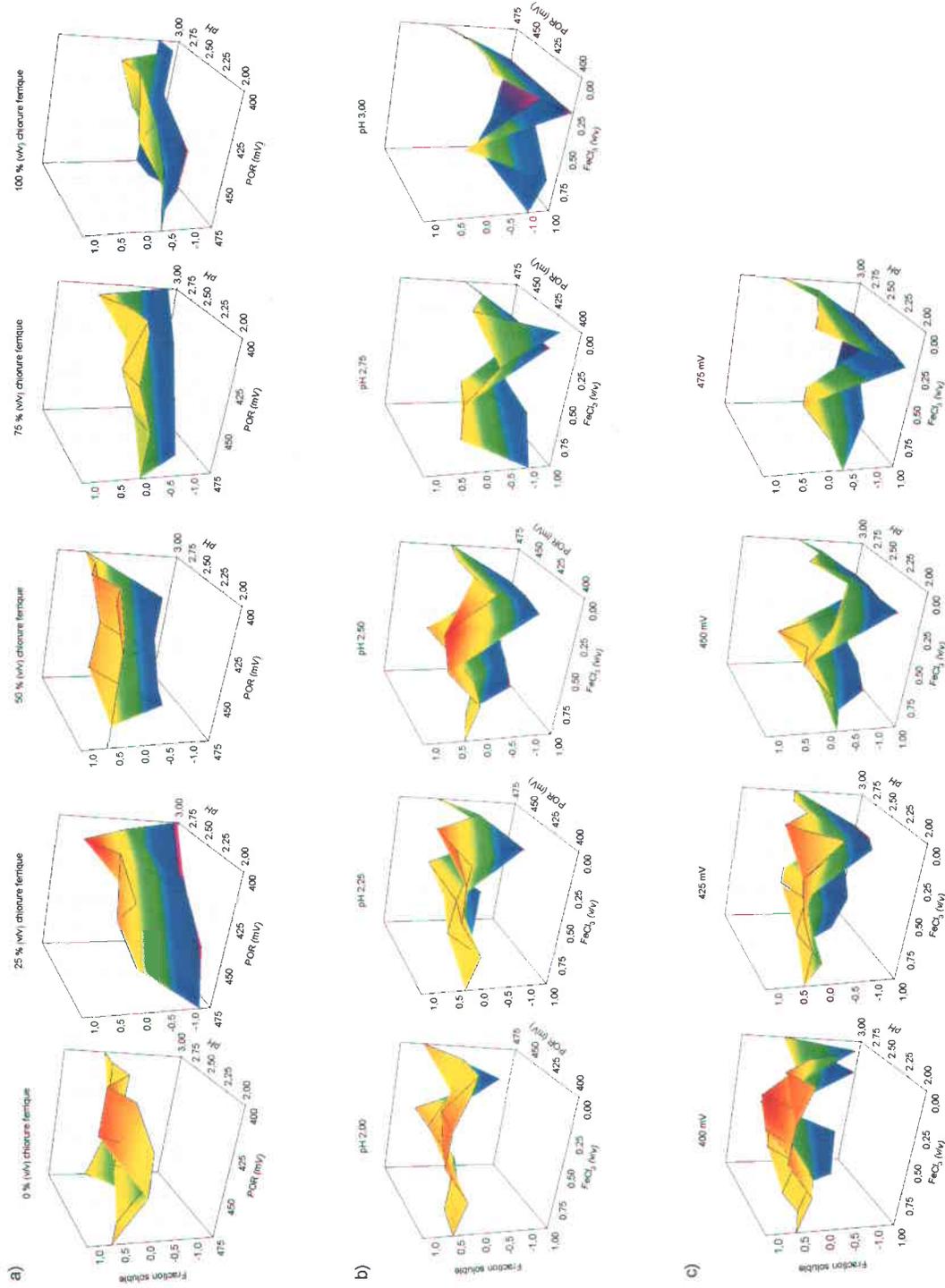


Figure 51: Indice de performance pour la qualité du conditionnement calculé pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

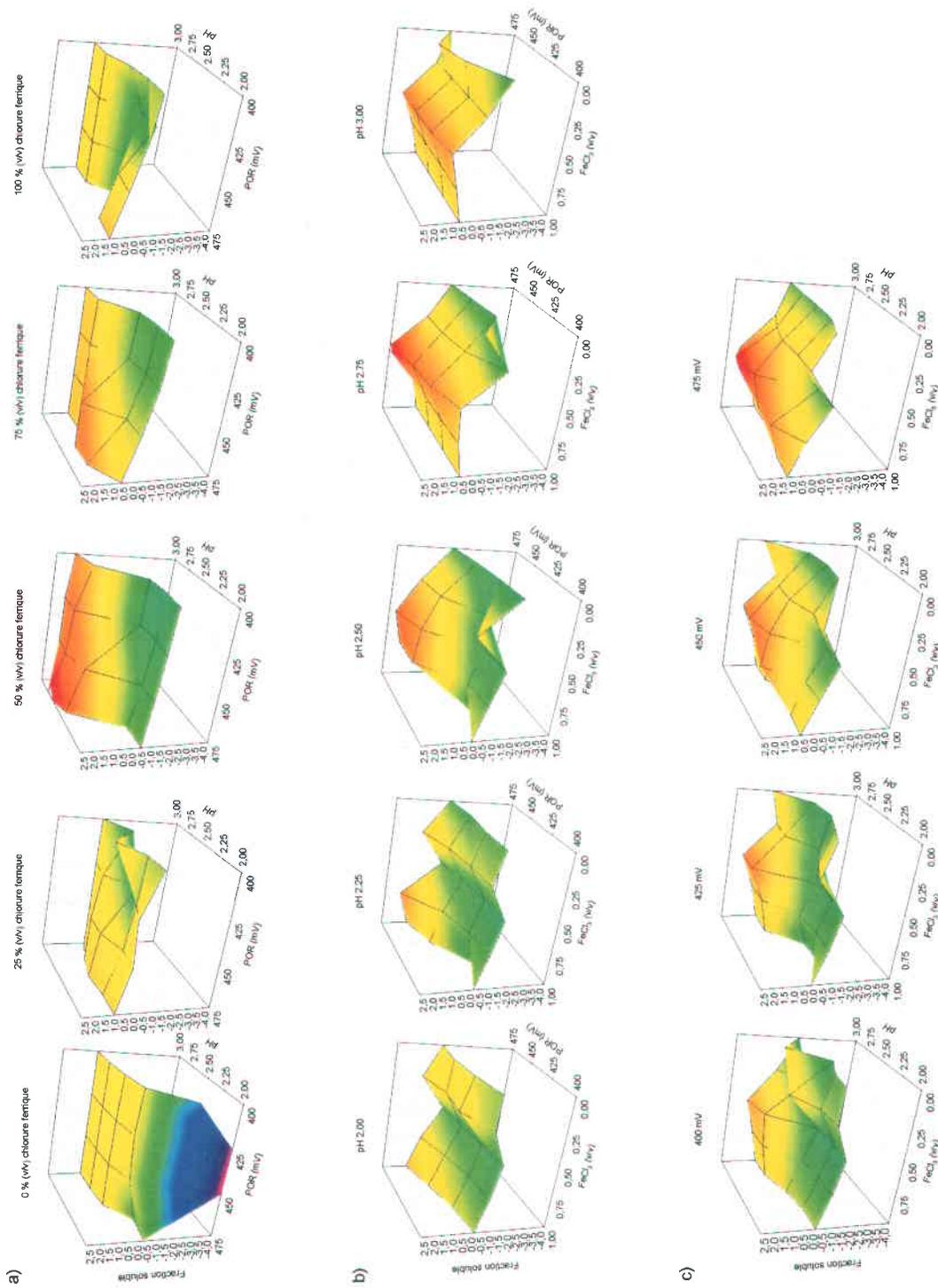


Figure 52: Indice de performance pour les coûts calculé pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports FeCl₃ / H₂O₂ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

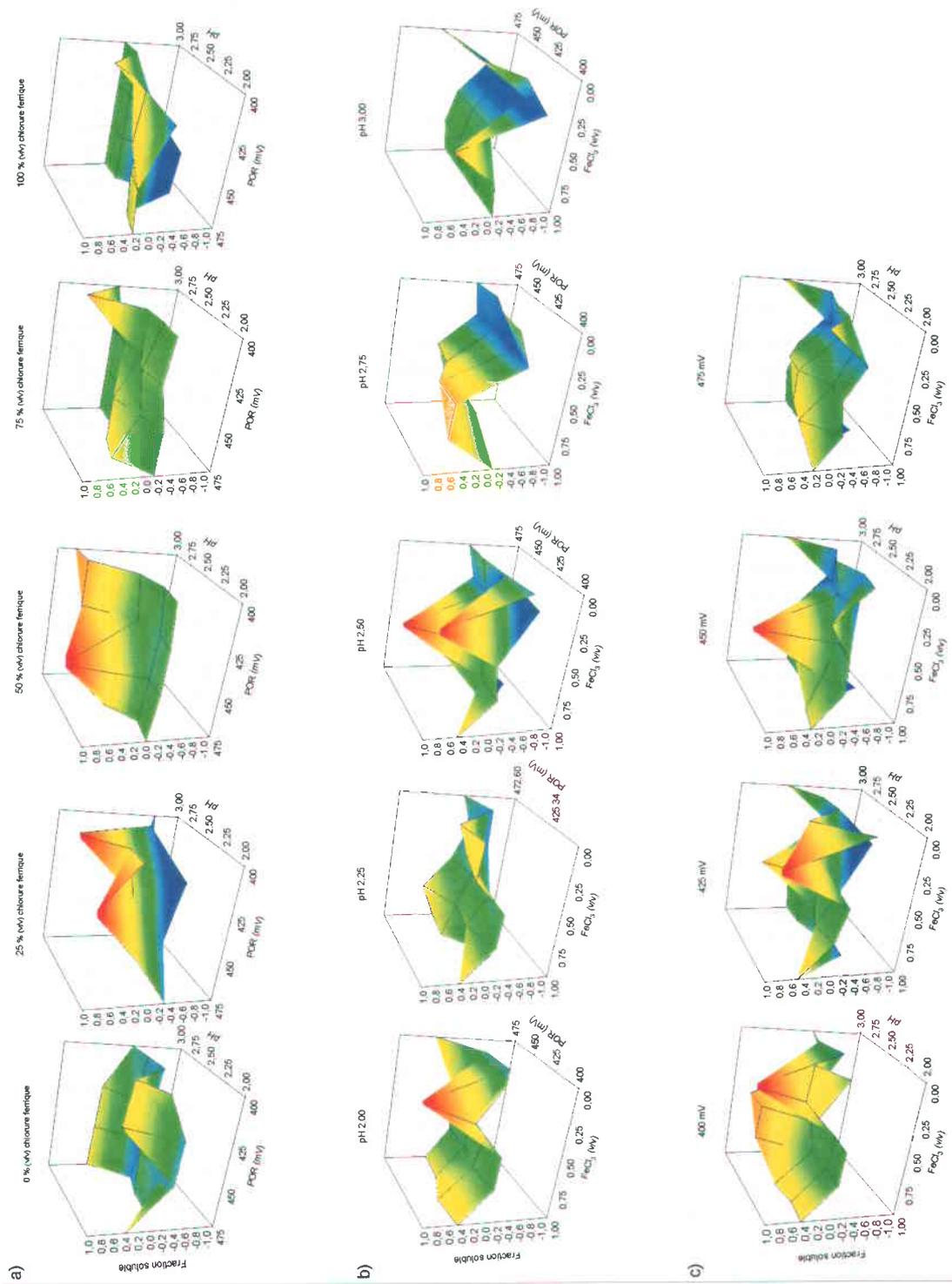


Figure 53: Indice de performance globale calculé pour différentes conditions expérimentales, soit en fonction du a) pH et du POR (mV), du milieu réactionnel, pour cinq solutions oxydantes de différents rapports FeCl₃ / H₂O₂ (une par graphique). b) POR (mV) et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les cinq pH étudiés. c) pH et de la fraction de fer ferrique (v/v) dans la solution oxydante, pour les quatre POR (mV) étudiés.

APPENDICE 2
Représentation graphique des pH et POR
des essais de la seconde série

Pour des fins d'analyse des résultats (essais BB2), des graphiques présentant les conditions expérimentales en termes de pH et POR auxquels ont eut lieu les essais ont été tracés et sont présentés à même cet appendice.

Ces valeurs sont les conditions expérimentales mesurées en début de traitement. Toutefois, il est important de noter que ces valeurs demeurent sensiblement stables lors du traitement, sauf lors de conditions de potentiel d'oxydoréduction inférieur à 400mV. À un POR supérieur à 400mV, les diminutions maximales observées sont de 15mV et de 0,2 unités de pH.

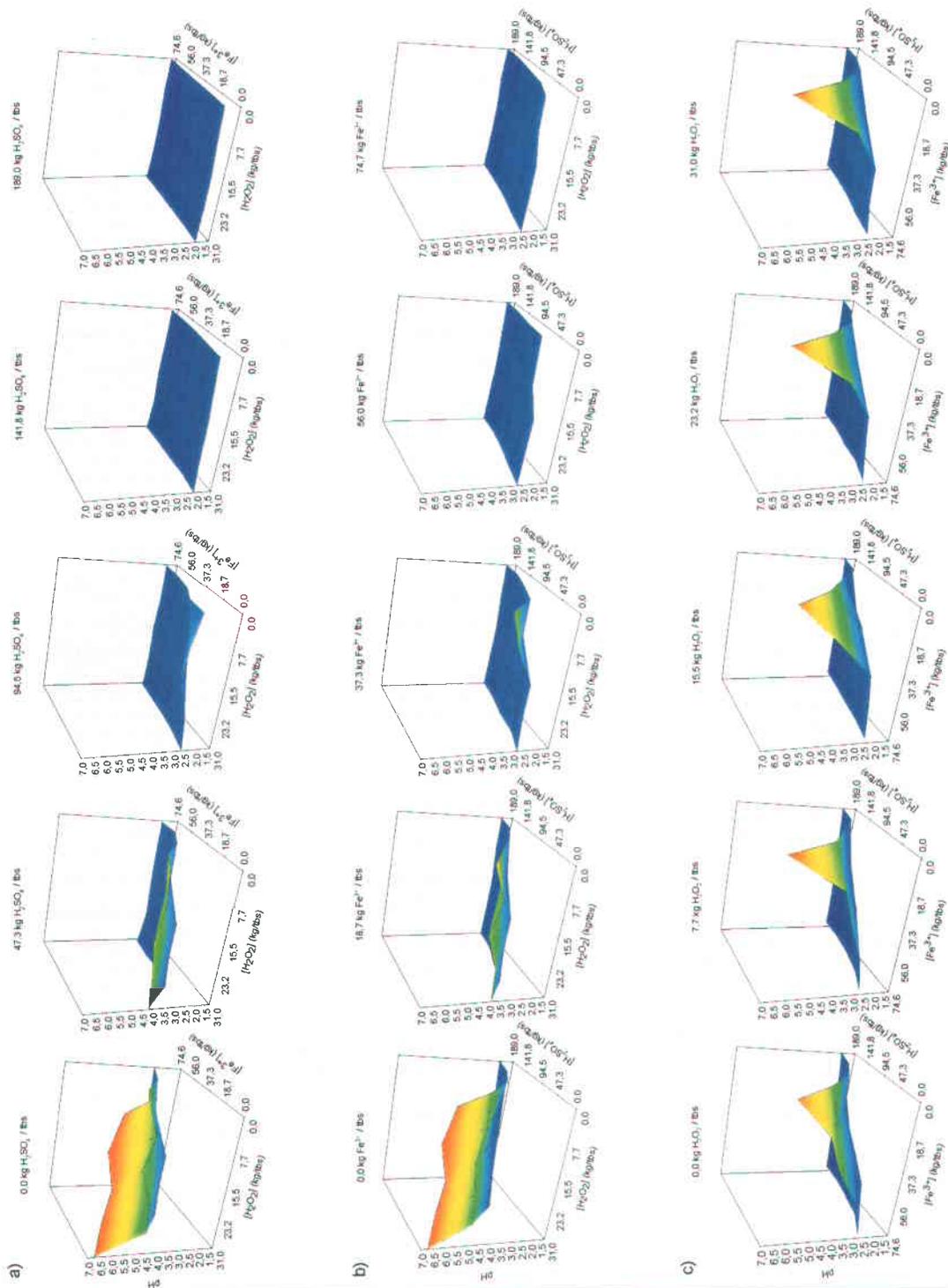


Figure 54: pH du milieu réactionnel pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

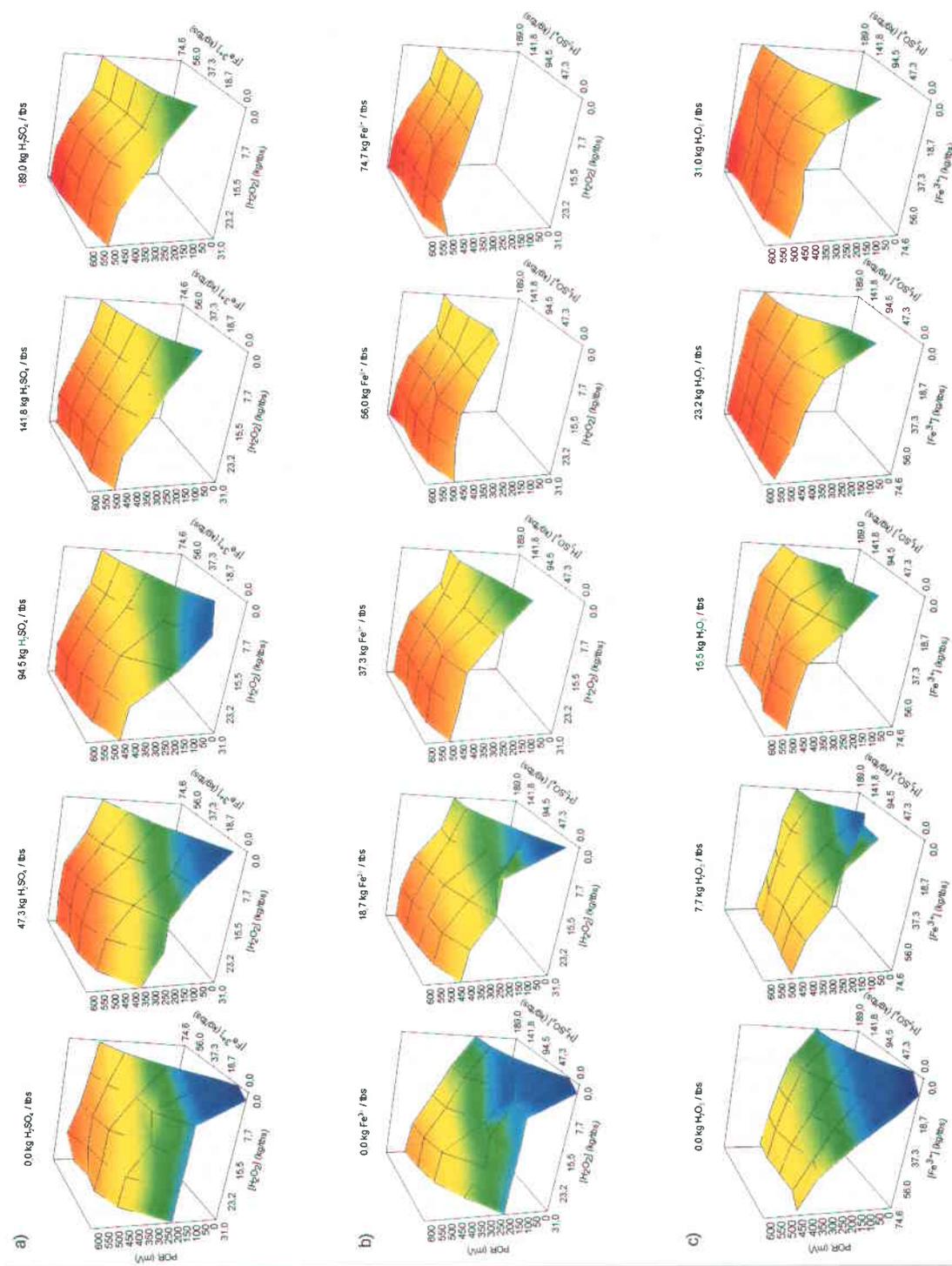


Figure 55: POR du milieu réactionnel pour différentes concentrations (kg/tbs) de réactifs, soit en fonction de a) la concentration de peroxyde d'hydrogène et de fer ferrique, à cinq concentrations spécifiques d'acide sulfurique (une par graphique). b) la concentration d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à cinq concentrations spécifiques de fer ferrique. c) la concentration de fer ferrique et d'acide sulfurique, à cinq concentrations spécifiques de peroxyde d'hydrogène.

APPENDICE 3
Résultats des essais de la série BB2
triés selon l'indice de performance

Cette section présente les résultats numériques obtenus lors de la seconde série d'essais de lixiviation. Les données sont classées selon l'indice de performance globale (Ip) et indique les conditions opératoires appliquées, soit la concentration de fer ferrique utilisée ($[\text{Fe}^{3+}]$), celle de peroxyde d'hydrogène $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et d'acide sulfurique ($[\text{H}_2\text{SO}_4]$), puis le pH et POR résultant de l'ajout de ces réactifs. Les valeurs de pH et POR mesurées en début de traitement sont incluses dans la table, aucune variation notable n'étant observée lorsque le pH est inférieur à 3,0 et le POR supérieur à 400mV (les variations demeurent dans la limite d'incertitude).

Cette série d'essais a été réalisée en fonction de concentrations de réactifs cibles, les valeurs exactes mesurées sont présentées dans la table, suivie des valeurs de pH et de POR mesurées en début de traitement puis des quantités solubles en fin de traitement pour le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn), le chrome (Cr), le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le phosphore (P) et la demande chimique en oxygène (DCO), exprimés en pourcentage soluble par rapport à la quantité totale de l'élément présent dans les boues. Les coûts associés à ce traitement, la qualité du floc obtenu suite au conditionnement ainsi que le temps de succion capillaire du floc (TSC) et la turbidité de son surnageant sont aussi indiqués.

Il est à noter que l'essai de contrôle, n'ayant subi qu'une agitation sans ajout de produits chimiques, ne se situe pas tout à fait au dernier rang (109° de 125), fait s'expliquant par son coût de traitement nul et de bonnes performances du point de vue du maintien des éléments nutritifs.

I P	[Fe ³⁺] (kg/tbs)	[H ₂ O ₂] (kg/tbs)	[H ₂ SO ₄] (kg/tbs)	pH	POR (mV)	Cu _s (%)	Ni _s (%)	Zn _s (%)	Cr _s (%)	Cd _s (%)	Pb _s (%)	P _s (%)	DCO _s (%)	K _s (%)	Coût (\$)	Qualité du flocc	TSC (s)	Turbidité (NTU)
0,85	56,0	7,7	47,3	2,4	464	95	30	90	18	84	0	0	12	51	82,63	9	20,1	33,5
0,81	56,0	7,7	94,5	2,0	445	96	38	95	19	91	11	3	15	37	95,60	9	22,2	55,2
0,75	56,0	0,0	94,5	2,0	401	75	39	85	20	94	5	6	17	57	82,44	9	69,1	54,3
0,70	18,7	23,2	94,5	2,4	517	66	25	70	7	49	9	1	10	35	76,85	10	10,0	44,6
0,64	37,3	7,7	94,5	2,2	397	52	32	77	13	75	0	3	12	53	79,74	10	31,9	41,2
0,57	18,7	15,5	94,5	2,3	461	56	27	66	7	53	6	2	10	35	59,23	9	9,7	54,4
0,53	56,0	7,7	0	3,0	460	54	23	75	6	69	4	0	8	36	83,02	9	22,9	22,4
0,52	37,3	7,7	141,8	1,9	442	71	36	72	17	61	24	16	12	36	65,99	7	81,4	62,9
0,47	18,7	23,2	47,3	2,9	503	50	15	53	5	36	0	0	9	40	72,78	9	14,5	11,3
0,47	18,7	31,0	94,5	2,4	544	66	22	69	6	49	7	1	11	33	85,56	8	13,4	55,7
0,41	18,7	31,0	141,8	1,9	564	75	28	75	11	57	21	11	18	37	98,53	7	44,5	64,8
0,40	18,7	7,7	141,8	2,0	399	53	27	62	11	56	13	16	13	37	50,13	8	13,0	64,8
0,39	0,0	31,0	141,8	2,1	499	44	23	67	4	55	12	12	13	36	82,67	9	26,0	36,3
0,39	56,0	0,0	47,3	2,1	354	44	29	73	17	84	0	1	10	42	73,92	7	80,6	29,0
0,37	37,3	0,0	141,8	1,9	386	52	29	61	16	61	16	22	11	34	57,28	8	30,2	124,0
0,37	37,3	15,5	94,5	2,2	507	82	31	78	14	60	19	4	11	35	79,55	5	51,3	30,0
0,35	74,6	0,0	94,5	1,9	436	111	44	100	26	112	13	6	16	58	89,39	1	145,6	53,3
0,32	37,3	15,5	0	2,8	483	40	15	53	3	46	0	0	7	32	80,32	8	39,8	8,1
0,31	18,7	15,5	47,3	2,8	397	23	14	43	5	44	0	0	9	41	55,16	9	10,5	14,2
0,31	18,7	31,0	47,3	2,8	523	48	12	48	5	37	0	0	9	36	85,95	8	17,6	16,5
0,30	0,0	23,2	94,5	2,8	449	10	20	46	1	33	5	3	10	34	65,44	10	21,1	13,9
0,29	37,3	23,2	94,5	2,1	570	76	26	73	14	66	17	7	11	34	97,16	5	77,8	45,6
0,28	18,7	31,0	189	1,8	566	76	30	72	16	71	29	37	17	37	102,60	7	53,6	69,3
0,28	18,7	7,7	189	1,8	383	57	31	66	13	57	20	31	15	35	54,20	7	24,9	86,0
0,27	37,3	0,0	47,3	2,8	277	0	22	42	6	53	0	1	10	40	58,06	10	27,8	20,6

I P	[Fe ³⁺] (kg/tbs)	[H ₂ O ₂] (kg/tbs)	[H ₂ SO ₄] (kg/tbs)	pH	POR (mV)	Cu _s (%)	Ni _s (%)	Zn _s (%)	Cr _s (%)	Cd _s (%)	Pb _s (%)	P _s (%)	DCO _s (%)	K _s (%)	Coût (\$)	Qualité du flocc	TSC (s)	Turbidité (NTU)
0,27	37,3	0,0	94,5	2,3	327	6	33	62	14	76	0	10	15	54	66,58	10	22,8	57,4
0,25	18,7	15,5	189,0	1,7	511	62	26	64	14	56	27	33	13	36	76,27	6	101,2	61,0
0,23	18,7	0,0	0,0	4,8	46	0	3	2	0	5	6	0	7	22	33,68	10	10,1	18,7
0,23	18,7	7,7	94,5	2,6	279	1	27	52	7	55	0	4	15	53	63,88	10	8,1	58,1
0,22	0,0	15,5	94,5	3,3	239	0	18	37	0	6	4	1	13	36	61,18	10	11,6	25,6
0,22	18,7	23,2	0,0	3,9	426	3	10	29	0	19	0	0	4	28	62,04	10	8,4	5,3
0,21	37,3	7,7	47,3	2,8	384	10	22	57	8	59	0	0	11	44	66,77	9	10,2	58,2
0,21	0,0	31,0	189,0	1,9	523	56	28	73	8	62	15	28	17	37	86,73	7	37,4	54,2
0,20	37,3	7,7	0,0	3,7	369	1	16	40	0	34	0	0	8	31	67,16	10	7,6	18,0
0,19	0,0	23,2	47,3	4,3	281	2	9	20	0	7	0	1	9	37	56,92	10	4,1	22,1
0,18	18,7	31,0	0,0	3,8	441	5	10	31	1	24	0	0	5	29	77,43	10	9,9	3,7
0,18	0,0	23,2	189,0	1,8	501	45	25	61	8	37	16	29	13	36	73,57	7	59,0	38,4
0,18	18,7	7,7	0,0	4,2	356	0	5	2	0	0	0	0	7	21	46,84	10	8,3	6,7
0,18	18,7	0,0	94,5	2,9	256	0	23	35	7	17	0	16	16	53	50,72	10	15,8	65,3
0,16	74,6	7,7	94,5	1,9	470	111	42	97	27	106	26	10	17	40	111,47	1	97,0	49,4
0,15	56,0	0,0	0,0	3,2	397	11	21	66	2	71	17	0	8	34	65,40	8	12,3	34,3
0,15	37,3	7,7	189,0	1,7	396	58	29	61	16	62	18	26	14	31	70,06	6	28,7	117,0
0,15	18,7	23,2	189,0	1,8	562	63	26	65	14	62	34	36	17	35	89,43	6	66,3	92,1
0,15	56,0	0,0	141,8	1,7	426	73	33	72	23	79	26	27	11	35	77,60	2	199,0	65,1
0,14	0,0	31,0	94,5	2,6	465	18	19	57	1	40	4	3	10	31	69,70	8	9,4	37,8
0,13	0,0	7,7	94,5	3,3	111	0	16	15	0	11	0	13	14	51	52,47	10	6,8	170,0
0,12	74,6	0,0	47,3	2,2	429	100	35	90	24	103	6	1	11	46	85,33	0	111,7	82,8
0,12	18,7	0,0	47,3	3,9	161	0	11	6	0	2	0	1	10	33	37,74	9	8,6	110,0
0,11	0,0	15,5	47,3	4,5	289	1	5	2	0	0	0	1	9	36	66,02	10	6,6	48,7
0,09	74,6	7,7	47,3	2,2	490	110	34	93	25	103	10	5	13	53	98,49	0	85,9	54,1

I p	[Fe ³⁺] (kg/tbs)	[H ₂ O ₂] (kg/tbs)	[H ₂ SO ₄] (kg/tbs)	pH	POR (mV)	Cu _s (%)	Ni _s (%)	Zn _s (%)	Cr _s (%)	Cd _s (%)	Pb _s (%)	P _s (%)	DCO _s (%)	K _s (%)	Coût (\$)	Qualité du floc	TSC (s)	Turbidité (NTU)
0,09	0,0	15,5	189,0	1,8	413	37	22	51	8	34	19	33	13	34	60,41	7	38,5	49,0
0,08	56,0	7,7	189,0	1,6	423	68	31	66	22	71	24	35	14	32	94,83	2	242,3	76,2
0,08	37,3	23,2	0,0	2,8	489	51	16	55	5	48	0	0	8	34	93,49	5	51,2	8,1
0,07	0,0	7,7	189,0	1,9	333	27	32	61	11	51	20	56	17	40	38,33	8	18,0	84,9
0,05	0,0	31,0	47,3	4,1	363	2	7	18	0	6	0	0	19	31	70,08	9	7,2	11,3
0,05	0,0	0,0	94,5	3,0	141	0	13	14	1	6	4	25	9	34	25,95	9	8,4	317,0
0,04	18,7	0,0	141,8	2,1	336	18	25	52	12	59	10	45	12	34	45,87	8	31,6	75,9
0,03	56,0	31,0	47,3	2,4	559	112	29	96	17	80	2	1	14	53	122,12	0	75,0	40,7
0,03	0,0	0,0	47,3	4,4	43	0	4	0	0	0	0	4	8	24	26,33	8	9,6	459,0
0,02	37,3	15,5	189,0	1,6	538	65	29	64	20	66	36	43	14	34	92,13	5	79,2	78,0
0,02	74,6	0,0	189,0	1,6	431	81	39	77	34	100	41	52	14	38	97,53	1	258,0	97,4
0,02	18,7	7,7	47,3	3,6	236	0	15	30	0	16	0	0	12	43	55,36	8	7,4	55,9
-0,02	74,6	0,0	0,0	2,7	471	93	30	87	23	98	58	3	4	39	81,26	0	62,0	66,6
-0,03	74,6	31,0	47,3	2,3	583	111	32	93	22	96	13	10	16	53	137,99	0	103,2	31,3
-0,03	0,0	7,7	141,8	2,2	319	7	24	48	6	38	4	40	13	36	38,72	8	13,9	45,8
-0,05	56,0	15,5	94,5	2,1	523	83	30	78	19	68	22	15	12	38	99,86	1	106,1	51,2
-0,05	74,6	0,0	141,8	1,7	446	81	34	77	31	91	42	42	16	37	93,46	1	180,4	47,9
-0,05	0,0	0,0	189,0	2,0	220	1	35	77	18	61	31	77	10	45	29,62	9	18,2	71,7
-0,05	0,0	0,0	141,8	2,3	204	0	28	56	12	27	13	65	10	41	30,01	9	14,6	35,8
-0,07	18,7	15,5	0,0	4,6	326	0	6	5	0	0	0	0	6	26	60,01	8	0,0	28,8
-0,07	74,6	7,7	0,0	2,7	498	94	28	83	22	80	7	10	12	41	94,43	0	76,6	72,1
-0,08	37,3	0,0	189,0	1,8	376	65	35	74	21	71	30	41	15	39	65,80	2	122,4	140,0
-0,09	56,0	23,2	94,5	2,0	591	79	28	74	19	76	17	18	13	34	113,03	2	82,6	68,1
-0,09	37,3	0,0	0,0	4,2	236	0	11	19	0	95	12	0	7	26	49,54	7	8,3	21,1
-0,10	56,0	0,0	189,0	1,7	408	80	39	79	29	90	44	44	17	40	81,66	1	138,6	135,0

I P	[Fe ³⁺] (kg/tbs)	[H ₂ O ₂] (kg/tbs)	[H ₂ SO ₄] (kg/tbs)	pH	POR (mV)	Cu _s (%)	Ni _s (%)	Zn _s (%)	Cr _s (%)	Cd _s (%)	Pb _s (%)	P _s (%)	DCO _s (%)	K _s (%)	Coût (\$)	Qualité du flocc	TSC (s)	Turbidité (NTU)
-0,10	37,3	31,0	141,8	1,9	559	80	31	77	18	73	30	24	20	37	114,39	2	85,0	76,0
-0,12	56,0	7,7	141,8	1,8	464	77	30	73	24	80	37	36	9	37	90,76	1	141,3	65,1
-0,12	56,0	31,0	0,0	2,7	485	94	24	88	14	71	0	2	9	44	118,06	0	63,6	34,2
-0,13	37,3	15,5	47,3	2,4	540	70	20	62	12	56	29	1	9	44	79,93	1	59,7	26,6
-0,14	74,6	7,7	141,8	1,7	480	83	34	77	32	90	49	50	12	39	106,62	1	169,2	66,1
-0,14	56,0	15,5	47,3	2,2	567	75	23	64	19	64	27	10	10	46	95,80	1	83,1	36,6
-0,15	37,3	31,0	189,0	1,8	586	81	32	73	22	81	39	48	16	37	118,46	3	84,5	109,0
-0,15	56,0	31,0	141,8	1,8	573	89	35	84	25	83	45	38	17	38	130,26	2	85,7	70,5
-0,17	37,3	31,0	94,5	2,2	573	75	25	71	12	49	17	5	14	33	110,33	1	70,2	59,9
-0,18	74,6	31,0	0,0	2,5	516	100	27	85	22	94	5	14	9	43	133,92	0	79,9	29,9
-0,20	74,6	31,0	141,8	1,8	591	89	36	81	32	100	52	50	25	38	146,12	2	127,2	78,3
-0,20	56,0	15,5	189,0	1,6	551	70	30	67	26	81	40	49	16	35	107,99	2	144,5	88,8
-0,21	37,3	15,5	141,8	1,9	511	78	30	74	17	68	32	23	12	38	88,06	0	100,5	35,3
-0,22	74,6	15,5	189,0	1,6	556	71	31	66	30	81	48	50	20	34	123,85	2	163,2	71,6
-0,23	56,0	31,0	94,5	2,1	586	81	28	75	19	68	24	17	13	34	126,19	1	73,2	53,2
-0,24	56,0	23,2	141,8	1,8	582	84	35	79	27	90	54	44	17	38	117,09	1	114,0	95,1
-0,24	37,3	23,2	47,3	2,2	569	64	18	56	11	43	4	2	11	41	93,10	1	51,3	39,8
-0,24	18,7	15,5	141,8	2,0	481	70	28	71	11	59	15	9	16	37	72,20	0	45,6	47,3
-0,25	74,6	15,5	94,5	2,0	540	87	33	79	28	85	34	32	12	36	115,72	0	113,6	54,2
-0,26	37,3	23,2	141,8	1,9	571	79	31	75	18	68	31	24	17	37	101,23	0	92,7	33,6
-0,26	74,6	23,2	141,8	1,7	603	84	35	82	33	94	55	52	17	38	132,95	1	145,5	113,0
-0,27	74,6	7,7	189,0	1,6	458	66	30	63	28	79	42	46	21	33	110,69	1	181,5	86,1
-0,27	74,6	15,5	47,3	2,1	583	72	26	62	24	79	28	20	12	45	111,66	1	85,4	28,5
-0,31	0,0	7,7	47,3	4,3	197	1	5	1	0	0	0	2	11	36	48,41	5	25,1	35,3
-0,33	74,6	23,2	94,5	1,9	599	73	27	68	24	73	32	34	13	31	128,89	1	112,9	52,9

I p	[Fe ³⁺] (kg/tbs)	[H ₂ O ₂] (kg/tbs)	[H ₂ SO ₄] (kg/tbs)	pH	POR (mV)	Cu _s (%)	Ni _s (%)	Zn _s (%)	Cr _s (%)	Cd _s (%)	Pb _s (%)	P _s (%)	DCO _s (%)	K _s (%)	Coût (\$)	Qualité du floc	TSC (s)	Turbidité (NTU)
-0,33	74,6	31,0	94,5	2,0	591	82	29	75	26	82	28	31	13	35	142,05	1	83,2	39,6
-0,33	18,7	23,2	141,8	2,0	549	67	25	67	9	52	14	9	14	34	85,37	0	40,7	45,7
-0,33	74,6	31,0	189,0	1,7	619	97	41	86	36	112	54	67	15	40	150,18	1	126,6	90,7
-0,33	74,6	15,5	141,8	1,8	546	81	33	74	31	85	51	48	14	37	119,79	0	152,2	12,1
-0,34	56,0	15,5	141,8	1,8	530	78	31	73	24	89	44	40	11	37	103,93	0	109,2	23,3
-0,34	37,3	23,2	189,0	1,7	579	73	29	69	21	71	41	46	15	37	105,29	1	94,6	67,1
-0,35	56,0	15,5	0,0	2,6	512	66	19	58	16	54	1	10	8	34	91,73	0	61,2	31,2
-0,37	56,0	23,2	0,0	2,6	513	68	21	59	17	64	6	9	9	36	104,89	0	59,8	32,4
-0,38	0,0	0,0	0,0	6,5	-99	1	0	0	0	0	0	2	5	18	0,00	0	178,4	170,0
-0,40	56,0	23,2	189,0	1,7	596	76	32	72	27	87	50	52	16	37	121,16	1	95,1	83,5
-0,41	74,6	15,5	0,0	2,5	527	69	23	60	23	81	12	15	9	36	107,59	0	57,2	36,8
-0,41	18,7	0,0	189,0	1,8	337	39	33	66	18	68	33	57	16	40	49,94	2	62,5	138,0
-0,41	37,3	31,0	0,0	2,8	506	58	15	56	9	45	1	1	9	35	102,20	0	52,2	14,4
-0,41	56,0	31,0	189,0	1,7	613	84	36	76	30	97	44	56	15	37	134,32	1	90,4	90,2
-0,41	74,6	23,2	189,0	1,6	611	75	33	70	32	86	46	53	16	36	137,02	1	123,1	77,1
-0,42	37,3	31,0	47,3	2,3	563	61	16	53	10	44	4	2	12	38	106,26	0	53,4	39,8
-0,42	56,0	23,2	47,3	2,1	576	62	20	53	16	49	9	9	11	39	108,96	0	70,5	47,0
-0,43	0,0	23,2	141,8	2,1	491	41	25	60	5	47	8	13	13	35	69,50	1	19,9	29,1
-0,44	74,6	23,2	0,0	2,4	576	70	23	60	23	72	6	15	9	38	120,76	0	60,0	31,9
-0,48	74,6	23,2	47,3	2,1	593	66	22	57	23	70	18	18	13	41	124,82	0	73,5	28,4
-0,49	0,0	7,7	0,0	6,8	209	1	1	0	0	0	0	2	9	15	30,98	0	175,4	161,0
-0,52	0,0	15,5	0,0	6,5	209	1	0	0	1	0	0	2	6	13	44,14	0	182,6	41,1
-0,53	0,0	15,5	141,8	2,1	394	28	25	49	5	44	16	20	14	36	56,34	1	22,0	31,2
-0,56	0,0	23,2	0,0	6,7	216	2	1	0	1	0	0	2	7	12	57,31	0	181,3	51,6
-0,71	0,0	31,0	0,0	6,7	220	1	0	0	0	0	0	2	10	10	70,47	0	122,6	34,5

APPENDICE 4
Résultats des essais de la série BB1
triés selon l'indice de performance

Cette section présente les résultats numériques obtenus lors de la première série d'essais de lixiviation. Les données sont classées selon l'indice de performance globale (Ip) et indiquent les conditions opératoires appliquées, soit la concentration de fer ferrique utilisée ($[\text{Fe}^{3+}]$), celle de peroxyde d'hydrogène ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) et d'acide sulfurique ($[\text{H}_2\text{SO}_4]$), puis le pH et POR résultant de l'ajout de ces réactifs. Les valeurs de pH et POR mesurées en début de traitement sont incluses dans la table, aucune variation notable n'étant observée lorsque le pH est inférieur à 3,0 et le POR supérieur à 400mV (les variations demeurent dans la limite d'incertitude).

Cette série d'essais a été réalisée en fonction de pH et POR cibles, mais les valeurs exactes mesurées sont présentées dans la table, suivie des quantités solubles en fin de traitement pour le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn), le chrome (Cr), le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le phosphore (P) et la demande chimique en oxygène (DCO), exprimés en pourcentage soluble par rapport à la quantité totale de l'élément présent dans les boues. Les coûts associés à ce traitement, la qualité du floc obtenu suite au conditionnement ainsi que le temps de succion capillaire du floc (TSC) et la turbidité de son surnageant sont aussi indiqués.

I p	[Fe ³⁺] (kg/tbs)	[H ₂ O ₂] (kg/tbs)	[H ₂ SO ₄] (kg/tbs)	pH	POR (mV)	Cu _s (%)	Ni _s (%)	Zn _s (%)	Cr _s (%)	Cd _s (%)	Pb _s (%)	P _s (%)	DCO _s (%)	K _s (%)	Coût (\$)	Qualité du floc	TSC (s)	Turbidité (NTU)
1,07	47,5	11,3	88,9	2,5	401	75	27	105	18	109	5	0	27	36	81,69	9	23,8	66,8
1,05	40,1	29,2	115,9	2,6	452	83	29	106	17	107	7	2	38	36	102,70	8	17,5	39,3
1,04	45,2	10,7	162,3	2,0	420	89	39	114	24	123	16	6	33	37	77,88	8	24,6	187
0,71	76,4	6,1	25,1	2,7	409	66	28	97	18	111	5	0	38	34	88,38	7	27,7	51,8
0,70	40,6	28,9	58,0	3,0	407	61	22	93	7	98	2	0	33	35	103,19	8	10	25,4
0,68	34,9	24,8	96,6	2,8	403	61	23	92	11	99	3	0	34	34	92,91	8	12	30,6
0,67	45,2	32,2	59,9	2,8	427	66	23	95	10	102	3	0	28	34	110,97	7	12,3	28,3
0,50	54,4	0,0	165,2	2,0	426	74	38	97	28	114	20	11	34	34	64,06	5	57,4	507
0,48	0,0	14,2	173,9	2,3	426	52	30	77	6	80	9	3	26	32	48,26	9	17,4	49
0,47	57,2	0,0	87,0	2,5	406	65	28	92	24	107	9	1	34	34	63,39	5	53,8	84,4
0,45	27,5	6,5	173,9	2,1	400	55	29	77	18	89	13	8	21	33	54,83	9	12,9	116
0,44	43,2	0,0	174,9	2,0	403	64	38	89	23	112	14	8	26	33	57,22	7	28,3	215
0,43	32,6	7,5	115,9	2,3	401	55	24	78	15	85	9	1	32	32	57,65	8	14,2	66,7
0,39	49,8	0,0	127,5	2,2	400	64	33	93	23	109	12	2	33	34	56,92	5	49	187
0,39	0,0	13,6	173,9	2,3	404	47	30	75	6	79	8	4	25	32	47,11	9	15,7	62,2
0,38	0,0	22,4	193,2	2,0	475	56	29	80	8	83	17	9	25	31	63,76	8	16	37,5
0,35	106,4	8,7	0,0	2,3	484	103	37	120	41	128	20	14	44	40	107,06	1	39,3	65,6
0,29	0,0	19,8	123,7	3,0	474	56	19	89	2	83	2	0	25	32	51,58	7	12,1	22,6
0,28	74,7	0,0	133,3	2,0	453	81	40	102	35	124	21	15	29	35	78,58	2	73,4	127
0,28	51,5	36,6	25,1	2,7	455	75	25	101	10	100	4	0	30	35	115,49	3	17,6	25,7
0,27	42,9	10,2	144,9	2,1	452	64	28	81	23	95	18	13	32	32	73,51	5	47,7	118
0,25	37,2	8,8	106,3	2,3	427	59	24	77	17	88	9	1	20	31	61,20	6	21,7	79
0,25	0,0	44,0	123,7	3,0	454	53	18	84	2	82	2	0	25	32	92,76	6	11,1	20,4
0,24	54,4	38,7	77,3	2,5	476	84	27	102	20	110	8	2	36	35	120,43	2	16,4	42,7
0,23	109,3	8,1	0,0	2,5	463	92	29	112	32	117	11	6	40	38	108,57	1	30,9	66,9

I p	[Fe ³⁺] (kg/tbs)	[H ₂ O ₂] (kg/tbs)	[H ₂ SO ₄] (kg/tbs)	pH	POR (mV)	Cu _s (%)	Ni _s (%)	Zn _s (%)	Cr _s (%)	Cd _s (%)	Pb _s (%)	P _s (%)	DCO _s (%)	K _s (%)	Coût (\$)	Qualité du flocc	TSC (s)	Turbidité (NTU)
0,23	(75% v/v)	(25% v/v)	-	2,5	475	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,22	97,3	0,0	106,3	1,9	473	83	39	104	43	131	24	21	32	36	93,65	2	62,3	119
0,21	0,0	34,7	128,5	3,0	426	53	19	84	2	81	1	0	25	32	79,19	6	13,7	14,3
0,18	63,0	46,3	0,0	2,7	478	82	27	106	15	106	6	2	30	35	133,99	1	22	14,7
0,16	76,1	0,0	96,6	2,2	450	77	33	97	32	112	20	5	32	34	74,83	2	50,8	112
0,10	97,3	0,0	77,3	2,2	474	81	35	99	40	123	19	12	36	35	91,16	1	55,8	108
0,10	32,6	3,3	115,9	2,2	430	46	23	60	17	67	11	4	30	29	46,87	7	20	66,8
0,06	0,0	13,0	251,2	2,0	401	47	33	75	13	83	16	21	35	31	52,83	8	16,6	77,8
0,03	11,4	7,7	77,3	2,5	407	28	12	38	5	42	2	0	23	26	33,16	9	12,1	20,3
0,00	34,3	2,7	127,5	2,1	427	46	23	59	19	70	13	8	31	29	48,40	7	16,2	93,1
-0,01	51,5	4,1	73,4	2,2	459	49	22	60	22	71	13	4	36	30	62,46	5	32,2	50,2
-0,03	17,2	12,5	115,9	2,0	481	35	15	44	10	50	12	8	25	26	49,42	8	14,5	50,7
-0,05	89,4	7,2	0,0	2,7	429	76	27	102	19	114	6	0	36	35	90,03	1	24,2	53
-0,05	(75% v/v)	(25% v/v)	-	2,7	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,05	(75% v/v)	(25% v/v)	-	2,7	475	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,05	(75% v/v)	(25% v/v)	-	3,0	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,05	(75% v/v)	(25% v/v)	-	3,0	425	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,05	(75% v/v)	(25% v/v)	-	3,0	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,05	(75% v/v)	(25% v/v)	-	3,0	475	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,07	27,5	2,2	144,9	2,1	404	42	23	58	16	66	12	8	30	29	43,14	7	16,2	84,8
-0,08	37,2	3,0	67,6	2,5	409	40	18	53	15	63	5	0	27	28	47,96	6	21,9	31,8
-0,09	12,6	8,4	77,3	2,5	431	30	12	39	6	44	3	0	23	25	35,29	8	12	18,3
-0,09	6,3	6,0	173,9	2,0	402	29	17	43	8	48	10	13	29	26	34,09	9	14,9	57
-0,12	29,2	2,3	115,9	2,3	409	43	21	59	15	65	9	2	30	30	42,34	6	16,7	60,9
-0,12	10,9	10,3	144,9	2,0	453	32	17	43	9	51	12	10	28	26	42,87	8	15,6	46,1

I P	[Fe ³⁺] (kg/tbs)	[H ₂ O ₂] (kg/tbs)	[H ₂ SO ₄] (kg/tbs)	pH	POR (mV)	Cu _s (%)	Ni _s (%)	Zn _s (%)	Cr _s (%)	Cd _s (%)	Pb _s (%)	P _s (%)	DCO _s (%)	K _s (%)	Coût (\$)	Qualité du flocc	TSC (s)	Turbidité (NTU)
-0,12	42,3	3,3	63,8	2,5	429	45	19	57	17	66	6	1	30	29	52,47	5	25	26,3
-0,12	18,9	13,4	87,0	2,2	477	34	14	44	9	47	7	2	23	26	50,00	7	12,7	23,3
-0,13	89,9	0,0	5,8	2,7	404	65	29	96	19	123	6	0	19	33	78,69	2	21,4	74,6
-0,13	(100% v/v)	-	-	2,7	425	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,13	(100% v/v)	-	-	2,7	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,13	(100% v/v)	-	-	2,7	475	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,13	(100% v/v)	-	-	3,0	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,13	(100% v/v)	-	-	3,0	425	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,13	(100% v/v)	-	-	3,0	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,13	(100% v/v)	-	-	3,0	475	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,14	8,3	8,0	154,6	2,0	429	32	16	44	9	49	11	10	28	26	37,59	8	15,9	68,2
-0,15	8,6	6,1	106,3	2,3	407	27	14	39	6	44	5	1	25	26	30,45	8	12,2	29,6
-0,16	65,2	5,2	106,3	2,0	480	51	26	62	31	81	23	21	34	30	77,00	5	31,5	74,1
-0,16	0,0	14,7	115,9	2,5	449	34	16	50	3	51	4	1	22	26	38,64	7	9,5	38,4
-0,17	0,0	17,0	166,2	2,3	476	37	19	53	6	54	13	10	18	27	50,39	7	13,5	75,8
-0,17	48,1	3,8	119,8	2,1	456	50	24	63	24	74	19	16	38	30	61,26	5	28,9	77,2
-0,19	0,0	14,6	101,5	2,8	425	31	13	47	2	48	3	0	24	26	37,16	7	12,6	25,6
-0,19	53,3	37,2	0,0	3,0	433	62	23	94	5	96	2	0	26	35	110,36	1	20	12,1
-0,19	(25% v/v)	(75% v/v)	-	3,0	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,19	(25% v/v)	(75% v/v)	-	3,0	475	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,19	13,7	9,8	92,8	2,3	450	31	14	41	7	45	5	1	24	25	39,89	7	13,7	31,9
-0,21	0,0	21,0	112,1	2,5	478	35	16	51	3	52	6	1	25	25	49,03	6	15,7	33,9
-0,22	9,7	6,9	98,6	2,3	427	30	14	41	6	44	6	1	24	26	32,14	7	15,4	32,2
-0,23	0,0	11,1	117,9	2,5	424	30	17	48	3	51	4	1	23	26	32,69	7	11,7	55,4
-0,24	0,0	16,8	89,9	3,0	402	28	11	45	1	47	1	0	20	25	39,97	7	9,9	13,8

I P	[Fe ³⁺] (kg/tbs)	[H ₂ O ₂] (kg/tbs)	[H ₂ SO ₄] (kg/tbs)	pH	POR (mV)	Cu _s (%)	Ni _s (%)	Zn _s (%)	Cr _s (%)	Cd _s (%)	Pb _s (%)	P _s (%)	DCO _s (%)	K _s (%)	Coût (\$)	Qualité du flocc	TSC (s)	Turbidité (NTU)
-0,28	0,0	19,4	318,9	2,1	450	55	33	81	16	92	30	39	30	32	69,49	6	17,8	117
-0,28	0,0	9,6	104,4	2,8	400	26	14	42	2	47	2	0	26	25	28,99	7	15	24,5
-0,31	63,0	14,9	27,1	2,5	455	67	23	80	21	89	9	1	16	32	83,03	1	17,7	39,1
-0,32	0,0	14,9	328,5	2,0	425	52	35	78	16	89	26	40	32	32	64,53	6	21,8	98,5
-0,33	60,1	14,2	96,6	2,0	476	66	25	80	25	94	12	9	28	32	87,24	1	27	80,5
-0,33	0,0	8,8	117,9	2,5	402	26	16	46	3	49	4	2	16	26	28,77	7	9	42,5
-0,34	29,2	0,0	77,3	2,4	423	34	16	45	15	59	8	1	25	26	35,09	5	28,6	38,6
-0,36	61,8	14,7	77,3	2,3	474	66	25	82	25	95	10	6	25	32	85,92	1	18,3	58,1
-0,36	0,0	23,1	97,6	2,7	477	34	13	49	2	49	3	0	26	25	51,36	5	14,9	21
-0,38	22,3	5,2	63,8	2,8	407	28	11	37	8	45	2	0	26	24	38,79	6	13,5	13,2
-0,39	0,0	14,2	144,9	2,3	451	38	20	55	5	56	11	5	27	28	43,84	5	14,3	56,9
-0,39	69,8	16,6	5,8	2,5	478	66	23	79	25	93	12	8	29	32	89,81	1	17,6	33,4
-0,40	47,5	11,3	84,1	2,3	449	66	24	81	20	92	9	1	18	32	68,57	1	14,7	53,5
-0,43	0,0	19,2	102,4	2,8	457	32	13	47	2	49	3	0	28	25	45,08	5	13,1	19,1
-0,46	63,0	14,9	0,0	2,7	452	60	22	76	16	87	6	2	30	31	80,70	1	11,8	15
-0,46	0,0	0,0	0,0	0,0	0	60	22	76	16	87	6	2	30	31	80,70	1	11,8	15
-0,46	28,6	0,0	96,6	2,2	426	34	18	45	14	60	9	2	27	26	34,45	5	14,6	79
-0,54	55,8	13,2	5,8	2,8	430	56	20	75	10	84	5	0	28	32	72,24	1	11	15
-0,70	51,5	12,2	0,0	3,0	402	45	18	73	4	80	3	0	25	31	66,36	1	11,7	12,5
-0,70	(50% v/v)	(50% v/v)	-	3,0	425	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,70	(50% v/v)	(50% v/v)	-	3,0	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,70	(50% v/v)	(50% v/v)	-	3,0	475	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,92	45,8	0,0	0,0	2,4	468	39	16	48	17	61	6	1	22	28	40,73	1	16,1	22,3
-0,94	21,2	5,0	77,3	2,6	426	31	12	41	9	48	4	0	20	25	40,45	1	28,7	16,6
-0,98	40,6	0,0	32,9	2,5	451	37	15	46	15	57	4	1	25	28	39,18	1	12,6	19,1