

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Eau, Terre et Environnement

**Stabilisation et traitement électrochimique des boues
d'épuration municipales et industrielles**

Par

Marc-André Bureau
(B.Sc. Microbiologie)

Mémoire présenté
pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.)

Jury d'évaluation

Examineur externe	Emmanuel Naffrechoux Professeur Université de Savoie, France
Examinatrice interne	Fatiha Zidane Professeur Université Hassan II, Maroc
Directeur de recherche	Jean-François Blais Professeur INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Guy Mercier Professeur INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Patrick Drogui Professeur invité INRS-ETE

Novembre 2004

REMERCIEMENTS

Dans un premier temps, je tiens à remercier tout particulièrement M. Jean François Blais et M. Guy Mercier, pour la confiance qu'ils m'ont octroyée en endossant la direction de mes travaux de recherche. Par leur expertise dans le domaine de l'assainissement des eaux et par leur dévouement pour la recherche, j'ai pu profiter, au cours de ces deux années, d'un encadrement idéal et d'une équipe de travail hors paire.

Je tiens également à remercier M. Patrick Drogui, qui a codirigé mes travaux de recherche. Son encadrement, sa rigueur de travail et son expertise dans le domaine de l'électrochimie m'ont permis d'acquérir les notions ainsi que la confiance nécessaire à la réalisation de ce projet.

Je suis très reconnaissant de l'aide offerte par M. Stéphane Picher, Mme Nathalie Meunier et Mme Isabel Beauchesne. Le partage de connaissances ainsi que la convivialité partagée lors de nos nombreux dîners a été des plus agréables.

Je tiens à exprimer une profonde gratitude à ma conjointe Catherine, à mon frère et mes parents pour leur support moral, la compréhension et l'encouragement qu'ils m'ont offerts.

Finalement, de sincère remerciement à mes amis (es), mes collègues ainsi qu'aux professeurs que j'ai eu le plaisir de connaître et de côtoyer, et grâce auxquels ces deux années passées à l'INRS-ETE ont été des années agréables et mémorables.

RÉSUMÉ

Le traitement des eaux usées urbaines et industrielles génère une production croissante de biosolides, lesquels doivent être éliminés afin de minimiser les risques pour la santé humaine et les écosystèmes. Les modes d'élimination de ces biosolides couramment employés sont l'épandage agricole, l'enfouissement et l'incinération. La raréfaction des sites d'enfouissement et les coûts élevés liés au transport et à l'incinération ont entraîné un regain d'intérêt pour la valorisation agricole. En revanche, les nuisances olfactives induites lors de l'épandage ainsi que la présence de certains contaminants (germes pathogènes, métaux lourds, etc.) tendent à limiter l'utilisation de ces boues comme fertilisants agricoles. Plusieurs procédés de traitements ont été développés, mais demeurent pour la plupart complexes et trop onéreux pour être appliqués à l'échelle industrielle. Les recherches actuelles sont orientées vers des technologies simples, efficaces et moins coûteuses pour le traitement et la gestion de ces biosolides. De ce point de vue, les procédés électrochimiques sont particulièrement intéressants. L'intérêt de ces techniques réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation.

L'objectif de ce projet est de mettre au point un système électrolytique de traitement et stabilisation de ces biosolides, et ce, par génération *in situ* d'un oxydant bactéricide. Ce système devrait permettre d'éliminer les molécules organiques et inorganiques génératrices d'odeurs nauséabondes tout en améliorant la filtrabilité de ces biosolides.

Pour ce faire, un réacteur électrochimique a été conçu à l'aide de matériaux d'électrodes appropriés pour la production d'oxydant bactéricide. Une étude préliminaire a consisté à évaluer la capacité de production d'oxydant, et ce, en fonction de l'intensité de courant imposée et du temps de rétention. La concentration d'oxydant produit est proportionnelle à l'intensité. Par la suite, le pouvoir désinfectant du système électrolytique a été vérifié sur du filtrat de boues d'épuration municipales. Un abattement total de 5 unités logarithmiques a été obtenu sur la population de coliformes fécaux. Une fois les paramètres opératoires cernés, des essais ont été effectués sur des boues biologiques municipales et des boues secondaires issues de fabriques de pâtes et papiers. L'application du traitement électrochimique a permis d'améliorer la filtrabilité des biosolides. Des gains de siccité variant entre 6 et 10 points de siccité ont été enregistrés. Cette hausse de la siccité permet ainsi de réduire de 20 à 30% la masse de boues générées. Les essais de stabilisation électrochimique indiquent une élimination efficace des microorganismes indicateurs de la présence de pathogènes (coliformes totaux et fécaux). Un abattement allant jusqu'à 6 unités logarithmiques sur les coliformes totaux a été enregistré, alors qu'un abattement total de 5 unités logarithmique a été obtenu sur les coliformes fécaux. De plus, les tests d'odeur basés sur la méthode de perception olfactive indiquent une élimination efficace des odeurs nauséabondes des boues traitées.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1	Techniques de stabilisation et de gestion des boues d'épuration municipales et industrielles	3
1.1	Origine des boues d'épuration	3
1.2	Valorisation des boues d'épuration	4
1.3	Mesures de gestion des boues	5
1.3.1	Contaminants inorganiques	5
1.3.2	Contaminants biologiques	6
1.3.3	Odeurs	7
1.4	Normes québécoises sur la contamination des sols	9
1.5	Traitement et stabilisation des boues	10
1.5.1	Procédés biologiques	10
1.5.1.1	Digestion aérobie	10
1.5.1.2	Digestion anaérobie	11
1.5.1.3	Compostage	12
1.5.2	Procédés chimiques	13
1.5.2.1	Traitements alcalins	13
1.5.2.2	Traitements acides	13
1.5.3	Procédés physiques	14
Chapitre 2	Traitements électrochimiques des effluents industriels et urbains	15
2.1	Mode d'action des traitements électrochimiques des eaux	15
2.1.1	Électrolyse directe	15
2.1.2	Électrolyse indirecte	17
2.2	Quelques procédés électrolytiques de décontamination d'effluents industriels ou urbains	17
2.2.1	Électrodétoxication	17
2.2.2	Électroflottation	20
2.2.3	Électrocoagulation/électrodéposition	22
2.2.4	Électroperoxydation	22
2.3	Intégration des techniques électrochimiques dans les usines de traitement des eaux usées et des boues d'épuration	24

Chapitre 3	Le chlore : production et utilisation dans le traitement des effluents	31
3.1	Description et caractéristique du chlore	31
3.2	Production de HClO	32
3.2.1	Procédé chimique	32
3.2.2	Procédé électrochimique	32
3.3	Action du chlore sur les microorganismes	33
3.4	Action du chlore sur les polluants inorganiques	33
3.5	Action du chlore sur les polluants organiques	35
3.6	Chloration et formation de trihalométhane	36
3.7	Destruction des trihalométhanes (THM)	40
Chapitre 4	Hypothèse, objectifs spécifiques et démarche expérimentale	43
4.1	Hypothèse de recherche	43
4.2	Objectifs spécifiques	43
4.3	Démarche expérimentale	43
Chapitre 5	Matériels et méthodes	45
5.1	Échantillonnage et conservation des effluents et boues	45
5.2	Technique expérimentale	45
5.2.1	Unité expérimentale	45
5.2.2	Production de chlore actif : HClO	47
5.2.3	Traitement de filtrat de boues d'épuration	47
5.2.4	Traitement des boues d'épuration municipales et de papetières	48
5.2.5	Floculation et filtration des boues	49
5.3	Méthodes analytiques	49
5.3.1	Mesures des paramètres opératoires	49
5.3.2	Éléments fertilisants	50
5.3.3	Contaminants inorganiques et organiques	50
5.3.4	Indicateurs de pathogènes	51
5.3.5	Test de perception olfactive d'odeur	51
5.4	Réactifs et évaluation de coûts de traitement	52
Chapitre 6	Résultats et discussion	53
6.1	Caractérisation de la cellule électrolytique	53
6.1.1	Production de chlore actif	53
6.1.2	Efficacité bactéricide de la cellule électrolytique	60

6.2	Essais de traitement des boues de Haute-Bécancour	63
6.2.1	Conditionnement et déshydratation des boues	63
6.2.2	Consommation et coûts des réactifs	65
6.2.3	Éléments nutritifs et matière organique	66
6.2.4	Turbidité et MES	67
6.2.5	Indicateurs de pathogènes	68
6.3	Optimisation des conditions de traitement des boues de Haute-Bécancour	71
6.3.1	Déshydratation des boues et consommation des réactifs	71
6.3.2	Consommation et coûts des réactifs	71
6.4	Reproductibilité des conditions optimales de traitement des boues de Haute-Bécancour	73
6.4.1	Conditions opératoires et siccités des boues déshydratées	73
6.4.2	Consommation et coûts des réactifs	75
6.4.3	Éléments nutritifs et matière organique	77
6.4.4	Indicateurs de pathogènes	78
6.4.5	Odeurs	79
6.4.6	Composés organiques toxiques	81
6.5	Essais de traitement des boues secondaires de la papetière Bowater de Donnacona	85
6.5.1	Conditions opératoires et siccités des boues déshydratées	85
6.5.2	Consommation et coûts des réactifs	86
6.5.3	Éléments nutritifs et matière organique	88
6.5.4	Indicateurs de pathogènes	89
6.5.5	Odeurs	90
6.5.6	Composés organiques toxiques	91
Chapitre 7	Conclusions et recommandations	95

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Teneur limites en contaminants inorganiques et organiques (MENV, 2002a) _____	6
Tableau 2	Paramètres et critères de qualité des résidus domestiques relativement aux pathogènes (MENV, 2002a) _____	7
Tableau 3	Résultats expérimentaux des essais préindustriels effectués par Mendia (1982) _____	29
Tableau 4	Formation de chloroforme à partir de composés aromatiques : équation de vitesse et constante de cinétique (DeLaat, 1981) _____	37
Tableau 5	Caractéristiques initiales des effluents et boues prélevés _____	45
Tableau 6	Population de coliformes fécaux au cours du temps lors d'un traitement électrolytique, sous une intensité de 5A, du filtrat de boues sans NaCl et celui ayant été supplémenté de 1 g/L de NaCl (UFC/100 mL) _____	61
Tableau 7	Essais préliminaires de pré-conditionnement et de stabilisation électrochimique des boues de Haute-Bécancour _____	69
Tableau 8	Concentration de microorganismes dans les boues et concentration des éléments nutritifs et de matière en suspension dans l'effluent de déshydratation des boues secondaires de Haute de Bécancour _____	70
Tableau 9	Essais d'optimisation des conditions de traitement et de stabilisation électrochimique des boues secondaires de Haute-Bécancour _____	72
Tableau 10	Valeurs moyennes des paramètres opératoires lors de l'application des conditions optimales de conditionnement et de stabilisation des boues secondaires de Haute-Bécancour _____	75
Tableau 11	Consommations et coûts moyens des réactifs lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de Haute-Bécancour _____	76
Tableau 12	Concentrations (mg/L) des éléments nutritifs et de la matière organique dans le filtrat de déshydratation lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de Haute-Bécancour _____	78
Tableau 13	Dénombrement des coliformes fécaux et totaux dans les boues non- traitées et traitées lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de Haute-Bécancour _____	79
Tableau 14	Intervalles de confiances des moyennes obtenus lors du test de perception olfactif sur les boues traitées et non traitées provenant de la station d'épuration de Haute-Bécancour _____	81

Tableau 15	Concentrations des HAP et BPC dans les échantillons de boues non-traitées et traitées lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de Haute-Bécancour _____	84
Tableau 16	Valeurs moyennes des paramètres opératoires lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de la papetière Bowater de Donnacona _____	86
Tableau 17	Consommations et coûts moyens des réactifs lors de l'application des conditions optimales de stabilisation sur des boues secondaires de la papetière Bowater de Donnacona _____	87
Tableau 18	Concentrations (mg/L) des éléments nutritifs et de la matière organique dans le filtrat de déshydratation lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de la papetière Bowater de Donnacona _____	88
Tableau 19	Dénombrement des coliformes fécaux et totaux dans les boues non- traitées et traitées lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de la papetière Bowater de Donnacona _____	90
Tableau 20	Intervalles de confiances des moyennes obtenues lors du tests de perception olfactif sur les boues traitées et non traitées provenant de la station d'épuration de l'usine de pâtes et papiers Bowater de Donnacona _____	91
Tableau 21	Concentrations des HAP et BPC dans les échantillons de boues non-traitées et traitées lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de la papetière Bowater de Donnacona _____	93

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Schéma descriptif d'une installation pour le traitement électrochimique d'eaux usées contaminées par les cyanures (Cenkin et Belevtsev, 1985)	19
Figure 2	Schéma d'une cellule d'électroflottation	21
Figure 3	Schéma descriptif de la cellule d'électroperoxydation (Drogui <i>et al.</i> , 2001)	24
Figure 4	Schéma descriptif de la chaîne de traitement d'eaux usées d'une station municipale de l'état de Guernsey en Angleterre (Hills, 1970)	26
Figure 5	Schéma descriptif de la chaîne de traitement d'une usine d'épuration des eaux usées de la ville de Nappe (Mendia, 1982)	28
Figure 6	Exemples de réaction du chlore sur des composés phénoliques	36
Figure 7	Formation des chloroformes et des acides dichloro et trichloroacétique à partir de composés métadihydroxybenzéniques	38
Figure 8	Production de chloroforme en fonction du pH lors de la chloration d'une eau de surface contenant l'acide fulvique (Reckhow, 1984)	39
Figure 9	Variation des TOX au cours de l'électrolyse d'eaux usées provenant d'une station d'épuration de charbon	41
Figure 10	Concentration résiduaire des TOX après l'électrolyse, des eaux usées provenant d'une station d'épuration de charbon, sous différentes conditions (Chiang <i>et al.</i> , 1995)	42
Figure 11	Cellule électrolytique	46
Figure 12	Production de chlore actif ($[Cl_2]$ actif) en fonction de l'intensité imposée ; concentration initiale en chlorure de 1 213 mg/L (2 g/L de NaCl)	54
Figure 13	Concentration de $[Cl_2]$ actif pour différentes intensités imposées en fonction de la concentrations d'ions chlorures après 20 min d'électrolyse	56
Figure 14	Vitesse de production du $[Cl_2]$ actif en fonction de l'intensité de courant imposée après 20 min d'électrolyse ; concentration initiale d'ions chlorures de 1 820 mg/L (3 g/L de NaCl)	57
Figure 15	Efficacités du courant électrique en fonction de l'intensité de courant imposée après 20, 40 et 60 min de traitement et une concentration en ions chlorures de 1 820 mg/L (3 g/L de NaCl)	59
Figure 16	Concentration en chlore actif en fonction du temps de traitement au cours d'essais sans ajout de NaCl (▲) et avec 1 g/L de NaCl (■)	62

Figure 17 Action de l'acide hypochloreux sur le phénol : formation de chlorophénols ____ 83

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACM	Amendements calciques et magnésiens
BPC	Biphényles polychlorés
DBO	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
CUQ	Communauté urbaine de Québec
DSA	<i>Dimensional stabilized anode</i>
HAM	Hydrocarbures aromatiques monocycliques
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
MENV	Ministère de l'environnement du Québec
MES	Matières en suspension
MRF	Matières résiduelles fertilisantes
MS	Matières sèches
NPP	Nombre le plus probable
PAEQ	Programme d'assainissement des eaux du Québec
PCTMB	Procédé chimico-thermomécanique blanchie
POR	Potentiel d'oxydo-réduction (mV)
RBS	Réacteurs biologiques séquentiels
ST	Solides totaux
SV	Solides volatils
Tbs	Tonne de boues sèches
THM	Trihalométhanes
Toms	Tonne de matières sèches
TOX	Composés organiques chlorés
UFC	Unité formatrice de colonie
USEPA	<i>United States environmental protection agency</i>

INTRODUCTION

Le 20^e siècle a été marqué par une augmentation de la consommation des biens matériels, et ce, afin de combler les besoins toujours grandissants de notre société industrialisée. De ce fait, les quantités de matières résiduelles à gérer de façon sécuritaire ont subi des hausses considérables. Sachant que nos ressources naturelles ne sont pas intarissables, que la production de tous ces biens a des impacts sur notre environnement et que près de 85% des déchets peuvent être recyclés (compostage, biocombustible, valorisation, etc.), le Québec s'est doté du plan d'action sur la gestion des matières résiduelles 1998-2008 (MENV, 2002a). Ce plan d'action vise à mettre en valeur plus de 65% des matières résiduelles pouvant être récupérées chaque année. Pour atteindre cet objectif, tous les secteurs d'activités, y compris les particuliers, doivent contribuer à l'effort afin d'assurer aux générations futures un environnement et un développement socio-économique sain.

Le Québec est actuellement au prise avec des quantités importantes de matières résiduelles putrescibles communément appelées boues d'épuration ou biosolides. Ces dernières proviennent dans la majorité des cas du traitement des eaux usées municipales et industrielles. Afin d'atteindre les objectifs fixés par le Ministère de l'Environnement, qui vise dans ce cas-ci à récupérer 60% des matières résiduelles putrescibles d'ici 2008, de plus grandes quantités de résidus devront être mises en valeur. Le compostage et la valorisation agricole sont les principales méthodes de valorisation des biosolides. Le compostage ne pouvant toutefois assurer qu'un faible pourcentage de la remise en valeur des biosolides, les matières résiduelles putrescibles devront donc être recyclées en majorité comme engrais ou amendement pour les sols. Toutefois, certains de ces biosolides pouvant occasionner des risques et/ou des désagréments lors de leur utilisation sur des sols agricoles, le Ministère s'est doté d'un document intitulé : « *Critères provisoires pour la valorisation des matières résiduelles fertilisantes* » et ce, afin de normaliser l'utilisation de ces matières fertilisantes. Cette pratique étant tout à fait justifiable dans le cadre d'une gestion durable des ressources, elle entraîne néanmoins une diminution des quantités de biosolides valorisables. Ces derniers dépassant les normes établies

pour ce qui est des concentrations en contaminant, en pathogènes ou par l'émanation d'odeurs nauséabondes.

Notre équipe de recherche s'est donc penchée sur le sujet afin de concevoir une stratégie de traitement pour la valorisation des matières résiduelles putrescibles qui concilient le respect des normes environnementales et une efficacité technico-économique.

Le but de ce travail est de concevoir, à l'échelle du pilote de laboratoire, un système électrochimique capable de générer *in situ* un agent oxydant (HClO) à partir d'ions chlorures, et ce, pour la décontamination de boues d'épuration municipale et industrielle. Ce système doit être capable d'éradiquer les germes pathogènes, d'éliminer les molécules organiques et inorganiques génératrices d'odeurs nauséabondes, tout en améliorant la filtrabilité des boues (hausse de la siccité).

Après une présentation de quelques méthodes traditionnelles de gestion (compostage, digestion aérobie et anaérobie, etc.) des boues d'épuration, nous présenterons quelques techniques électrochimiques conçues pour le traitement des eaux usées et des boues d'épuration. Par la suite, nous discuterons de l'utilisation de l'acide hypochloreux dans le domaine du traitement des eaux usées. La partie suivante de ce travail est consacrée à la production électrolytique de l'acide hypochloreux et de son efficacité bactéricide sur un filtrat de boues d'épuration municipales. La dernière partie de ce travail consiste à traiter les boues d'épuration municipales et industrielles en vue de leur valorisation agricole. Les principaux paramètres suivis sont l'efficacité de la désinfection, l'amélioration de la filtrabilité des boues (hausse de la siccité), la réduction de la masse de boues générées, la conservation de la valeur fertilisante des boues et les coûts associés au traitement.

CHAPITRE 1 TECHNIQUES DE STABILISATION ET DE GESTION DES BOUES D'ÉPURATION MUNICIPALES ET INDUSTRIELLES

1.1 Origine des boues d'épuration

Depuis son implantation en 1978, le Programme d'assainissement des eaux du Québec (PAEQ) a investi plus de 6,5 milliards de dollars à travers la province. De nombreux ouvrages d'assainissement urbains ont été implantés, de sorte qu'à la fin du dernier siècle un total de 443 stations d'épuration municipales étaient en opération (Lavoie, J.,(2000)). Quant à ses interventions en milieux industriels et agricoles, le gouvernement fait plutôt appel à la persuasion et à la réglementation. Alors qu'en 1980, moins de 5% des eaux domestiques étaient traitées, à l'heure actuelle, plus de 98% de la population du Québec est desservie par des installations d'épuration. Afin de se conformer aux normes actuellement en vigueur, certaines industries ont eu recours à des interventions à la source telles que la réduction des charges polluantes, la réduction de la consommation d'eau ainsi que le recyclage, la réutilisation et le prétraitement des eaux usées. Les usines de pâtes et papiers quant à elles ont dû faire appel à leurs propres usines de traitement des eaux, ce qui les placent au premier rang en ce qui a trait à la production de boues d'épuration. Les boues ou biosolides municipaux ou industriels résultent du traitement primaire des eaux usées (boues primaires), et du traitement secondaire (boues secondaires) lesquels sont souvent mélangés dans des proportions variables (boues mixtes). Les biosolides sont une sous catégorie des matières résiduelles fertilisantes (MRF) qui se définissent comme suit (MENV, 1997) : « *Matières ou objets périmés, rebutés ou autrement rejetés dont l'emploi est destiné à entretenir ou à améliorer, séparément ou simultanément, la nutrition des végétaux, ainsi que les propriétés physiques et chimiques et l'activité biologique des sols* ».

Les MRF regroupent aussi une autre sous catégorie, les amendements calciques et magnésiens (ACM), comme les cendres et les poussières de cimenteries. Ces derniers servent principalement à élever le pH des sols. Il est noté que les fumiers et autres résidus de ferme ne sont pas considérés comme des MRF et sont donc régis par une réglementation particulière.

1.2 Valorisation des boues d'épuration

Par le passé, les biosolides ainsi produits étaient voués à l'enfouissement. La population étant réticente à l'utilisation de ces déchets urbains. Dans le meilleur des cas, les boues déshydratées trouvaient une seconde utilisation par la production d'énergie lors de leur incinération. De nos jours, la quantité importante de boues produites par rapport à la raréfaction des sites d'enfouissement à forcer le gouvernement à trouver de nouvelles avenues à ces résidus riches en éléments nutritifs. Ainsi, au Québec en 1999, environ 1 million de tonnes métriques en base humide de MRF d'origines municipale et industrielle ont été épandues sur des terres cultivables. Cette quantité ne représente toutefois que 3% de l'ensemble des matières fertilisantes épandues en agriculture au Québec (Charbonneau et Hébert, 2000). Le compostage permet la valorisation de près de 500 000 tonnes métriques en base humide de MRF. Donc, 1,5 M de tonnes de MRF ont été détournées des sites d'enfouissement pour être valorisées, prolongeant ainsi la durée de vie utile des lieux.

Quantitativement, les activités agricoles sont les plus grands utilisateurs de biosolides. Toutefois, les biosolides ont de nombreux usages potentiels dans différents domaines d'activité (Hébert, 1998) :

- Aménagement forestier : plantation, forêt naturelle, pépinière ;
- Sport et loisir : terrains de golf, parcs ;
- Usages domestiques : aménagement paysager, horticulture, entretiens des pelouses ;
- Autres : végétalisation de sites dégradés, carrières, bord des routes ;
- Industriels : biocombustibles, compostage, fabrication de terreaux, produits à hautes valeurs ajoutées (Barnabé *et al.*, 2003).

Cependant, plusieurs municipalités sont aux prises avec des problèmes de métaux lourds, d'organismes pathogènes et d'odeurs désagréables dans leurs boues, ayant comme conséquence

le dépassement des critères de valorisation. Pour que les objectifs stipulés dans le cadre de la politique québécoise de gestion des matières résiduelles 1998-2008 soient atteints, les municipalités ainsi que les entreprises devront inévitablement se tourner vers des méthodes efficaces de stabilisation et de décontamination des boues.

1.3 Mesures de gestion des boues

1.3.1 Contaminants inorganiques

Les concentrations en contaminant étant variables d'un biosolide à l'autre, des normes québécoises ont été établies (MENV, 2002a). Il est à noter que les critères environnementaux utilisés par le Ministère de l'Environnement du Québec pour réglementer la valorisation des MRF sont parmi les plus sévères au monde (MENV, 2002a). Les MRF sont divisées en deux catégories (C1 et C2) selon leur degré de contamination. Les critères C1 sont les teneurs limites établies pour treize contaminants pour lesquels la valorisation peut se faire sans limite d'application autre que les contraintes générales d'épandage comme la charge en azote et en phosphore. Les critères C2 sont les teneurs maximales pour les même treize contaminants permises dans les MRF pouvant être valorisées (Tableau 1). Une MRF est cotée C2 si la concentration d'au moins un contaminant est supérieure au critère C1 et inférieure ou égale à C2. Un taux d'épandage maximal de 22 tonnes de matières sèches (tms)/ha sur 5 ans s'applique pour les MRF de catégorie C2.

Tableau 1 Teneur limites en contaminants inorganiques et organiques (MENV, 2002a)

Contaminants	Teneurs limites	
	C1	C2
As (mg/kg MS)	13	75
Cd (mg/kg MS)	3,0	20
Co (mg/kg MS)	34	150
Cr (mg/kg MS)	210	1 060
Cu (mg/kg MS)	100	757
Hg (mg/kg MS)	0,8	5
Mo (mg/kg MS)	5,0	20
Ni (mg/kg MS)	62	180
Pb (mg/kg MS)	150	500
Se (mg/kg MS)	2,0	14
Zn (mg/kg MS)	500	1 850
Al + 0.5 Fe (mg/kg MS)	25 000	100 000
Dioxines/furannes (ng EQT/kg MS)	17	100

Selon le type de résidu, différents paramètres doivent être mesurés. Dans les biosolides municipaux, les sources de contamination par ces divers composés toxiques sont nombreuses. Le réseau d'égout étant relié à un large éventail d'industries et PME, la concentration de l'ensemble des contaminants doit être mesurée, à l'exception de l'aluminium et du fer, ainsi que des dioxines/furannes. Ces derniers ne sont analysés que si le traitement des eaux usées fait intervenir des sels d'aluminium ou de fer lors de la coagulation, ou un produit chloré oxydant lors du blanchiment ou de la désinfection (MENV, 2002a). Il en va de même pour les biosolides de papeteries qui doivent subir les mêmes analyses.

1.3.2 Contaminants biologiques

Les germes retrouvés dans les biosolides sont les bactéries, les virus, les protozoaires et les helminthes (vers). Afin de déterminer les contaminations d'origine fécale, des normes de concentrations (P1, P2, P3) (Tableau 2) en coliformes fécaux et en salmonelles ont été établies en fonction de l'origine des biosolides, ainsi que du traitement appliqué (MENV, 2002a). Une

stabilisation adéquate des boues permet, dans la majorité des cas, d'atteindre les normes les moins restrictives, soit P1 ou P2.

Tableau 2 Paramètres et critères de qualité des résidus domestiques relativement aux pathogènes (MENV, 2002a)

Normes	Conditions
P1	<ul style="list-style-type: none">• Coliformes fécaux < 1000 NPP/g (MS), et salmonelles < 3 NPP/4 g (MS) et• Séchage à température minimale de 80°C et siccité > 90%
P2	<ul style="list-style-type: none">• Chaulage à pH > 12 pendant 2 h et maintenu ≥ 11,5 pendant 22 h, ou• Coliformes fécaux < 2 000 000 NPP/g (MS) et traitement biologique aérobie et taux d'assimilation d'O₂ ≤ 1500 mg O₂/kg mat. organiques/h, ou• Coliformes fécaux < 1000 NPP/g (MS) et salmonelles < 3 NPP/4 g (MS)
P3	<ul style="list-style-type: none">• Coliformes fécaux < 2 000 000 NPP/g (MS), et traitement biologique avec âge des boues ≥ 20 jours

Selon l'Agence de Protection Environnementale des États-Unis (USEPA), d'autres combinaisons équivalentes de traitement peuvent être employées pour la réduction des pathogènes.

Pour ce qui est des résidus de papetières, la norme P1 exige des concentrations en coliformes fécaux <1000 NPP/g (MS) et salmonelles < 3 NPP/4 g (MS), ainsi qu'une attestation écrite du responsable du service de l'environnement de la papetière à savoir qu'aucun égout domestique n'est déversé dans le système de traitement des eaux. Pour la norme P2, seule l'attestation est nécessaire (MENV, 2002a).

1.3.3 Odeurs

En plus de la présence de contaminants organiques et inorganiques, l'une des difficultés liées à la valorisation des biosolides en milieu agricole est la présence d'odeurs nauséabondes émanant de ces matières résiduelles.

D'un point de vue biologique, la production d'odeurs résulte des conditions d'oxydoréduction auxquelles la flore microbienne, présente dans les boues, est exposée. En condition aérobie, l'oxydation des molécules organiques complexes (source de carbone et d'énergie) entraîne un dégagement de CO_2 et la formation d'autres substances inorganiques (ex. NH_3) par le transfert de leurs électrons à l'oxygène (accepteur final d'électrons), lequel est réduit en eau (H_2O). Les produits finaux de la respiration aérobie ne sont généralement pas considérés comme des substances malodorantes, la présence d'ammoniaque n'étant pas suffisante pour causer des problèmes d'odeurs (Stuetz, 2001). En condition anaérobie ou condition réductrice, la flore microbienne procède à des activités de respiration, mais également de fermentation afin d'acquérir l'énergie requise pour le maintien des activités métaboliques. En absence d'oxygène, certaines bactéries continuent à « respirer » en trouvant un accepteur d'électrons de remplacement : nitrate (NO_3^-), sulfate (SO_4), etc. La réduction de ces molécules inorganiques entraîne la production des deux principaux gaz malodorants, soient le sulfure d'hydrogène (H_2S) caractérisé par une odeur d'œuf pourri et l'ammoniaque (NH_3).

Contrairement à la respiration, la fermentation ne nécessite pas la participation d'accepteur externe d'électrons. Le substrat utilisé comme source d'énergie est oxydé partiellement et réutilisé comme accepteur d'électrons. Dépendant du type de substrats et des microorganismes présents, la fermentation entraîne la formation d'une variété considérable de produits finaux. Il en résulte ainsi de nombreuses substances nauséabondes, telles que des acides gras volatils (acétique, propionique, etc.), des alcools (butanol, isopropanol, etc.) ainsi que des aldéhydes et des cétones (formaldehyde, butyraldehyde, acétone, butanone, etc.). Dans certaines conditions, il est également possible que des bactéries méthanogènes génèrent du méthane, gaz potentiellement explosif (Pelmont, 1993).

Les odeurs nauséabondes générées par les matières résiduelles ont fait l'objet de nombreuses plaintes des citoyens au cours des dernières années et ce, principalement lors de l'épandage. Les MRF sont classés, de façon subjective, par catégories d'odeurs soient O1, O2 et O3 (peu odorant, malodorant, fortement malodorant respectivement). Les catégories O1 et O2 sont définies par rapport aux odeurs émanant du fumier solide de bovins, alors que la catégorie O3 est définie par rapport aux odeurs issues du lisier de porcs. Les MRF classées O2 et O3 sont soumises à des

restrictions spécifiques (interdiction d'épandage selon la période, distances par rapport aux habitations voisines, plans de communications, etc.). Toutefois, étant donné que les biosolides ont des odeurs particulières qui peuvent éveiller de la méfiance (Distel et Hudson, 2001) ou dans certains cas, causer des malaises par leurs caractères suffocants ou émetteurs (Fortin, 2000 ; Thériault, 2001) le phénomène d'opposition à leur utilisation s'est amplifié dans plusieurs municipalités. Le problème des odeurs émis par les MRF serait attribuable en partie à un non-respect des pratiques d'entreposage et d'épandage selon les critères prescrits (Groeneveld et Hébert, 2002).

1.4 Normes québécoises sur la contamination des sols

Le Ministère de l'Environnement et de la Faune prévoit également trois niveaux de critères génériques pour plusieurs substances tels que les trihalométhanes (THM), biphényles polychlorés (BPC), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), etc. Les niveaux (A, B, C) peuvent être définis comme suit :

Niveau A : Teneurs de fond pour les paramètres inorganiques et limite de quantification pour les paramètres organiques. La limite de quantification est définie comme la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie.

Niveau B : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle. Sont également inclus les terrains à vocation commerciale situés dans un secteur résidentiel. L'usage institutionnel regroupe les utilisations telles que les hôpitaux, les écoles et les garderies.

L'usage récréatif regroupe un grand nombre de cas possibles qui présentent différentes sensibilités. Ainsi, les usages sensibles, comme les terrains de jeu, devront être gérés en fonction du niveau B. Pour leur part, les usages récréatifs considérés moins sensibles comme les pistes cyclables peuvent être associés au niveau C.

Niveau C : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale, non situés dans un secteur résidentiel, et pour des terrains à usage industriel.

Il est recommandé que toute réutilisation d'un terrain pour des fins agricoles se fasse sur des sols propres, c'est-à-dire qui respectent le niveau A. Dans le cas où les sols ne respectent pas ce niveau, il faut prouver que les concentrations retrouvées sur le terrain sont sécuritaires pour un usage agricole (MENV, 2002b)

1.5 Traitement et stabilisation des boues

Présentement, quelques technologies existent et sont utilisées pour la stabilisation des boues. La plupart des traitements font intervenir un procédé biologique qui permet une diminution appréciable de la demande biologique en oxygène (DBO) (Liu et Liptak, 1997). Cependant, l'activité biologique dépend de plusieurs facteurs, tels que la biodégradabilité des polluants, la présence d'éléments nutritifs, du pH, de la température, etc., ce qui influe sur la composition des boues et, de ce fait, leur déshydratation. D'autres procédés, comme les traitements chimiques, utilisent des quantités importantes de produits, causant ainsi une pollution secondaire par élévation de la salinité, ce qui augmente du même coup la quantité de boues à gérer (Cenkin et Belevstev, 1985). De plus, la manipulation de ces réactifs peut occasionner des risques d'accident au travail. Finalement, l'efficacité des traitements physiques, soit la déshydratation à l'aide de filtres à bandes presseuses, filtres presses, presseurs rotatifs ou autres, dépend en partie du traitement effectué en amont.

1.5.1 Procédés biologiques

Ces procédés visent principalement la réduction de matières organiques solubles. Il existe différentes variantes de procédés biologiques, soit la digestion aérobie, la digestion anaérobie et le compostage.

1.5.1.1 *Digestion aérobie*

La digestion aérobie est une technique de stabilisation des boues utilisée couramment dans les stations d'épuration des eaux usées municipales. Elle peut s'effectuer sur des boues secondaires ou mixtes. Au cours de la digestion aérobie, les bactéries aérobies impliquées dans le processus se multiplient en métabolisant la matière organique soluble en dioxyde de carbone (CO₂) et en

eau (H₂O). Lorsque la matière organique est consommée, les cellules bactériennes meurent et libèrent ainsi des éléments nutritifs intracellulaires qui serviront de nourriture à d'autres microorganismes. Ce phénomène est appelé la respiration endogène.

La stabilisation aérobie s'effectue dans des bassins aérés. L'aération est assurée par des aérateurs de surface ou par insufflation d'air, et elle permet de maintenir une concentration d'oxygène dissout d'au moins 2 mg/L. La stabilisation aérobie entraîne donc une consommation d'énergie importante, puisque le temps nécessaire, pour une stabilisation aérobie conventionnelle à 20°C, varie entre 15 et 20 jrs. Cette période est cependant suffisante pour produire des boues biologiquement stables et sans odeur, présentant un taux de réduction des matières volatiles en suspension qui se situe entre 20 et 35 pour cent (Blais, 2002). Son efficacité s'avère toutefois aléatoire, particulièrement en hiver, ou le temps de rétention des boues est insuffisant. Un temps de rétention de 80 jrs est requis à 5°C pour une digestion suffisante des boues (Koers et Mavinic, 1977).

Une variante du procédé est la digestion aérobie des boues dans des conditions thermophiles. Les réactions d'oxydation de la matière organique étant exothermique, il est possible, en isolant les digesteurs, d'augmenter la température des boues jusqu'aux températures thermophiles soit, entre 45°C et 65°C (Jewell et Kabrick, 1980 ; Kambhu et Andrews , 1969). Les avantages de la digestion aérobie autothermique sont nombreux : la température des boues est indépendante de la température extérieure, la hausse des cinétiques de digestion contribue à diminuer le temps de digestion (< 7 jrs) (Grulois, 1991 ; Jewell et Kabrick, 1980), une destruction très performante des microorganismes pathogènes (Martin *et al.*, 1990), etc.

1.5.1.2 *Digestion anaérobie*

La digestion anaérobie est également l'une des méthodes couramment employées pour la stabilisation des boues d'épuration. Elle consiste en une fermentation bactérienne complète de la matière organique, et ce, en absence d'oxygène.

Dans une première étape (acidogénèse), les microorganismes transforment les composés organiques complexes en éléments solubles (acides gras volatils, alcools, etc.). Ensuite, il y a

production de gaz (CH_4 , CO_2 , H_2) par fermentation méthanique (méthanogénèse), ce qui élimine l'ensemble des produits organiques solubles sous forme de biogaz. L'ensemble de ces réactions s'effectue dans la plupart des cas dans un seul réacteur clos. C'est la seconde phase qui limite le temps de digestion. En effet, les bactéries méthanogènes ayant un taux de croissance relativement lent, les réactions métaboliques ne sont complétées qu'après une période prolongée (30 jours). De plus, ces dernières sont très sensibles face au changement de pH, de température et à la présence de composés toxiques, ce qui nécessite une gestion très minutieuse du bioréacteur. Cependant, en plus de la production de biogaz, la digestion anaérobique permet une réduction du taux de matières organiques de 15 à 45%, ainsi qu'une réduction de la masse totale de boue générée de 15 à 30% (SNIDE, 2001).

Ces deux techniques de digestion (aérobie et anaérobique) nécessitent l'installation de digesteurs de grande dimension entraînant ainsi des coûts d'infrastructure importants. De plus, ces traitements sont caractérisés par des temps de rétention longs, ce qui limitent également l'implantation de ces technologies à l'échelle industrielle.

1.5.1.3 Compostage

Il est possible par compostage de mettre en valeur une quantité appréciable de boues d'épuration. Le compostage est la décomposition et la stabilisation, par voie biologique aérobie thermophile, de substrats organiques contenus dans des déchets solides. L'oxydation de la matière organique par divers microorganismes produit une augmentation de température pouvant atteindre 70°C , ce qui entraîne une destruction des germes pathogènes et une diminution de l'humidité dans les solides. Toutefois, tout comme la digestion aérobie, le procédé de compostage nécessite des temps de digestion relativement longs, ainsi que des espaces vastes.

Il existe deux principaux procédés de compostage des boues, soit à l'air libre avec des piles retournées mécaniquement, soit par aération forcée avec compostage en tas ou en réacteur fermé. Des renseignements complémentaires sur les techniques de compostage sont disponibles dans OTV (1997).

1.5.2 Procédés chimiques

Alors que la stabilisation des boues par voie biologique nécessite des ouvrages et des investissements importants, il est possible de réduire temporairement le potentiel fermentescible à peu de frais, par ajout d'agents chimiques. L'utilisation d'une dose bactériostatique permet d'inactiver la fermentation ainsi que les germes pathogènes. Cependant, les procédés de stabilisation chimique ne réduisent pas la quantité de matières organiques biodégradables contenue dans les boues. Il est donc envisageable qu'une réactivation de la fermentation des boues ait lieu si les conditions évoluent en ce sens.

1.5.2.1 *Traitements alcalins*

Le traitement alcalin consiste, dans la majorité des cas, en un apport de chaux (Ca(OH)_2) afin d'amener les boues à une valeur de pH se situant entre 10 et 14. Le coût réduit de la chaux, son alcalinité, ainsi que son effet favorable sur la structure des boues en fait le réactif le plus utilisé. Le chaulage peut être effectué sur des boues liquides ou sur des boues déshydratées. Afin d'obtenir une désinfection adéquate, les boues doivent être maintenues à pH 12 pendant au moins 2 h et de préférence pendant 24 h (Degrémont, 1989). Le chaulage des boues liquides ne permet pas leur stockage à long terme, seule une nouvelle application de chaux permet de stopper la reprise de la fermentation. Sur les boues déshydratées, la stabilisation est plus durable. Un stockage prolongé est donc possible.

La stabilisation des boues par ajout de chaux est certes moins coûteuse, mais elle requiert des quantités importantes de réactifs, ce qui entraîne une augmentation du volume de boues à gérer. Il est également important de noter que l'application de boues chaulées sur des sols déjà alcalins peut provoquer la dégradation du sol. Pour une étude plus détaillée, une revue des techniques de stabilisation alcaline des boues a été élaborée par Haug (1992) et MacConnell *et al.* (1992).

1.5.2.2 *Traitements par oxydation chimique*

Des procédés de stabilisation en milieu acide (pH 2,0 ou 3,0) ont également été élaborés. Différentes variantes sont possibles, soit l'ajout d'agent oxydant (procédé Stabiox, Saphyr,

Synox et Ozonics) (Krofta, 1991 ; Reimers et Akers, 1990) ou par un apport de chaleur (procédé DetoxTM) (Rockandel, 1991). Ces traitements visent une oxydation des matières organiques malodorantes et la neutralisation des microorganismes pathogènes, également responsables de la dégradation des matières organiques.

1.5.3 Procédés physiques

La stabilisation par séchage thermique consiste à atteindre une siccité [la siccité définit le pourcentage de matières sèches (MS) dans les boues] des boues supérieure à 90%. Cela permet de conserver les boues sous une forme suffisamment déshydratée pour empêcher toute évolution, facilitant leur utilisation comme amendement au sol. Les boues séchées peuvent aussi servir de biocombustible lors de leur disposition par incinération. Ce procédé de stabilisation nécessite cependant un investissement ainsi que des coûts d'entretien et d'opération très élevés.

Il est également possible de procéder à une stabilisation thermique, aussi appelée combustion humide ou oxydation par voie humide. Ce traitement consiste à chauffer les boues liquides (250 à 300°C), sous une forte pression (70 à 150 bars), et ce, en présence d'un gaz oxydant (p. ex. O₂). Ce traitement permet d'oxyder les composés organiques en un rejet gazeux propre, un liquide organique biodégradable et un solide essentiellement minéral facile à déshydrater. Cependant, la limitation de cette technologie est une fois de plus liée aux coûts d'exploitation.

D'autres procédés physiques sont disponibles tels que la pasteurisation, l'autoclavage et l'irradiation (U.V, γ). Ces procédés ne sont toutefois pas des procédés de stabilisation, mais plutôt de stérilisation et ne sont pas utilisés couramment à l'échelle industrielle. Depuis peu, afin de contribuer à l'assainissement d'eau fortement chargée en matières organiques, l'intérêt s'est tourné vers des procédés de traitement électrochimiques.

CHAPITRE 2 TRAITEMENTS ÉLECTROCHIMIQUES DES EFFLUENTS INDUSTRIELS ET URBAINS

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elle apporte ont permis ces dernières années, un développement important des techniques électrochimiques dans le domaine du traitement des eaux.

2.1 Mode d'action des traitements électrochimiques des eaux

Les effets de l'électrolyse sur les espèces en solution peuvent être directs ou indirects. Par effet direct certains polluants peuvent être oxydés ou réduits aux électrodes. Dans certains cas, l'oxydation anodique (ou la réduction cathodique) est inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution sur les impuretés et dont l'action pourra même se prolonger à la sortie de l'électrolyseur.

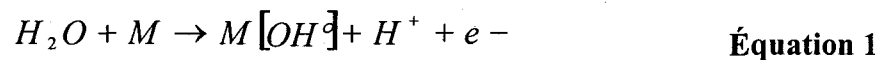
2.1.1 Électrolyse directe

Les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Au cours de ce processus, plusieurs mécanismes physico-chimiques peuvent être observés : (i) oxydation anodique et réduction cathodique des impuretés, (ii) déstabilisation et coagulation des particules (par action du champ électrique), (iii) flottation des particules par action des bulles des gaz (O_2 et H_2) générés sur les électrodes, etc.

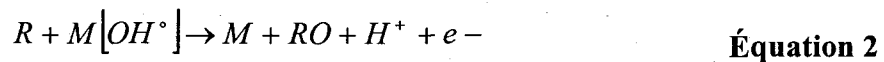
Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO₂; Ti/RuO₂; Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc.) sont couramment utilisées (Gandini *et al.*, 1998). Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Les sous produits résultant de l'oxydation anodique sont l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque et d'autres produits. Dans bien des cas, l'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non

toxiques ou moins toxiques et biodégradables (Comninellis *et al.*, 1992a). Par exemple, à l'anode les phénols sont oxydés en acide maléique, les cyanures sont oxydés en cyanates, les sulfures sont oxydés en sulfates, etc. (Calvin, 1997 ; Comninellis, 1992b). Il est important de souligner que ces électrodes dites à forte surtension d'oxygène permettent d'oxyder des composés non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables (Pulgarin *et al.*, 1994). Des molécules réputées non oxydables ou difficilement oxydables chimiquement comme l'acide éthylènediaminetrétraacétique (EDTA) ou le chrome (III) peuvent être oxydées par voie électrochimique directe (Pillaud, 1987). Plusieurs auteurs (Bockris et Hitchens, 1990 ; Comninellis, 1992b) ont étudié les mécanismes d'oxydation électrochimique des molécules organiques. Par exemple, l'oxydation du phénol s'effectue généralement en deux étapes :

1^{ère} étape : Décharge anodique de l'eau : production de radicaux sur l'électrode M



2^{ième} étape : Oxydation de produits organiques R par les radicaux OH°



Où M représente un site actif de l'électrode sur lequel les radicaux peuvent s'adsorber et RO le produit organique oxydé. Par ailleurs, l'électrolyse directe peut également avoir un effet sur les bactéries. Une étude réalisée par Garnerone (1979) indiquait qu'une électrolyse de suspensions concentrées d'*Escherichia coli*, sur des électrodes poreuses en charbon actif aggloméré, entraînait une désactivation des bactéries.

Le champ électrique peut aussi avoir une action bactéricide. En effet, de part et d'autre des membranes bactériennes, il existe un champ électrique, qui vu la faible épaisseur de ces membranes, est de l'ordre de quelques centaines de volts par centimètre. Lorsqu'une solution contaminée est soumise à un champ électrique supérieur au champ existant au niveau de la membrane bactérienne, un effet bactéricide est observé (Eynard, 1999 ; Vernhes, 1999).

2.1.2 Électrolyse indirecte

L'électrolyse indirecte consiste à générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures (Cl^- , Br^- ou I^-) ou par réduction de l'oxygène dissout, lesquelles réactions permettent de générer des oxydants bactéricides tels que HClO , HBrO , IOH , I_3^- ou H_2O_2 . L'oxydation des halogénures, notamment les chlorures et les bromures, est souvent utilisée en désinfection des eaux. L'efficacité bactéricide de ces oxydants dépend de leur capacité à traverser la membrane bactérienne. Les membranes bactériennes seraient plus perméables aux formes moléculaires qu'aux formes ioniques (Bunce, 1990). Ainsi, les molécules HClO et HBrO seraient plus bactéricides que les composés ioniques ClO^- et BrO^- .

Des études réalisées sur l'effet combiné du courant électrique et d'oxydants chimiques montrent que les bactéries, initialement soumises à un courant électrique deviennent plus sensibles aux oxydants chimiques et sont plus rapidement éliminées (Drogui et al., 2001). Ces oxydants bactéricides (notamment HClO), permettent également d'oxyder un grand nombre de molécules organiques (phénol, acides humiques, etc.) et inorganiques (H_2S , CN^- , Cr(VI) , etc.) contenues dans les eaux usées.

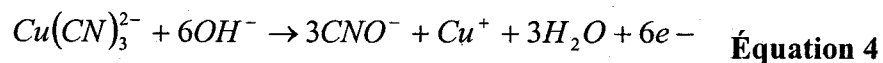
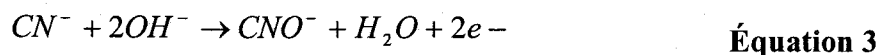
2.2 Quelques procédés électrolytiques de décontamination d'effluents industriels ou urbains

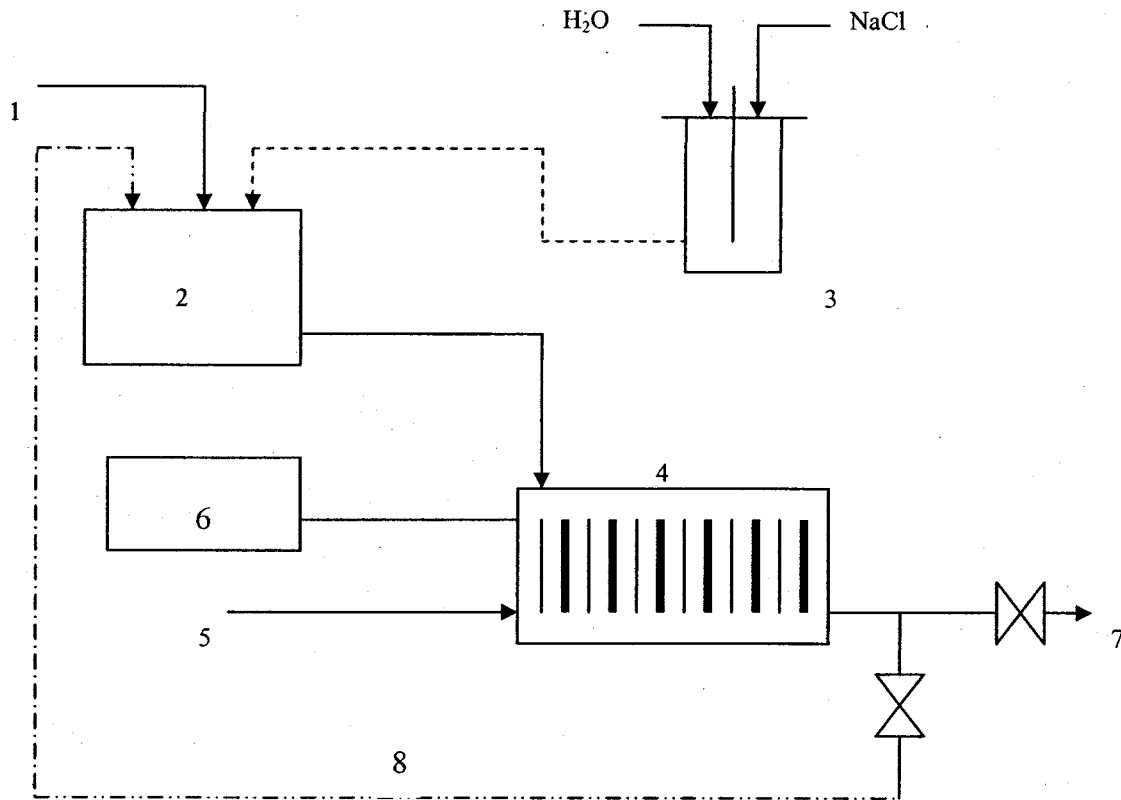
Quelques procédés électrochimiques de décontamination des eaux usées et des boues d'épuration utilisés à l'échelle industrielle et d'autres ayant fait l'objet de recherches sont présentés dans cette section.

2.2.1 Électrodétoxication

L'électrodétoxication est une application des propriétés électrochimiques utilisées pour éliminer les produits hautement toxiques (cyanure, Chrome (VI)). L'effluent est traité par oxydation (ou réduction) directe ou indirecte dans l'électrolyseur. Les produits toxiques sont transformés en gaz non toxiques ou en composés insolubles peu toxiques facilement éliminables (Comminelis,

1992c). L'électrolyseur peut être constitué d'une série d'électrodes de graphite (ou de titane recouvert d'oxyde de ruthénium, Ti/RuO₂), disposées en parallèle et connectées chacune, à la borne positive du générateur de courant continu. À la cathode, une série d'électrodes parallèles intercalées entre les électrodes de graphite, peuvent être utilisées. Un schéma descriptif du procédé est indiqué à la Figure 1. Lors de l'électrolyse d'un effluent alcalin contenant des composés simples et complexes de cyanures, ces derniers sont oxydés en cyanate à l'anode d'après les réactions suivantes :

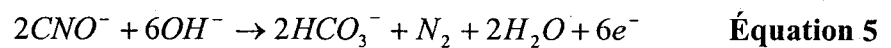




- | | |
|--|----------------------------------|
| 1. Alimentation d'eaux usées | 5. Alimentation d'air |
| 2. Bassin de stockage | 6. Générateur de courant |
| 3. Réservoir pour la préparation de NaCl | 7. Effluent traité |
| 4. Électrolyseur | 8. Boucle de récirculation d'eau |

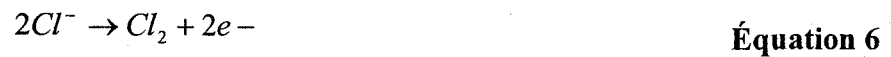
Figure 1 Schéma descriptif d'une installation pour le traitement électrochimique d'eaux usées contaminées par les cyanures (Cenkin et Belevtsev, 1985)

Lorsque la concentration d'ions cyanates augmente en solution, ils sont davantage oxydés en carbonates et en azote gazeux :

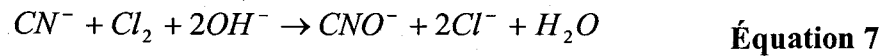


Dans le but d'améliorer la vitesse d'oxydation des cyanures et diminuer la consommation énergétique (augmentation de la conductivité), des sels inorganiques (notamment, NaCl) peuvent être ajoutés à l'effluent avant l'électrolyse. Les ions chlorures sont ainsi oxydés à l'anode en chlore (électrochloration), lequel réagit par la suite avec les cyanures en solution (effet indirect de l'électrolyse) d'après les réactions ci-dessous :

À l'anode :



En solution :



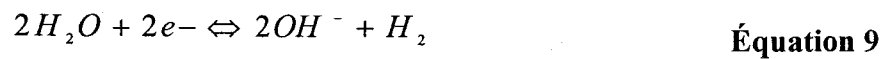
2.2.2 Electroflottation

L'électroflottation est un procédé électrochimique qui consiste à créer *in situ* des bulles gazeuses d'oxygène et d'hydrogène par électrolyse au moyen d'électrodes insolubles.

Réaction anodique :



Réaction cathodique :



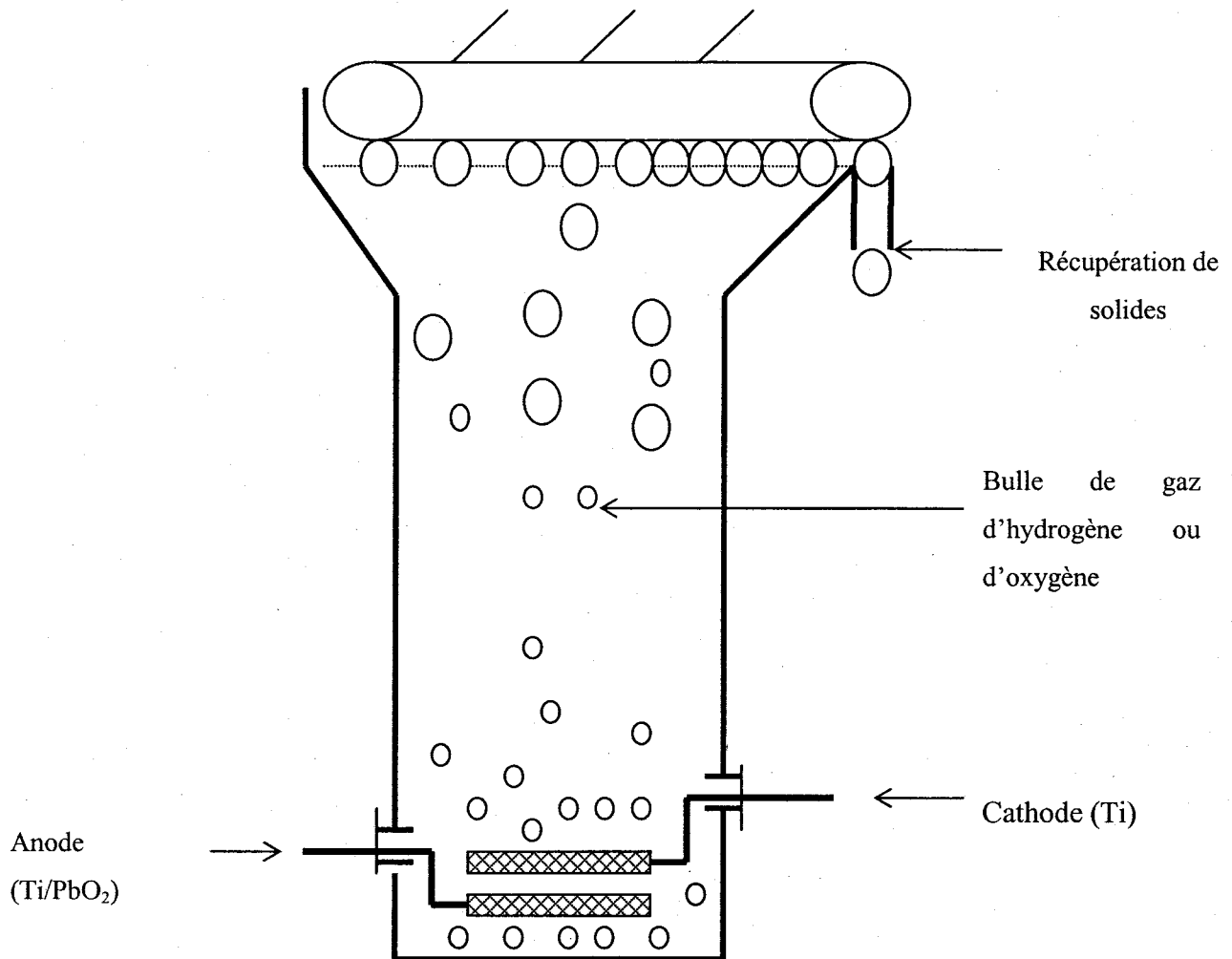


Figure 2 Schéma d'une cellule d'électroflottation

La cellule d'électroflottation, cylindrique, en PVC ou en plexiglas, peut être constituée de deux électrodes percolantes de métal déposé, placées horizontalement au fond de la cellule (Figure 2). L'anode peut être en titane recouverte d'oxyde de plomb (Ti/PbO_2) et la cathode en titane. La distance inter électrode est de 0,2 à 2 cm. Les microbulles de gaz (H_2 et O_2), générées au fond de la cuve, s'accrochent aux particules en suspension et les entraînent vers la surface où elles peuvent être éliminées par simple écumage. La flottabilité des matières en suspension dépend de la probabilité de rencontre avec les bulles gazeuses, et ceci, est d'autant plus grande que les bulles sont petites et nombreuses. En général, plus le rapport surface/volume des particules est grand, mieux elles peuvent fixer les bulles.

2.2.3 Electrocoagulation/électrodéposition

L'électrocoagulation est une technique dérivée de la coagulation classique. Elle permet d'éliminer les particules colloïdales et la pollution dissoute grâce à la production *in situ* de floccs d'hydroxydes obtenus par dissolution anodique d'électrodes solubles (Fe, Al) (Chen *et al.*, 2000 ; Ibanez *et al.*, 1988). Les floccs d'hydroxydes générés par voie électrochimique sont plus compacts que ceux obtenus par la méthode chimique (Persin et Rumeau, 1989). En outre, l'électrocoagulation requiert moins de réactifs et permet de réduire le volume de boues générées comparativement à la coagulation chimique qui nécessite des concentrations très élevées de réactifs, entraînant ainsi une augmentation du volume de boues (Persin et Rumeau, 1989). Au cours du traitement, plusieurs processus électrochimiques, physicochimiques et chimiques peuvent être observés : 1) l'électrophorèse (déplacement de particules chargées sous l'effet du champ électrique) ; 2) la réduction cathodique et chimique des composés organiques et inorganiques ainsi que la formation de dépôts métalliques à la cathode ; 3) les interactions chimiques entre les ions Fe^{2+} (ou Al^{3+}) générés par dissolution anodique, et les anions présents dans les eaux usées (sulfures, phosphates, etc.), lesquelles entraînent la formation de composés insolubles ; 4) la flottation de particules solides et d'impuretés dissoutes dues à la présence de bulles de gaz d'hydrogène (H_2) générées à la cathode ; 5) l'adsorption des polluants à la surface des hydroxydes ferreux (ou des hydroxydes d'aluminium), lesquels possèdent une forte capacité d'adsorption (Cenkin et Belevstev, 1985).

L'électrocoagulation peut être utilisée en synergie avec l'électroflottation ou employée seule pour éliminer principalement les impuretés dispersées, lesquelles forment une suspension de particules colloïdales stables dans les eaux usées. En revanche, le procédé peut être inefficace lorsqu'il est employé pour éliminer les impuretés dissoutes. En général, ces impuretés solubles forment des composés insolubles (sulfures, phosphates, fluorures) avec les ions ferreux ou les ions aluminium produits par dissolution anodique.

2.2.4 Electroperoxydation

L'électroperoxydation est une technique électrochimique qui consiste à générer *in situ*, du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), à partir de l'oxygène dissout, sans électrolyte support et sans

réactif. Le système électrolytique est constitué de deux électrodes volumiques. L'anode est en titane recouvert d'oxyde de ruthénium (Ti/RuO₂) et la cathode est un feutre de carbone sur lequel est placé du métal déployé d'acier inoxydable pour assurer le contact électrique. Une troisième électrode en acier inoxydable, placée avant l'anode, permet de polariser anodiquement la cathode de carbone pour en assurer la décarbonatation tout en évitant de polariser négativement le Ti/RuO₂, ce qui provoquerait sa détérioration. Ce système permet d'éliminer la pollution organique dissoute et bactérienne avec un effet rémanent appréciable (Drogui *et al.*, 2001). Des concentrations de H₂O₂ variant entre 10 et 16 mg/L ont été enregistrées en imposant une intensité de courant variant entre 0.5 et 2A (tension comprise entre 5 et 25 V) pendant une période de 90 min. La Figure 3 indique une description de la cellule électrolytique conçue pour l'électroperoxydation. L'efficacité d'un tel système, comme traitement tertiaire des eaux usées résiduelles a été évaluée sur des effluents (de station d'épuration) issus d'un traitement physicochimique et issus d'une station d'épuration de type fosse septique. L'application de l'électroperoxydation sur ces effluents a permis d'éliminer simultanément 40 à 50% la concentration résiduelle de carbone organique dissout (COD) et 80% la turbidité résiduelle. Le pouvoir désinfectant de ce système a également été testé. Un abattement de microorganismes (indicateurs de germes pathogènes) allant jusqu'à 6 unités logarithmiques a été enregistré, l'efficacité diminuant avec la concentration de matière organique (Drogui *et al.*, 2001).

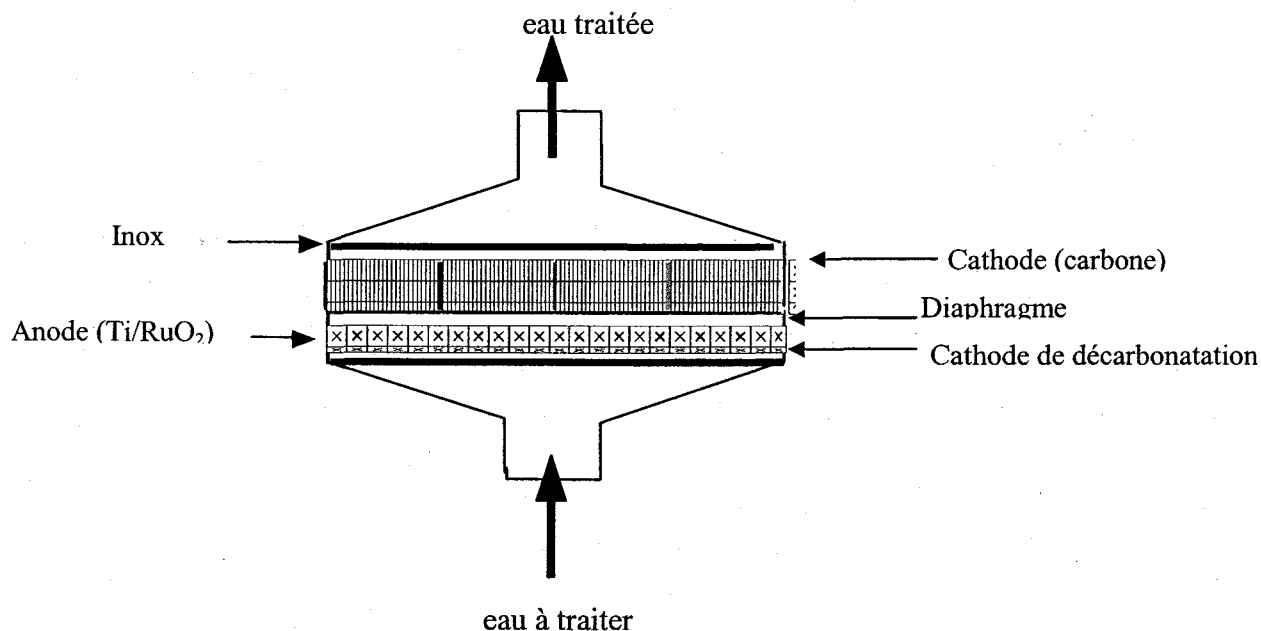


Figure 3 Schéma descriptif de la cellule d'électrooxydation (Drogué *et al.*, 2001)

2.3 Intégration des techniques électrochimiques dans les usines de traitement des eaux usées et des boues d'épuration

L'aspect non polluant de l'électricité, la facilité d'automatisation et la réduction du volume d'équipements dans les procédés de traitement des eaux usées sont autant de paramètres qui concourent au développement industriel des techniques électrolytiques et ce, comparativement aux procédés conventionnels (chimique ou biologiques). Plusieurs systèmes électrolytiques ont été développés à l'échelle industrielle pour le traitement d'effluents contaminés par divers polluants organiques (phénol, acides humiques, acides fulviques, etc.) et inorganiques (métaux lourds, les phosphates, les sulfures, les fluorures, etc.). En revanche, d'après la littérature très peu de procédés électrochimiques ont été développés à l'échelle industrielle pour le traitement des boues issues des stations d'épuration des eaux usées municipales ou industrielles.

Vers les années 1970, le docteur (Hillis, 1970) étudiait déjà la possibilité d'intégrer des systèmes électrolytiques dans les usines d'épuration des eaux usées. Dans son étude, il décrivait un système électrolytique installé dans une usine d'épuration municipale située à proximité d'une zone côtière dans l'état de Guernsey en Angleterre. Ce système permettait d'assurer une désinfection et une désodorisation des eaux usées avant leur rejet dans le milieu récepteur (en mer). Les plages étaient ainsi décontaminées et les baigneurs étaient mieux protégés contre toute contamination bactérienne. La Figure 4 indique les différentes étapes de traitement des eaux usées de cette municipalité. La chaîne de traitement était constituée d'une cellule électrolytique (anode : Ti/Pt ; cathode : Fe) dans laquelle l'eau de mer était électrolysée en vue de la production d'hypochlorite de sodium (NaClO). Des doses variant de 1 à 2% NaClO (par rapport au débit d'écoulement des eaux à traiter) étaient injectées dans la conduite des eaux brutes, lesquelles avaient au préalable subi un traitement de désintégration visant à réduire en dessous de 3 mm le diamètre des solides totaux. Par la suite, le mélange eaux usées et de NaOCl était acheminé dans deux réacteurs de type cuve agitée ayant chacun un temps de rétention de 30 min. Une fois traitées, l'effluent est rejeté en mer avec une concentration résiduelle de NaOCl de 2 mg/L. Cette concentration résiduelle permettait d'assurer un effet rémanent. La consommation énergétique totale du système (incluant la consommation énergétique des pompes, du système de désintégration et de la cellule électrolytique) était estimée à 0,33 kW/m³. Cette dépense énergétique est en grande partie attribuée au fonctionnement de la cellule électrolytique.

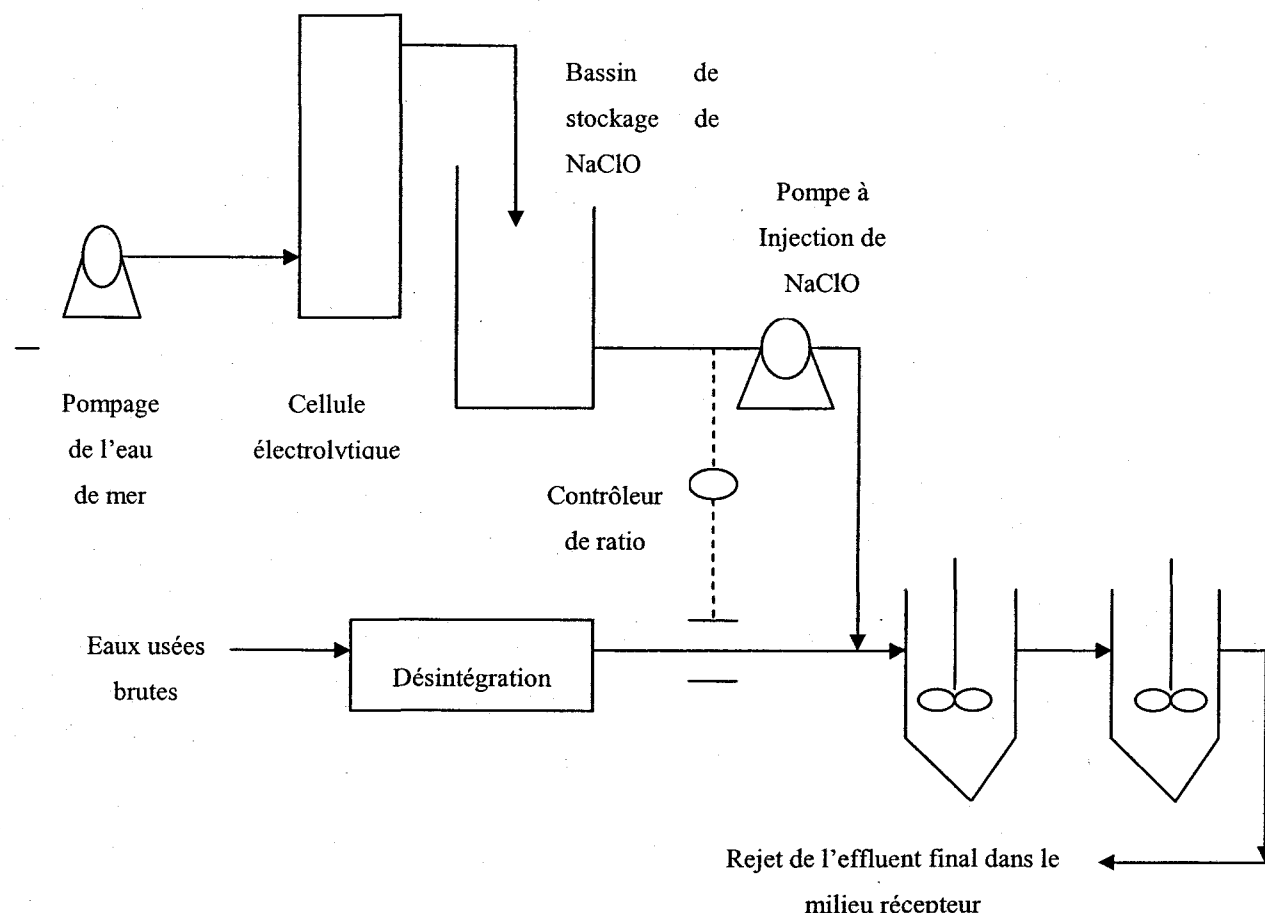


Figure 4 Schéma descriptif de la chaîne de traitement d'eaux usées d'une station municipale de l'état de Guernsey en Angleterre (Hills, 1970)

Une étude similaire a été également menée par Mendia (1982) dans une usine d'épuration des eaux usées municipales située dans une région côtière de la ville Naples en Italie. L'objectif de ces travaux était non seulement de réduire le volume d'installation des équipements de l'usine d'épuration, mais également de minimiser les coûts d'opération et ce, en intégrant un système électrolytique dans la chaîne de traitement. Un schéma descriptif de la chaîne de traitement de l'usine d'épuration est représenté à la Figure 5. Les eaux étaient initialement soumises à un dégrillage puis un dessablage avant d'être acheminées par la suite dans un réservoir où elles étaient mélangées avec de l'eau de mer (ou eau salée) dans des proportions adéquates (ratio eau de mer/eau usée : 1:3 ; 1:4). Le mélange est par la suite acheminé dans une cellule électrolytique

(anode : graphite ; cathode : fer) ayant un temps de rétention de quelques secondes (5-10 sec). Une fois électrolysé, l'effluent était acheminé dans un bassin de floculation/clarification à l'intérieur duquel, la désinfection et la sédimentation (des particules en suspension) s'effectuaient simultanément. Le temps de rétention du bassin de clarification/floculation était compris entre 60 à 110 min. Le surnageant était rejeté en mer alors que la fraction solide (boues) était séchée (lits de séchage) avant toute disposition finale à cause de sa teneur élevée en chlore. Il est important de souligner que le procédé complet était effectué pendant une période de temps inférieure à la moitié du temps requis lors du traitement conventionnel physico-chimique des eaux usées. Par conséquent, les unités de traitement pouvaient être plus petites et moins encombrantes. Les conditions opératoires ainsi que quelques résultats expérimentaux obtenus par Mendia sont résumés au Tableau 3. Ces résultats étaient obtenus à partir de deux séries d'essais effectués l'aide de six cellules électrolytiques montées en parallèle, lesquelles étaient connectées électriquement en série et fonctionnaient chacune, avec des temps de rétentions respectifs de 5 et 10 sec. L'examen de ce tableau indique que la consommation énergétique est réduite de moitié, la DBO₅ et la turbidité sont respectivement réduites de 3% et 21% lorsque le temps de rétention imposé est de 5 secondes comparativement à 10 secondes. Des concentrations de 2,56 et 7,36 mg/L de chlore résiduel étaient enregistrées à la sortie du bassin de clarification/floculation pour des temps de rétention respectifs de 5 et 10 sec. En revanche, après 24 h (après traitement), la concentration en chlore résiduel dans l'effluent est nulle lorsqu'un temps de rétention de 5 sec était imposé dans la cellule électrolytique alors qu'une concentration résiduelle de 5,2 mg/L était enregistrée pour un temps de rétention de 10 sec.

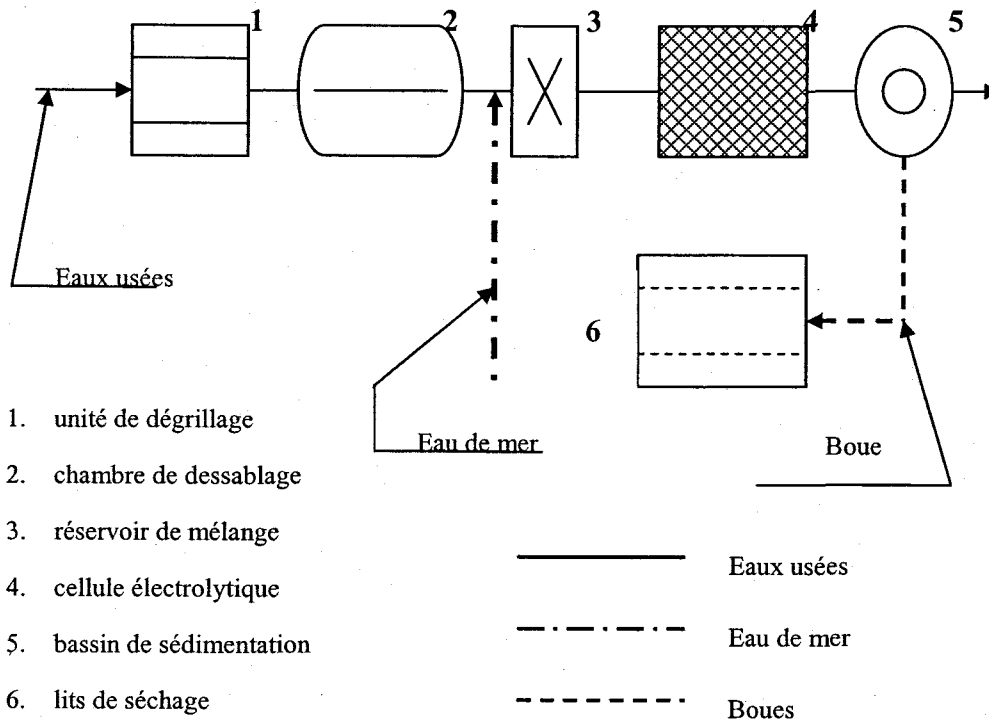


Figure 5 Schéma descriptif de la chaîne de traitement d'une usine d'épuration des eaux usées de la ville de Nappe (Mendia, 1982)

Tableau 3 Résultats expérimentaux des essais préindustriels effectués par Mendia (1982)

Paramètres	Essais	
	1 ^{ère} série	2 ^{ème} série
Conditions opératoires		
Intensité de courant (A)	90	90
Densité de courant anodique (A/dm ²)	2,5	2,5
Différence de potentielle (par cellules) (V)	4,4	4,0
Différence de potentiel totale (V)	26,4	12
Consommation énergétique (kWh/m ³ d'eau usée)	0,66	0,30
Débit d'alimentation (L/h)	4800	4800
Temps de rétention dans la cellule électrolytique (sec)	10	5
Temps rétention dans le clarificateur /floculateur (min)	105	105
Ratio : eau de mer/eaux usées	1 : 3	1 : 3
Caractéristiques de l'effluent traité		
Cl ₂ résiduel après électrolyse (mg/L)	10,2	5,1
Cl ₂ résiduel après clarification/floculation (mg/L)	7,36	2,56
Cl ₂ résiduel après 24 heures (mg/L)	5,2	0
Efficacité épuratoire		
Réduction de matière en suspension (%)	100	100
Réduction de la turbidité (%)	76	56
Réduction DBO ₅ (%)	62	59

En somme, les traitements électrochimiques constituent de nouvelles méthodes de traitement des eaux et des boues d'épuration visant d'une part à réduire la quantité de réactifs (diminution du volume de boues générées) et, d'autre part, à réduire le volume d'équipements (diminution du temps de rétention dans le réacteur). Plusieurs processus physiques et chimiques peuvent simultanément intervenir lors du traitement électrolytique d'un effluent (oxydation anodique, réduction cathodique, adsorption, flottation, etc.), lesquels contribuent dans la plupart des cas à une meilleure efficacité épuratoire comparativement aux techniques conventionnelles chimiques ou biologiques couramment utilisées.

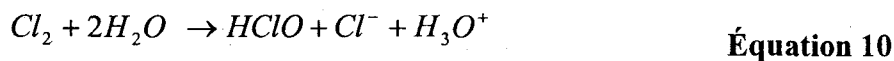
L'étude proposée répond au souci de minimiser les coûts de réactifs ainsi que le volume final de boues générées lors du traitement des boues (municipales ou industrielles). Pour ce faire, un oxydant bactéricide (NaClO) est généré par voie électrochimique à partir d'ions chlorures lors du traitement des effluents. Pour mieux situer notre travail, le chapitre suivant présente quelques systèmes de production de NaClO et son utilisation en traitement des eaux.

CHAPITRE 3 LE CHLORE : PRODUCTION ET UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS

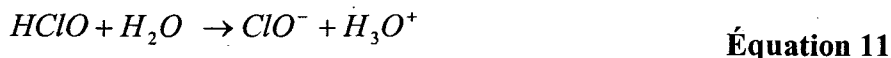
3.1 Description et caractéristique du chlore

Le chlore fait partie de la famille des halogènes. En raison de ces propriétés oxydantes, le chlore est l'un des produits les plus utilisés comme agent de blanchiment, comme agent de désinfection de l'eau potable ou des eaux usées (Rook, 1976 ; White, 1972) et pour la lutte contre les salissures biologiques dans les circuits de refroidissement (Bunce, 1990). Il est employé essentiellement sous forme de chlore gazeux Cl_2 ou d'hypochlorite de sodium ($NaClO$). Doté d'un pouvoir oxydant très important, il possède de plus un effet rémanent.

L'introduction du chlore gazeux dans l'eau conduit à sa dismutation et à la formation d'acide hypochloreux et de chlorure suivant la réaction :



L'acide hypochloreux résultant de l'hydrolyse du chlore est un acide faible ($pK_a : 7,5$ à $25^\circ C$) qui va donc se dissocier dans l'eau suivant l'équilibre :

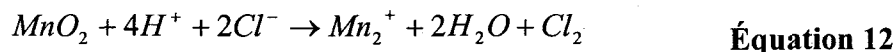


Les concentrations respectives de ces trois formes dépendent du pH et de la température. En milieu acide la présence d'acide hypochloreux est favorisée (Équation 14). De ces trois formes, l'acide hypochloreux possède l'action biocide la plus efficace. Sa forme moléculaire neutre lui permet de traverser plus facilement la membrane cellulaire des microorganismes et de détruire ainsi les substances nécessaires au maintien de la vie (Bunce, 1990).

3.2 Production de HClO

3.2.1 Procédé chimique

Autrefois on préparait le chlore à partir de dioxyde de manganèse (MnO_2) et d'acide chlorhydrique :

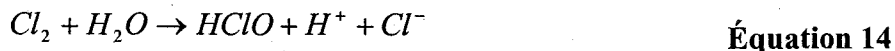


On peut également préparer le chlore par oxydation de chlorure d'hydrogène avec l'oxygène de l'air en utilisant comme catalyseur du chlorure de cuivre (II) ($CuCl_2$) selon le procédé Deacon (Tilly, 1981):

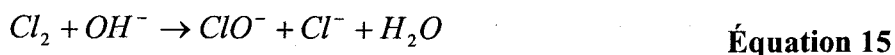


Le chlore se combine ensuite avec l'eau pour former l'acide hypochloreux (HClO)

Milieu acide :



Milieu basique :



3.2.2 Procédé électrochimique

L'utilisation du chlore actif ($NaClO$) est largement répandue en tant qu'agent blanchissant ou désinfectant dans l'industrie des pâtes et papiers et dans les stations de potabilisation et de traitement des eaux usées. La technique de production du chlore gazeux couramment utilisée en industrie est la technique électrochimique. Ce qui explique le nombre importants d'études concernant l'électrogénération de l'hypochlorite sur les lieux d'utilisation (Ferrigno, 1998).

L'électrolyse d'une solution saline génère du Cl_2 et du H_2 .

À l'anode :



À la cathode :



Il est possible de récupérer le chlore gazeux en séparant les deux électrodes par une membrane échangeuse d'ions, procédé communément appelé électrodialyse (Rochaix, 1996). En absence de membrane, les ions OH^- diffusent vers l'anode et il se produit la réaction de formation de l'ion hypochlorite ClO^- selon l'Équation 15.

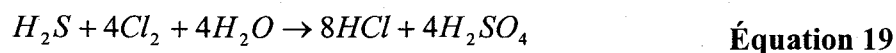
3.3 Action du chlore sur les microorganismes

L'acide hypochloreux est un oxydant fort. Cette propriété lui permet d'attaquer la paroi cellulaire des bactéries, la capsidie et l'acide nucléique des virus, et de réagir avec les molécules organiques afin de les dégrader. Dans l'eau, il détruit les bactéries et les mycètes (champignons microscopiques) en une demi-heure environ (Prescott, 1995). Le chlore agirait sur les bactéries par blocage enzymatique de leurs centres vitaux selon un processus relativement lent, lequel est attribué au temps requis pour sa diffusion à travers la membrane cytoplasmique. (Rochaix, 1996). Toutefois, certains microorganismes sous forme de kystes, sont très résistants à la chloration. C'est le cas des *Cryptosporidium parvum* et *Giardia lamblia* (MSSS, 2003).

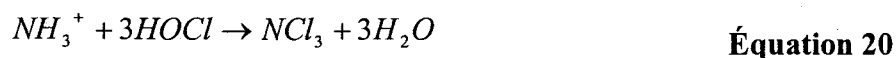
3.4 Action du chlore sur les polluants inorganiques

L'acide hypochloreux est susceptible d'oxyder de nombreux polluants inorganiques (CN^- , H_2S , NH_3 , etc.) présents dans les eaux usées. Son effet désodorisant est en partie attribué à sa capacité d'oxyder des composés inorganiques générateurs d'odeurs. L'oxydation par le chlore transforme l'acide sulfurique (H_2S) soit en soufre colloïdal ou en sulfates (White, 1992):





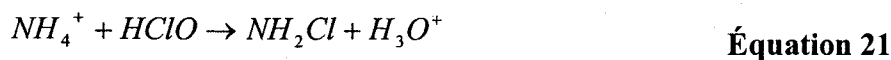
Le chlore peut également oxydé l'ammoniaque (NH₃) pour former des trichloramines (NCl₃) suivant la réaction :



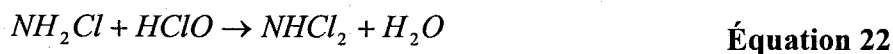
La monochloramine (NH₂Cl) est toutefois la principale chloramine inorganique retrouvée dans les effluents et les eaux naturelles, en raison de sa rapidité de formation et de sa stabilité (Jonhson, 1978).

En solution, l'acide hypochloreux ou l'hypochlorite oxydent l'azote en azote gazeux par une suite de réactions qui conduisent, dans un premier temps, à la formation de chloramines.

(monochloramine)



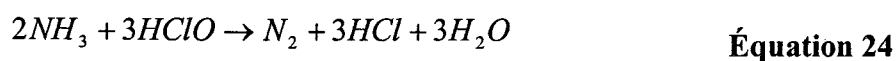
(dichloramine)



(trichloramines)



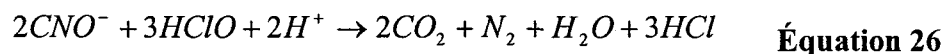
Pour des concentrations suffisamment élevées en chlore, la réaction globale conduit à la dégradation totale de l'azote ammoniacal suivant la réaction :



En présence de chlore ou d'acide hypochloreux, les cyanures peuvent être oxydés en cyanates suivant la réaction du type :



Les cyanates peuvent par la suite être oxydés en CO₂ et N₂ :



3.5 Action du chlore sur les polluants organiques

Compte tenu de sa réactivité et de son pouvoir oxydant, HClO peut réagir sur un grand nombre de molécules organiques (alcool, aldéhyde, sucre, etc.). Les principaux modes d'actions de HClO sur ces composés organiques sont :

- Réaction d'oxydation sur les fonctions réductrices ;
- Réaction d'addition sur des liaisons insaturées ;
- Réaction de substitutions électrophiles sur des sites nucléophiles (Doré, 1989).

L'action de HClO sur les micropolluants organiques se réduit le plus souvent à une modification de la structure de certaines molécules présente dans l'eau, et en particulier à la formation de composés plus oxydés et à la génération des molécules organochlorées.

Dans certains cas, une halogénéation et une ouverture du cycle aromatique sont possibles. Le chlore est capable de réagir avec des composés organiques comptant des liaisons insaturées, des groupements phénoliques et des groupements azotés. Ces réactions sont souvent à l'origine de composés organiques chlorés tels que les trihalométhanes (CH₃-xCl_x), le chloroforme étant le plus connu, ainsi que les acides halo acétiques (CH₃-xCl_xCOOH) (Casey et Chua, 1997 ; Rook, 1976 ; Santé Canada, 2001). Certains des sous-produits de désinfection (organochlorés) sont potentiellement cancérigènes (Reckhow D.A. et Singer P.C., 1990).

L'action du HClO sur les composés aromatiques, notamment le phénol est bien connu. Ces composés aromatiques sont très souvent présents dans les eaux usées et les boues d'épuration, sous la forme de détergents, d'acides humiques, etc. Sachant que l'acide hypochloreux se polarise selon le schéma suivant : Cl^{δ+}- OH^{δ-}, le chlore donne des réactions de substitutions en présence de phénol (Figure 6) :

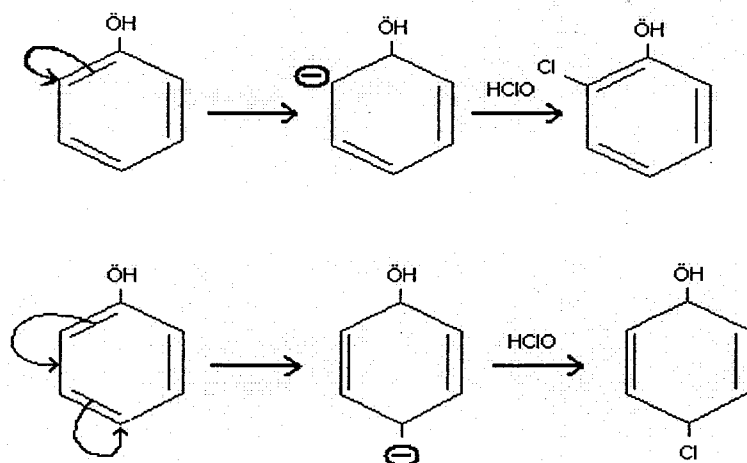
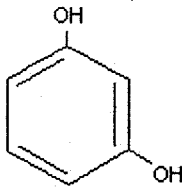
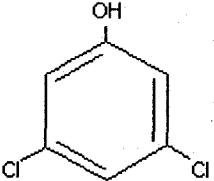


Figure 6 Exemples de réaction du chlore sur des composés phénoliques

3.6 Chloration et formation de trihalométhane

Des travaux ont permis de mettre en évidence un certain nombre de composés précurseurs en séries aromatiques. Parmi ceux-ci, se trouve les composés aromatiques dihydroxyles. Les composés aromatiques ayant deux groupements hydroxyles portés par des carbones en position méta sont les plus réactifs. Le Tableau 4 indique quelques constantes cinétiques déterminées pour certains de ces composés.

Tableau 4 Formation de chloroforme à partir de composés aromatiques : équation de vitesse et constante de cinétique (DeLaat, 1981)

Produits	Équations de vitesse	Constante de vitesse ($M^{-1}s^{-1}$)
	$V = k \text{resorcinol} Cl_2 $	1 à 2×10^3
	$V = k \text{dichloro-3,5-phénol} Cl_2 $	0,5

Pour un temps de contact donné le rendement de la réaction est fonction de plusieurs paramètres tels que le pH du milieu et le taux de chloration appliqué. Les travaux réalisés par Delatt (1981) révèle que dans le cas du résorcinol et du dichloro-3,5-phénol la concentration maximale de chloroforme est obtenue au voisinage de la neutralité. Concernant la formation de chloroforme en fonction du taux de chloration, les travaux effectués par Delatt (1981) indique une augmentation du rendement de formation de chloroforme en fonction du taux de chloration.

Un schéma réactionnel de formation des chloroformes (Figure 7), à partir de composés métadihydroxybenzénique, a été proposé par Rook (1980) :

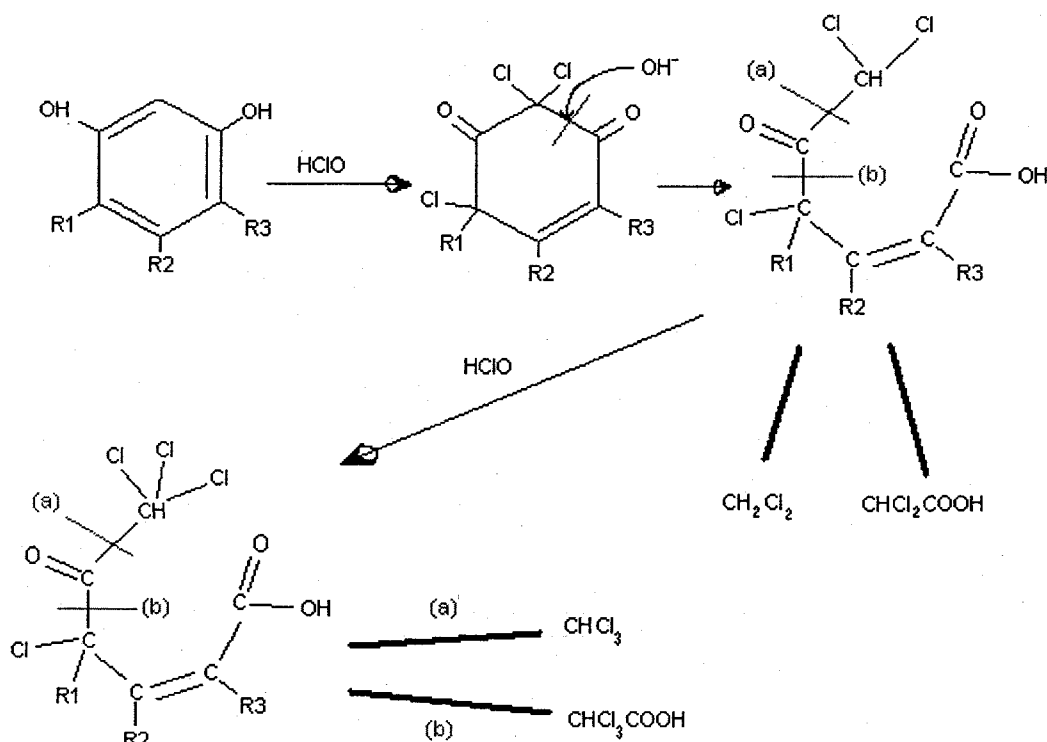


Figure 7 Formation des chloroformes et des acides dichloro et trichloroacétique à partir de composés métadihydroxybenzéniques

Selon ce mécanisme, la formation de chloroforme conduit à la génération de certains produits de chloration tels que les acides dichloro et trichloroacétiques. La rupture du cycle aromatique est provoquée par l'effet attracteur des atomes de chlore qui induit une charge positive sur le groupement carbonyle voisin, favorisant ainsi l'attaque de OH⁻ sur ce carbone.

Bien que les phénols soient des micropolluants très répandus dans le milieu naturel, leur seule présence, ne suffit pas à expliquer la formation des chloroformes et des trihalométhanés (THM) lors de la chloration des eaux. En revanche, l'analyse de la majorité des eaux superficielles révèle la présence de substances humiques pouvant conduire à la formation de trihalométhanés (Doré, 1989). Ces substances humiques sont constituées par des molécules qui comportent des structures polyaromatiques portant des groupements hydroxyles, méthoxyles et carboxyliques.

Ces molécules possèdent donc des sites potentiellement réactifs avec le chlore, et constituent de fait de bons précurseurs de THM comme l'indique la Figure 8 ci-dessous (Reckhow, 1984).

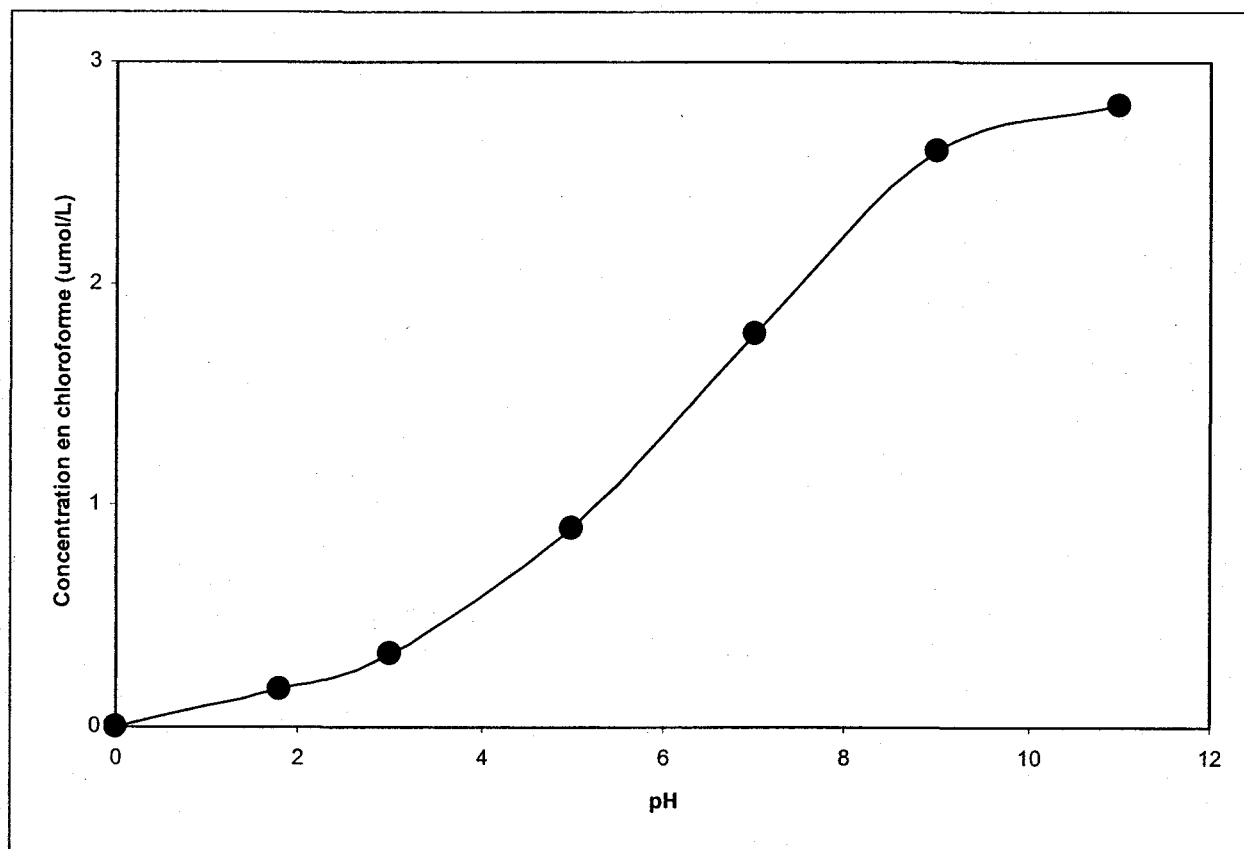


Figure 8 Production de chloroforme en fonction du pH lors de la chloration d'une eau de surface contenant l'acide fulvique (COT = 4,1 mg/L ; ; Cl₂ = 20 mg/L ; t = 72h) (Reckhow, 1984)

À l'instar des précurseurs simples (résorcinol, dichloro-3,5-phénol, etc.) le pH joue un rôle déterminant sur la production de chloroforme. La chloration des acides fulviques naturels peut être également accompagnée de composés organohalogénés non volatils. Parmi ceux-ci se trouve de nombreux acides chlorés tels que : CH₂Cl-COOH, CCl₃-CHO, CH₃CCl₂. Ces composés organohalogénés sont communément appelés TOX.

3.7 Destruction des trihalométhanes (THM)

L'oxydation complète des composés précurseurs des THM est un moyen efficace permettant d'éviter la formation de ces sous produits. Ainsi, les composés précurseurs comme les acides humiques et le phénol, difficilement oxydables chimiquement, peuvent être rapidement oxydés par voie électrochimique (Apostolos et Cleanthes, 1997 ; Comminelis, 1992c). L'utilisation d'électrodes catalytiques (Ti/RuO₂, Ti/SnO₂, Ti/PO₂, etc.) est nécessaire pour une oxydation complète. Les sous produits résultants de cette oxydation sont le CO₂ et l'H₂O. En revanche, en présence d'ions chlorures, ceux-ci sont oxydés en chlore, lequel est susceptible de réagir avec les molécules organiques pour conduire à la formation des THM.

Une étude réalisée par Chiang *et al.* (1995), portant sur l'oxydation électrochimique des composés organiques présents dans des eaux usées issues d'une station de traitement de charbon, a permis de mettre en évidence la dégradation des composés organiques chlorés (TOX). La cellule électrolytique était constituée d'électrodes catalytiques de Ti/PbO₂. L'effluent à traiter contenait une concentration en phénol variant entre 600 et 800 mg/L et une DCO compris entre 2200 et 2500 mg/L. Des concentrations d'ions chlorures variant entre 900 et 1200 mg/L ont été testées. La Figure 9 indiquent l'évolution de la concentration des composés organochlorés (TOX) en fonction du temps. La concentration de TOX augmente rapidement au cours des 30 premières minutes (atteignant une valeur maximale de 350 mg/L) suivie d'une diminution progressive. La concentration passe ainsi d'une valeur de 350 à une valeur de 60 mg/L après environ 120 min de traitement.

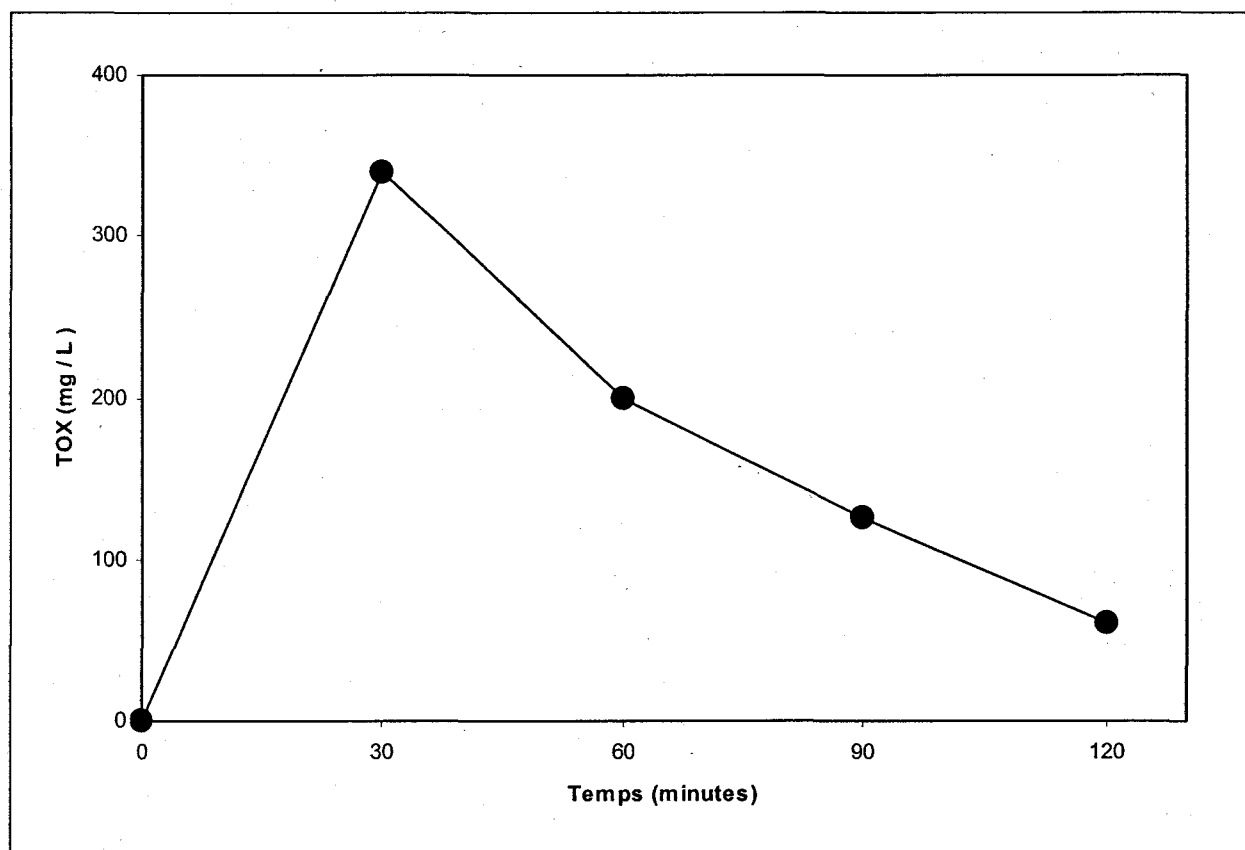


Figure 9 Variation des TOX au cours de l'électrolyse d'eaux usées provenant d'une station d'épuration de charbon

La Figure 10 indique la concentration résiduelle des composés organochlorés (TOX) en fonction de la concentration en ions chlorures. La concentration des TOX est d'autant plus importante que la concentration d'ions chlorures augmente. En revanche, une quantité relativement faible (moins de 5 mg/L) est enregistrée lorsque le pH est maintenu à une valeur supérieure à 7 et ce, pour une concentration en ions chlorures relativement élevée (concentration supérieure à 7 500 mg/L). Ces résultats enregistrés par Chiang *et al.* (1995) sont en accord avec ceux obtenus par Chamberlin et Griffin (1952), lesquels ont montré qu'une très faible quantité de TOX était produite pour des pH supérieurs à 7, suite à la chloration d'un effluent contenant des composés phénoliques.

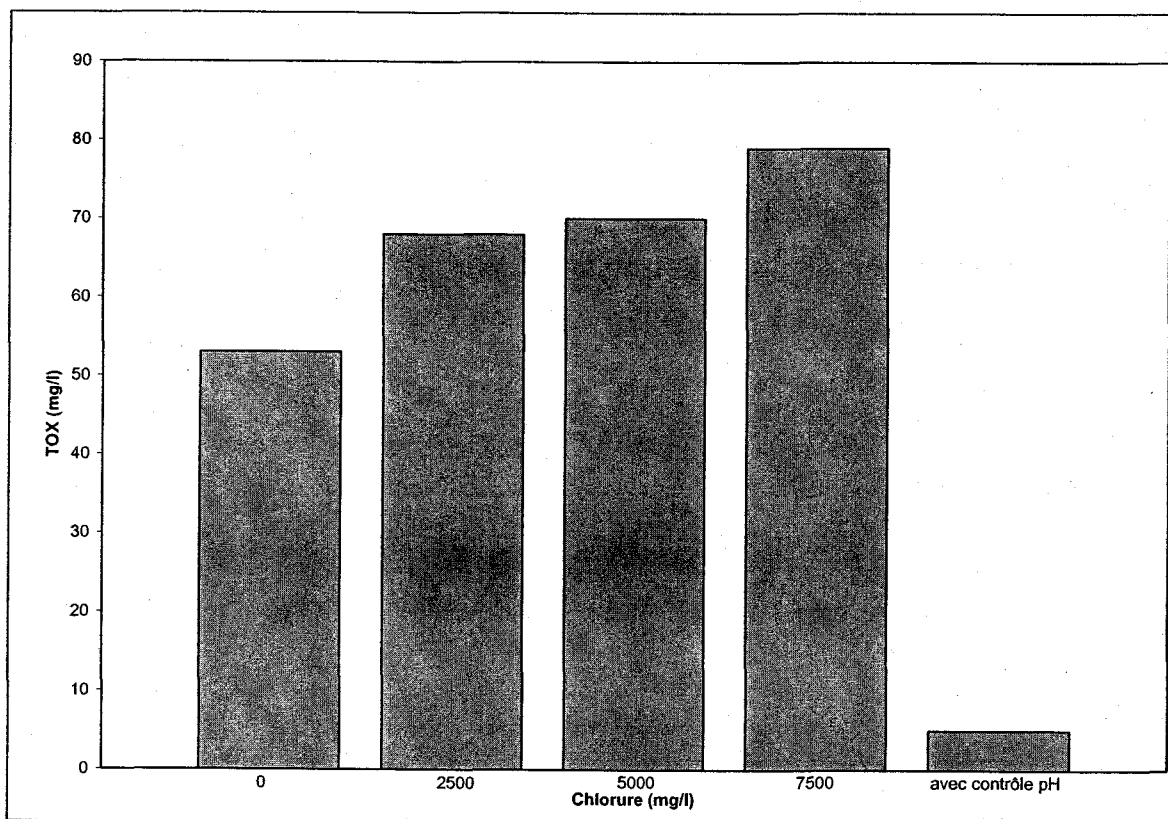


Figure 10 Concentration résiduaire des TOX après l'électrolyse, des eaux usées provenant d'une station d'épuration de charbon, sous différentes conditions (Chiang et al., 1995)

CHAPITRE 4 HYPOTHÈSE, OBJECTIFS SPÉCIFIQUES ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

4.1 Hypothèse de recherche

Les recherches actuelles portant sur la décontamination des boues d'épuration sont orientées vers des technologies simples, efficaces et moins coûteuses pour le traitement et la gestion des biosolides. De ce point de vue, les procédés électrochimiques sont particulièrement intéressants. L'intérêt de ces techniques réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. La production électrochimique de chlore représente une grande application industrielle, ce qui explique le nombre important d'études concernant l'électrogénération de l'hypochlorite sur les lieux d'utilisation.

4.2 Objectifs spécifiques

Le but de notre étude est de mettre au point un système électrochimique de décontamination de biosolides (industriels et municipaux) par génération *in situ* d'un agent bactéricide (chlore actif). Le chlore actif est non seulement un agent bactéricide mais également un agent oxydant puissant. Il devrait permettre d'éliminer la pollution bactérienne, les molécules organiques et inorganiques génératrices d'odeurs nauséabondes, tout en améliorant la filtrabilité des boues.

4.3 Démarche expérimentale

La première partie de cette étude porte sur la caractérisation de la cellule électrolytique. La cinétique de production de chlore actif au cours du temps est suivie et ce, en fonction de l'intensité du courant imposée et de la concentration d'ions chlorures en solution. Une fois ces paramètres établis, des essais sont effectués sur du filtrat de boues d'épuration afin de déterminer l'efficacité bactéricide, au cours du temps.

Par la suite, des essais sont menés sur des boues d'épuration municipales et des boues issues d'une station d'épuration d'une usine de pâtes et papiers. Finalement, des essais d'optimisation

seront effectués afin de minimiser les coûts du traitement tout en conservant les mêmes efficacités de traitement.

CHAPITRE 5 MATÉRIELS ET MÉTHODES

5.1 Échantillonnage et conservation des effluents et boues

Le filtrat de boues utilisé provient de l'usine d'épuration des eaux usées de la Communauté Urbaine de Québec (CUQ). Le filtrat recueilli résulte de la déshydratation des boues mixtes (primaires + secondaires provenant de biofiltres) sur des filtres à bandes presseuses. Les boues municipales proviennent de la station d'épuration des eaux usées de Haute-Bécancour (Québec, Canada). Ces boues sont générées dans des réacteurs biologiques séquentiels (RBS). Elles ont été recueillies à la fin de la période de stockage aérobique (quelques jours). Les boues de papetière (boues secondaires provenant d'un système de boues activées) ont été prélevées à l'usine Bowater de Donnacona (Québec, Canada). Les échantillons ont été prélevés dans des contenants en polypropylène de 20 L et conservés à 4°C jusqu'à leur utilisation. Le Tableau 5 donne quelques caractéristiques de ces effluents et rejets.

Tableau 5 Caractéristiques initiales des effluents et boues prélevés

Paramètres	Filtrat de boues	Boues municipales	Boues de papetière
pH	6,00	6,15	6,17
POR (mV)	-120	-134	-110
Conductivité (S·m ⁻¹)	1,9	1,2	5,85
Solides totaux (g/L)	3,16	21,6	12,5

5.2 Technique expérimentale

5.2.1 Unité expérimentale

La cellule électrolytique cylindrique, en plexiglas d'une capacité de 12 L (42 cm de haut et 25 cm de diamètre), était constituée de deux électrodes concentriques en métaux déployés (DSA : Dimensional Stabilized Anode) (Figure 11). L'anode était fabriquée de titane (Ti)

recouverte d'oxyde de ruthénium (RuO_2). Elle disposait de 504 cm^2 d'aire de mailles et 437 cm^2 d'aire de surface de vide entre les mailles. L'anode a une forme cylindrique de 28 cm de haut, 10 cm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. La cathode était une grille en titane déployé de 908 cm^2 d'aire de maille et 787 cm^2 d'aire de surface vide entre les mailles. La cathode avait une forme cylindrique de 28 cm de haut, un diamètre de 18 cm et une épaisseur de 2 mm. La distance inter électrode était de 4 cm. L'anode était placée au centre de la cellule et la cathode à la périphérie. Les électrodes, fixées mécaniquement, ont été disposées de façon à assurer une bonne répartition de l'eau dans la cellule.

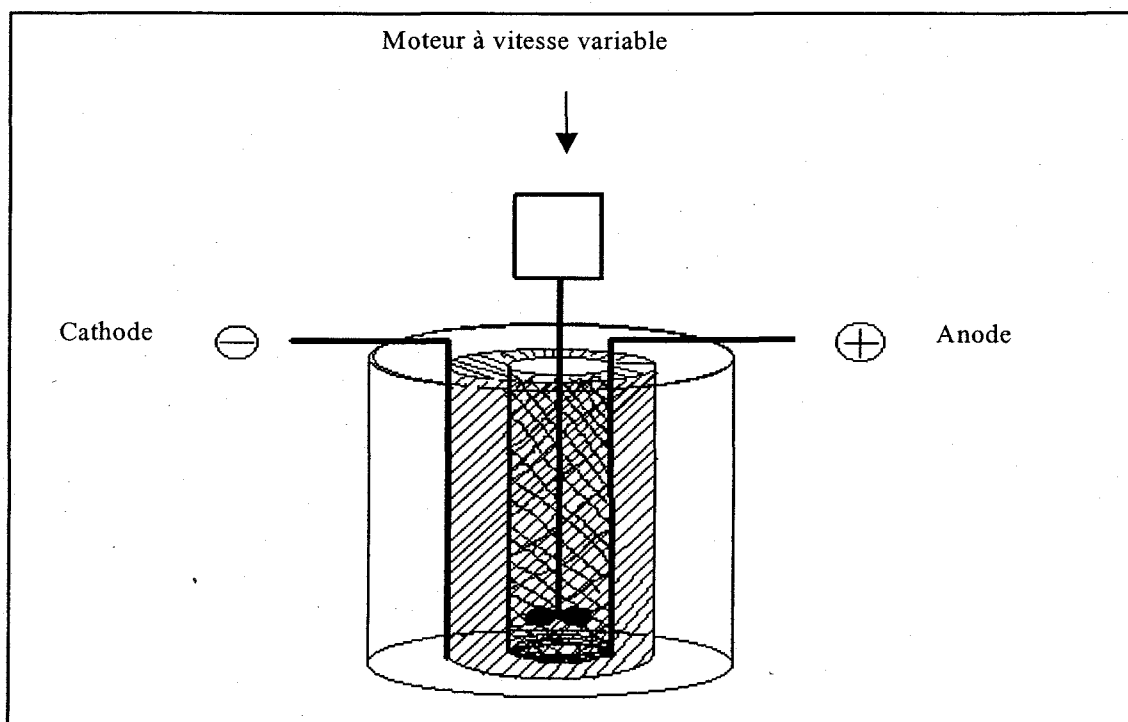


Figure 11 Cellule électrolytique

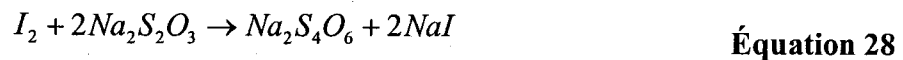
5.2.2 Production de chlore actif : HClO

L'unité expérimentale fonctionnait en mode cuvé avec un temps de rétention variant entre 20 et 80 min. Les essais ont été effectués en milieu synthétique, soit avec des volumes utiles de 10 L d'eau du robinet contenant des concentrations variables en ions chlorures (concentration variant entre 606 mg/L et 2 426 mg/L). La concentration initiale de chlore actif dans l'eau du robinet a été mesurée au début de chaque essai. Le mélange dans la cellule a été effectué à l'aide d'une hélice à trois palmes de 4 cm de diamètre fixée à un agitateur mécanique de type CAFRAMO à vitesse variable. L'intensité de courant continu (2, 5, 10 et 20 ampères), a été fixée par une alimentation de courant stabilisé Xantrex XFR-40-70 (Xantrex Technology Inc., Colombie-Britannique, Canada). Les 10 L d'eau occupaient 400 cm² d'aire de maille à l'anode, ce qui impliquait des densités de courant anodique de 5, 12,5, 25, 50 mA/cm² pour les intensités imposées. Afin de suivre la cinétique de production du chlore actif, des échantillons de 10 mL ont été prélevés à des intervalles de temps de 20 min tout au long des différents essais. Entre chaque essai, la cellule a été rincée (deux à trois fois) à grande eau à l'aide de l'eau du robinet.

La concentration de Cl₂ a été déterminée par un dosage volumétrique (Rodier et *al.*, 1996) basé sur une oxydation des ions iodures en milieu acide (acide acétique) :



L'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium (Na₂SO₃, 0,1 N) suivant la réaction :



5.2.3 Traitement de filtrat de boues d'épuration

Un volume de 10 L de filtrat de boues a été introduit dans la cellule. Le filtrat de boues a été électrolysé pendant 60 min. L'intensité a été fixée à 5A. Deux essais ont été effectués pour vérifier l'efficacité bactéricide. Le premier essai a été effectué sans ajout initial d'ions chlorures dans les boues, alors qu'une concentration de 606 mg/L de NaCl a été ajoutée lors de la seconde

expérience. Lors des essais, le pH, POR, la conductivité ($S \cdot m^{-1}$), la température ($^{\circ}C$) et la tension (V) ont été mesurés au début et à la fin de l'essai. Au cours de l'électrolyse, des échantillons ont été prélevés tous les 15 min afin de suivre la concentration de chlore actif ainsi que celle des coliformes (fécaux et totaux).

5.2.4 Traitement des boues d'épuration municipales et de papetières

Avant leur utilisation, les boues ont été transvidées dans un réservoir cylindrique Norton de 50 L de capacité et mélangés à l'aide d'une hélice axiale et d'un agitateur mécanique (Caframo). Lors des essais, des volumes de 5 L ont été introduits dans la cellule. La surface active de l'anode et de la cathode étaient respectivement de 191 cm^2 et 344 cm^2 . Les boues ont été soumises à une électrolyse de 30 à 60 min. Différentes intensités (5 ou 10A) et des concentrations variables de NaCl (0,5, 1 et 2 g/L) et/ou de FeCl_3 (0,15 et 0,30 g/L) ont été testées pour optimiser la stabilisation et le conditionnement des boues. Lors de chaque essai, le pH, POR, la conductivité ($S \cdot m^{-1}$), la température ($^{\circ}C$), la tension (V) et la concentration en chlore actif (mg/L) ont été mesurés au début et à la fin de l'essai. Le pH initial était fixé à 4,5 par l'addition de H_2SO_4 10N ou de HCl (3N) selon les essais. Au cours de l'électrolyse, des échantillons ont été prélevés toutes les 15 min afin de suivre la concentration de chlore actif ainsi que celle des coliformes. Après le traitement, les boues ont été floculées et filtrées. Une partie du gâteau a servi à mesurer la siccité et les solides volatils et la fraction restante a été stockée au réfrigérateur à $4^{\circ}C$ pour analyse ultérieure des contaminants organiques et inorganiques. Quant au filtrat, une partie a été acidifiée à pH 2 avec du H_2SO_4 10N pour les mesures de la DCO, de NH_4 , des $\text{NO}_2\text{-NO}_3$ et du PO_4 . L'autre fraction liquide servait à mesurer la turbidité et les matières en suspension. Il est à noter qu'entre deux essais, la cellule a été rincée et remplie d'une solution de HCl 10% pour une période minimum de 30 min et ce, afin de nettoyer les électrodes.

Des essais contrôles (boues agitées sans ajout de réactifs et sans imposition du courant électrique) ont été également effectués afin de déterminer la siccité et le pourcentage de réduction de la masse des boues entre les boues traitées et non traitées. Les filtrats ont également été recueillis pour les mesures de concentrations de DCO, NH_4 , $\text{NO}_2\text{-NO}_3$, PO_4 ainsi que de la turbidité et des matières en suspension. Lesquels ont été par la suite comparés au filtrat de déshydratation de boues traitées.

5.2.5 Floculation et filtration des boues

Les tests ont été effectués sur des boues non traitées. Différents polymères (Percol E10, Percol 342, Percol 757, LPM 9511, Percol 789, Zietag 7654 + X13) ont été utilisés. Des volumes de 150 mL ou 200 mL de boues ont été utilisés pour la floculation des boues. Les tests ont été effectués en ajoutant graduellement une quantité équivalente à 0,5 ou 1,0 kg de polymère par tonnes de boues sèches (tbs). Les boues et le polymère ont été mélangés en transvidant les échantillons d'un béccher à l'autre (six à huit fois). Le choix du polymère dépend de la quantité de polymère nécessaire à ajouter pour obtenir un floc résistant et un liquide inter floc clair. Ce choix dépend également de la siccité finale des boues déshydratées.

La déshydratation des boues a été effectuée à l'aide de deux unités de filtration sous vide (SV1 et SV2), pendant une période de 10 min et sous une pression de 750 mm Hg. Les unités de filtration SV1 et SV2 comprenaient chacune une pompe vacuum, un buchner et des membranes Whatman. L'unité de filtration SV1 avait une surface filtrante de 78,1 cm², alors que celle de l'unité SV2 était de 201 cm². Des membranes Whatman 934AH ayant une porosité de 1,5 µm ont été utilisées lors de la filtration des boues à l'aide de SV1. Des membranes Whatman No. 4 ayant un diamètre de pores compris entre 20 et 25 µm ont été utilisées au cours de la déshydratation des boues à l'aide l'unité SV2.

5.3 Méthodes analytiques

5.3.1 Mesures des paramètres opératoires

Le pH et le POR ont été mesurés avec un pH mètre à double canal, de marque Fisher, modèle Accumet AR25 (Fisher Scientific Co., Ontario, Canada) pourvu d'une électrode de pH Ag/AgCl de marque Cole Parmer et d'une électrode de POR (Hg/Hg₂Cl₂) de marque Cole Parmer (Cole Parmer Instrument Company, Illinois, États-Unis). L'appareil a été étalonné avant utilisation par des solutions d'étalonnage de marque VWR (VWR Scientific Products, Pennsylvanie, États-Unis, Cat. No. 34170-100 à -266) à des valeurs de pH entre 2.0 et 11.0. La conductivité et la température ont été mesurées avec un conductimètre de marque Oakton Série 510. L'étalonnage du conductimètre a été fait à partir de solutions de chlorure de sodium préparées en laboratoire.

Les solutions salines (NaCl), ayant des conductivités variant entre 150 μ S à 80 mS ont été préparées selon le protocole du fabricant. Les mesures de matières en suspension (MES), ainsi que des solides totaux (ST) et solides volatils (SV) ont été effectuées en triplicata selon les méthodes reconnues (APHA *et al.*, 1989). La turbidité a été mesurée avec un turbidimètre Hach 2100AN. La calibration de l'appareil a été effectuée avec des standards de formazine stabilisée, (Hach Stabcal), ayant des valeurs comprises entre 0,1 NTU à 7 500 NTU.

5.3.2 Éléments fertilisants

Les analyses d'azote (N-NH₄), des nitrites-nitrates (NO₂-NO₃) et du phosphate (P-PO₄) ont été effectués par des méthodes colorimétriques et mesurées sur un auto-analyseur Technicon. La demande chimique en oxygène (DCO) a été mesurée par une méthode colorimétrique en utilisant des tubes de DCO Hach de gamme 0 à 1 500 mg/L. Les méthodes employées sont conformes à celles de APHA *et al.* (1989).

5.3.3 Contaminants inorganiques et organiques

Des analyses de métaux lourds ont également été réalisées sur le filtrat de boues municipales traitées. Ces analyses ont été effectuées par spectrophotométrie au plasma à couplage inductif (ICP-AES) (Varian, modèle Vista). Une matrice de 5% HNO₃ a été employée pour la préservation des échantillons solubles.

Les mesures de concentrations de polluants organiques tels que les biphényls polychlorés (BPC) (QC071-97) (US EPAa, 1986), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (EPA3540, 8270) (US EPAb, 1986), les HMA-HHT (QC069-97) (US EPAc, 1986) et les phénols (MENV92.01/414) (US EPA d, 1986) ont été effectuées par un laboratoire (Bodycote) accrédité par le Ministère de l'Environnement du Québec. Les méthodes utilisées pour les dosage de ces polluants reposent sur l'extraction des composées à l'aide d'un solvant organique spécifique, suivi de l'analyse du concentras obtenu par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Ces analyses ont été effectuées sur des boues municipales et industrielles déshydratées.

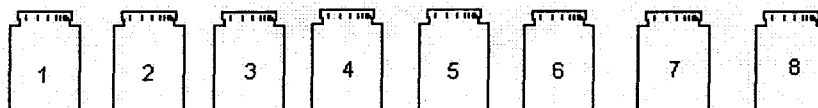
5.3.4 Indicateurs de pathogènes

Dans un premier temps, le dénombrement des coliformes lors des essais sur le filtrat de boues a été effectué par filtration de 10 mL sur membrane millipore 0,45 μm . Dû au colmatage de la membrane filtrante, il est difficile, pour l'ensemble des essais, de confirmer une diminution notable de la population bactérienne. Pour contrer le problème, une méthode d'étalement direct sur gélose a été utilisée.

Afin de permettre une numération la plus précise possible, les échantillons de boues prélevés à différents temps lors des essais ont été mélangés au vortex à haute vitesse avec des billes de verre stérile de 4 à 5 mm de diamètre, permettant ainsi de séparer les agrégats de cellules. Le dénombrement des coliformes fécaux et totaux a été réalisé par la méthode d'étalement sur gélose. Des volumes de 0,1 mL ont été étalés en triplicata, à partir des différentes dilutions (10^0 à 10^{-3}). Les dilutions ont été effectuées avec un tampon salin 0,1 M stérile afin de limiter les risques de lyse due à la pression osmotique. Le dénombrement des coliformes totaux a été effectué sur des milieux m-Endo Agar LES incubés à 35,5°C. Le dénombrement des coliformes fécaux a été effectué sur des milieux m-FC Agar incubés à 44,5°C. Les incubations ont été effectuées simultanément pendant une période de 24 h.

5.3.5 Test de perception olfactive d'odeur

Afin de déterminer si la procédure expérimentale optimisée permet une réduction des odeurs nauséabondes, un test de perception olfactive a été réalisé avec la collaboration de quelques volontaires. Huit bouteilles ont été présentées à chaque volontaire selon le barème suivant :



La bouteille #1 contenait de la terre noire humide, cet échantillon sert de contrôle négatif. Les bouteilles #2, 3 et 5 contenaient des boues déshydratées traitées, fraîchement produites, alors que les bouteilles #4, 6 et 7 contenaient des boues déshydratées non traitées. La bouteille #8 servait

de contrôle positif et contient des boues de papetière déshydratées non traitées issue d'un procédé chimico-thermomécanique blanchi (PCTMB).

Les volontaires sentaient tour à tour chacun des pots et notaient selon la grille établie la valeur correspondante à l'odeur perçue : (1) = absence d'odeur, (2) = odeurs pas désagréables, (3) = odeurs légèrement désagréables, (4) = odeurs désagréables, (5) = odeurs très désagréables. Les valeurs intermédiaires telles que 1,5, 2,5, etc. étaient autorisées.

5.4 Réactifs et évaluation de coûts de traitement

L'acidification des boues a été effectuée par un apport d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. Un prix budgétaire de 86,02 \$CAN/t.m. H_2SO_4 100% (solution utilisée : 96% p/p; d : 1,83 kg/L) a été utilisé pour l'évaluation des coûts. Un prix budgétaire de 438 \$CAN/t.m. HCl 100% (solution utilisée : 36,5% p/p; d : 1,19 kg/L) a été considéré pour l'évaluation des coûts.

La hausse du potentiel d'oxydoréduction a été possible grâce à l'addition d'une solution de chlorure ferrique (33,59% FeCl_3 , 11,22% p/p Fe^{3+} ; d : 1,32 kg/L). Un prix budgétaire de 1 300 \$CAN/t.m. Fe^{3+} a été utilisé pour l'évaluation des coûts de traitement. La hausse des conditions d'oxydantes des boues a été également possible grâce à l'oxydation des ions chlorures (ajoutés aux boues sous forme de NaCl) en acide hypochloreux. Un prix budgétaire de 88 \$CAN/t.m. NaCl a été considéré pour l'évaluation des coûts de traitement.

Le conditionnement des boues a été effectué par un ajout de polymère organique commercial (polymère anionique ou cationique). Un coût de 5,00 \$/kg a été considéré pour l'évaluation des coûts de traitement.

L'évaluation des coûts énergétiques a été effectuée en considérant un prix de 0,06 \$CAN/kWh.

CHAPITRE 6 RÉSULTATS ET DISCUSSION

6.1 Caractérisation de la cellule électrolytique

6.1.1 Production de chlore actif

La cellule électrolytique conçue pour la décontamination des boues a été préalablement caractérisée en terme de capacité de production de chlore, laquelle est nécessaire à la désodorisation et à la désinfection des boues. Les essais ont été effectués à partir d'une solution d'eau du robinet (pH 7,3) à laquelle l'on a ajouté des ions chlorures sous forme de NaCl. Il est important de rappeler que, dans un processus de chloration d'une eau, la quantité totale de chlore dissout est appelée chlore actif. Ce terme regroupe trois espèces possibles Cl_2 , HClO et ClO^- . Dans l'intervalle de pH 6-9, le chlore actif est majoritairement constitué de HClO et ClO^- (Kraft *et al.*, 1999). Dans nos conditions opératoires, le chlore actif produit serait donc majoritairement sous forme d'acide hypochloreux (HClO) et d'ions hypochlorites (ClO^-) et il est calculé à partir de la masse molaire de Cl (35,45 g/mole).

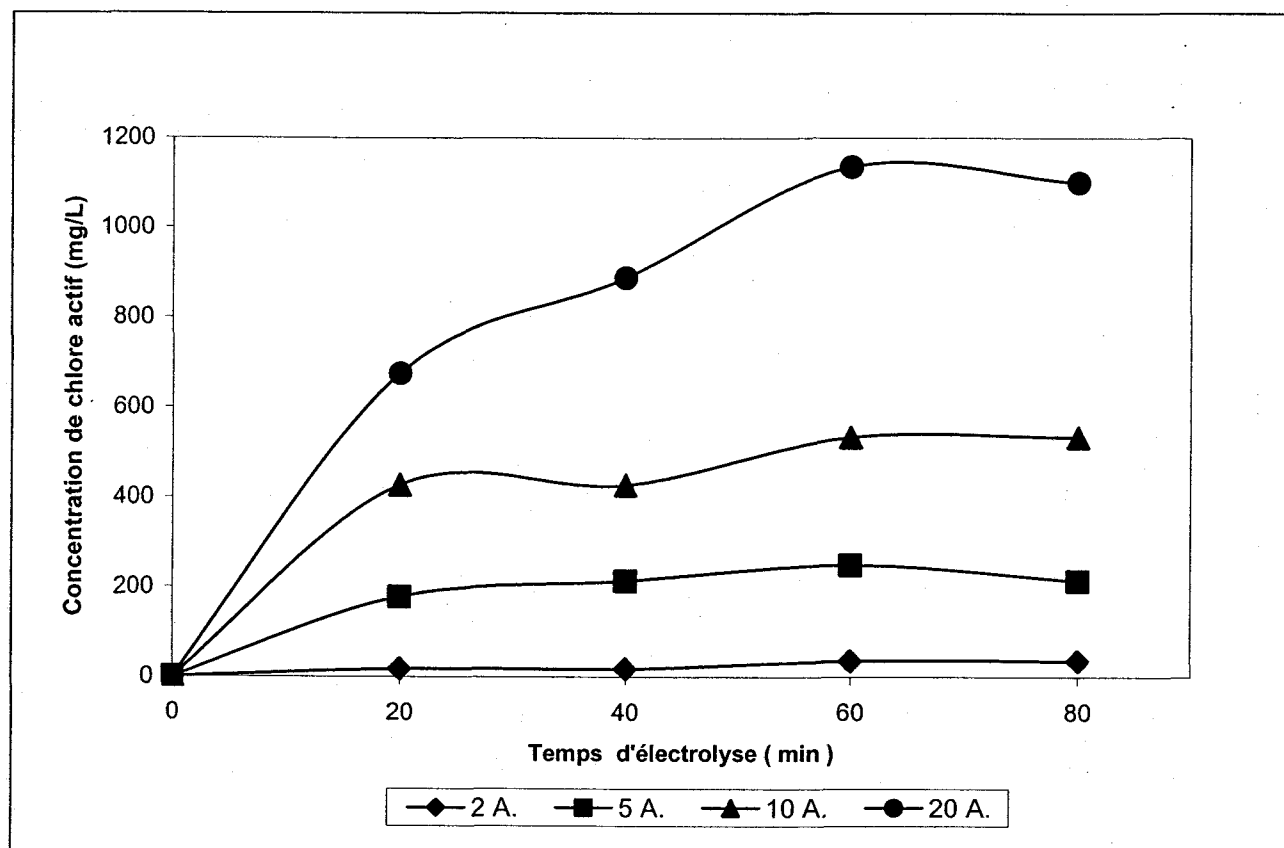


Figure 12 Production de chlore actif ($[Cl_2]$ actif) en fonction de l'intensité imposée ; concentration initiale en chlorure de 1 213 mg/L (2 g/L de NaCl)

La Figure 12 représente, pour différentes intensités de courant imposé, l'évolution de la concentration de $[Cl_2]$ actif au cours du temps. La concentration de $[Cl_2]$ actif augmente au cours des 20 premières minutes, puis tend vers un palier notamment pour des intensités de 2, 5 et 10A. Pour une intensité imposée de 20A, la concentration de $[Cl_2]$ actif augmente pendant les 60 premières minutes et se stabilise par la suite autour de 1 100 mg/L. La concentration enregistrée pendant la phase stationnaire est d'autant plus élevée que l'intensité du courant imposé augmente. L'état stationnaire peut être attribué à une carence en ion chlorure au fil du temps (consommation totale des ions chlorures), ou bien par un certain équilibre existant entre la vitesse de production (V_p) et la vitesse de décomposition (V_d) du chlore actif. La deuxième hypothèse semble la plus probable, la concentration de chlore étant stationnaire après 20 min pour des intensités inférieures ou égales à 10A, alors qu'elle continue à croître pour une intensité

de 20A. Il est important de noter que lors de l'électrolyse, la température de l'eau augmente, laquelle est favorable à la décomposition du chlore actif (Kraft *et al.*, 1999). La réaction de décomposition du chlore actif conduit à la formation des ions chlorates et de l'acide chlorhydrique en solution.



D'après ces résultats, un temps de production de 20 min pourrait être considéré comme étant optimal, notamment pour des intensités inférieures ou égales à 10A. Par conséquent, des essais complémentaires ont été entrepris afin d'évaluer la capacité de production de la cellule électrolytique pour différentes concentrations d'ions chlorures en fixant un temps de 20 min. Les résultats sont représentés à la Figure 13. Pour des intensités de courant imposées de 2, 5 et 10A, la concentration augmente et se stabilise par la suite à 50, 200 et 400 mg/L respectivement. En comparaison, pour une intensité beaucoup plus élevée ($I = 20\text{A}$), la concentration augmente linéairement sans atteindre un palier et ce, pour des concentrations en ions chlorures variant entre 0 et 2 500 mg/L. L'intensité de 20A est donc suffisante pour oxyder davantage les ions chlorures contrairement aux intensités de 2, 5 et 10A.

À partir des résultats présentés ci-dessus, la cinétique de production de chlore actif (V_p) a été déterminée en fonction de l'intensité de courant imposé pour une concentration donnée d'ions chlorures (1 820 mg/L) et un temps de production de 20 min (Figure 14). Elle augmente linéairement avec l'intensité du courant variant entre 2 et 20A (5 à 50 mA/cm²). La pente de la courbe (droite) indique une vitesse de production de 1 565 mg h⁻¹ A⁻¹. Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par certains auteurs.

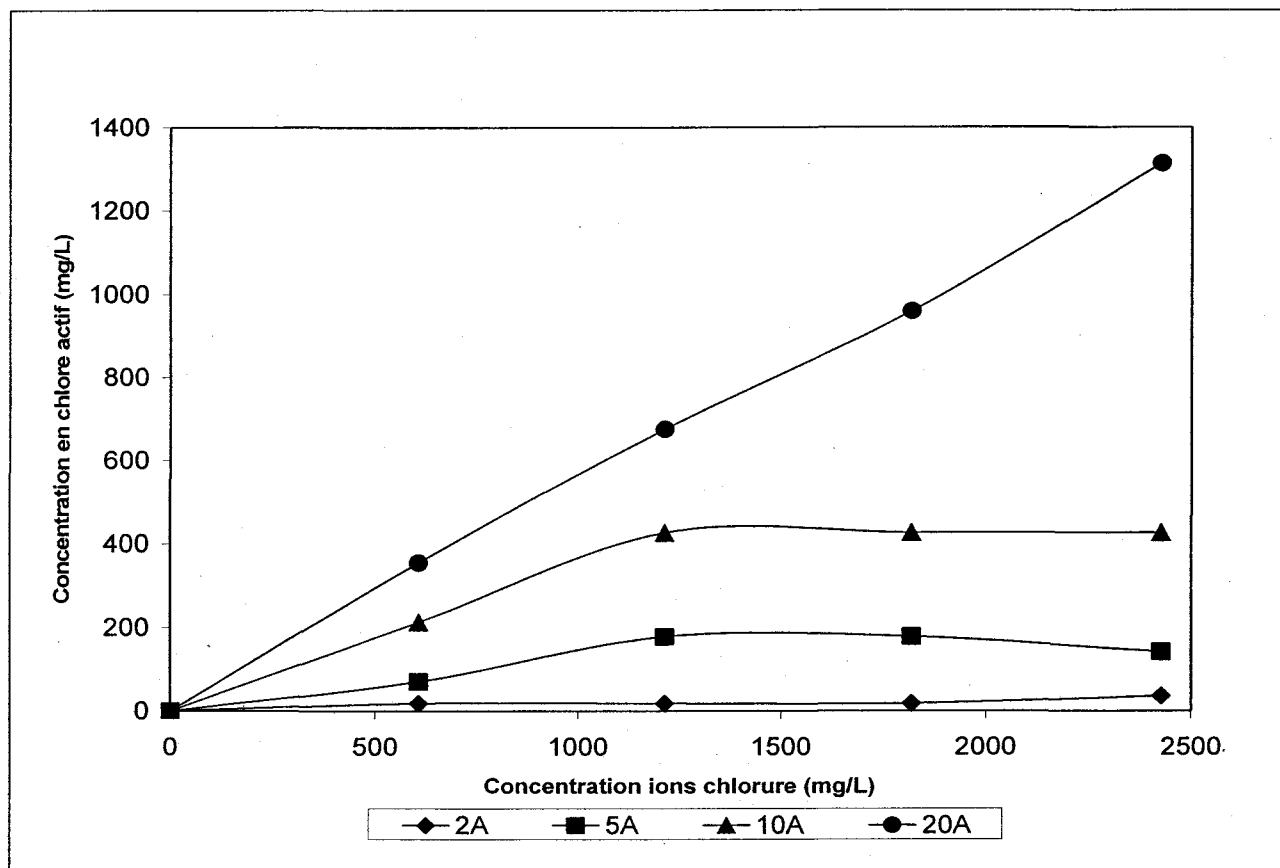


Figure 13 Concentration de $[Cl_2]$ actif pour différentes intensités imposées en fonction de la concentrations d'ions chlorures après 20 min d'électrolyse

Kraft *et al.* (1999), ont étudié la cinétique de production de chlore actif à partir d'une cellule électrolytique constituée d'électrodes d'oxyde d'iridium en imposant une densité de courant variant entre 5 et 50 mA/cm². La solution électrolysée était une eau déminéralisée contenant une concentration de 150 mg/L d'ions chlorures. Ils obtinrent une vitesse de production de chlore actif linéaire par rapport à la densité de courant imposée avec une pente de 60 mg h⁻¹A⁻¹. Cette valeur est de loin inférieure à celle obtenue dans la présente étude alors que les densités de courant explorées sont quasi similaires. Cette grande différence pourrait être en grande partie attribuée à la concentration des ions chlorures initialement imposés. Dans la présente étude, une concentration de 1 820 mg/L a été fixée comparativement à 150 mg/L imposés par Kraft *et al.* (1999), soit une concentration 12 fois plus élevée que celle utilisée par Kraft *et al.* (1999).

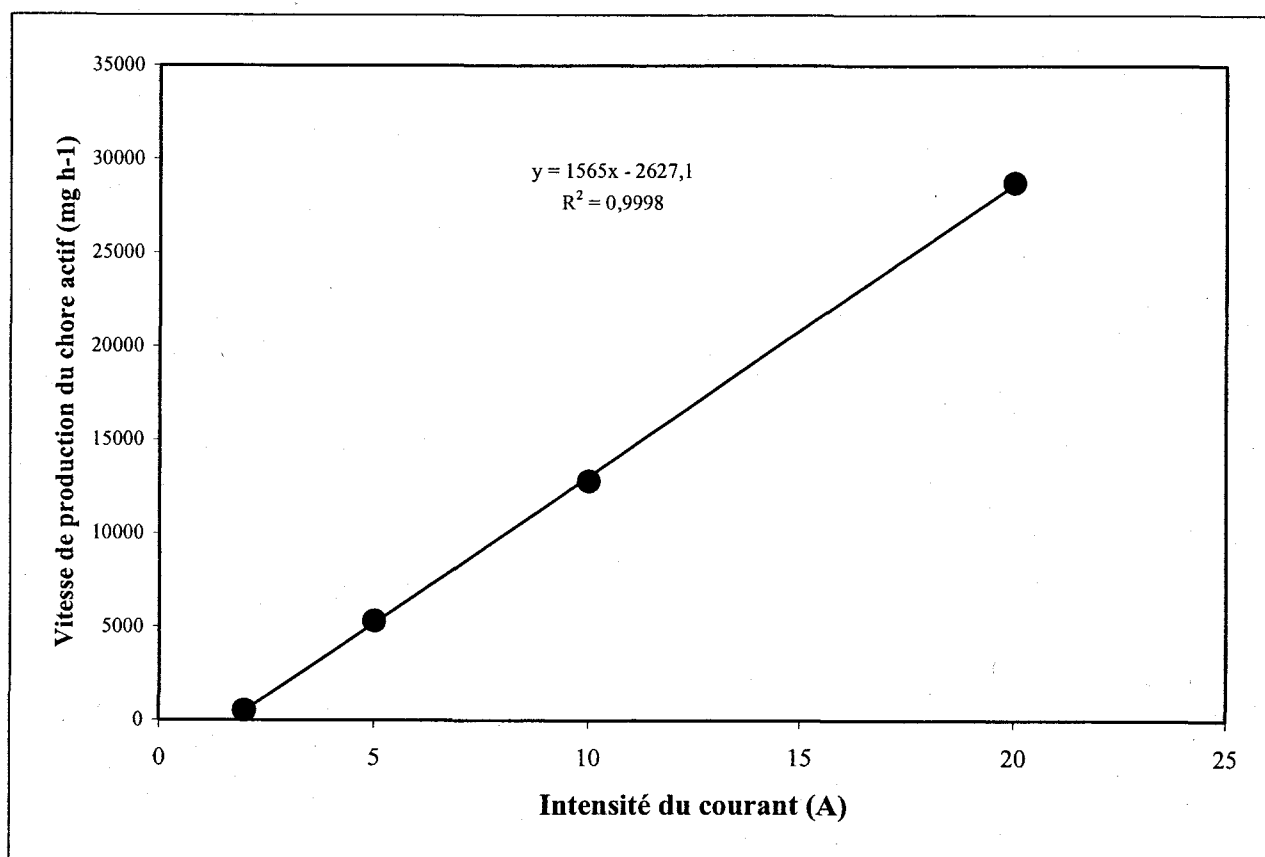


Figure 14 Vitesse de production du $[Cl_2]$ actif en fonction de l'intensité de courant imposée après 20 min d'électrolyse ; concentration initiale d'ions chlorures de 1 820 mg/L (3 g/L de NaCl)

La réaction électrochimique (réaction anodique) permet de convertir les ions chlorures (Cl^-) en chlore actif ($HClO$ et ClO^-).

La quantité totale d'électricité (q) consommée lors de l'électrolyse s'écrit :

$$q = I.t \quad \text{Équation 30}$$

Dans l'équation 30, I et t représentent respectivement l'intensité imposée et le temps de production.

La quantité d'électricité réellement consommée pour la production du chlore actif est :

$$Q = n_e \cdot F \cdot n_{Cl} \quad \text{Équation 31}$$

Dans cette expression n_e représente le nombre d'électrons échangés dans le processus d'oxydation des ions chlorures, n_{Cl} représente le nombre de mole de chlore produit et F la constante de Faraday. Le nombre de mole de chlore produit peut être déterminé à partir de l'équation 32.

$$n_{Cl_2} = \frac{m_{Cl_2}}{M_{Cl_2}} = \frac{C_{Cl_2} \cdot V}{M_{Cl_2}} \quad \text{Équation 32}$$

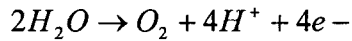
Dans cette expression m_{Cl_2} et M_{Cl_2} représentent respectivement la masse et la masse molaire de chlore. C_{Cl_2} représente la concentration pondérale de chlore et V le volume de l'eau électrolysée. En combinant les équations (31) et (32) on obtient l'équation (33) :

$$Q = n_e \cdot F \cdot \frac{C_{Cl_2} \cdot V}{M_{Cl_2}} \quad \text{Équation 33}$$

L'efficacité électrique (η) de cette conversion peut être définie comme étant le rapport de la quantité d'électricité nécessaire à la production de chlore actif et la quantité totale d'électricité imposée :

$$\eta = \frac{Q}{q} = \frac{n_e \cdot F \cdot C_{Cl_2} \cdot V}{M_{Cl_2} \cdot I \cdot t} \quad \text{Équation 34}$$

Le rapport Q/q est aussi appelé rendement faradique du système. La Figure 15 représente pour différents temps de production, l'évolution du rendement (η) en fonction de l'intensité du courant. Pour des temps de production imposés de 20, 40 et 60 min, le rendement faradique augmente rapidement puis se stabilise respectivement autour de 100, 65 et 45%. Le rendement reste stable lorsque l'intensité augmente. Il est d'autant plus important que le temps imposé diminue. La stabilité du rendement faradique observée pour de fortes intensités de courant imposé serait due à l'apparition de réactions parasites telles que l'oxydation de l'eau en oxygène (Équation 35) ou encore la décomposition du chlore actif formé.



Équation 35

En effet, pour de fortes valeurs d'intensité de courant, le courant limite de diffusion correspondant à l'oxydation des ions chlorures devient inférieur au courant imposé. La réaction est alors limitée par le transport diffusionnel et les réactions parasites sont mises en jeu.

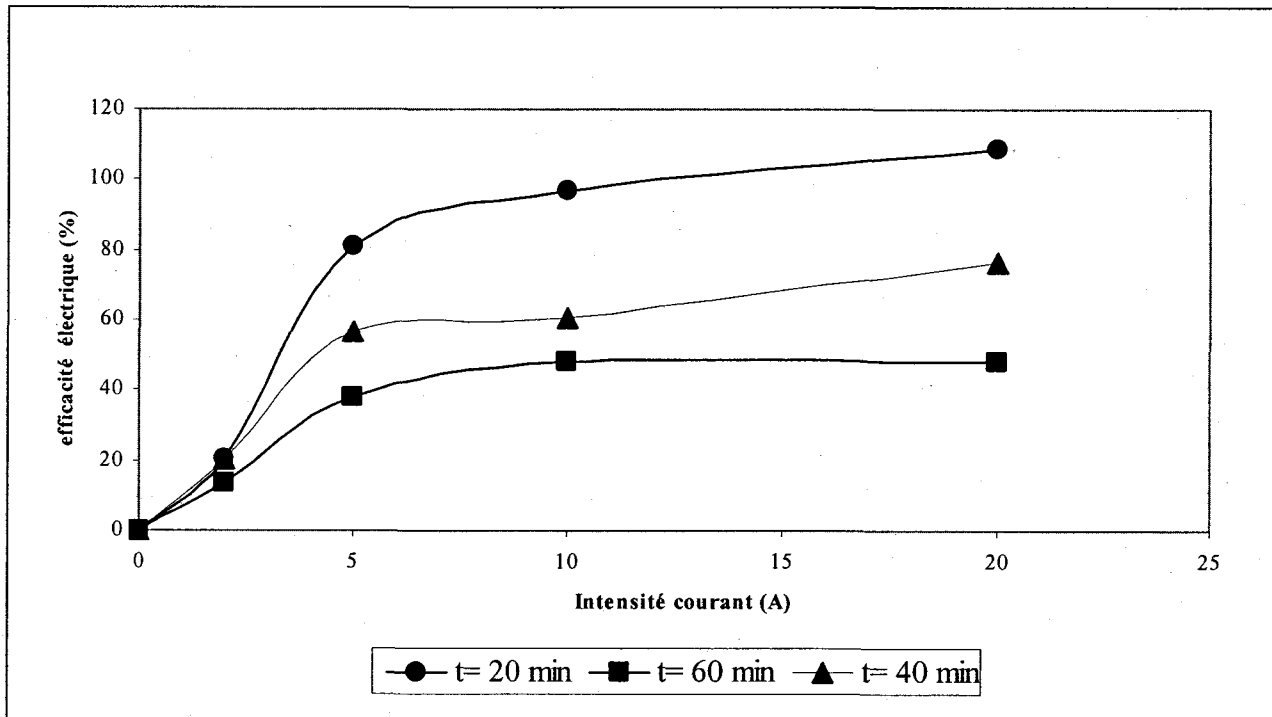


Figure 15 Efficacités du courant électrique en fonction de l'intensité de courant imposée après 20, 40 et 60 min de traitement et une concentration en ions chlorures de 1 820 mg/L (3 g/L de NaCl)

De fortes intensités de courant imposées entraînent une production importante de chlore actif (Figure 14) et une élévation de la température lors de l'électrolyse (augmentation de la résistance). L'augmentation simultanée de la concentration de chlore actif et de la température est favorable à la décomposition du chlore formé (Kraft *et al.*, 1999 ; Valera, 1953).

Il est important de noter que, dans certains cas, le rendement faradique mesuré est supérieur à 100%, notamment pour une intensité imposée de 20A et un temps de production de 20 min. Un tel résultat signifie que la concentration de chlore actif est surestimée ou bien que la quantité totale d'électricité imposée (q) est sous-estimée. Dans tous les cas, le rendement faradique de l'opération est très élevé pour un temps de production de 20 min et une intensité supérieure ou égale à 5A.

D'après ces résultats, un temps de production de 20 min et une intensité variant entre 5 et 10A représentent les conditions optimales de production du chlore actif en présence d'une concentration d'ions chlorures de 1 819 mg/L.

6.1.2 Efficacité bactéricide de la cellule électrolytique

Suite aux essais de production de $[Cl_2]$ actif, des essais complémentaires ont été effectués sur du filtrat de boues d'épuration afin de déterminer l'efficacité bactéricide de la cellule électrochimique. Pour ce faire, deux essais ont été réalisés sur du filtrat de boues d'épuration : un essai sans ajout d'ions chlorures et autre essais en présence de 0,6 g/L d'ions chlorures. Une intensité de courant de 5A a été fixée. Les concentration résiduelles de coliformes fécaux (Tableau 6) et de chlore actif (Figure 16) ont été suivies au cours du temps.

Tableau 6 Population de coliformes fécaux au cours du temps lors d'un traitement électrolytique, sous une intensité de 5A, du filtrat de boues sans NaCl et celui ayant été supplémenté de 1 g/L de NaCl (UFC/100 mL)

Temps d'électrolyse (min)	Sans ajout de NaCl	Ajout de 1 g/L de NaCl
0	$6,0 \times 10^5$	$5,1 \times 10^5$
20	$1,0 \times 10^4$	0
40	0	0
60	0	0

L'électrolyse du filtrat de boues d'épuration permet un abattement total (> 5 unités logarithmiques) des coliformes fécaux après 20 min de traitement en présence de 0,6 g/L d'ions chlorures, alors qu'une désinfection totale est obtenue après 40 min lorsque l'essai est effectué sans ajout d'ions chlorures. Les concentrations résiduelles de chlore actif mesurées lors de l'essai effectué sans ajout initial d'ions chlorures, indiquaient que le filtrat de boues contenait initialement des ions chlorures. L'ajout supplémentaire d'ions chlorures dans le filtrat de boues permet de générer une concentration résiduelle de chlore actif de 75 mg/L au bout de 20 min de traitement comparés à 20 mg/L mesurés lors de l'essai effectué sans ajout d'ions chlorures. En revanche, au bout de 40 min de traitement, 75 mg/L de chlore résiduel ont été mesurés lors de l'essai effectué sans ajout initial d'ions chlorure. Au même moment, une désinfection totale a été observée. On peut donc affirmer, sans aucun doute, qu'une concentration minimale résiduelle de 75 mg/L de chlore actif est nécessaire pour une désinfection totale du filtrat de boues d'épuration étudié dans nos conditions opératoires.

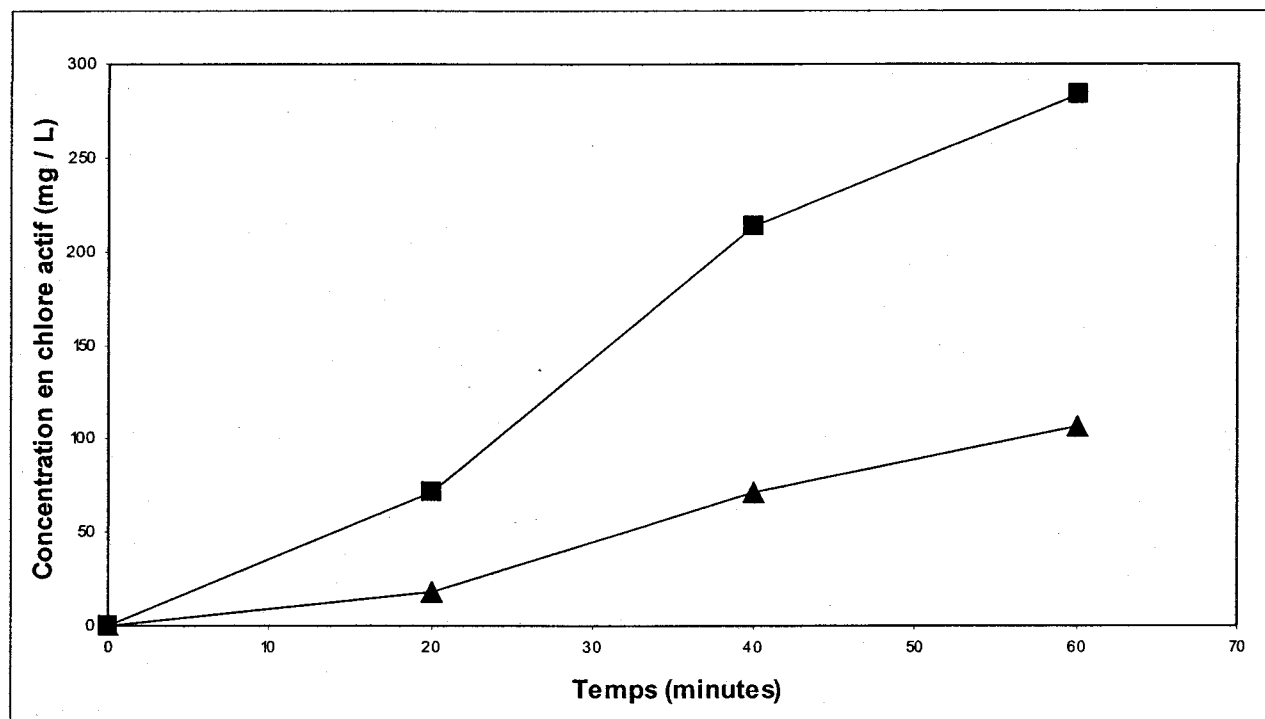


Figure 16 Concentration en chlore actif en fonction du temps de traitement au cours d'essais sans ajout de NaCl (▲) et avec 1 g/L de NaCl (■)

Contrairement à la Figure 12, les courbes de la Figure 16 ne présentent pas de paliers de concentrations en chlore actif pour des temps de traitement et des concentrations en NaCl comparables. Ceci pourrait s'expliquer par la nature du liquide ou du substrat à traiter. Dans une eau usée, tel que le filtrat de boues d'épuration, la présence de matière organique et de microorganismes favorise la consommation du chlore actif au cours du temps, ce qui permet de retarder le point d'équilibre existant entre la vitesse de production (V_p) et la vitesse de décomposition (V_d) du chlore actif. En revanche, pour une eau dépourvue de polluants (ou contenant très peu de polluants), ce point d'équilibre est rapidement atteint à cause des fortes concentrations de chlore actif enregistrées au début du traitement, lequel équilibre entraîne l'apparition de paliers de concentrations.

6.2 Essais de traitement des boues de Haute-Bécancour

6.2.1 Conditionnement et déshydratation des boues

Les conditions expérimentales et les résultats relatifs à la déshydratation des boues sont indiqués au Tableau 7. Les données fournies dans les colonnes CONT-1 et CONT-2 correspondent aux résultats des essais contrôles (boues agitées sans ajout de réactifs et sans imposition de courant électrique) de déshydratation effectués respectivement l'aide des unités de filtration sous vide SV1 et SV2. La filtration sous vide à l'aide de l'unité SV1 a été effectuée au cours des essais BEC-1 à BEC -8, alors que l'unité SV2 a été utilisée au cours des essais BEC -9 à BEC -17. Lors des différents essais, les boues ont été flocculées avec le polymère Percol 789.

Une valeur moyenne de siccité de 12,5% (p/p) a été mesurée lors des essais contrôles de déshydratation effectués à l'aide de l'unité de filtration SV1. En comparaison, l'application du traitement électrochimique permet d'obtenir des siccités variant entre 11,3 et 23,4% (p/p). L'application du traitement électrochimique seul (essai BEC -1) (sans ajout de réactif) n'a pas permis d'augmenter la siccité des boues déshydratées. Au contraire, une perte de 1,2 points de siccité a été enregistrée lors de l'essai BEC-1.

Par ailleurs, la comparaison des résultats de siccité obtenus lors des essais BEC-2, BEC-3, BEC-4 et BEC-5 montre que l'emploi combiné de H_2SO_4 et $FeCl_3$ suivi de l'électrolyse ($I = 5A$ et $t = 30$ min) n'a pas d'influence notable sur la siccité des boues déshydratées. Les meilleures siccités de boues déshydratées (obtenues à l'aide de SV1) ont été enregistrées au cours des essais BEC-6 (23,4%) et BEC-8 (23,0%). Cette hausse de la siccité des boues permet une réduction respective de 46,5 et 45,0% (p/p) de la masse de boues générées. Il est important de noter qu'au cours des essais BEC-6 et BEC-8, la température finale des boues enregistrée était d'environ 40°C, laquelle pourrait être à l'origine de cette hausse de siccité. L'augmentation de la température des boues au cours du traitement est attribuée à la résistance électrique. Des travaux réalisés par McNulty et al. (1980) et Shimizu (1980) indiquent que l'augmentation de la température a un effet bénéfique sur le conditionnement des boues.

Il faut également noter que lors des essais BEC-6 et BEC-8, le réactif FeCl_3 ou HCl a été initialement ajouté aux boues. L'ajout de ces réactifs permet d'augmenter la concentration d'ions chlorures, laquelle est favorable à la production de HClO nécessaire à la désinfection et à la désodorisation des boues. Il permet également d'augmenter la conductivité du milieu, laquelle est favorable à une baisse de la consommation énergétique. L'acidification préalable des boues à l'aide de HCl permet à la fois d'ajuster le pH et d'enrichir les boues en ions chlorures (essai BEC-8). En comparaison, l'acidification des boues à l'aide de H_2SO_4 requiert l'ajout d'un autre réactif (FeCl_3) pour l'enrichissement du milieu réactionnel en ions chlorures (essai BEC-6). Les conditions expérimentales imposées lors de l'essai BEC-8 sont donc particulièrement intéressantes. Il requière un seul réactif et permet un gain de 10,5 points de siccité.

Par conséquent, des essais complémentaires (essai BEC -9 à BEC -12) ont été entrepris à partir de l'essai BEC-8 afin d'améliorer davantage la siccité des boues. Pour ce faire, l'unité de filtration SV2 ayant une surface filtrante de 201 cm^2 a été utilisée, comparativement à l'unité SV1 (78 cm^2), soit une surface filtrante 2,5 fois plus importante. L'utilisation d'une surface active plus importante permet de minimiser la résistance hydraulique lors de la filtration. Lors des essais BEC-9 à BEC-12 un supplément de 8 g/L de NaCl a été ajouté aux boues. Des intensités de courant de 0, 6, 8 et 10 A ont été appliquées pendant une période de 60 min au cours de chaque essai.

Comme prévu, la siccité finale des boues traitées et non traitées a augmenté. Les siccités obtenues sont quasiment le double de celles mesurées lors des essais utilisant l'unité SV1. Par exemple, la siccité de boues non traitées est passée de 12,5% (siccité obtenue à l'aide de SV1) à 25,3% (siccité obtenue à l'aide de SV2). La siccité des boues traitées est passée à des valeurs comprises entre 11,3 et 23,4% (siccités obtenues à l'aide de SV1) à des valeurs comprises en 30 et 33,5% (siccité obtenue à l'aide de SV2).

Le traitement électrochimique des boues suivi de la déshydratation des boues à l'aide de l'unité SV2 a permis d'obtenir des gains de siccité variant entre 4,7 et 8,2 points. Cette hausse de la siccité des boues déshydratées permet de réduire de 15,8 à 24,5% la quantité de boues produites.

6.2.2 Consommation et coûts des réactifs

Le Tableau 7 indique la consommation des réactifs et d'énergie, et ainsi que les coûts reliés au traitement. La consommation de réactifs utilisés est exprimée en kilogrammes de produit à 100% pur par tonne de boues sèches (tbs). La consommation énergétique est indiquée en kilowatt.heure par tonne de boues sèches (kWh/tbs). Lors des essais, les consommations d'acide sulfurique variaient entre 10,7 et 27,4 kg/tbs, alors que celles de l'acide chlorhydrique se situaient entre 21,1 et 30,8 kg/tbs. En ce qui concerne l'addition du chlorure ferrique, des ajouts de 6,8 et 13,5 kg/tbs ont été employés. En outre, des concentrations de 92,5 et 354 kg de NaCl /tbs ont été ajoutées dans les boues lors des essais. La dose optimale de polymère pour la floculation des boues non traitées se situait entre 1,9 et 2,5 kg/tbs. En comparaison, des ajouts de 0,9 à 2,4 kg/tbs ont été requis pour la floculation des boues traitées. Aussi, une consommation énergétique variant entre 257 à 1 480 kWh/tbs a été requise pour la stabilisation des boues.

Les coûts des réactifs et d'énergie consommée lors du traitement des boues sont donnés en dollars canadiens par tonne de boues sèches (\$CAN/tbs). Les coûts de réactifs associés à l'application du traitement sur les boues secondaires de Haute-Bécancour sont estimés entre 11,6 et 49,7 \$CAN/tbs. À ces coûts, il faut ajouter les coûts liés à la consommation énergétique laquelle est estimée entre 15,4 et 88,8 \$CAN/tbs. En comparaison, les boues non traitées nécessitent des coûts de réactif (polymère) variant entre 9,3 et 12,6 \$CAN/tbs.

Finalement, l'essai optimal en terme de coût et efficacité serait l'essai BEC-10. Cet essai requiert des concentrations respectives de 21,1 kg HCl/tbs et 354 kg NaCl/tbs. Une dose optimale de 2,5 kg polymère/tbs est également requise pour la floculation des boues. Une consommation énergétique de 616 kWh/tbs est employée pour la stabilisation des boues. En outre, une siccité relativement élevée de 32,6% a été obtenue suite à la déshydratation des boues. Le coût total de traitement est estimé à 83,9 \$CAN/tbs (incluant les coûts de réactifs et d'énergie).

Le choix de l'essai optimal BEC-10 est principalement basé sur l'obtention d'une siccité relativement élevée et une consommation minimale de réactifs. Nous verrons ci-après si l'essai BEC-10 conserve sa valeur optimale eu égard à la conservation des éléments fertilisants (NH₄,

PO₄, etc.), à l'éradication des germes pathogènes (coliformes fécaux et totaux) et à la qualité de l'effluent (MES et turbidité) de déshydratation des boues.

6.2.3 Éléments nutritifs et matière organique

Le Tableau 8 présente les concentrations des éléments nutritifs, la concentration de matière en suspension et la turbidité résiduelle dans l'effluent de déshydratation des boues traitées et non traitées. Sont également indiquées dans ce tableau les concentrations résiduelles de germes indicateurs de pathogènes dans les boues traitées et non traitées.

Une baisse notable de la concentration (0,2 à 0,8 mg/L) de P-PO₄ en solution a été enregistrée lors des essais BEC-2, BEC-3 et BEC-6, contrairement aux essais BEC-4, BEC-5, BEC-7 et BEC-8 où l'on note parfois une hausse de la concentration (10,8 à 14,6 mg/L) de P-PO₄ en comparaison au filtrat de déshydratation des boues non traitées (CONT-1) ayant une concentration de 11,7 mg/L de P-PO₄. L'analyse simultanée des Tableaux 7 et 8 indique que la concentration de P-PO₄ diminue en solution lorsque le chlorure ferrique est utilisé en présence d'une quantité d'acide relativement faible (10,7 à 14,4 kg/tbs). Cette baisse de P-PO₄ est attribuée à la coprécipitation des ions phosphates et des ions ferriques. En revanche, en présence de chlorure ferrique et d'une quantité relativement importante d'acide (24 kg/tbs, essai BEC-5) on note une solubilisation importante des ions phosphates. En ce qui concerne l'azote ammoniacal, hormis l'essai BEC-1, on note, dans tous les cas, une hausse de la concentration initiale N-NH₄ (67,7 mg/L) en solution à des valeurs comprises entre 68,5 et 85,7 mg/L suite à l'application du procédé. Cette solubilisation de N-NH₄ est d'autant plus importante que la quantité d'acide utilisé est importante (essais BEC-2 à BEC-5 et BEC-7), ou encore, lorsque la quantité d'énergie consommée est élevée (essais BEC-6 et BEC-8).

Hormis, l'essai BEC-1, l'application du procédé entraîne une hausse de la concentration initiale de DCO (489 mg/L), à des valeurs comprises entre 507 et 1 283 mg/L, soit une augmentation de 3,6% à 61,9%. La solubilisation de la matière organique est d'autant plus importante que l'énergie consommée augmente (BEC-6, BEC-7 et BEC-8). L'augmentation de la DCO est attribuée à l'effet direct et indirect de l'électrolyse sur les molécules organiques initialement liées

à la fraction solide des boues. Le temps de traitement n'étant pas suffisamment long pour obtenir une oxydation complète de la matière organique (dégagement du CO₂).

Les résultats relatifs à la DCO obtenus par Vijayaraghavan *et al.* (1998) sont différents de ceux discutés dans la présente étude. En effet, Vijayaraghavan *et al.* (1998) en étudiant l'élimination de la DCO et de la DBO₅ contenus dans un effluent de tannerie à l'aide d'une cellule électrolytique génératrice de HClO, ont observé une augmentation de la concentration de la matière organique au cours des 30 premières minutes suivie d'une décroissance rapide. Ainsi, une fraction de la matière organique solubilisée au cours des 30 premières minutes s'ajoute à celle initialement présente en solution. Lorsque la concentration de HClO devient suffisante, une oxydation complète de la matière organique (DCO et DBO₅) est observée.

Les concentrations en NO₂/NO₃ dans le filtrat de déshydratation des boues traitées sont comparables aux valeurs mesurées dans le filtrat de déshydratation de boues non traitées. Au cours des essais BEC-10, la concentration d'éléments fertilisants (N-NH₄, P-PO₄, DCO, etc.) dans le filtrat de déshydratation des boues n'a pas été mesurée. En revanche, caractérisé par une consommation énergétique relativement faible (616 kWh/tbs) et une température des boues de 21,2°C, l'essai BEC-10 ne devrait pas à priori causer une solubilisation significative des éléments fertilisants.

6.2.4 Turbidité et MES

Les mesures de turbidité et des matières en suspension (MES) effectuées sur le filtrat de déshydratation permettent d'apprécier la qualité de l'effluent. Une turbidité variant entre 14,4 et 61,2 NTU a été enregistrée dans l'effluent de déshydratation de boues traitées comparativement à 62,1 NTU mesurée dans le filtrat de boues non traitées. La concentration des MES variait entre 0,05 et 0,25 g/L dans le filtrat de boues traitées comparée à 0,24 g/L dans le filtrat de boues non traitées. Une faible concentration de turbidité et de MES a été mesurée lors de l'essai BEC-3. Les résultats des MES ne coïncident toutefois pas très bien avec les résultats de turbidité. Il aurait sans doute été préférable de filtrer de plus grand volume pour avoir de plus grands écarts entre la masse initiale et finale lors de la détermination des MES.

La turbidité et la concentration des MES dans l'effluent de déshydratation des boues n'ont pas été mesurées lors de l'essai BEC-10. Cependant l'obtention d'une siccité relativement élevée (32,6%), laisse supposer une meilleure coagulation et floculation des particules colloïdales. Par conséquent, on devrait a priori s'attendre à un effluent de déshydratation de bonne qualité suite à la déshydratation des boues lors de l'essai BEC-10.

6.2.5 Indicateurs de pathogènes

Au cours des huit premiers essais, trois essais ont été repris afin de connaître l'abattement bactérien lors de l'électrolyse (Tableau 8). Il est à noter que ces trois essais (BEC-2, BEC-4 et BEC-6) ont été prolongés à 60 min. Une intensité de 5A a été fixée au cours des essais BEC-2 et BEC-4, alors qu'une intensité de 10A a été imposée lors de l'essai BEC-6. Une diminution d'au moins 2 unités logarithmiques de coliformes totaux et 3 unités logarithmiques de coliformes fécaux a été enregistrée lors des essais BEC-2 et BEC-4. En comparaison, une éradication totale des coliformes totaux (> 7 unités logarithmiques) et des coliformes fécaux (> 5 unités logarithmiques) a été obtenue lors de l'essai BEC-6. D'après les résultats indiqués à la section 6.1.1, la vitesse de production de chlore actif est d'autant plus importante que l'intensité augmente. L'intensité de 10A imposée lors l'essai BEC-6 permet de générer davantage de chlore actif (comparativement aux essais BEC-2 et BEC-4) très efficace pour la désinfection.

Des essais complémentaires de désinfection ont été effectués des essais BEC-9 à BEC12. Différentes intensités de courant (0, 6, 8 et 10A) ont été fixées et une concentration initiale de 8 g/L de NaCl a été maintenue dans les boues. Le temps était également fixé à 60 min. D'après ces résultats, une intensité minimale de 8A (BEC-10) est nécessaire pour atteindre un abattement complet des coliformes totaux et fécaux.

En définitive, les discussions ci-dessus relatives à la conservation des éléments nutritifs, l'élimination des germes pathogènes et la qualité de l'effluent permettent d'attribuer les conditions expérimentales de l'essai BEC-10, comme conditions efficaces de traitement des boues de Haute-Bécancour.

Tableau 7 Essais préliminaires de pré-conditionnement et de stabilisation électrochimique des boues de Haute-Bécancour

Paramètres	Essais													
	CONT1	BEC-1	BEC-2	BEC-3	BEC-4	BEC-5	BEC-6	BEC-7	BEC-8	CONT2	BEC-9	BEC-10	BEC-11	BEC-12
pH final	6,81	6,81	4,71	4,63	4,90	4,63	4,63	4,97	4,53	-	5,70	5,33	5,36	5,15
POR final (mV)	-200	-181	43	139	63	135	135	81	129	-	470	480	556	537
Temp. (°C)	25	30,5	32,2	25,2	22,9	27,5	40,4	29,9	41,2	-	19,9	21,20	25,7	24,5
Intensité (A)	0,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	10,0	10,0	10,0	0,0	6,0	8,0	10,0	10,0
Conductivité (S·m ⁻¹)	1,28	1,1	1,9	2,5	5,63	2,69	3,27	5,37	3,72	1,28	15,2	16,64	14,1	14,4
Durée (min)	-	30	30	30	30	30	30	30	30	-	60	60	60	60
Filtration	SV1	SV1	SV1	SV1	SV1	SV1	SV1	SV1	SV1	SV2	SV2	SV2	SV2	SV2
Consommation (kg/tbs)														
H ₂ SO ₄	0,0	0,0	14,6	10,7	24,1	24,1	10,7	27,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HCl	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	30,9	0,0	21,1	21,1	21,1	22,8
FeCl ₃ (Fe)	0,0	0,0	6,77	13,5	0,0	13,5	13,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
NaCl	0,0	0,0	0,0	0,0	92,5	0,0	0,0	92,5	0,0	0,0	354	354	354	354
Polymère	1,85	2,31	0,93	1,39	1,39	1,39	1,39	2,31	1,39	2,51	2,51	2,51	2,51	3,0
Énergie (kWh/tbs)	0,0	807	483	449	257	590	1471	842	1480	0,0	388	616	885	885
Réactifs (\$CAN/tbs)	9,26	11,55	14,91	25,59	17,48	26,94	25,54	22,45	11,6	12,55	46,89	46,89	46,89	49,65
Énergie (\$CAN/tbs)	0,0	48,42	28,98	26,94	15,42	35,4	88,26	50,52	88,8	0,0	23,26	36,96	53,1	53,1
Siccités après déshydratation (%p/p)	12,5	11,3	15,2	15,7	15,7	14,7	23,4	14,4	23,0	25,3	30,0	32,6	33,5	32,6
Réduction de la masse de boues (% p/p)	-	-10,2	17,9	20,2	20,2	15,2	46,5	13,3	45,8	-	15,8	22,5	24,5	22,4

SV1 : La déshydratation des boues a été effectuée avec une unité de filtration sous vide ayant une surface active de 78,5 cm²
 SV2 : la déshydratation des boues a été effectuée avec une unité de filtration sous vide ayant une surface active de 201 cm²

Tableau 8 Concentration de microorganismes dans les boues et concentration des éléments nutritifs et de matière en suspension dans l'effluent de déshydratation des boues secondaires de Haute de Bécancour

Paramètres	Essais												
	CONT1	BEC-1	BEC-2	BEC-3	BEC-4	BEC-5	BEC-6	BEC-7	BEC-8	BEC-9	BEC-10	BEC-11	BEC-12
Éléments fertilisants													
N-NH ₄ (mg/L)	67,7	61,6	73,3	77,5	68,5	70,8	82,3	80,7	85,7	-	-	-	-
P-PO ₄ (mg/L)	11,7	6,23	0,8	0,18	12,8	10,8	0,63	11,0	14,6	-	-	-	-
NO ₂ /NO ₃ (mg/L)	0,19	0,40	0,12	0,21	0,39	0,22	0,10	0,15	0,24	-	-	-	-
DCO (mg/L)	489	417	507	657	831	621	852	1283	1190	-	-	-	-
Matières en suspension													
Turbidité (NTU)	62,1	61,2	-	14,4	66,6	-	29,0	45,5	36,4	-	-	-	-
MES (g/L)	0,24	0,25	-	0,05	0,18	-	0,05	0,15	0,15	-	-	-	-
Microorganismes													
Coliformes fécaux (UFC/100ml)	1,2x10 ⁶		8,4x10 ³		1,2x10 ³		0,00		3,2x10 ⁶	2,1x10 ⁴	0,00	0,00	0,00
Coliformes totaux (UFC/100 ml)	1,9x10 ⁷		1,6x10 ⁵		n.d.		0,00		8,1x10 ⁶	1,2x10 ⁵	0,00	0,00	0,00

6.3 Optimisation des conditions de traitement des boues de Haute-Bécancour

Dans l'optique de réduire davantage les coûts associés au traitement, des essais complémentaires d'optimisation (basés sur l'essai BEC-10) ont été entrepris. L'acide chlorhydrique (HCl) est substitué par l'acide sulfurique (H₂SO₄). Au cours des essais BEC 13 à BEC-17 (Tableau 9), différentes concentrations de NaCl (0, 2, 4, 6, 8 g/L) ont été ajoutées aux boues afin de déterminer la concentration optimale pour laquelle une meilleure déshydratation est obtenue. L'ajout de NaCl permet également d'améliorer la conductivité du milieu et de réduire ainsi la consommation énergétique. L'intensité du courant a été fixée à 8A. La filtration sous vide a été effectuée avec l'unité de filtration SV2.

6.3.1 Déshydratation des boues et consommation des réactifs

La siccité après déshydratation des boues contrôles (CONT-3) est maintenue à 25,3%. L'application du procédé permet d'accroître la siccité de boues entre 32% et 34% par rapport aux boues non traitées (25,3%). En revanche, la siccité diminue lorsque la concentration de NaCl augmente de 266 à 354 kg/tbs. Cette baisse de la siccité pourrait être attribuée à une concentration résiduelle très élevée de HClO, laquelle est susceptible d'interagir avec le flocculant et empêcher une bonne floculation des boues. L'apport de NaCl est tout de même intéressant, car il permet de réduire jusqu'à 60% la quantité d'énergie consommée lors de l'électrolyse. La meilleure siccité des boues déshydratées (34,2%) a été obtenue pour une concentration optimale de NaCl de 177 kg/tbs.

6.3.2 Consommation et coûts des réactifs

L'apport de NaCl dans le milieu réactionnel permet de diminuer les coûts de l'énergie. Ainsi, un coût d'énergie de 140 \$CAN/tbs a été enregistré lors de l'essai BEC-13 (absence de NaCl) alors qu'un coût d'énergie de 54 \$CAN/tbs a été calculé lors de l'essai BEC-15 (ajout de NaCl).

La conductivité est un facteur important des coûts reliés à la consommation énergétique. La valeur de la conductivité est directement liée à la concentration en sel, et inversement

proportionnelle aux coûts énergétiques. Les coûts totaux de traitement se stabilisent lorsque les coûts reliés à l'ajout de NaCl ne font pas diminuer suffisamment les coûts énergétiques (essais BEC 15 et BEC-16). Les coûts totaux de ces deux essais sont de 84 \$CAN/tbs.

La balance entre les coûts des réactifs et les coûts énergétiques se fait lorsque la concentration de NaCl est de 4 g/L (177 kg/tbs), soit l'essai BEC-15. La siccité obtenue après traitement est de 34,1%, ce qui entraîne une réduction de la masse de boues de 25,9%.

Tableau 9 Essais d'optimisation des conditions de traitement et de stabilisation électrochimique des boues secondaires de Haute-Bécancour

Paramètres	Essais					
	CONT-3	BEC-13	BEC-14	BEC-15	BEC-16	BEC-17
pH final	-	5,70	3,85	4,51	4,75	5,10
POR final (mV)	-	470	280	405	635	430
Temp. (°C)	10,0	40,1	26,8	23,2	21,5	20,3
Intensité (A)	0,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Conductivité (S·m ⁻¹)	1,6	2,45	5,3	7,81	11,07	14,8
Durée (min)	-	60	60	60	60	60
Filtration	SV2	SV2	SV2	SV2	SV2	SV2
Consommation (kg/tbs)						
H ₂ SO ₄	0,0	29,2	23,3	23,3	23,3	23,3
NaCl	0,0	0,0	88,50	177	266	354
Polymère	2,5	2,5	2,5	2,5	3,01	2,5
Énergie (KWh/tbs)	0,0		1246	899	729	644
Réactifs (\$CAN/tbs)	12,55	15,48	22,67	30,46	40,76	46,05
Énergie (\$CAN/tbs)	0,0	140,16	74,76	53,94	43,74	38,64
Siccités après déshydratation (% p/p)	25,3	32,4	32,2	34,1	23,5	25,8
Réduction de la masse de boues (% p/p)	-	21,9	21,4	25,9	-7,62	1,89

SV2. : La déshydratation des boues a été effectuée avec une unité de filtration sous vide ayant une surface active de 201 cm²

Il est important de souligner que les conditions expérimentales imposées lors des essais BEC-10 et BEC-17 sont pratiquement similaires, mais les siccités des boues déshydratées sont très différentes (32,6% et 25,8% respectivement). Ces résultats peuvent être attribués à une mauvaise floculation des boues (destruction des floccs lors du mélange boue-polymère), ou encore, à une mauvaise manipulation quelconque. Par conséquent, des essais complémentaires visant à vérifier la reproductibilité ou la répétitivité des résultats ont été effectués. Ces résultats sont indiqués à la section suivante.

6.4 Reproductibilité des conditions optimales de traitement des boues de Haute-Bécancour

6.4.1 Conditions opératoires et siccités des boues déshydratées

Le Tableau 10 présente les valeurs moyennes des paramètres opératoires (pH, POR, température, conductivité) mesurées à la fin de chaque essai. Dans le cas des boues non traitées, la valeur moyenne de pH était de $6,35 \pm 0,15$ alors celle du POR était de -115 ± 49 mV. Pour ce qui est des boues traitées, une valeur moyenne de pH de $4,81 \pm 0,18$ et une valeur moyenne de POR de 437 ± 33 mV ont été obtenues. Les valeurs négatives de POR mesurées dans les boues non traitées sont caractéristiques d'un milieu très réducteur. En comparaison, les valeurs élevées de POR mesurées dans les boues traitées indiquent un milieu très oxydant favorisé par la production de HClO lors de l'électrolyse. La température moyenne initiale des boues était de $11,3^{\circ}\text{C} \pm 0,4$, alors que celle des boues traitées était de $26,4 \pm 1,8$.

L'augmentation de la température finale des boues traitées peut être attribuée à la conductivité ou encore à la résistance du milieu réactionnel, laquelle est étroitement liée à la distance inter électrode. Dans tout le circuit électrique jusqu'aux électrodes, la conductivité est électronique et donc généralement bonne. Dans les boues (milieu réactionnel), le passage du courant d'une électrode à une autre est dû à la conductivité ionique (ions en solution). La résistance du milieu réactionnel est d'autant plus importante que la conductivité est faible.

Elle est proportionnelle à la distance (d) entre les électrodes et inversement proportionnelle à la surface (s) des électrodes.

$$R = \ell \cdot d / s$$

Équation 29

Dans cette expression ℓ représente la résistance du milieu (liée de la conductivité)

Lors des essais, la conductivité du milieu est passée d'une valeur moyenne de $2,3 \pm 0,7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ (boues initiales) à une valeur finale de $8,2 \pm 0,4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ (boues traitées). Cette augmentation de la conductivité finale est due à l'emploi combiné de H_2SO_4 et de NaCl . La conductivité du milieu est donc relativement bonne. L'augmentation de la température finale (induite par une forte résistance du milieu) serait donc en grande partie attribuée à la distance inter électrode relativement élevée (4 cm).

Les faibles valeurs d'écart type calculées pour chacun des paramètres opératoires montrent que les essais ont été effectués dans les mêmes conditions en minimisant autant que possible les erreurs de manipulation. Une valeur moyenne de $23,9 \pm 1,3\%$ a été enregistrée lors des essais de déshydratation des boues non traitées. En comparaison, l'application du traitement électrochimique permet d'accroître la siccité des boues à une valeur moyenne de $33,4 \pm 1,4\%$ soit un gain de siccité de 9,5 points. Cette hausse de la siccité entraîne en moyenne, une réduction de 29,3% de la masse de boues générées.

Des faibles valeurs d'écart type calculées lors de l'estimation de la siccité des boues déshydratées, ainsi que celles relatives à la masse de boues à gérer indiquent que les résultats obtenus sont reproductibles.

Tableau 10 Valeurs moyennes des paramètres opératoires lors de l'application des conditions optimales de conditionnement et de stabilisation des boues secondaires de Haute-Bécancour

Boues	Paramètres					
	pH	POR (mV)	Temp. (°C)	Conductivité (S·m ⁻¹)	Siccité après déshydratation (%)	Réduction masse de boues (%)
Boues non traitées						
NT1	6,19	-120	11,7	3,11	24,4	-
NT2	6,47	-96	11,0	1,92	24,9	-
NT3	6,40	-124	11,4	1,9	22,4	-
<i>Moyenne</i>	<i>6,35</i>	<i>-115</i>	<i>11,3</i>	<i>2,31</i>	<i>23,9</i>	-
<i>Écart-type</i>	<i>0,15</i>	<i>49</i>	<i>0,4</i>	<i>0,69</i>	<i>1,3</i>	-
Boues traitées						
BEC-15A	4,61	475	26,4	8,68	34,9	32,5
BEC-15B	4,94	415	23,5	7,91	32,1	26,6
BEC-15C	4,89	421	26,8	8,01	33,1	28,9
<i>Moyenne</i>	<i>4,81</i>	<i>437</i>	<i>25,6</i>	<i>8,2</i>	<i>33,4</i>	<i>29,3</i>
<i>Écart-type</i>	<i>0,18</i>	<i>33</i>	<i>1,8</i>	<i>0,42</i>	<i>1,4</i>	<i>3,0</i>

6.4.2 Consommation et coûts des réactifs

Les consommations moyennes des réactifs et d'énergie nécessaires à la réalisation des essais sont présentées au Tableau 11. Une dose moyenne de 23,3 kg de H₂SO₄ a été requise pour l'acidification des boues à des pH compris entre 4,6 et 4,9. La hausse de la concentration en ions chlorures dans les boues (nécessaire à la production de HClO) a nécessité un apport de 177 kg NaCl/tbs. Une consommation énergétique moyenne de 856 ± 7 kWh/tbs a été enregistrée. La floculation des boues traitées a occasionné une consommation en polymère de 2,5 kg/tbs, comparativement aux boues non traitées qui ont nécessité une concentration de 1,9 kg/tbs.

Finalement, le coût moyen total des réactifs et d'énergie utilisés pour le traitement des boues de Haute-Bécancour est établi à $81,9 \pm 0,5$ \$CAN/tbs, comparativement à $9,3 \pm 0,0$ \$CAN/tbs estimé pour la floculation des boues non traitées.

À ces coûts, s'ajoutent ceux relatifs à la disposition finale des boues (transport, enfouissement ou épandage). Si on suppose que la station d'épuration de Haute-Bécancour produit 1 tonne de boues sèches (tbs) par jour et en considérant la siccité moyenne des boues traitées de 33,4% (p/p), une quantité 2,99 tonnes de boues humides serait produite par jour. En comparaison, une quantité de 4,18 tonnes de boues humides serait produite dans le cas des boues non traitées ayant une siccité moyenne de 23,4%. En considérant un coût de transport et de disposition de 70\$ CAN/t.m. (prix moyen fixé sur le marché) la disposition des boues non traitées entraînerait des coûts de 336\$ par jour comparés à 209 \$ par jour requis pour la disposition des boues traitées. En somme, pour une tonne de boues sèches produite par jour, un coût total de 345\$ (incluant conditionnement, transport et disposition) serait requis pour la gestion des boues non traitées, alors qu'un coût de 291\$ serait nécessaire pour la gestion des boues traitées.

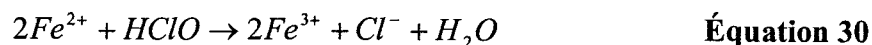
Tableau 11 Consommations et coûts moyens des réactifs lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de Haute-Bécancour

Mesures	Boues non traitées		Boues traitées	
	Kg/tbs	\$CAN/tbs	Kg/tbs	\$CAN/tbs
H ₂ SO ₄	0,0 ± 0,0	0,00 ± 0,0	23,34 ± 0,00	2,33 ± 0,00
NaCl	0,0 ± 0,0	0,00 ± 0,0	177 ± 0,00	15,60 ± 0,00
Polymère	1,85 ± 0,00	9,26 ± 0,00	2,51 ± 0,00	12,60 ± 0,00
Énergie (kWh/tbs)	0,0 ± 0,0	0,00 ± 0,00	856 ± 7	51,37 ± 0,45
<i>Total</i>	-	9,26 ± 0,00	-	81,90 ± 0,45

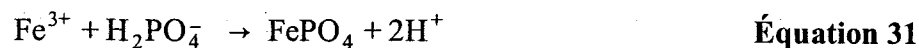
6.4.3 Éléments nutritifs et matière organique

Les concentrations des éléments nutritifs et de la matière organique en solution suite au traitement des boues sont présentées au Tableau 12. Des hausses des concentrations de Ca, K et Mg (estimées respectivement à 52, 22 et 32%) ont été observées. Une augmentation de la matière organique (DCO) en solution (estimée à 35%) a aussi été observée. Une fraction des éléments nutritifs (K, Mg et Ca) et de la matière organique, initialement associés aux matières insolubles présentes dans les boues, est mise en solution suite à l'application du procédé. En effet, cette solubilisation des éléments nutritifs fait suite à la réaction entre HClO et les matières insolubles des boues sur lesquelles étaient fixées ces éléments. Dans tous les cas, l'application du procédé n'entraîne pas une solubilisation considérable de K, Mg, Ca et de la DCO.

Les concentrations de P et de NH₄ mesurées dans le filtrat de déshydratation des boues traitées sont du même ordre de grandeur que celle enregistrées dans l'effluent de déshydratation des boues non traitées, alors que la concentration de PO₄ a été réduite de 44% dans l'effluent de déshydratation des boues traitées. La réduction des PO₄ en solution est attribuée à une précipitation des ions phosphate lors du traitement. En effet, le fer ferreux (Fe²⁺) est souvent présent en solution dans les boues d'épuration. L'acide hypochloreux (HClO) produit lors de l'électrolyse est capable de réagir avec les ions ferreux pour conduire à la formation des ions ferriques (Fe³⁺) suivant la réaction :



Les ions Fe³⁺ formés sont donc susceptibles de réagir par coprécipitation avec les ions phosphates en solution :



Le composé FePO₄ se retrouve ainsi dans la fraction solide des boues, ce qui entraîne une diminution de la concentration d'ions phosphates en solution.

Les fortes concentrations de soufre (280 mg/L) mesurées dans le filtrat de déshydratation des boues traitées sont attribuées à l'utilisation de H₂SO₄ nécessaire à l'acidification des boues.

Tableau 12 Concentrations (mg/L) des éléments nutritifs et de la matière organique dans le filtrat de déshydratation lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de Haute-Bécancour

Essais	Ca	K	Mg	P	S	NH ₄	PO ₄	DCO
Boues non traitées								
NT1	60,2	92,2	68,0	8,20	0,44	82,2	5,7	940
NT2	56,7	85,9	64,4	7,2	0,29	73,7	4,4	921
NT3	62,1	104,6	67,4	6,2	0,60	72,5	3,7	846
<i>Moyenne</i>	<i>59,7</i>	<i>94,2</i>	<i>66,6</i>	<i>7,2</i>	<i>0,44</i>	<i>76,1</i>	<i>4,6</i>	<i>902</i>
<i>Écart-type</i>	<i>2,77</i>	<i>9,5</i>	<i>1,9</i>	<i>1,0</i>	<i>0,16</i>	<i>5,3</i>	<i>1,0</i>	<i>50</i>
Boues traitées								
BEC-15 A	121	120	95,9	6,74	289	76,7	2,5	1406
BEC-15 B	125	121	97,8	6,40	314	78,5	2,6	1351
BEC-15 C	126	122	98,2	7,04	295	75,2	2,6	1432
<i>Moyenne</i>	<i>124</i>	<i>121</i>	<i>97,3</i>	<i>6,73</i>	<i>299</i>	<i>76,8</i>	<i>2,6</i>	<i>1396</i>
<i>Écart-type</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1,2</i>	<i>0,32</i>	<i>13</i>	<i>1,7</i>	<i>0,1</i>	<i>41</i>

6.4.4 Indicateurs de pathogènes

Les concentrations (UFC/100 mL) de coliformes fécaux et totaux mesurées dans les boues (boues liquides) avant et après traitement sont présentées au Tableau 13. Les résultats obtenus montrent une désinfection totale des coliformes fécaux (supérieure à 5 unités logarithmiques) et une réduction appréciable des coliformes totaux (supérieure 4 unités logarithmiques). Ces résultats enregistrés montrent que les boues décontaminées sont conformes aux critères québécois (P1) en ce qui concerne les limites maximales permises des concentrations des coliformes fécaux (< 1000 NPP/g). Le traitement permet donc une stabilisation des boues municipale du point de vue microbiologique.

Tableau 13 Dénombrement des coliformes fécaux et totaux dans les boues non- traitées et traitées lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de Haute-Bécancour

Essais	Coliformes fécaux (UFC ^a /100 ml)	Coliformes totaux (UFC/100 ml)
Boues non traitées		
NT-1	4,3 x 10 ⁵	2,6 x 10 ⁶
NT-2	4,1 x 10 ⁵	2,0 x 10 ⁶
NT-3	5,0 x 10 ⁵	3,4 x 10 ⁶
<i>Moyenne</i>	<i>4,5 x 10⁵</i>	<i>2,7 x 10⁶</i>
<i>Écart type</i>	<i>4,7 x 10⁴</i>	<i>7,0 x 10⁵</i>
Boues traitées		
BEC-15A	0	0
BEC-15B	0	66
BEC-15C	0	66
<i>Moyenne</i>	<i>0</i>	<i>44</i>
<i>Écart type</i>	<i>0</i>	<i>38</i>

^a UFC : unité formatrice de colonie

6.4.5 Odeurs

L'émission d'odeurs nauséabondes des boues étant un problème lors de la gestion de ces dernières, un test de perception olfactif a été élaboré afin d'évaluer le niveau de désodorisation des boues suite au traitement chimique. Le suivi de la génération des odeurs a été effectué selon la méthode de perception olfactive d'odeurs basée sur une échelle de 1 (absence d'odeur) à 5 (présence odeurs très désagréable). Pour ce faire, treize individus de sensibilités différentes ont été soumis au test. Au total, huit échantillons ont été présentés aux individus parmi lesquels, se trouvaient trois échantillons de boues traitées et déshydratées, trois échantillons de boues non traitées et déshydratées et deux échantillons contrôles (contrôle négatif et contrôle positif). Le contrôle négatif était constitué de terre noire vendue dans le commerce pour la croissance des plantes, alors que le contrôle positif était constitué de boues de papetière non traitées et déshydratées maintenues à température ambiante plus de quatre semaines. Ces deux échantillons

contrôles ont servi comme base de comparaison avec les boues traitées et non traitées issues de la station de Haute-Bécancour.

Au total, 39 (13 x 3) résultats ont été respectivement obtenus sur les boues traitées et non traitées. En ce qui concerne les échantillons contrôles (terre noire et boues de papetière), 13 résultats ont été respectivement enregistrés.

Une valeur moyenne de $3,8 \pm 0,8$ a été attribuée aux boues non traitées, alors qu'une valeur de $2,3 \pm 0,8$ a été attribuée aux boues traitées. En ce qui concerne les échantillons contrôles, une valeur de $1,2 \pm 0,4$ a été attribuée au contrôle négatif (terre noire) et une valeur de $5,0 \pm 0,1$ a été attribuée au contrôle positif (boues de papetière non traitées).

La perception olfactive étant différente d'un individu à l'autre, la moyenne obtenue pour chaque type de boues pourrait ne pas être représentative. En considérant l'ensemble des résultats obtenus sur chaque type d'échantillon comme étant une population statistique et en admettant que la population échantillonnée suit une loi normale, il est possible de déterminer le pourcentage de confiance ou l'intervalle de confiance de la vraie moyenne (μ). L'intervalle de confiance (I.C.) sur la vraie moyenne peut être calculé comme suit (d'après la loi normale) :

$$I.C. = \bar{x} \pm Z_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{N}} \quad \text{Équation 32}$$

Dans cette expression, \bar{x} (moyenne expérimentale) représente l'estimation de la moyenne absolue μ_m , et s , l'écart type de l'échantillon (bon estimateur de l'écart type absolu σ). Le paramètre $Z_{\alpha/2}$ est une valeur déterminée à partir de la table de la loi normale, et α représente le niveau significatif ($1-\alpha$ = niveau de confiance). La valeur N représente le nombre d'échantillons de la population.

Si on fixe le niveau de confiance à 99% ($Z_{\alpha} = 2,576$), l'intervalle de confiance dans laquelle se trouve la moyenne absolue (la vraie moyenne) pour chaque type d'échantillon analysé est indiqué dans le tableau ci-dessous :

Tableau 14 Intervalles de confiances des moyennes obtenus lors du test de perception olfactif sur les boues traitées et non traitées provenant de la station d'épuration de Haute-Bécancour

	Contrôle - ^a	boues traitées	boues non traitées	Contrôle + ^b
I.C($\alpha= 1\%$)	[0,92; 1,54]	[1,97; 2,63]	[3,47; 4,13]	[4,94; 5,14]

^a Le contrôle négatif : terre noire

^b Le contrôle positif : boues de papetière déshydratées non traitées issue d'un procédé PCTMB

Ces résultats permettent d'affirmer avec une grande confiance ($1-\alpha= 0,99$) que la moyenne théorique des odeurs perçues par les volontaires se situe entre 0,92 et 1,54 pour le contrôle négatif, et elle se situe entre 4,94 et 5,14 pour le contrôle positif. En comparaison, la moyenne absolue des odeurs perçues dans les échantillons de boues traitées se situe entre 1,97 et 2,63, alors que celle des boues non traitées est comprise entre 3,47 et 4,13.

Il est important de noter que les intervalles de confiances déterminés ne s'entrecoupent pas. Les volontaires ont donc notés des différences d'intensités d'odeurs sur chaque type d'échantillon (boues traitées, boues non traitées, contrôle positif et contrôle négatif).

Le traitement entraîne une diminution notable des odeurs nauséabondes émises par les boues non traitées. Les boues non traitées se situant à la limite d'une odeur qualifiée de « désagréable », alors que les boues traitées se situent légèrement au-dessus d'une odeur qualifiée de « pas désagréable ».

6.4.6 Composés organiques toxiques

Les principaux contaminants organiques retrouvés dans les boues non traitées, ainsi que dans les boues traitées sont regroupés au Tableau 15. Après traitement il n'y a pas d'augmentation significative des composés biphényles polychlorés (BPC). Selon les consignes canadiennes du Ministère de l'environnement, des concentrations de BPC de l'ordre de 0,5 mg/kg sont recommandées pour usage en agriculture (SAIC, 2002).

Pour ce qui est des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), Les concentrations mesurées dans les boues traitées et non traitées étaient pour la plupart inférieures à 1 mg/kg ou en dessous des limites de détection.

En ce qui concerne les trihalométhanes (THM) et les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM), les concentrations mesurées dans les boues traitées et non traitées étaient pour la plupart inférieures aux limites de détection, à l'exception du chloroforme et du toluène. Les mesures effectuées dans les boues traitées indiquaient des concentrations moyennes de 3,8 mg chloroforme/kg MS et 28,5 mg toluène/kg MS, alors que dans les boues non traitées des concentrations en dessous des limites de détection ont été enregistrées. Les résultats obtenus montrent que les boues traitées satisfont respectivement aux critères québécois (B) et (C) en ce qui concerne, respectivement les limites maximales permises de concentrations de chloroforme (5 mg/kg MS et 50 mg/kg) et de toluène (3 mg/kg MS et 30 mg/kg) pour une valorisation des boues comme matières fertilisantes.

Les teneurs en composés phénoliques dans les boues traitées et non traitées sont également, pour la plupart, inférieures aux limites de détection, à l'exception des composés suivants : 4-chlorophénol, 2, 4 et 2, 5-dichlorophénol et 2,4,6-trichlorophénol. Dans les boues traitées des concentrations moyennes respectives de 2,05, 3,45 et 5,00 mg/kg ont été mesurées, comparativement aux boues non traitées où ces concentrations étaient quasiment nulles. D'après la littérature, ces composés sont généralement issus de la réaction entre le phénol et le chlore. Or, dans les boues non traitées, la concentration de phénol enregistrée était quasiment nulle (inférieure à la limite de détection). Comment peut-on alors expliquer la formation de ces composés phénoliques dans les boues traitées?

En effet, dans la plupart des eaux usées et des boues d'épuration, il existe des substances humiques caractérisées par une structure polyaromatique portant plusieurs types de groupement (hydroxyles, méthoxyles et carboxyliques). Au cours du traitement, ces grosses molécules à structure complexe peuvent être fragmentées en plusieurs petites molécules par action directe de l'électrolyse (oxydation des molécules sur l'électrode), ou encore, par action indirecte (action de HClO sur les molécules). La fragmentation de ces substances humiques peut ainsi conduire à la

formation des phénols. Par la suite, le phénol réagit avec le HClO pour former des chlorophénols suivant le mécanisme présenté ci-dessous.

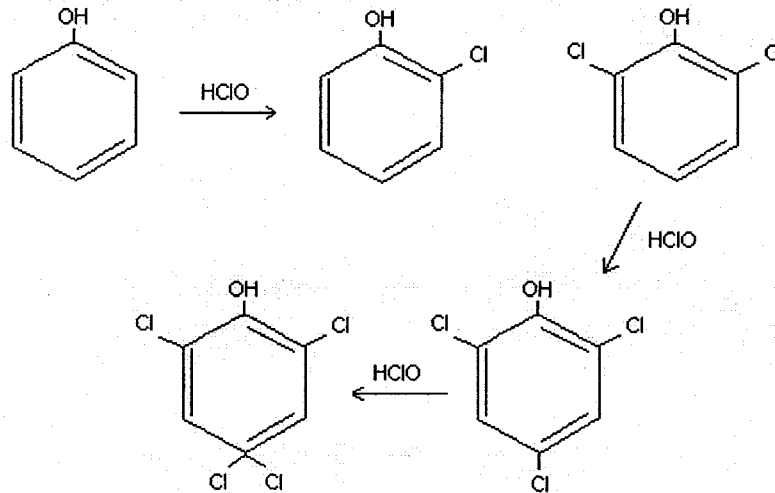


Figure 17 Action de l'acide hypochloreux sur le phénol : formation de chlorophénols

D'après les travaux réalisés par Delatt (1981), les chlorophénols (notamment les dichlorophénols) sont de bons précurseurs de trihalométhanes. Les concentrations de chloroformes enregistrées dans les boues traitées résultent en effet de la réaction entre les chlorophénols et l'acide hypochloreux (Figure 7).

Dans tous les cas, les concentrations des composés phénoliques mesurées indiquent que les boues traitées satisfont aux critères québécois (C) en ce qui concerne les limites maximales requises de concentration de 4-chlorophénol (5 mg/kg), de 2,4 et 2,5-dichlorophénol (5 mg/kg) et de 2,4,6-trichlorophénol (5 mg/kg) pour la valorisation des boues en milieu commercial ou industriel.

Tableau 15 Concentrations des HAP et BPC dans les échantillons de boues non-traitées et traitées lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de Haute-Bécancour

Paramètres	Unités	Boues non traitées		Boues traitées	
		NT-1	NT-2	BEC-15A	BEC-15B
Biphényles polychlorés (BPC)					
Arochlor 1242	mg/kg	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 2,0
Arochlor 1246	mg/kg	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 2,0
Arochlor 1254	mg/kg	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 2,0
Arochlor 1260	mg/kg	< 2,0	< 2,0	< 3,0	< 2,0
HAP					
Naphtalène	mg/kg	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Fluorène	mg/kg	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Phénanthrène	mg/kg	0,4	0,4	0,8	0,4
Anthracène	mg/kg	< 2,0	< 2,0	2,0	< 2,0
Fluoranthène	mg/kg	0,4	0,4	0,9	0,5
Pyrène	mg/kg	0,6	0,6	0,9	0,6
Benzo (a) anthracène	mg/kg	0,2	0,2	0,4	0,2
Chrysène	mg/kg	0,4	0,4	0,6	0,4
Benzo (b,j,k) fluoranthène	mg/kg	0,5	0,5	0,8	0,5
Benzo (a) pyrène	mg/kg	0,2	0,2	0,3	0,2
Benzo (g,h,i) pérylène	mg/kg	< 2,0	< 2,0	2,0	2,0
HAM-THM					
Chlorure de vinyle	mg/kg	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Dichlorométhane	mg/kg	< 50	< 50	< 50	< 50
Chloroforme	mg/kg	< 1,0	< 1,0	3,5	4,1
Tétrachlorure de carbone	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Benzène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Toluène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	32	25
Tétrachloroéthène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Chlorobenzène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Éthylbenzène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Styrène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Bromoforme	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Phénols					
Phénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
o-phénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
m-phénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
p-phénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
2-chlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,1
3-chlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
4-chlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	1,8	2,3
2,4 et 2,5 Dichlorophénol	mg/kg	< 2,0	< 2,0	3,1	3,8
3,5-Dichlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
2,3-Dichlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
2,4,6-Trichlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	4,8	5,2
2,3,6-Trichlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
2,4,5-Trichlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Pentachlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0

6.5 Essais de traitement des boues secondaires de la papetière Bowater de Donnacona

6.5.1 Conditions opératoires et siccités des boues déshydratées

Les conditions opératoires optimales déterminées lors du traitement des boues municipales de Haute-Béancour (BEC-15) ont été directement appliquées aux boues d'épuration secondaires issues de l'usine de pâtes et papiers Bowater de Donnacona. Le polymère organique retenu pour la floculation des boues traitées et non traitées était le réactif LPM 9511. Le Tableau 16 présente les paramètres opératoires ainsi que la siccité des boues déshydratées enregistrées lors des essais effectués en triplicata.

Les faibles valeurs d'écart type calculées pour chacun des paramètres opératoires (pH, POR, température et conductivité) montrent que les essais ont été effectués dans les mêmes conditions, en minimisant autant que possible les erreurs de manipulation. Ainsi, pour les boues non traitées, une valeur moyenne de pH de $6,24 \pm 0,13$ et une valeur moyenne de POR de -117 ± 53 ont été enregistrées. Les valeurs moyennes de pH et de POR des boues traitées se situaient respectivement à $4,41 \pm 0,16$ et POR de 490 ± 113 mV. La température moyenne initiale des boues était de $14,3 \pm 2,4^{\circ}\text{C}$ alors que celle des boues traitées était de $26,1 \pm 0,49^{\circ}\text{C}$. Comme il a été mentionné précédemment, l'augmentation de la température des boues lors du traitement est principalement attribuée à la distance inter électrode relativement élevée en supposant que la conductivité des boues traitées était relativement bonne ($7,69 \pm 0,22 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) comparativement aux boues non traitées ($0,93 \pm 0,16 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$).

Une valeur moyenne de siccité de $19,8 \pm 0,16\%$ a été enregistrée lors des essais de déshydratation des boues non traitées. En comparaison, l'application du traitement électrochimique permet d'accroître la siccité des boues à une valeur moyenne de $25,3 \pm 1,2\%$, soit un gain de siccité de 5,5 points. Cette hausse de la siccité entraîne en moyenne, une réduction de $21,2 \pm 3,8\%$ de la masse de boues générées. Les faibles valeurs d'écart type mesurées lors de l'estimation de la siccité des boues déshydratées et de la masse de boues à gérer indique que les résultats obtenus sont reproductibles.

Tableau 16 Valeurs moyennes des paramètres opératoires lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de la papetière Bowater de Donnacona

Boues	Paramètres					
	pH	POR (mV)	Temp. (°C)	Conductivité (S•m-1)	Siccité après déshydratation (%)	Réduction masse de boues (%)
Boues non traitées						
NT1	6,16	-160	17	0,84	19,8	-
NT2	6,17	-105	13,5	0,83	20,0	-
NT3	6,39	-55	12,3	1,11	19,7	-
<i>Moyenne</i>	<i>6,24</i>	<i>-117</i>	<i>14,3</i>	<i>0,93</i>	<i>19,9</i>	<i>-</i>
<i>Écart-type</i>	<i>0,13</i>	<i>53</i>	<i>2,4</i>	<i>0,16</i>	<i>0,16</i>	<i>-</i>
Boues traitées						
DONA-1A	4,84	460	26,7	7,48	24,8	19,9
DONA-1B	3,72	616	25,9	7,69	26,6	25,4
DONA-1C	4,68	395	25,8	7,91	24,3	18,3
<i>Moyenne</i>	<i>4,41</i>	<i>490</i>	<i>26,1</i>	<i>7,69</i>	<i>25,3</i>	<i>21,2</i>
<i>Écart-type</i>	<i>0,61</i>	<i>113</i>	<i>0,49</i>	<i>0,22</i>	<i>1,2</i>	<i>3,8</i>

6.5.2 Consommation et coûts des réactifs

Les consommations moyennes des réactifs et de l'énergie nécessaire à la réalisation des essais sont présentées au Tableau 17. Une dose moyenne de 13,2 kg de H₂SO₄/tbs a été requise pour l'acidification des boues. La hausse de la concentration en ions chlorures dans les boues (nécessaire à la production de HClO) a nécessité un apport de 200 kg NaCl/tbs. Une consommation énergétique moyenne de 1 096 ± 35 kWh/tbs a été enregistrée. La floculation des boues traitées et non traitées a occasionné une consommation en polymère de 3,0 kg/tbs.

Les coûts pour la floculation des boues non traitées sont estimés à 15,2 \$CAN/tbs. Le coût moyen total des réactifs et d'énergie utilisés pour le traitement des boues secondaires de l'usine

de pâtes et papier Bowater de Donnacona est établi à 100 ± 2 \$CAN/tbs. Ce coût de traitement est légèrement supérieur à ceux pour le traitement des boues municipales de Haute-Béancour (essai BEC-15), lequel est estimé à 84 \$CAN/tbs. Cette augmentation est attribuable à la hausse de la consommation énergétique enregistrée lors du traitement des boues de papetière (1 096 kWh/tbs pour les essais DONA comparativement à 856 kWh/tbs pour l'essai BEC-15). L'aspect très fibreux des boues de papetière limite probablement la migration des ions chargés vers les électrodes, lesquels ions sont responsables de la conduction du courant dans le milieu réactionnel.

À ces coûts, s'ajoutent les coûts relatifs à la disposition finale des boues (transport, enfouissement ou épandage). Si on suppose que la station d'épuration de l'usine Bowater de Donnacona produit 1 tonne de boues sèches (tbs) par jour et en considérant la siccité moyenne des boues traitées de 25,3% (p/p), une quantité 3,95 tonnes de boues humides serait produite par jour. En comparaison, une quantité de 5,03 tonnes de boues humides serait produite dans le cas des boues non traitées ayant une siccité moyenne de 19,9%.

Tableau 17 Consommations et coûts moyens des réactifs lors de l'application des conditions optimales de stabilisation sur des boues secondaires de la papetière Bowater de Donnacona

Mesures	Boues non traitées		Boues traitées	
	kg/tbs	\$CAN/tbs	kg/tbs	\$CAN/tbs
H ₂ SO ₄	0,0 ± 0,0	0,00 ± 0,0	13,19 ± 0,00	1,32 ± 0,00
NaCl	0,0 ± 0,0	0,00 ± 0,0	200 ± 0,00	17,60 ± 0,00
Polymère	3,00 ± 0,00	15,20 ± 0,00	3,00 ± 0,00	15,20 ± 0,00
Énergie	0,0 ± 0,0	0,00 ± 0,00	1096 ± 35	65,77 ± 2,12
<i>Total</i>	-	15,20 ± 0,00	-	99,71 ± 2,12

En considérant un coût de transport et de disposition de 70 \$CAN/t.m. (prix moyen régulièrement fixé sur le marché) la disposition des boues non traitées entraînerait des coûts de

352 \$ par jour, comparés à 277 \$ requis pour la disposition des boues traitées. En somme, pour une tonne de boues sèches produite par jour par la papetière Bowater de Donnacona, un coût total de 367 \$ (incluant conditionnement, transport et disposition) serait requis pour la gestion des boues non traitées, alors qu'un coût de 376\$ serait nécessaire pour la gestion des boues traitées.

6.5.3 Éléments nutritifs et matière organique

Le Tableau 18 présente les concentrations des éléments fertilisants présents dans le filtrat de déshydratation des boues de papetière. Les concentrations d'azote ammoniacal (NH_4) et de phosphate (PO_4) mesurées dans le filtrat de boues traitées sont semblables à celles mesurées dans le filtrat des boues non traitées. L'application du procédé n'entraîne donc pas une solubilisation de NH_4 et PO_4 .

Tableau 18 Concentrations (mg/L) des éléments nutritifs et de la matière organique dans le filtrat de déshydratation lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de la papetière Bowater de Donnacona

Essais	NH_4	PO_4	DCO
Boues non traitées			
NT1	48,1	22,0	583
NT2	48,4	19,7	363
NT3	39,8	22,7	705
<i>Moyenne</i>	<i>45,4</i>	<i>21,5</i>	<i>550</i>
<i>Écart-type</i>	<i>4,9</i>	<i>1,6</i>	<i>173</i>
Boues traitées			
DONA-1A	44,0	19,8	1 006
DONA-1B	40,6	22,8	931
DONA-1C	42,4	23,1	972
<i>Moyenne</i>	<i>42,3</i>	<i>21,9</i>	<i>970</i>
<i>Écart-type</i>	<i>1,7</i>	<i>1,8</i>	<i>36</i>

À l'inverse, on note une solubilisation non négligeable de la matière organique (DCO). La DCO passe ainsi, d'une valeur de 550 ± 173 mg/L dans le filtrat des boues non traitées à une valeur de 970 ± 36 mg/L dans le filtrat des boues traitées, soit une augmentation de 43,3%. Une forte valeur d'écart type a cependant été mesurée lors de l'analyse de DCO effectuée sur les échantillons de filtrat de boues non traitées. Des erreurs d'analyses ont donc probablement été commises lors de la mesure de la DCO du filtrat des boues non traitées.

6.5.4 Indicateurs de pathogènes

Le Tableau 19 présente les concentrations (UFC/100 mL) de coliformes fécaux et totaux mesurées dans les boues (boues liquides) avant et après traitement. La concentration initiale de coliformes fécaux et totaux dans les boues était de $2,71 \times 10^5$ et $3,56 \times 10^5$ respectivement. Après traitement, une éradication totale des coliformes fécaux (abattement supérieur à 5 unités logarithmiques) a été enregistrée alors qu'une concentration résiduelle de coliformes totaux de 22 UFC/100 mL a été mesurée (abattement supérieur à 4 unités logarithmiques). Le traitement permet donc une stabilisation des boues de papetière du point de vue microbiologique. Ces résultats démontrent encore une fois que le procédé électrochimique de stabilisation des boues permet d'atteindre les normes québécoises (P1) en ce qui a trait aux limites maximales permises de concentrations des coliformes fécaux (< 1000 NPP/g).

Tableau 19 Dénombrement des coliformes fécaux et totaux dans les boues non- traitées et traitées lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de la papetière Bowater de Donnacona

Essais	Coliformes fécaux (UFC/100 mL)	Coliformes totaux (UFC/100 mL)
Boues non traitées		
NT-1	2,71 x 10 ⁵	3,56 x 10 ⁵
Boues traitées		
DONA-1A	0	0
DONA-1B	0	0
DONA-1C	0	66
<i>Moyenne</i>	0	22
<i>Écart type</i>	0	38

6.5.5 Odeurs

Le suivi de la réduction de l'émission des odeurs nauséabondes des boues provenant de l'usine de pâtes et papiers Bowater de Donnacona a été effectué selon la méthode de perception olfactive décrite précédemment. Au cours des essais, 15 volontaires ont participé au test de perception olfactive sur les boues de papetière.

Un total de 45 (15 x 3) résultats a été respectivement obtenu sur les boues traitées et non traitées. En ce qui concerne les échantillons contrôles (terre noire et boues de papetière), 15 résultats ont été respectivement enregistrés (Tableau 20).

Une valeur moyenne de $4,5 \pm 0,5$ a été attribuée aux boues non traitées, alors qu'une valeur de $2,4 \pm 0,4$ a été attribuée aux boues traitées. En ce qui concerne les échantillons contrôles, une valeur de $1,2 \pm 0,3$ a été attribuée au contrôle négatif (terre noire) et une valeur de $3,8 \pm 0,7$ a été attribuée au contrôle positif (boues papetière non traitées). Les résultats des intervalles de confiance ($\alpha = 1\%$), pour chaque type de boues, sont indiqués au tableau ci-dessous.

Tableau 20 Intervalles de confiances des moyennes obtenues lors du tests de perception olfactif sur les boues traitées et non traitées provenant de la station d'épuration de l'usine de pâtes et papiers Bowater de Donnacona

	Contrôle ^a	boues traitées	boues non traitées	Contrôle ^b
I.C.($\alpha = 1\%$)	[0,9; 1,4]	[2,2; 2,6]	[4,2; 4,7]	[3,2; 4,4]

^a Le contrôle négatif était de la terre noire

^b Le contrôle positif était des boues de papetière déshydratées non traitées issue d'un procédé PCTMB

On peut remarquer que les intervalles de confiance des boues non traitées et du contrôle positif sont plus ou moins similaires. Cela pourrait s'expliquer par la similarité des odeurs entre les boues non traitées et le contrôle positif. Le traitement électrochimique des boues de papetière permet une diminution appréciable des odeurs nauséabondes émises par les boues non traitées. Les odeurs émises par les boues sont ainsi passées, selon l'échelle établie, d'une odeur se situant entre « désagréable » et « très désagréable » (boues non traitées), à une odeur « non désagréable » ou « légèrement désagréable » (boues traitées).

6.5.6 Composés organiques toxiques

Les principaux contaminants organiques retrouvés dans les boues non traitées et traitées sont regroupés au Tableau 21. Comme dans le cas des boues municipales, il n'y a pas d'augmentation significative des composés biphényles polychlorés (BPC) avant et après traitement.

En ce qui concerne les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), les concentrations mesurées dans les boues traitées et non traitées sont inférieures à 1 mg/kg ou en dessous des limites de détection.

Les concentrations des trihalométhanés (THM) et les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM), sont pour la plupart inférieures aux limites de détection. On note cependant la présence de 41 mg chlorure de vinyle/kg MS dans un échantillon de boues non traitées (NT-1), ce qui ne concorde pas avec la valeur mesurée dans l'échantillon (NT-2) indiquant une concentration inférieures à 2 mg/L. Un tel résultat signifie qu'une erreur d'analyse a probablement été commise lors de la mesure de la concentration de ce composé dans les boues non traitées. En

comparaison, la concentration de chlorure de vinyle dans les boues traitées (DONA-1A et DONA-1B) est inférieure à la limite de détection. Si on suppose que la présence de chlorure de vinyle dans les boues non traitées est bien réelle, alors l'application du traitement électrochimique induit une dégradation totale de ce composé.

Par ailleurs, on note également la présence du dichlorométhane et trichlorométhane (chloroforme) dans les boues traitées et non traitées. L'application du traitement électrochimique entraîne une diminution de la concentration de dichlorométhane, qui passe d'une valeur moyenne de 90 mg/kg M.S dans les boues non traitées à une valeur moyenne de 65 mg/kg MS dans les boues traitées. Une telle concentration résiduelle dans les boues traitées ne permet toutefois pas de rencontrer le critère québécois C (50 mg/kg MS) requis pour la valorisation des boues en milieu agricole ou industriel.

Une concentration moyenne de 6,7 mg chloroforme/kg MS a été mesurée dans les boues traitées, comparativement à 1,6 mg chloroforme/kg MS enregistrée dans les boues non traitées, soit une augmentation de 76,1% de chloroforme dans les boues traitées. Cette augmentation de la concentration de chloroforme dans les boues traitées ne permet de rencontrer le critère québécois C (5 mg/kg MS) relatif à la valorisation des boues en milieu agricole ou industriel.

Comme dans le cas des boues municipales, les teneurs en composés phénoliques dans les boues traitées et non traitées sont également, pour la plupart, inférieures aux limites de détection, à l'exception du composé 2,4,6-trichlorophénol. Dans les boues traitées, une concentration moyenne de 5,80 mg/kg a été mesurée, comparativement aux boues non traitées où la concentration était quasiment nulle. Cette hausse de la concentration de 2,4,6-trichlorophénol ne permet pas de rencontrer le critère québécois C (5 mg/kg MS) requis pour la valorisation des boues en milieu agricole ou industriel. Comme il a été indiqué précédemment (section 6.5.6), ce composé est généralement issu de la réaction entre le phénol et le chlore. Le phénol étant absent dans les boues non traitées, ce dernier proviendrait de la réaction de dégradation des substances humiques présentes dans les boues initiales.

Tableau 21 Concentrations des HAP et BPC dans les échantillons de boues non-traitées et traitées lors de l'application des conditions optimales de stabilisation des boues secondaires de la papetière Bowater de Donnacona

Paramètres	Unités	Boues non traitées		Boues traitées	
		NT-1	NT-2	DONA-1A	DONA-1B
Biphényles polychlorés (BPC)					
Arochlor 1242	mg/kg	< 0,5	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Arochlor 1246	mg/kg	< 0,5	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Arochlor 1254	mg/kg	< 0,5	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Arochlor 1260	mg/kg	< 0,5	< 3,0	< 3,0	< 3,0
HAP					
Naphtalène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 0,6	< 1,0
Fluorène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 0,6	< 1,0
Phénanthrène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 0,6	< 1,0
Anthracène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 0,6	< 1,0
Fluoranthène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 0,6	< 1,0
Pyrène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 0,6	< 1,0
Benzo (a) anthracène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 0,6	< 1,0
Chrysène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 0,6	< 1,0
Benzo (b,j,k) fluoranthène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 0,6	< 1,0
Benzo (a) pyrène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 0,6	< 1,0
Benzo (g,h,l) pérylène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 0,6	< 1,0
HAM-HHT					
Chlorure de vinyle	mg/kg	41	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Dichlorométhane	mg/kg	100	79	54	75
Chloroforme	mg/kg	1,7	1,5	6,0	7,4
Tétrachlorure de carbone	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Benzène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,4
Toluène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Tétrachloroéthène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Chlorobenzène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Éthylbenzène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Styrène	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Bromoforme	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Phénols					
Phénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
o-Crénel	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
m-Crénel	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
p-Crénel	mg/kg	< 1,0	*	< 1,0	< 1,0
2-Chlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
3-Chlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
4-Chlorophénol	mg/kg	< 1,0	**	< 1,0	< 1,0
2,4 et 2,5 Dichlorophénol	mg/kg	< 2,0	< 2,0	< 1,0	< 1,0
3,5-Dichlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
2,3-Dichlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
2,4,6-Trichlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	6,7	4,9
2,3,6-Trichlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
2,4,5-Trichlorophénol	mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	mg/kg	< 1,0	***	< 1,0	< 1,0
Pentachlorophénol	mg/kg	< 1,5	< 1,0	< 1,0	< 1,0

CHAPITRE 7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Cette recherche a permis la mise au point d'un procédé électrochimique pour le traitement et la gestion des boues d'épuration municipales et industrielles.

Une cellule électrolytique constituée d'électrodes cylindriques en métal déployé a été conçue et caractérisée en terme de capacité de production de chlore actif nécessaire à la désinfection et à la désodorisation des boues. Après avoir mis en évidence l'influence de l'intensité sur la production de chlore actif (la vitesse production est une fonction linéaire de l'intensité de courant), l'efficacité du courant électrique a été établie. L'efficacité électrique optimale (80 à 98%) est obtenue pour une intensité imposée variant entre 5 et 10A pour un temps de production de 20 min.

Par la suite, le pouvoir désinfectant du système électrochimique a été vérifié sur du filtrat de boues d'épuration municipales. Un abattement allant jusqu'à 5 unités logarithmiques a été atteint, alors que la cinétique de désinfection diminue avec la concentration en chlore actif.

Après avoir établi les caractéristiques de la cellule électrolytique, des tests de stabilisation et de conditionnement ont été effectués sur des boues municipales et industrielles.

Plus spécifiquement l'étude menée sur les boues municipales a fait ressortir les points suivants :

- L'application du traitement électrochimique sur les boues municipales permet d'obtenir une siccité moyenne de $33,4 \pm 1,4\%$, comparée à une valeur moyenne de $23,9 \pm 1,3\%$ obtenue suite à la déshydratation des boues non traitées;
- L'augmentation de la siccité des boues municipales permet de réduire en moyenne, de $29,2 \pm 3,0\%$ la masse de boues générées;
- La désinfection et la désodorisation des boues ont été également vérifiées. Un abattement allant jusqu'à 5 et 4 unités logarithmiques de réduction des

coliformes fécaux et totaux a été respectivement enregistré suite à l'application du traitement électrochimique. Les tests d'odeurs effectués sur les boues traitées ont révélé une élimination efficace des odeurs comparativement aux boues non traitées caractérisées par une odeur désagréable;

- D'une façon générale, l'application du traitement électrochimique permet de conserver la valeur fertilisante des boues. En particulier, les concentrations de phosphore total (P_t) et d'azote ammoniacal (NH_4) mesurées dans les filtrats des boues traitées et non traitées étaient similaires. En outre, une augmentation de la concentration de phosphates a été enregistrée dans la fraction solide des boues déshydratées;
- En revanche, quelques composés organiques toxiques (chloroformes, toluène et chlorophénols) ont été décelés dans les boues suite à l'application du procédé. Les concentrations mesurées indiquent que les boues traitées satisfont tout de même aux critères québécois (B) ou (C) pour une valorisation des boues comme fertilisants en milieu agricole;
- Les coûts totaux de réactifs et d'énergie employés lors des essais de stabilisation des boues municipales sont estimés à 82 \$CAN/tbs.

Les conclusions relatives aux travaux effectués sur les boues secondaires de papetières sont les suivantes :

- L'application du traitement électrochimique sur les boues de papetière a permis d'accroître la siccité des boues comparativement aux boues non traitées. Un gain de siccité de 5,5 points a été enregistré. Cette hausse de la siccité permet ainsi de réduire $21,2 \pm 3,8\%$ la masse de boues générées;
- Un enlèvement efficace des odeurs et une éradication quasi totale des microorganismes indicateurs de la présence de pathogènes (coliformes totaux et fécaux) a été enregistrée suite à l'application du procédé;

- La valeur fertilisante des boues est conservée. Les concentrations d'azote ammoniacal (NH_4) et de phosphates (PO_4) mesurées dans les filtrats des boues traitées et non traitées sont similaires. En revanche, une augmentation de 43,3% de la DCO a été observée dans le filtrat de déshydratation des boues traitées;
- Comme dans le cas des boues municipales, des composés organiques toxiques (dichlorométhane, chlorophénol, chloroforme) ont été décelés dans les boues traitées. Les concentration mesurées, notamment en ce qui concerne le dichlorométhane indiquent les boues traitées ne permettent pas de rencontrer les critères québécois C, requis pour la valorisation des boues en milieu agricole ou industriel;
- Les coûts totaux de réactifs et d'énergie employés lors des essais de stabilisation des boues secondaires de papetière sont estimés à 100 \$CAN/tbs.

Cette étude n'est qu'une première approche. Un travail expérimental très important doit être poursuivi pour :

- Limiter la formation de sous produits organiques toxiques. Un ajustement du pH ou une régulation du courant électrique permettrait de minimiser la formation de ces sous-produits toxiques ;
- Réduire la distance inter électrode afin de minimiser la chute ohmique, laquelle permettrait de réduire les coûts liés à la consommation énergétique;
- Enfin, tester à l'échelle préindustrielle le procédé afin de développer son domaine d'application.

RÉFÉRENCES

- APHA, AWWA et WPCF (1989) *Standard methods for examination of water and wastewater*. 17^{ième} Édition, American Public Health Association, Washington, D.C., États-Unis.
- Apostolos G. Vlyssides et Cleanthes J. Israilides (1997) Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. *Environ. Pollut.* **97(1-2)**, 147-152.
- Barnabé S., J.L. Sasseville. R.D. Tyagi et J.R. Valéro (2003) Eaux usées et résidus industriels, matières tertiaires ou matières premières? *Vecteur Environnement* **36(2)**, 50-61.
- Blais J.F. (2002) *Assainissement des eaux usées*. Notes de cours Eau-411, INRS-ETE, Université du Québec, Sainte-Foy, Québec, Canada, 393 p.
- Bockris J., L. Kaba et G. Hitchens (1990) Electrochemical incineration of wastes. *J. Electrochem. Soc.* **137(5)**, 1341-1345.
- Bunce N.J. (1990) *Environmental Chemistry*. Wuerz Publishing, Winnipeg, Manitoba, Canada.
- C. Rochaix (1996) *Électrochimie - Thermodynamique - Cinétique*. Édition Nathan, Paris, France, 287 p.
- Calvin P.C. Poon (1997) Electroflotation for groundwater decontamination. *J. Haz. Mat.*, **55(1-3)**, 159-170.
- Casey T.J. et K.H. Chua (1997) Aspects of THM formation in drinking-water. *J. Wat. SRT-Aqua.* **46(1)**, 31-39.
- Centin V.E. et A.N. Belevstev (1985) Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Effluent Wat. Treatment J.* **25(7)**, 243-247.

- Chamberlin N.S. et A.E. Griffin (1952) Chemical oxidation of phenolic wastes with chlorine. *Sewage Ind. Waste* **24**, 750-763.
- Charbonneau H. et M. Hébert (2000) Portrait de la valorisation des matières résiduelles fertilisantes au Québec. Partie 1: aspects quantitatifs. *Vecteur Environnement* **33(6)**, 30-32 et 49-51.
- Chen X., G.Cheng et P.L. Yue (2000) Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.* **19**, 65-76.
- Chiang L.C., J.E. Chang et T.C. Wen (1995) Electrochemical oxidation for the treatment of coke plant wastewater. *J. Environ. Sci. Health* **30(4)**, 753-771.
- Comminellis C. (1992c) Traitement des eaux résiduaires par voie électrolytique. *GAW*. 792-797.
- Comminellis C. (1992b) Electrochemical treatment of wastewater containing phenol. *Trans. Inst. Chem. Engineers* **70(4)**, 219-224.
- Comminellis C., P. Seignez, P. Péringer et E. Plattner (1992a) Dégradation des polluants organiques industriels: traitement électrochimique, biologique et leur couplage. *Swiss Chem.* **14**, 25-30.
- Degrémont (1989) *Mémento technique de l'eau*. 2 tomes, Degrémont, Paris, France.
- Delatt J. (1981) Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanés : indice de l'azote ammoniacal et des traitements de préoxydation. Thèse de doctorat # 818, Université de Poitiers, Poitiers, France, 96 p.
- Distel H. et R. Hudson (2001) Judgement of odor intensity is influenced by subject's knowledge of the odor source. *Chem. Sense* **36**, 247-251.

- Doré M. (1989) Chimie des oxydants et traitement des eaux, Lavoisier, Tec & Doc, Paris, France, 332 p.
- Drogui P. et S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard et A. Rambaud (2001) Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell. *Wat. Res.* **35(13)**, 3235-3241.
- Eynard N., B.Gueguen, A. Benichou, P.Cabanes et J. Teissié (1999) Éradication de légionnelles par champs électriques. Journée d'Électrochimie, Toulouse, France, 1-4 juin 1999.
- Ferrigno, R. (1998) *Électrodes interdigitées de puissance*. Thèse de doctorat, EPFL, Lausanne, France, 186 p.
- Fortin S.H. (2000) Rapport préliminaire d'enquête sur les problèmes de santé secondaire a l'entreposage de boues d'abattoirs en zone rurale a St-Didace. Direction de santé publique de Lanaudière, Québec, Canada.
- Gandini D., Ch. Comninellis, N. Belhadj Tahar et A. Savall (1998) Traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques. *Actualité chimique* **10**, 68-73.
- Garnerone A. (1979) *Contribution à l'étude des mécanismes d'action des agents antiseptiques dans les eaux: Application à la désinfection électrochimique indirecte*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 165 p.
- Groeneveld E. et M. Hébert (2002) Perception d'odeur des matières résiduelles fertilisantes en comparaison avec les engrais de ferme. *Vecteur Environnement* Mai, 22-24 et 26.
- Grulois P., J. Aiguillon J.M Audic et C. Fayoux (1991) La digestion aérobie thermophile autothermique des boues. 14^{ième} *Symposium international sur le traitement des eaux usées*. Ministère des Approvisionnements et Services du Canada, Montréal, Québec, Canada, 1991, pp. 221-229.

- Haug R.T., R. Kuchenrither, D. Oerke, T.M.S Prakasam, S. Soszynski et D. Zenz (1992) Sludge processing technology. Dans: *Municipal sewage sludge management: processing, utilization and disposal*. Lue-Hing C., D.R. Zenz et T. Kuchenrither (Éditeurs), Water Quality Management Library, vol. 4, Technomic Publishing Co., Lancaster, Pennsylvanie, États-Unis, Chap. 6, pp.223-298.
- Hébert M. (1998) Réglementation et critères environnementaux relatifs à la valorisation des matières résiduelles fertilisantes et au compostage. *Agrosol* **10(1)**, 10-16.
- Hillis M.R. (1970) Treatment of effluents by electrolytic methods in Britain. *Wat. Pollut. Control* **108(12)**, 22-27.
- Ibanez J.G., M.M. Singh et Z. Szafran (1988) Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflotation. *J. Chem. Educ.* **75(8)**, 1040-1041.
- Jewell W.J. et R.M Kabrick (1980) Autoheated aerobic thermophilic digestion with aeration. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* **52**, 512-523.
- Johnson J.D. (1978) Measurement and persistence of chlorine in natural waters. Dans: *Water chlorination. Environmental Impact and Health Effects*. Ann Arbor Sciences Publishers, Ann Arbor, Michigan, États-Unis, **1**, 909 p.
- Kambhu K. et J.F. Andrews (1969) Aerobic thermophilic process for the biological treatment of wastes-simulation studies. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* **41**, R127-R141.
- Koers D.A. et D.S. Mavinic (1977) Aerobic digestion of waste activated sludge. *J. Wat. Pollut Control Fed.* **49**, 460-468.
- Kraft A., M. Stadelmann, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Schröder et J. Rennau (1999) Electrochemical water disinfection, Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *J. Appl. Electrochem.* **26**, 861-868.

- Krofta M. (1991) Municipal sludge stabilization and disinfection with ozone/ozone treatment. WPCF Speciality Conference, the future of residuals management after 1991. WPCF, Caroline du Nord, États-Unis
- Lavoie J. (2000) Évaluation de l'exposition aux aérosols dans les stations de traitement des eaux usées. *Vecteur Environnement* 3, 43-50.
- Liu D.H.F et B.G. Liptak (1997) *Environmental Engineer's Handbook*. 2nd Edition, CRC Press LLC, Boca Raton, Floride, États-Unis, 1431 p.
- MacConnell G.S., M. V. Brookhart et P.E. Smith (1992) Alkaline sludge stabilization processes offer viable sludge management options. Proc. Environ. Eng. Speciality Conf., Am. Soc. Civ. Eng., Baltimore, Maryland, États-Unis, 1992, p.394-398.
- Martin J.H.Jr, H.E. Bostian et G. Stern (1990) Reduction of enteric microorganisms during aerobic sludge digestion. *Wat. Res.* 24, 1377-1385.
- McNulty K.J., A.T. Malarkey, R.L. Goldsmith et H.A Fremont (1980) *Evaluation of hot acid treatment for municipal sludge conditioning*. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/2-80-096, Cincinnati, Ohio., États-Unis, 162 p.
- Mendia L. (1982) Electrochemical processes for wastewater treatment. *Wat. Sci. Technol.* 14, 331-344.
- MENV (1997) *Critères provisoires pour la valorisation des matières résiduelles fertilisantes*. Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, Québec, Canada.
- MENV (2002a) *Critères provisoires pour la valorisation des matières résiduelles fertilisantes*. Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, Québec, Canada, 174 p.
- MENV (2002b) page Web: <http://www.menv.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/index.htm>.

- MSSS (2003) *Mémoire national de santé publique*. Direction nationale de santé publique, Québec, Canada, avril, 64 p.
- OTV (1997) *Traiter et valoriser les boues*. Lavoisier TEC & DOC, Cachan, France, 457 p.
- Pelmont J. (1993) *Bactéries et environnement : adaptations physiologiques*. Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble Sciences, Grenoble, France, 899 p.
- Persin F. et M. Rumeau (1989) Le traitement électrochimique des eaux et effluents. *Tribune de l'Eau* 42, 45-56.
- Pillaud J.L. (1987) *Application de l'oxydation anodique au traitement de certains effluents industriels*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, Montpellier, France, 202 p.
- Prescott, Harley et Klein (1995) *Microbiologie*. Traduit de l'anglais par C.M Bacq-Calberg, J. Coyette P. Hoet et M. Nguyen-Distèche. De Boeck-Wesmael S.A., Bruxelles, Belgique, 1014 p.
- Pulgarin C. N. Adler, P. Péringer et C. Comninellis (1994) Electrochemical detoxication of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Wat. Res.* 28(4), 887-893.
- Reckhow D.A. (1984) Organic Halide Formation and the use of Pre-ozonation and Alum Coagulation to Control Organic Halide Precursors. Ph.D. Thesis, Department of Environmental Science and Engineering, Chapel Hill, North Carolina, États-Unis.
- Reckhow D.A. et Singer P.C. (1990) Chlorination by-products in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations. *Journal AWWA*, 82, 4, 173-180 (April 1990)
- Reimers R.S. et T.G. Akers (1990) Update on emerging technologies in sludge management. Pursuing beneficial uses of municipal sewage sludge. USEPA, Region II.

- Rook J.J (1980) Environmental impact and health effects. Dans: *Water chlorination*. R. L. Jolley, W.A. Brungs et R.B. Cumming (Éditeurs), Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, États-Unis, 3, 85-98 p.
- Rockandel M.A. (1991) Chemical detoxification and pathogen destruction in sludge contaminated with heavy metals. WPCF Speciality Conference, the future of residuals management after 1991. WPCF Caroline du Nord, États-Unis.
- Rodier j., Bazin C., Broutin J.P., Chambon P., Champsaur H. et Rodi L. (1996) *L'analyse de l'eau, eaux naturelles eaux résiduaires, eau de mer*. Donud, Paris, 8^{ème} édition.
- Rook J.J. (1976) Haloforms in drinking water. *J. Am Wat. Works Assoc.* **68(3)**, p.168.
- SAIC Canada (Science Applications International Corporation) (2002) *Compilation et examen des recommandations, des normes et des règlements canadiens en matières d'assainissement*. Rapport présenté au BTGU, Environnement Canada, Projet du SAIC # B187-413, 18 janvier, 82 p.
- Santé Canada (2001) *Turbidité de l'eau potable*. Préparé par le sous-comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable, Ottawa, Ontario, Canada, novembre, 33 p.
- Shimizu T., H. Haji et F. Mochizuchi (1980) *Method of dehydrating organic sludge*. Brevet américain, No. 4,221,661.
- SNIDE (2001) *La stabilisation des boues de station d'épuration: techniques de mesure du procédé*. Service National d'Information et de Documentation sur l'Eau, Paris, France, janvier, 8 p.
- Stuetz R. et F.B. Frechen (2001) *Odours in Wastewater Treatment. Measurement, modelling and control*. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Royaume-Uni, 440 p.

- Thériault G. (2001) *Épandage non conforme de matières résiduelles fertilisantes dans la région de Pontiac*. Direction de la santé publique de l'Outaouais, Hull, Québec, Canada.
- Tilly J. (1981) Mechanism of catalytic action of copper chlorides in the Deacon process. *Pol. J. Chem.* **55**, 2069-2075.
- US EPA a (1986) EPA 3510, Separatory funnel liquid-liquid extraction, Test methods for evaluating solid Physical/Chemical methods, September 1986
- US EPA b (1986) Test methods for evaluating solid waste physical/chemical methods, U.S. Environmental Protection Agency, September 1986, Méthodes 3510 et 8270
- US EPA c (1986) Test methods for evaluating solid waste physical/chemical methods, U.S. Environmental Protection Agency, September 1986, Méthodes 8240 et 8260.
- US EPA d (1986) Test methods for evaluating solid waste physical/chemical methods, U.S. Environmental Protection Agency, September 1986, Méthode 8270
- Valera V. (1953) Theory of electrochemical chlorate formation. *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1338-1351.
- Vernhes M.C., A. Benichou et P. Pernin (1999) Éradication des amibes libres par l'utilisation de champs électriques pulsés. Journée d'Électrochimie, Toulouse, France, 1-4 juin 199.
- Vijayaraghavan K. (1998) In situ hypochlorous acid generation for treatment of tannery wastewaters. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, **124(9)**, 887-891.
- White G.C. (1972) *Handbook of chlorination for potable water, wastewater, cooling water, industrial processes and swimming pools*. Van Nostrand Reinhold Co., New York, New York, États-Unis, 744 p.??????

White G.C. (1992) *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. 3rd Edition, Van Nostrand Reinhold Co., New York, New York, États-Unis, 196 p.