

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

**ENLÈVEMENT DES HAP DES BOUES NOIRES D'ALUMINERIE
PAR FLOTTATION À L'AIDE DE SURFACTANTS**

Par
Aurélie DHENAIN
Ingénieure Chimiste jr

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

Jury d'évaluation

Examineur externe	Monsieur Roland LEDUC Université de Sherbrooke
Examineur interne	Monsieur Richard MARTEL INRS-ETE Université du Québec
Directeur de recherche	Monsieur Guy MERCIER INRS-ETE Université du Québec
Codirecteur de recherche	Monsieur Jean-François BLAIS INRS-ETE Université du Québec
Codirecteur de recherche	Monsieur Mario BERGERON INRS-ETE Université du Québec

Septembre 2005

À ma grand-mère Jacqueline,

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, Monsieur Guy Mercier, pour son accueil au sein de l'INRS-ETE et pour son encadrement durant ces deux années. Je remercie également mes codirecteurs, Monsieur Jean-François Blais et Monsieur Mario Bergeron, pour leur disponibilité et leurs conseils avisés.

Je ne peux oublier les techniciennes de l'INRS-ETE, Michelle Bordeleau, Myriam Chartier ainsi que Pauline Fournier pour leur soutien technique au laboratoire.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Jean-Rock Bergman du Groupe *Alcan* pour le temps qu'il nous a consacré et pour son support technique.

Merci à Édith Poulin et à mes collègues de travail pour les bons moments passés ensemble.

Une mention spéciale pour ma famille outre-atlantique qui a toujours été présente malgré la distance et qui a su me supporter pendant ces deux années d'expatriation.

Pour terminer, je tiens à adresser un gros MERCI à Anthony pour son soutien permanent et ses encouragements.

AVANT-PROPOS

Les travaux de recherche, menés dans le cadre de ce projet de maîtrise, ont fait l'objet de la rédaction d'un article intitulé « Enlèvement des HAP des boues noires d'aluminerie par flottation et en présence de surfactants non ioniques » qui a été soumis à la revue *Environmental Technology* au mois de juin 2005.

RÉSUMÉ

Les boues noires, sous-produits solides issus de l'épuration par voie humide des gaz émis lors de la réduction électrolytique de l'alumine en aluminium, demeurent l'une des préoccupations environnementales des alumineries en raison de leur teneur en HAP, fluorures et alumine. En effet, la présence de ces composés empêche l'exploitation directe des boues noires, comme matières premières, dans des industries telles que les cimenteries et les usines de fluorures. De ce fait, ces résidus considérés comme déchets spéciaux n'ont d'autres issues, pour l'instant, que l'enfouissement au sein de cellules étanches.

Le but de cette recherche était de mettre au point, à l'échelle laboratoire, un procédé visant à extraire les HAP (benzo(a)anthracène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(j)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, fluoranthène) des boues noires afin de réduire leur coût d'enfouissement ou de permettre leur valorisation dans d'autres secteurs. Le lavage, à l'aide de surfactants, et couplé à la flottation a été retenu et étudié dans cette optique.

Dans un premier temps, le travail a consisté à déterminer, sur la gamme de concentrations 0.4-1.0 %, le surfactant le plus performant, parmi le Brij 35, l'Igepal CA-720, le Triton X - 100 et le Tween 80, pour mobiliser les HAP des boues noires. Cette sélection a été basée sur les résultats des essais de lavage réalisés dans une cuve de flottation Denver mais sans injection d'air. Le Tween 80 à 1.0 % s'est avéré le plus efficace avec des pourcentages d'enlèvement des HAP compris entre 35 et 50 %.

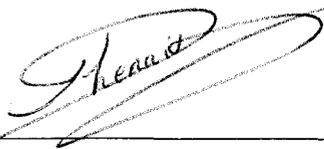
Afin d'améliorer les taux d'extraction des HAP des boues noires, une étape de flottation a été ajoutée à la procédure de lavage au Tween 80 à différentes concentrations (0.5, 1.0, 1.5 et 2.0 %). L'incidence de l'injection d'air s'est traduite par une hausse des pourcentages d'enlèvement des HAP (de 14 à 32 % suivant les HAP et pour une concentration en Tween 80 de 1.0%) mais également par l'accentuation de l'entraînement accidentel des particules autres que les contaminants à éliminer. Ce phénomène, désigné sous le nom de flottation ou d'entraînement parasite, a eu pour conséquence d'abaisser

le pourcentage de récupération de matières solides de 86 à 34 %, réduisant ainsi le potentiel du procédé. De ce fait, afin de minimiser ce phénomène, d'autres techniques d'extraction couplées au lavage au Tween 80 ont été testées à savoir la centrifugation et la flottation en colonne agitée.

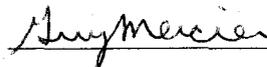
Les essais de centrifugation couplés au lavage au Tween 80 à 0.5 % se sont révélés inefficaces mais néanmoins, ces derniers ont permis de cibler la manière dont les HAP liés aux surfactants pouvaient être éliminés.

La flottation en colonne agitée, couplée au lavage au Tween 80 à 0.5 %, s'est montrée l'association la plus performante avec des pourcentages d'enlèvement des HAP compris entre 55 et 58 % et un entraînement parasite réduit de moitié par rapport aux essais en cellule.

Le potentiel du lavage associé à la flottation en colonne agitée a été démontré à travers ces travaux mais des améliorations pourraient être apportées. En effet, les paramètres qui ont été étudiés sont le débit d'eau de lavage (150, 200 et 225 mL/min) et la teneur en solides totaux de la pulpe (10, 15 et 20 %). Il serait intéressant de faire l'étude d'autres paramètres comme le débit d'injection d'air, la vitesse d'agitation et le temps de conditionnement de la pulpe.



Aurélie DHENAIN
(Étudiante)



Guy MERCIER
(Directeur de recherche)

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	V
AVANT-PROPOS	VII
RÉSUMÉ	IX
TABLE DES MATIÈRES	XI
Liste des tableaux	XVII
Liste des figures	XIX
Liste des équations	XXI

CHAPITRE I	1
1. INTRODUCTION	1
1.1. Problématique	1
1.2. Objectifs	2
1.2.1. Objectif principal	2
1.2.2. Objectifs secondaires	3
1.3. Originalité de la recherche	3
1.4. Plan du document	3

CHAPITRE II	5
2. REVUE DE LITTÉRATURE	5
2.1. Production de l'aluminium de première fusion	5
2.1.1. Réduction électrolytique de l'alumine	5
2.1.1.1. Cuves d'électrolyse	5
2.1.1.2. Principe de la réduction électrolytique	6
2.1.2. Aspects environnementaux	8
2.1.2.1. Émissions atmosphériques	8
Fluorures	8
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	9
Dioxyde de soufre	9

Gaz à effet de serre (GES) -----	10
2.1.2.2. Déchets solides -----	10
Brasques -----	10
Boues noires -----	11
2.1.2.3. Effluents liquides -----	11
2.2. Caractéristiques des boues noires -----	11
2.2.1. <i>Origine</i> -----	11
2.2.2. <i>Composition</i> -----	13
2.2.3. <i>Granulométrie</i> -----	14
2.2.4. <i>Gestion actuelle</i> -----	14
2.2.5. <i>Options de valorisation</i> -----	14
2.2.5.1. Classification à l'air et enlèvement de l'alumine -----	15
2.2.5.2. Flottation et récupération de l'alumine et du fluorure de calcium	16
2.2.5.3. Calcination et élimination des HAP -----	16
2.3. Généralités sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques -----	17
2.3.1. <i>Définition</i> -----	17
2.3.2. <i>Sources</i> -----	17
2.3.3. <i>Propriétés</i> -----	19
2.3.4. <i>Toxicité</i> -----	19
2.3.5. <i>Devenir dans l'environnement</i> -----	20
2.3.6. <i>Utilisation</i> -----	20
2.3.7. <i>Réglementation</i> -----	21
2.4. Généralités sur les surfactants -----	30
2.4.1. <i>Définition</i> -----	30
2.4.2. <i>Classification</i> -----	30
2.4.3. <i>Propriétés</i> -----	31
2.4.3.1. Formation des micelles -----	31
2.4.3.2. Concentration micellaire critique (CMC) -----	32
2.4.3.3. Balance hydrophile-lipophile (HLB) -----	33
2.4.4. <i>Emplois</i> -----	33
2.5. Lavage de sols en présence de surfactants -----	33

2.5.1. Concentration en surfactants -----	34
2.5.2. Nature du surfactant -----	35
2.5.3. Rapport sol/eau -----	35
2.5.4. Composition du sol -----	36
2.5.5. Nature et concentration initiale des HAP -----	36
2.5.6. Vitesse et temps d'agitation -----	36
2.5.7. Mécanisme de délogement des HAP en présence de surfactants -----	37
2.5.8. Efficacité du lavage avec des surfactants -----	37
2.5.9. Présentation des surfactants sélectionnés pour l'étude -----	37
2.6. Généralités sur la flottation -----	41
2.6.1. Principe général -----	41
2.6.2. Agents de flottation -----	42
2.6.3. Flottation parasitaire -----	42
2.6.4. Équipement -----	42
2.6.4.1. Présentation générale -----	42
2.6.4.2. Cellule de flottation -----	43
Description -----	43
Mode de fonctionnement -----	44
2.6.4.3. Colonne de flottation traditionnelle -----	44
Description -----	44
Mode de fonctionnement -----	45
2.6.4.4. Comparaison cellule versus colonne de flottation -----	46
2.6.5. Paramètres influençant la performance de la flottation -----	46
2.6.5.1. Diamètre des particules -----	46
2.6.5.2. Diamètre des bulles d'air -----	47
2.6.5.3. Débit d'alimentation en air -----	47
2.6.5.4. Pourcentage de solides de la pulpe -----	47
2.6.5.5. Eau de lavage -----	48
2.6.5.6. Caractéristiques géométriques des appareils de flottation -----	48
2.6.6 Flottation de composés organiques -----	48
2.7. Généralités sur la séparation magnétique -----	49

2.7.1. Principe-----	49
2.7.1.1. Forces impliquées-----	49
2.7.1.2. Susceptibilité magnétique-----	50
2.7.2. Équipement -----	51
2.7.3. Efficacité -----	51
CHAPITRE III -----	53
3. MATÉRIELS ET MÉTHODES -----	53
3.1. Échantillonnage et caractérisation -----	53
3.1.1. Caractéristiques des boues noires-----	53
3.1.2. Caractéristiques des surfactants-----	53
3.2. Matériels-----	53
3.2.1. Cellule de flottation Denver -----	53
3.2.2. Colonne de flottation agitée -----	54
3.2.3. Séparateur magnétique Carpco-----	55
3.2.3.1. Description -----	55
3.2.3.2. Fonctionnement -----	56
3.2.3.3. Paramètres opératoires -----	56
3.3. Méthodes de traitement-----	57
3.3.1. Lavage en cellule en présence de surfactants-----	57
3.3.2. Lavage couplé à la flottation en cellule et en présence de Tween 80 -----	58
3.3.3. Lavages successifs en cellule en présence de Tween 80 et couplés à la centrifugation-----	59
3.3.4. Lavage couplé à la flottation en colonne et en présence de Tween 80-----	59
3.3.5. Aspect économique-----	61
3.3.6. Récupération de l'aluminium par voie magnétique-----	62
3.4. Méthodes analytiques-----	63
3.4.1. Détermination des solides totaux -----	63
3.4.2. Extraction au Soxhlet-----	63
3.4.3. Digestion par fusion alcaline -----	63
3.4.4. Test de lixiviation TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure)-----	64

3.4.5. Dosage des HAP	64
3.4.6. Dosage de l'aluminium	64
3.4.7. Dosage des fluorures	64
CHAPITRE IV	65
4. RÉSULTATS ET DISCUSSION	65
4.1. Teneurs en HAP des boues noires	65
4.1.1. Teneurs initiales	65
4.1.2. Variabilité temporelle	66
4.1.3. Stabilité après échantillonnage	67
4.2. Essais de lavage et sélection du surfactant	69
4.2.1. Effet de la nature et de la concentration en surfactants	69
4.2.2. Bilan de matière et entraînement parasitaire	72
4.3. Essais de lavage couplés à la flottation en cellule	73
4.3.1. Effet de la concentration en Tween 80	74
4.3.2. Effet de la teneur en solides totaux de la pulpe	76
4.4. Essais de lavage couplés à la centrifugation	78
4.5. Essais de lavage couplés à la flottation en colonne agitée	79
4.5.1. Effet de la teneur en solides totaux de la pulpe	80
4.5.2. Effet du débit d'eau de lavage	82
4.5.3. Effet de l'aire spécifique des distributeurs d'air	84
4.6. Élimination des fluorures des boues noires	85
4.7. Séparation et récupération de l'aluminium par voie magnétique	86
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	87
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	91

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Composition des boues noires de l'aluminerie de Shawinigan -----	13
Tableau 2.2	Principales sources de HAP au Canada en 1990-----	18
Tableau 2.3	Propriétés des 16 HAP de référence -----	22
Tableau 2.4	Caractéristiques du Brij 35-----	39
Tableau 2.5	Caractéristiques de l'Igepal CA-720-----	39
Tableau 2.6	Caractéristiques du Triton X-100 -----	40
Tableau 2.7	Caractéristiques du Tween 80 -----	40
Tableau 2.8	Classification des appareils de flottation-----	43
Tableau 2.9	Susceptibilité magnétique de quelques éléments et composés-----	50
Tableau 3.1	Paramètres opératoires du séparateur magnétique Carpco -----	57
Tableau 3.2	Essais effectués pour éliminer les HAP des boues noires -----	61
Tableau 3.3	Coût en surfactant du lavage-----	62
Tableau 4.1	Teneurs initiales en HAP des boues noires -----	65
Tableau 4.2	Teneurs en HAP des boues noires échantillonnées en mai 2003 en fonction du temps-----	68
Tableau 4.3	Teneurs en HAP des boues noires échantillonnées en février 2004 en fonction du temps-----	68
Tableau 4.4	Enlèvement des HAP lors du lavage (t = 20 min) des boues noires (ST = 10 % p/p) en fonction de la concentration en Brij 35-----	69

Tableau 4.5	Enlèvement des HAP lors du lavage (t = 20 min) des boues noires (ST = 10 % p/p) en fonction de la concentration en Igepal CA-720 -----	70
Tableau 4.6	Enlèvement des HAP lors du lavage (t = 20 min) des boues noires (ST = 10 % p/p) en fonction de la concentration en Triton X-100 -----	70
Tableau 4.7	Enlèvement des HAP lors du lavage (t = 20 min) des boues noires (ST = 10 % p/p) en fonction de la concentration de Tween 80 -----	71
Tableau 4.8	Bilan de matière, suite au lavage (t = 20 min) des boues noires (ST = 10 %) pour différentes concentrations de surfactants-----	73
Tableau 4.9	Enlèvement des HAP, lors du lavage (t = 30 min) couplé à la flottation (t = 10 min) en cellule des boues noires (ST = 10 % p/p), en fonction de la concentration en Tween 80 -----	74
Tableau 4.10	Enlèvement des HAP, lors du lavage (t = 20 min) couplé à la flottation en cellule (t = 10 min) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %) des boues noires, en fonction de la teneur en solides totaux de la pulpe -----	76
Tableau 4.11	Récupération de l'aluminium des boues noires dans les différentes fractions en fonction de l'intensité du champ magnétique-----	86

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Cuve d'électrolyse Söderberg à goujons verticaux -----	7
Figure 2.2	Cuve d'électrolyse à anodes précuites-----	7
Figure 2.3	Processus de génération des boues noires-----	12
Figure 2.4	Représentation schématique d'une molécule amphiphile -----	30
Figure 2.5	Formation des micelles à la concentration micellaire critique -----	31
Figure 2.6	Formes des micelles-----	32
Figure 2.7	Fixation des particules hydrophobes aux bulles d'air -----	41
Figure 2.8	Coupe verticale d'une cellule de flottation -----	44
Figure 2.9	Coupe verticale d'une colonne de flottation traditionnelle -----	45
Figure 2.10	Adsorption des molécules de surfactant sur un contaminant organique --	49
Figure 2.11	Particule soumise à un champ magnétique -----	50
Figure 3.1	Cellule de flottation Denver-----	54
Figure 3.2	Colonne de flottation agitée-----	55
Figure 3.3	Séparateur magnétique Carpco -----	56
Figure 4.1	Teneurs en HAP (mg/kg de boue sèche) des boues noires échantillonnées en mai 2003 et en février 2004-----	67
Figure 4.2	Bilan de matière, suite au lavage (t = 30 min) couplé à la flottation (t = 10 min) en cellule des boues noires (ST = 10% p/p), pour différentes concentrations de Tween 80-----	75

- Figure 4.3 Bilan de matière, suite au lavage ($t = 20$ min) couplé à la flottation en cellule ($t = 10$ min) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %) des boues noires, pour différents teneurs en solides totaux de la pulpe ----- 77
- Figure 4.4 Variation de la teneur en HAP des boues noires (ST = 10% p/p) en fonction du nombre de lavages ($t = 15$ min) couplés à la centrifugation ($t = 15$ min, 3 000 x g) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %) ----- 79
- Figure 4.5 Enlèvement des HAP des boues noires, lors du lavage ($t = 15$ min) couplé à la flottation en colonne ($t = 10$ min, Débit d'eau = 150 mL/min) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %), en fonction de la teneur en solides totaux de la pulpe----- 80
- Figure 4.6 Bilan de matière, suite au lavage ($t = 15$ min) des boues noires couplé à la flottation en colonne ($t = 10$ min, Débit d'eau = 150 mL/min, Débit d'air = 1 L/min) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %), pour différents teneurs en solides totaux de la pulpe ----- 81
- Figure 4.7 Enlèvement des HAP des boues noires (ST = 15 % p/p), lors du lavage ($t = 15$ min) couplé à la flottation en colonne ($t = 10$ min, Débit d'air = 1 L/min) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %), en fonction du débit d'eau de lavage ----- 82
- Figure 4.8 Bilan de matière, suite au lavage ($t = 15$ min) couplé à la flottation en colonne ($t = 10$ min, Débit d'air = 1 L/min) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %) des boues noires (ST = 15 %), pour différents débits d'eau de lavage----- 83
- Figure 4.9 Teneur en fluorures dans les lixiviats des boues noires suite à l'application du test TCLP ----- 85

LISTE DES EQUATIONS

Équation 2.1	Réduction de l'alumine en aluminium -----	6
Équation 2.2	Oxydation de l'aluminium en alumine -----	6
Équation 2.3	Formation du tétrafluorométhane -----	10
Équation 2.4	Formation de l'hexafluorométhane -----	10
Équation 2.5	Formation du fluorure d'aluminium -----	14

CHAPITRE I

1. INTRODUCTION

1.1. Problématique

L'aluminium (Al) demeure à l'heure actuelle l'un des métaux le plus employé dans divers domaines comme celui des transports (30 %), de l'emballage (22 %) et du bâtiment (13 %) (Association de l'aluminium du Canada, 2003). Cette notoriété repose sur des propriétés remarquables, telles que la légèreté, la résistance à la corrosion, la perméabilité, la ductilité ou encore la malléabilité (Alouette, 2003; Association de l'aluminium du Canada, 2003; Intexalu, 2003).

Dans l'environnement, l'aluminium, qui est l'élément métallique le plus abondant de l'écorce terrestre (8 %), n'existe pas à l'état pur. Il se retrouve généralement sous la forme d'oxyde dans des minerais. La principale source de l'aluminium est la bauxite, un minerai de couleur rouge, présent dans les régions tropicales et subtropicales (Association de l'aluminium du Canada, 2003; International Aluminium Institute, 2003).

La production d'aluminium s'effectue donc à partir de ce minerai et comporte deux étapes, à savoir l'extraction de l'alumine (Al_2O_3) de la bauxite par un procédé chimique, appelé procédé Bayer (Association de l'aluminium du Canada, 2003; International Aluminium Institute, 2003; Intexalu, 2003), et la réduction de l'alumine en aluminium selon un procédé électrolytique.

Ce procédé d'électrolyse de l'alumine, connu sous le nom de procédé Hall-Héroult (International Aluminium Institute, 2003) est aujourd'hui utilisé dans les alumineries sous deux technologies dépendamment du type de cuves d'électrolyse employées : le procédé Söderberg et le procédé à anodes précuites (International Aluminium Institute, 2003).

Le principe de l'électrolyse repose sur le passage d'un courant électrique dont les effets induisent la séparation des atomes d'oxygène liés à l'alumine. Cette réaction de réduction s'accompagne de l'émission de gaz comme du dioxyde de carbone (CO_2), des fluorures,

des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des gaz à effet de serre (GES). Ces composés, mis à part le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre (SO₂) qui ne sont pas captés, se retrouvent par la suite dans les boues noires également désignées sous le nom de boues d'épurateur humide. Ces résidus solides, considérés comme des déchets spéciaux, figurent parmi les préoccupations environnementales des alumineries les plus anciennes à savoir celles exploitant le procédé Söderberg.

Le problème des boues noires est leur teneur en HAP, fluorures et alumine. Il est ainsi impossible de les utiliser directement, à titre de matières premières, dans des industries comme les cimenteries ou les usines de fluorures. A ce jour, quelques voies de traitement ont été étudiées, telles que la classification à l'air, la flottation et la calcination, mais celles-ci se sont avérées trop coûteuses bien que prometteuses pour la valorisation de ces déchets (Alcan International Limitée, 1992, 1993). L'issue de ces boues de procédé reste donc le confinement, au sein de cellules étanches, dans des sites spéciaux (Beaudoin, 1996).

1.2. Objectifs

La finalité de ce projet de maîtrise était de tester une voie de traitement des boues noires afin de réduire leur coût d'enfouissement ou de permettre leur valorisation dans les usines de fluorures, les cimenteries ainsi que les alumineries où elles seraient réintégrées dans la chaîne de fabrication de l'aluminium. Les moyens mis en œuvre pour atteindre ces objectifs reposaient sur le recours à des procédés minéralurgiques.

1.2.1. Objectif principal

Le premier objectif ciblé était de mobiliser et d'extraire des boues noires les HAP par lavage couplé à la flottation et en présence de surfactants.

La première étape a consisté à sélectionner quatre surfactants à l'issue d'une revue de littérature puis, à déterminer à partir des résultats des essais de lavage, réalisés dans une cuve de flottation et sans injection d'air, celui qui s'avérait le plus performant.

Dans un deuxième temps, l'intérêt a été porté sur l'amélioration du procédé de lavage par l'ajout d'une étape favorisant l'extraction des HAP de la matrice à décontaminer. La flottation en cellule, la centrifugation ainsi que la flottation en colonne agitée sont les technologies qui ont été retenues pour être associées au lavage en présence de surfactants. L'étude de l'incidence de différents paramètres sur l'efficacité des procédés de traitement choisis a constitué l'axe majeur de la recherche.

1.2.2. Objectifs secondaires

L'un des objectifs secondaires, indépendant du principal, visait à séparer et à récupérer par voie magnétique l'aluminium présent dans les boues noires. L'étude de l'influence du champ magnétique a constitué la principale tâche.

Le dernier objectif concernait le suivi des fluorures dans les boues noires avant et après leur traitement par lavage.

1.3. Originalité de la recherche

Comme mentionné ci-dessus, la valorisation des boues noires s'avère possible mais le coût demeure trop élevé pour susciter de l'intérêt. Les voies de valorisation testées jusqu'à maintenant reposaient sur trois techniques à savoir la classification à l'air, la calcination et la flottation (Alcan International Limitée, 1992, 1993).

L'innovation réside ici dans le choix de technologies encore peu utilisées dans le secteur de l'environnement et de la décontamination, mais dont les preuves ont été faites dans le domaine de la minéralurgie.

1.4. Plan du document

Le présent document comporte quatre chapitres. Le deuxième consiste en une revue de littérature laquelle s'attarde tout d'abord sur le processus de fabrication de l'aluminium afin de comprendre comment sont générées les boues noires, dont les caractéristiques sont discutées par la suite. Une présentation générale des HAP et des surfactants est ensuite effectuée. Dans un deuxième temps, l'intérêt est porté sur le lavage de sols contaminés

par des HAP en présence de surfactants, ainsi que sur les deux procédés minéralurgiques à l'étude, la flottation et la séparation magnétique. La démarche méthodologique fait l'objet du troisième chapitre et les résultats des travaux, accompagnés d'une discussion, alimentent le chapitre quatre. Enfin, une conclusion comprenant des recommandations complète le mémoire.

CHAPITRE II

2. REVUE DE LITTÉRATURE

2.1. Production de l'aluminium de première fusion

Comme rapporté précédemment, la fabrication de l'aluminium de première fusion s'effectue en deux étapes. Dans le cas présent, l'attention est portée uniquement sur la seconde étape c'est à dire sur la réduction électrolytique de l'alumine en aluminium. C'est en effet au cours de cette étape que sont générés les composés présents dans les boues noires.

2.1.1. Réduction électrolytique de l'alumine

Le procédé d'électrolyse de l'alumine a été découvert simultanément par le Français Paul Héroult et l'Américain Charles Martin Hall en 1886 (International Aluminium Institute, 2003). Le procédé connu sous le nom de procédé Hall-Héroult a beaucoup évolué depuis sa découverte et il est aujourd'hui exploité dans les alumineries sous deux technologies : le procédé Söderberg et le procédé à anodes précuites (International Aluminium Institute, 2003).

2.1.1.1. *Cuves d'électrolyse*

L'étape de réduction électrolytique de l'alumine en aluminium s'effectue dans des caissons d'acier rectangulaires fermés, appelés cuves d'électrolyse, qui sont revêtues de briques réfractaires ainsi que de blocs de carbone constituant la cathode (Alouette, 2003; International Aluminium Institute, 2003; Intexalu, 2003). Il existe trois types de cuves d'électrolyse : les cuves Söderberg à goujons horizontaux ou verticaux et les cuves à anodes précuites. Les deux premiers types de cuves comportent des anodes de pâte chaude dont la cuisson s'effectue au sein même de la cuve à l'approche de la zone de réaction. Ces cuves diffèrent par la position des goujons, lesquels servent de support à l'anode et assurent le passage du courant électrique. Dans le second type de cuves, les anodes sont cuites avant leur utilisation dans le procédé électrolytique. Une représentation

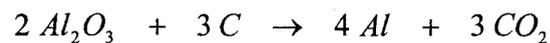
de deux types de cuves est montrée aux Figures 2.1 et 2.2 (International Aluminium Institute, 2003) à la fin de la section 2.1.1.

La cuve d'électrolyse renferme un électrolyte en fusion, appelé « bain », constitué de cryolithe (sel fondu : $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_6$) et d'additifs, tels que le fluorure d'aluminium (AlF_3), le fluorure de calcium (CaF_2) et le fluorure de lithium (LiF). Ces composés ont pour rôle de donner au bain la densité, la conductibilité et la viscosité appropriées (Association de l'aluminium du Canada, 2003). Ils permettent également d'effectuer des économies d'énergie (50 %) en offrant la possibilité de réaliser l'électrolyse à 950°C au lieu de $2\ 400^\circ\text{C}$ (Santé Canada, 2003).

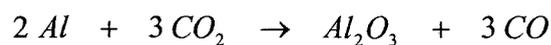
2.1.1.2. *Principe de la réduction électrolytique*

Le principe de l'électrolyse s'appuie sur le passage d'un courant électrique continu à haute intensité, entre l'anode et la cathode, dont les effets causent la séparation des atomes d'oxygène liés à l'alumine. Cette réaction de réduction de l'aluminium entraîne l'oxydation du carbone et l'émission de dioxyde de carbone résultant de la réaction entre les atomes d'oxygène et le carbone de l'anode (Cf. Équation 2.1; International Aluminium Institute, 2003). L'aluminium ainsi formé se dépose au fond de la cuve où il est ensuite récupéré par des siphonages réguliers pour être acheminé vers des fours d'attente à la fonderie. L'aluminium peut, au lieu de se déposer au fond de la cuve, se dissoudre dans l'électrolyte et être réoxydé par le dioxyde de carbone formé à l'anode (Cf. Équation 2.2; International Aluminium Institute, 2003).

Équation 2.1 Réduction de l'alumine en aluminium



Équation 2.2 Oxydation de l'aluminium en alumine



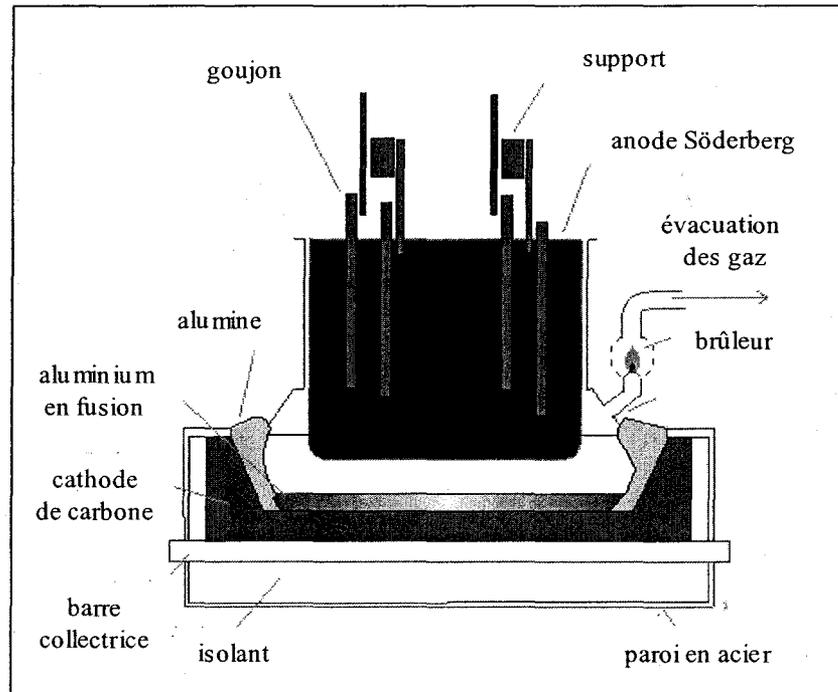


Figure 2.1 Cuve d'électrolyse Söderberg à goujons verticaux

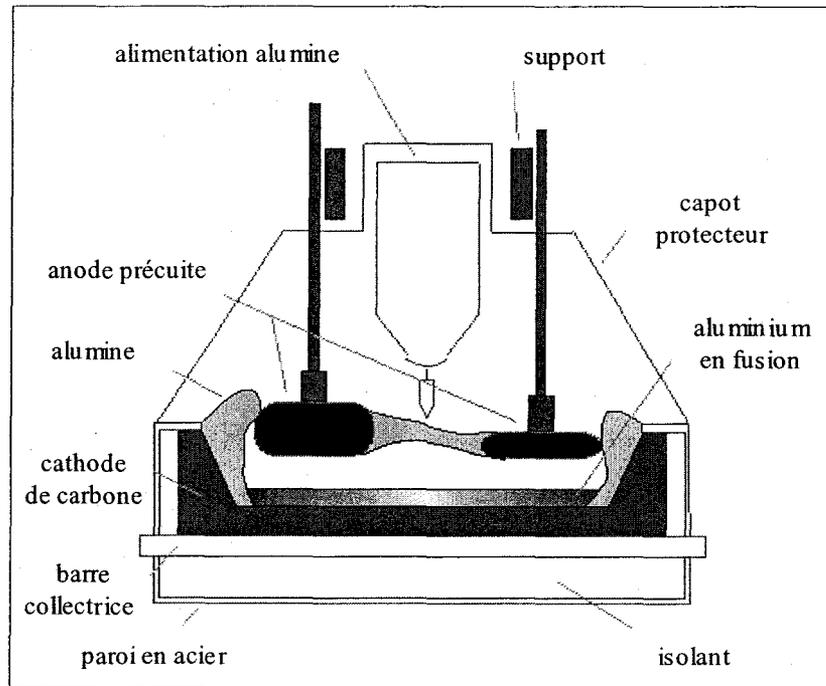


Figure 2.2 Cuve d'électrolyse à anodes précuites

2.1.2. Aspects environnementaux

La réduction électrolytique de l'alumine s'accompagne de l'émission de composés indésirables et génère des déchets de nature solide et liquide. Depuis 1970, *Alcan* (Alcan Inc., 2003, 2004a) travaille sur l'amélioration des performances environnementales de ces alumineries. Le changement de matières premières (pâte anodique avec un brai à bas HAP), l'augmentation des débits de ventilation des cuves et la fermeture des cuves Söderberg ont notamment permis d'accroître la qualité de l'air (L'Aluminium, 2003). Suite à la mise en place du *Plan d'Action Saint-Laurent*, la qualité des effluents liquides rejetés s'est améliorée et le volume des résidus destinés à l'enfouissement a diminué de 60 % (L'Aluminium, 2003).

2.1.2.1. Émissions atmosphériques

Fluorures

Au Canada, les alumineries sont responsables de 75 % (Association de l'aluminium du Canada, 2003) des émissions de fluorures dans l'atmosphère. Les émissions de fluorure d'hydrogène (HF) et de poussières fluorées ont lieu au niveau des cuves d'électrolyse par évaporation d'une fraction des fluorures présents dans le bain électrolytique.

La fluorose dentaire et la décalcification osseuse sont les principaux effets observés chez les humains et les animaux, après une exposition à long terme et à des concentrations élevées (Gouvernement du Canada, 1994; L'Aluminium, 2003).

Afin de limiter l'émission de ces composés, les nouvelles usines sont équipées d'un système de ventilation. Une fois captés, les polluants sont envoyés vers un centre de traitement avoisinant l'aluminerie où les fluorures sont fixés à de l'alumine (alumine enrichie de fluor) avant d'être réintégrés dans le procédé électrolytique (Association de l'aluminium du Canada, 2003).

Dans les usines les plus anciennes, l'ajout de lithium dans le bain électrolytique permet de réduire la quantité de fluorures émis.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP sont présents quant à eux dans les eaux de refroidissement, les eaux de lavage, ainsi que dans les eaux rejetées lors de l'épuration par voie humide des gaz générés lors de l'électrolyse. Ces composés sont émis d'une part, lors de la cuisson des anodes et des cathodes et, d'autre part, lors de la réduction électrolytique de l'alumine. Le procédé Söderberg est à l'origine des taux d'émission de HAP les plus élevés (Association de l'aluminium du Canada, 2003). Ces émissions sont surtout liées à la nature du brai présent dans la pâte anodique. Le brai, qui est une fraction de distillation de la houille ou du pétrole, sert d'agent liant. Il confère ainsi à l'anode cuite les propriétés électriques et mécaniques optimales.

Plusieurs HAP ont été identifiés comme cancérigènes. À hautes doses, ils peuvent avoir des effets nocifs sur la peau, les poumons, la vessie et le tractus digestif (Gouvernement du Canada, 1994; INRS, 1997; L'aluminium, 2003; Santé Canada, 2003). Pour contrôler et analyser l'air au voisinage des alumineries, le benzo(a)pyrène a été retenu comme indicateur pour l'ensemble des HAP (Aubin, 1999).

L'utilisation des cuves à anodes précuites et d'un brai générant moins de HAP a permis de réduire les émissions de ces polluants (Alcan Groupe Métal Primaire, 2002). Ainsi, le recours à un nouveau brai a entraîné une réduction de 87 % des émissions globales de HAP, des alumineries québécoises du groupe *Alcan*, entre 1983 et 2002 (Alcan Groupe Métal Primaire, 2002).

Des informations complémentaires sur les HAP sont données à la section 2.3.

Dioxyde de soufre

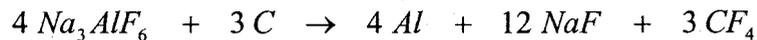
Le dioxyde de soufre est produit lors de la fabrication et de la combustion des anodes. Le soufre est à l'origine présent dans le coke de pétrole constituant les anodes (Santé Canada, 2003).

Le dioxyde de soufre est responsable des pluies acides et il a des effets toxiques sur les plantes et les animaux (L'Aluminium, 2003; Santé Canada, 2003).

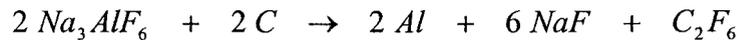
Gaz à effet de serre (GES)

Parmi les gaz émis, les perfluorocarbones (PCF) dont le tétrafluorométhane (CF_4) et l'hexafluoroéthane (C_2F_6) sont des composés très stables, non toxiques et à longue durée de vie qui contribuent à l'effet de serre, mais n'affectent pas la couche d'ozone (Association de l'aluminium du Canada, 2003). Leur émission est liée à un phénomène spécifique et intermittent du procédé d'électrolyse appelé « *effet anode* » qui résulte d'un survoltage et d'un manque d'alumine dans les cuves. La formation de ces gaz (Cf. Équations 2.3 et 2.4; Environnement Canada, 2005) est en compétition avec la réaction de réduction électrolytique de l'aluminium, d'où une baisse de productivité.

Équation 2.3 Formation du tétrafluorométhane



Équation 2.4 Formation de l'hexafluorométhane



Le second gaz à effet de serre émis est le dioxyde de carbone. En remplaçant les cuves Söderberg par des cuves à anodes précuites, les émissions de dioxyde de carbone ont été réduites de 20 % par diminution de la consommation d'anode (Association de l'aluminium du Canada, 2003).

2.1.2.2. Déchets solides

Brasques

Les blocs de carbone constituant la cathode ainsi que les briques réfractaires composant le revêtement des cuves doivent être changés après plusieurs années d'utilisation. Ces résidus, désignés sous le nom de veilles brasques ou brasques usées, sont considérés

comme des déchets dangereux car ils contiennent des fluorures et des cyanures lixiviables. Jusqu'au début des années 80, les brasques usées étaient utilisées comme matières premières dans la fabrication de cryolithe ($\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_6$). Aujourd'hui, ces déchets sont soit entreposés dans des sites spéciaux, soit traités par la compagnie *Reynolds Metals* aux États-Unis qui exploite commercialement un centre de traitement thermique des vieilles brasques (Association de l'aluminium du Canada, 2003).

En 2003, le groupe *Alcan* a décidé de construire une usine de traitement des brasques qui exploitera le procédé LCLL (lixiviation de la brasque usée par la soude caustique à basse concentration et traitement à la chaux) développé à l'interne (Alcan Inc., 2004b).

Boues noires

Les boues noires sont des boues de procédé classées comme déchets spéciaux. Les informations relatives à ces résidus sont rapportées à la section 2.2.

2.1.2.3. Effluents liquides

L'eau est utilisée à plusieurs niveaux notamment pour la fabrication des anodes et des cathodes et dans les épurateurs humides. Les eaux usées sont chargées en fluorures, huiles, graisses, soude caustique et matières en suspension. Elles sont dans un premier temps traitées (boues activées, filtration sur sable, etc.) avant d'être recirculées dans le processus ou rejetées (Association de l'aluminium du Canada, 2003). Les efforts fournis pour améliorer la qualité de ces effluents se sont traduits par une diminution de 15 à 30 % des rejets de fluorures, de 14 à 23 % de ceux d'aluminium, de 28 à 39 % des matières en suspension et de 62 % des huiles et graisses (L'Aluminium, 2003).

2.2. Caractéristiques des boues noires

2.2.1. Origine

Les boues noires, sur lesquelles les travaux ont été menés, proviennent de l'aluminerie de Shawinigan. Cette aluminerie, du groupe *Alcan*, est l'une des dernières à effectuer la réduction électrolytique de l'alumine en aluminium à l'aide d'anodes de type Söderberg à

goujons horizontaux. Outre la production d'aluminium, l'usine gère aussi la production d'alun liquide (42 800 t/an; Environnement Canada, 1998) et de briquettes de pâte anodique (120 000 t/an; Environnement Canada, 1998). Elle possède également sur son site une unité de traitement des gaz par voie humide d'où sont issues les boues noires.

De manière plus précise, les boues noires sont des sous-produits issus de l'épuration par voie humide des gaz émis au niveau des cuves lors de la réduction électrolytique de l'alumine en aluminium. Le processus de génération de ces boues est schématisé à la Figure 2.3.

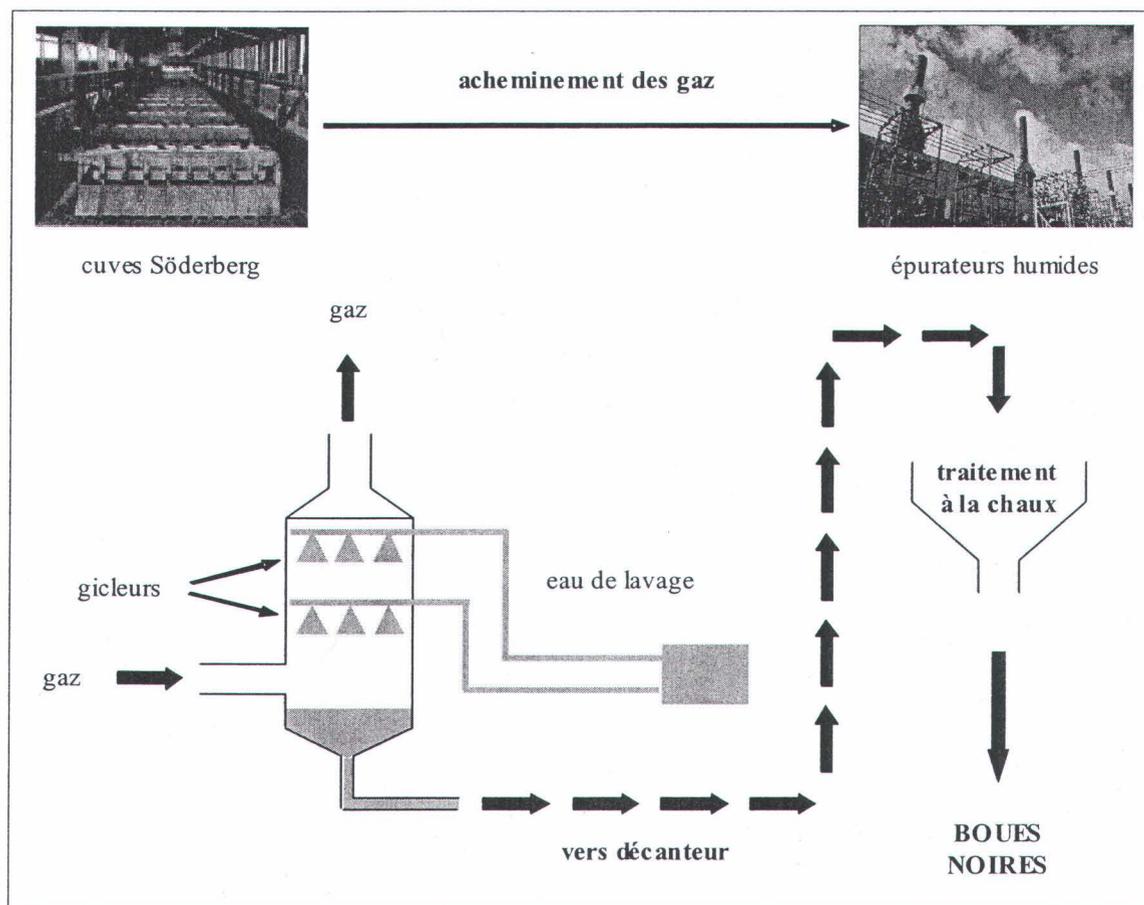


Figure 2.3 Processus de génération des boues noires

Les gaz, émis au niveau des cuves, sont captés par un système de ventilation afin de les acheminer vers des épurateurs humides. Une fois piégés, grâce à des jets d'eau intermittents, ceux-ci se retrouvent en solution dans une liqueur qui est par la suite traitée au lait de chaux dans un décanteur pour faire précipiter les fluorures sous forme de fluorures de calcium (CaF_2). Après filtration, une boue appelée boue noire ou boue d'épurateur humide est obtenue.

2.2.2. Composition

Les boues noires sont composées essentiellement de fluorure de calcium, d'alumine, de pachnolite, de cryolithe, de carbone et graphite, d'organiques et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. Du soufre, de la silice, des oxydes de magnésium et des oxydes ferreux sont également présents. Une composition typique des boues de l'usine de Shawinigan est présentée au Tableau 2.1 (Alcan Groupe Métal Primaire, 2003).

Tableau 2.1 Composition des boues noires de l'aluminerie de Shawinigan

Composés	Proportion (% p/p)
Fluorure de calcium (CaF_2)	36.7
Pachnolite ($\text{NaAlCaF}_6, \text{H}_2\text{O}$)	18.1
Cryolithe (Na_3AlF_6)	2.9
Alumine (Al_2O_3)	22.5
Humidité (H_2O)	5.0
Organiques et HAP	3.7
Carbone et graphite	7.6
Soufre	0.2
Oxyde ferreux (Fe_2O_3)	0.9
Silice (SiO_2)	1.2
Oxyde de magnésium (MgO)	0.5
Autres	0.7

2.2.3. Granulométrie

Les boues noires sont constituées de particules fines. En effet, 90 % de ces particules n'excèdent pas la taille de 25 µm et 50 % sont de dimension inférieure à 5 µm (Alcan Groupe Métal Primaire, 2003).

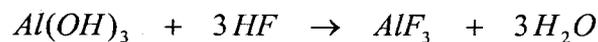
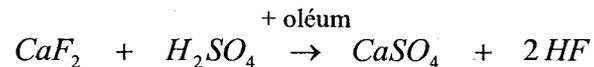
2.2.4. Gestion actuelle

Actuellement, l'usine de Shawinigan produit en moyenne 86 000 tonnes d'aluminium de première fusion par année (Association de l'aluminium du Canada, 2003) et génère dans le même temps 6 000 tonnes de boues noires (Alcan Groupe Métal Primaire, 2003), ce qui représente 70 kg de boues noires par tonne d'aluminium fabriquée. Ces boues noires ne subissent aucun traitement et sont gérées comme déchets spéciaux au site d'Horizon à Grandes-Piles au Québec. Des voies possibles de valorisation ont cependant été envisagées et testées.

2.2.5. Options de valorisation

Jusqu'en 1993, un tiers des boues noires était utilisé pour la production de fluorure d'aluminium à l'usine de fluorures de Jonquière (Alcan International Limitée, 1992; Alcan Inc., 2003). Les boues servaient alors de substitut au spath fluor commercial (CaF_2). Les équations relatives à la formation du fluorure d'aluminium sont données ci-dessous (Équation 2.5; Environnement Canada, 2005).

Équation 2.5 Formation du fluorure d'aluminium



Suite à la baisse de productivité due à une faible teneur en fluorure de calcium dans les boues, à l'augmentation de la consommation d'oléum (H_2SO_4 , SO_3) à cause de réactions parallèles entre l'acide sulfurique, le carbone et l'alumine présents, ainsi qu'à la production de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), lequel altérerait le potentiel d'utilisation du fluorure d'aluminium produit, la valorisation des boues noires dans les usines de fluorures fut arrêtée. Si les boues noires avaient une meilleure pureté, elles pourraient de nouveau être exploitées dans les usines de fluorures.

Des essais de valorisation des boues noires ont été entrepris dans les années 90 au *Centre de Recherche et de Développement d'Alcan* à Arvida (Québec) à l'échelle laboratoire et pilote (Alcan International Limitée, 1992, 1993). Les objectifs fixés visaient d'une part, à rendre acceptable les boues noires pour qu'elles puissent être exploitées ultérieurement dans les usines de fluorures et d'autre part, à trouver des alternatives afin de réduire les coûts d'enfouissement.

En éliminant l'alumine et le carbone présents, les boues noires présentent des caractéristiques acceptables pour les usines de fluorures. De même, en enlevant les goudrons, les boues noires peuvent être utiles à diverses industries comme les cimenteries.

En ce qui concerne l'alumine, la valorisation est plus délicate car les particules récupérées sont très fines donc difficiles à réintroduire dans le procédé de fabrication de l'aluminium.

Trois types de procédé de traitement des boues noires ont été étudiés à savoir la classification à l'air, la flottation et la calcination. Les essais ont été réalisés à l'échelle laboratoire, puis à l'échelle pilote pour la classification à l'air et la calcination.

2.2.5.1. Classification à l'air et enlèvement de l'alumine

La classification à l'air permet de séparer les particules d'alumine ($> 10 \mu\text{m}$) des particules fines de fluorure de calcium ($< 10 \mu\text{m}$). À l'issue du traitement, opéré dans un classificateur avec un seuil de coupure de $10 \mu\text{m}$, trois fractions sont récupérées : la fraction grossière ($> 10 \mu\text{m}$) riche en alumine, carbone et goudron, la fraction fine

(< 10 µm) riche en fluorure de calcium et pauvre en alumine et la fraction très fine également riche en fluorure de calcium et pauvre en alumine. L'efficacité des classificateurs testés est fonction du taux d'alimentation et de la vitesse de rotation du rotor. Une calcination des fractions recouvrées est ensuite nécessaire pour éliminer le carbone et les goudrons.

La classification à l'air s'est avérée efficace pour réduire la quantité d'alumine des boues noires de 22 à 8 % (Alcan International Limitée, 1992).

2.2.5.2. Flottation et récupération de l'alumine et du fluorure de calcium

Suivant les conditions opératoires, les particules d'alumine ou de fluorure de calcium peuvent être flottées. La flottation du fluorure de calcium s'effectue à pH acide, tandis que la flottation de l'alumine est possible en milieu alcalin. Les promoteurs utilisés sont respectivement l'acide oléique et le silicate de sodium. La flottation en milieu acide ne permet pas une récupération totale du fluorure de calcium. En ce qui concerne la flottation de l'alumine, celle-ci requiert de multiples lavages afin d'obtenir des taux de récupération élevés ce qui représente un certain désavantage (Alcan International Limitée, 1992).

2.2.5.3. Calcination et élimination des HAP

L'efficacité de la calcination du carbone et du goudron, réalisée dans un four rotatif à chauffage direct au gaz ou à l'huile, dépend de la température, du débit de l'alimentation et du temps de résidence. Au cours de la calcination, la pachnolite est décomposée en alumine, fluorure de calcium et cryolithe et différents gaz sont émis à savoir du fluorure d'hydrogène (3 à 5 % du fluor est perdu sous forme de HF), du dioxyde de soufre et du monoxyde de carbone (Alcan International Limitée, 1993).

Des ajouts de chaux avant la calcination permettent de réduire la quantité de fluorures lixiviables dans les boues calcinées (de 144 à 9.4 mg/L). Afin de minimiser les pertes de particules très fines, les boues noires peuvent être mises en boulettes avant d'être calcinées. Toutefois, la taille de ces boulettes doit être limitée pour que la combustion du carbone soit complète.

En plus d'augmenter le poids sec des boues, la calcination permet d'éliminer les HAP, mais la génération de fluorure d'hydrogène représente un inconvénient majeur de cette technique.

2.3. Généralités sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

2.3.1. Définition

La famille des HAP regroupe plus d'une centaine de composés organiques constitués uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène et, comportant au minimum deux noyaux benzéniques fusionnés. Il existe cependant d'autres HAP comportant sur les noyaux aromatiques des groupements alkyles, des halogènes ou dans la structure aromatique des atomes de soufre, d'azote et d'oxygène.

Les HAP sont répartis en deux catégories suivant leur masse moléculaire : les composés de faible poids de moins de quatre noyaux benzéniques et les composés de poids élevé à quatre noyaux ou plus. Le naphthalène ($C_{10}H_8$) avec ses deux noyaux benzéniques est le HAP le plus simple. Le coronène ($C_{24}H_{12}$) avec ses sept cycles est quant à lui le plus complexe des HAP.

Pour représenter cette famille de polluants, seize composés sont souvent considérés. Ces seize HAP sont présentés à la fin de la section 2.3 avec leur structure moléculaire ainsi que leurs principales caractéristiques.

2.3.2. Sources

Les HAP, d'origine naturelle et anthropique, résultent de la combustion incomplète de matières organiques telles que le bois, le charbon, le tabac et les produits pétroliers. La quantité et la nature des HAP formés dépendent de plusieurs facteurs à savoir le type de combustible, la température, la disponibilité de l'oxygène et la durée de la combustion. Les HAP sont également présents naturellement dans les dérivés du charbon et du pétrole.

Parmi les sources naturelles de HAP au Canada, les feux de forêt et d'herbage sont les plus conséquentes (Gouvernement du Canada, 1994). Les activités volcaniques et les

processus géochimiques sont également à l'origine de l'émission de ces produits mais en quantité moindre. Les sources anthropiques de HAP sont principalement liées aux activités industrielles comme la production d'aluminium (Allaire *et al.*, 1993; Roussel *et al.*, 1992; Sanderson et Farant, 2004; Sanderson *et al.*, 2004), le raffinage du pétrole, la cokéfaction du charbon, la préservation du bois ou encore la production d'électricité par les centrales thermiques, etc., au chauffage résidentiel et à la circulation automobile (Menzie *et al.*, 1992). Les principales sources de HAP au Canada sont mentionnées au Tableau 2.2 (Gouvernement du Canada, 1994).

Tableau 2.2 Principales sources de HAP au Canada en 1990

Sources	HAP rejetés		
	tonnes	%	
ANTHROPIQUES			
Procédés industriels	Alumineries	925*	21
	Sidérurgie	19.5	0.4
	Production de coke	12.8	0.3
	Production d'asphalte	2.5	0.1
	Production de pétrole	0.1	< 0.1
Sources de combustion	Chauffage résidentiel :		
	Bois	474	11
	Autres	29	0.7
	Feux à l'air libre / brûlages agricoles	358	8.3
Incinération	Fours wigwans	249	5.8
	Municipale (boues)	1.3	< 0.1
	Industrielle	1.1	< 0.1
Transport	Diesel	155	3.6
	Essence	45	1
	Autres	1.2	< 0.1
Centrales thermiques		11.3	0.3
Combustion industrielle	Bois	5.7	< 0.1
	Autres	10.2	0.2
	Chauffage commercial et institutionnel	2.7	0.1
	Cigarettes	0.2	< 0.1
NATURELLES			
	Feux de forêt	2010	47

* Il y a une réduction importante depuis 1990 (87% pour les alumineries du groupe *Alcan*)

2.3.3. Propriétés

Les propriétés physico-chimiques des HAP sont liées à leur poids moléculaire et à leur structure. Les composés les plus légers (2, 3 ou 4 noyaux) se retrouvent en grande partie sous forme gazeuse dans l'atmosphère, tandis que les composés les plus lourds sont sous forme particulaire. À température ambiante, les HAP purs se présentent sous la forme de cristaux de couleur blanche, jaune ou verte (ATSDR, 1995; INRS, 1992, 1995, 1997; Weast *et al.*, 1987; Windholtz *et al.*, 1983). La mobilité de ces substances dans l'environnement dépend de leur solubilité dans l'eau et de leur volatilité. Les HAP sont peu solubles dans l'eau (1 à 30 mg/L pour les plus légers et 1 µg/L à 1 mg/L pour les plus lourds), liposolubles, semi-volatils (point d'ébullition entre 200 et 530°C) et ils possèdent une faible pression de vapeur ainsi qu'un point de fusion élevé (supérieur à 80°C) (ATSDR, 1995; INRS, 1992, 1995, 1997; SIMDUT, 2003; Weast *et al.*, 1987; Windholtz *et al.*, 1983). D'une manière générale, plus la masse molaire augmente, plus la solubilité dans l'eau diminue et plus les points d'ébullition et de fusion, ainsi que la solubilité dans les tissus gras augmentent (Carriere et Mesania, 1995). De part leurs caractéristiques, les HAP ont tendance à s'adsorber facilement à la matière organique et aux particules en suspension.

Les propriétés des seize HAP de référence sont répertoriées au Tableau 2.3.

2.3.4. Toxicité

Les HAP peuvent pénétrer dans l'organisme soit par inhalation, absorption ou par contact avec la peau. Ils se concentrent essentiellement dans les reins et le foie, mais ils se retrouvent également dans la rate, les glandes surrénales et les ovaires où ils sont transformés en composés plus ou moins nocifs (Gouvernement du Canada, 1994). Les HAP ne demeurent dans l'organisme que quelques jours avant d'être éliminés par les voies naturelles.

Certains HAP sont reconnus comme étant cancérigènes et mutagènes dont le benzo(a)anthracène, le benzo(b)fluoranthène, l'indéno(1.2.3-cd)pyrène et le benzo(g,h,i)pérylène (Gouvernement du Canada, 1994; Menzie *et al.*, 1992). Le

benzo(a)pyrène, le plus toxique des HAP, est susceptible d'accroître les risques de cancer des poumons (INRS, 1997; Santé Canada, 2003; USEPA, 2003).

2.3.5. Devenir dans l'environnement

Dans l'environnement, les HAP sont présents à la fois dans l'air, dans l'eau et dans les sols sous la forme d'un mélange complexe. La présence des HAP dans l'eau et dans les sols est liée d'une part, aux précipitations, aux ruissellements (routes asphaltées, terrains d'usines de traitement du bois, aires de stationnement), à la déposition atmosphérique et, d'autre part, aux déversements accidentels de pétrole, aux fuites de réservoir et à l'enfouissement de déchets.

La plupart des HAP sont biodégradables, mais leur biodisponibilité est limitée par leur faible solubilité dans l'eau et leur fort pouvoir adsorbant. Les HAP présents dans l'air peuvent être éliminés en quelques jours voire quelques semaines par réaction photochimique ou par interaction avec des composés chimiques présents également dans l'air. Des études ont aussi montré que la végétation avait un impact positif sur l'élimination des HAP dans l'atmosphère (Wagrowski et Hites, 1997). L'élimination naturelle des HAP dans l'eau et le sol est, quant à elle, due à l'action de microorganismes. Cette épuration s'effectue en quelques semaines ou quelques mois dans des conditions bien spécifiques (ATSDR, 1995).

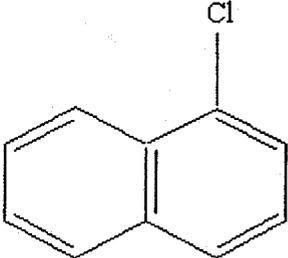
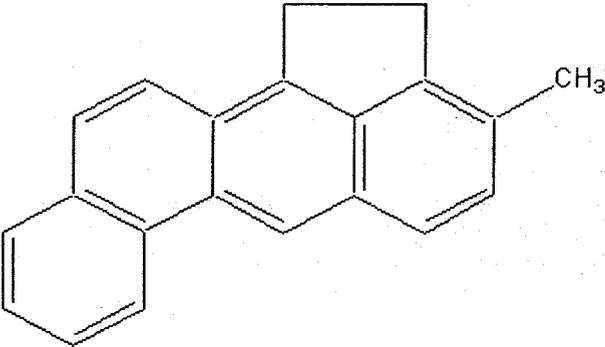
2.3.6. Utilisation

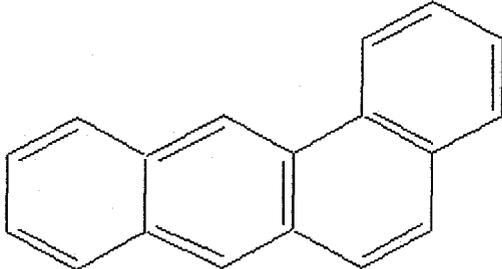
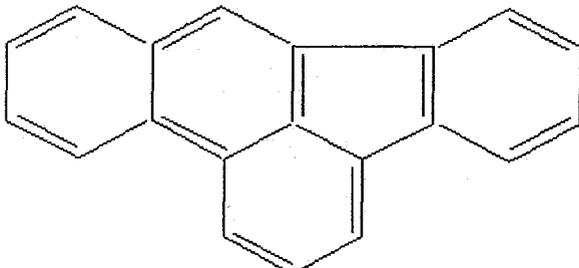
En raison de leurs effets nocifs sur la santé et l'environnement, les HAP ne sont plus utilisés en tant que tels dans l'industrie, si ce n'est pour la fabrication de produits étalons. Nombre de HAP était ainsi employé comme matière première pour la fabrication de teinture, de plastique ou de pesticide (INRS, 1992, 1995, 1997). Le naphthalène était utilisé en médecine comme antiseptique et il est encore aujourd'hui employé directement comme antimitose. Désormais, les HAP servent surtout de produit de départ dans la synthèse de composés organiques (INRS, 1992, 1995, 1997).

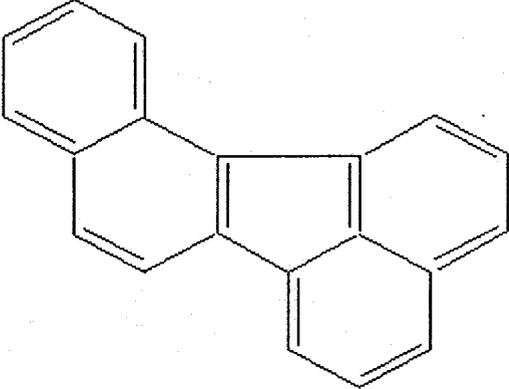
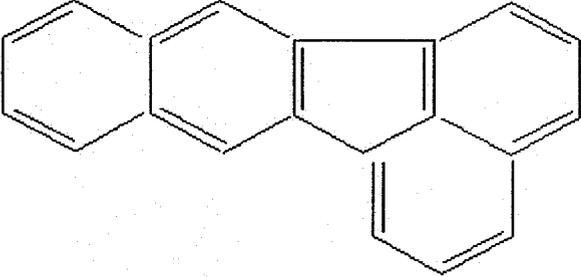
2.3.7. Réglementation

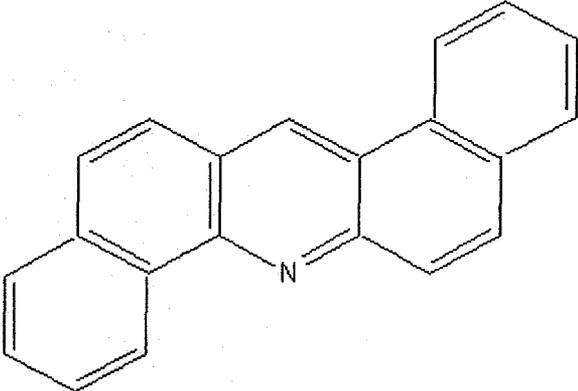
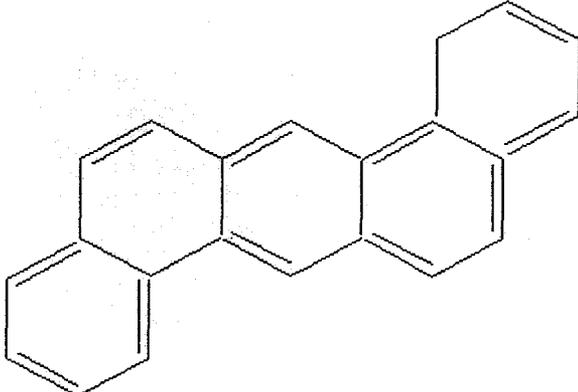
Les rejets de HAP sont régis par divers règlements, lois et ententes visant à protéger l'environnement et la santé humaine. Citons à titre d'exemples *le Règlement sur les matières résiduelles dangereuses*, la *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* du Ministère de l'Environnement du Québec ou encore, le *Plan d'Action Saint-Laurent* (Gouvernement du Québec, 2002).

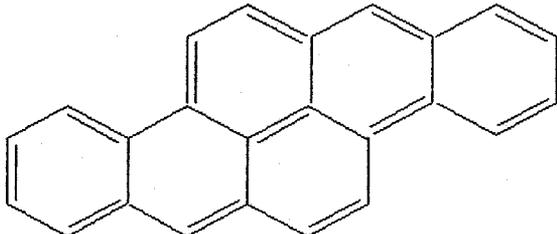
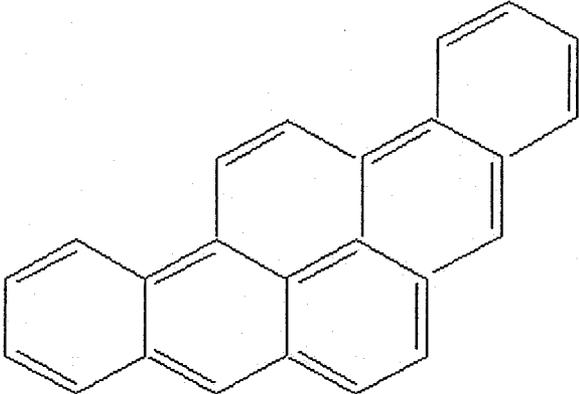
Tableau 2.3 Propriétés des 16 HAP de référence

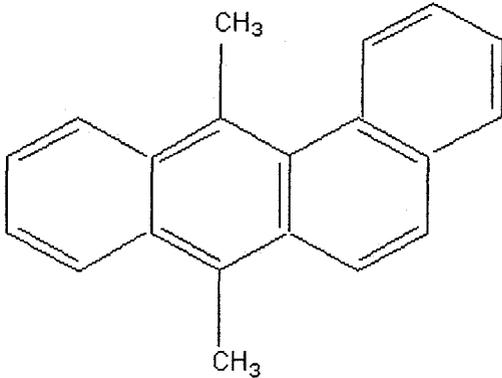
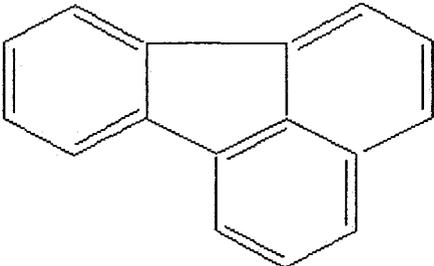
Nom	Caractéristiques
1-chloronaphtalène	Synonymes : chloro-1-naphtalène, alpha-chloronaphtalène
$C_{10}H_7Cl$	P.M (g/mole) : 162,61
	État physique : solide blanc
Solubilité dans l'eau (mg/L) :	insoluble
Solubilité :	soluble dans le benzène, l'alcool, l'éther de pétrole
m.p. (°C) :	-
b.p. (°C) :	260
(INRS, 1995; SIMDUT, 2003)	
3-méthylcholanthrène	Synonymes :
$C_{21}H_{16}$	P.M (g/mole) : 268,34
	État physique : cristaux jaunes
Solubilité dans l'eau (mg/L) :	0,0029
Solubilité :	soluble dans le benzène, le xylène, le toluène
m.p. (°C) :	180
b.p. (°C) :	280
(Weast <i>et al.</i> , 1987; Windholz <i>et al.</i> , 1983)	

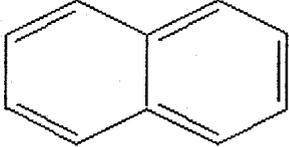
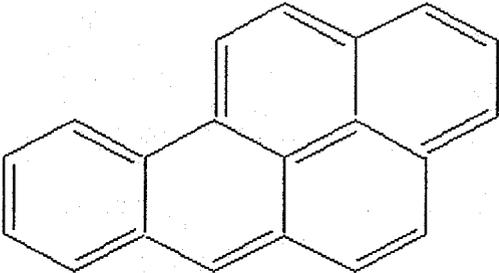
Nom	Caractéristiques
benzo(a)anthracène	Synonymes : benz(a)anthracène, benzo(b)phenanthrène, tetraphène
C ₁₈ H ₁₂	P.M (g/mole) : 228.28
	État physique : solide cristallin incolore
(ATSDR, 1995; SIMDUT, 2003)	Solubilité dans l'eau (mg/L) : 0.010
	Solubilité : soluble dans la plupart des solvants organiques, difficilement soluble dans les alcools
	m.p. (°C) : 162
	b.p. (°C) : 435
benzo(b)fluoranthène	Synonymes : 3, 4-benz(e)acephenanthrylène, 2, 3-benzfluoranthène, benzo(e)fluoranthène
C ₂₀ H ₁₂	P.M (g/mole) : 253.32
	État physique : solide sous forme d'aiguilles et incolore
(ATSDR, 1995; SIMDUT, 2003)	Solubilité dans l'eau (mg/L) : 0.0012
	Solubilité : légèrement soluble dans le benzène et l'acétone
	m.p. (°C) : 168
	b.p. (°C) : -

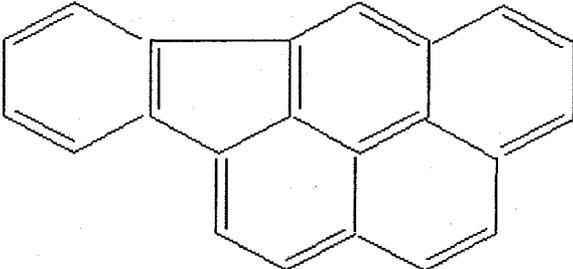
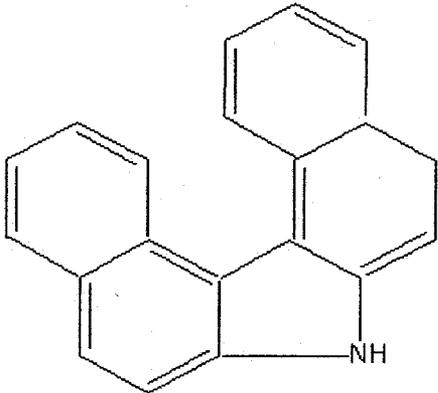
Nom	Caractéristiques
<p>benzo(j)fluoranthène $C_{20}H_{12}$</p> 	<p>Synonymes : 10, 11-benzofluoranthène, benzo-12, 13-fluoranthène, dibenzo(a, j, k)fluorène</p> <p>P.M (g/mole) : 253.32</p> <p>État physique : solide sous forme d'aiguilles ou de poudre jaune ou orange</p> <p>Solubilité dans l'eau (mg/L) : 0.00676</p> <p>Solubilité : légèrement soluble dans l'alcool et l'acide acétique.</p> <p>m.p. (°C) : 166</p> <p>b.p. (°C) : -</p>
(ATSDR, 1995; SIMDUT, 2003)	
<p>benzo(k)fluoranthène $C_{20}H_{12}$</p> 	<p>Synonymes : 11, 12-benzofluoranthène, 2, 3, 1', 8'-binaphtylène, dibenzo(b, j, k)fluorène</p> <p>P.M (g/mole) : 253.32</p> <p>État physique : solide sous forme d'aiguilles jaunes</p> <p>Solubilité dans l'eau (mg/L) : 0.00026</p> <p>Solubilité : soluble dans le benzène, le dichlorométhane et l'acétone</p> <p>m.p. (°C) : 217</p> <p>b.p. (°C) : 480</p>
(ATSDR, 1995; SIMDUT, 2003)	

Nom	Caractéristiques
<p>dibenzo(a, h)acridine</p> <p>$C_{21}H_{13}N$</p>	<p>Synonymes : dibenz(a, h)acridine, dibenzacridine-1, 2, 5, 6, dibenz (1, 8)acridine</p>
	<p>P.M (g/mole) : 278</p> <p>État physique : solide cristallin, poudre jaune</p> <p>Solubilité dans l'eau (mg/L) : 0.006</p> <p>Solubilité : soluble dans l'acétone et le cyclohexane</p> <p>m.p. (°C) : 226</p> <p>b.p. (°C) : 524</p>
<p>(SIMDUT, 2003 ; Weast <i>et al.</i>, 1987; Windholz <i>et al.</i>, 1983)</p>	
<p>dibenzo(a, h)anthracène</p> <p>$C_{22}H_{14}$</p>	<p>Synonymes : 1, 2, 7, 8-dibenzanthracène, 1, 2 : 5, 6-benzanthracène, 1, 2 : 5, 6-dibenzoanthracène</p>
	<p>P.M (g/mole) : 278.35</p> <p>État physique : solide en feuillets ou plaquettes incolores</p> <p>Solubilité dans l'eau (mg/L) : -</p> <p>Solubilité : soluble dans l'éther de pétrole, le benzène, le xylène, le toluène et difficilement soluble dans les alcools et l'éther.</p> <p>m.p. (°C) : 266</p> <p>b.p. (°C) : 524</p>
<p>(SIMDUT, 2003; Weast <i>et al.</i>, 1987; Windholz <i>et al.</i>, 1983)</p>	

Nom	Caractéristiques
<p>dibenzo(a, h)pyrène</p> <p>$C_{24}H_{14}$</p>	<p>Synonymes : 1, 2, 6, 7-dibenzopyrène, 3, 4, 8, 9-dibenzopyrène</p> <p>P.M (g/mole) : 302.38</p> <p>État physique : solide cristallin jaune</p> <p>Solubilité dans l'eau (mg/L) : insoluble</p> <p>Solubilité : soluble dans l'acide sulfurique et le 1, 4-dioxane.</p> <p>m.p. (°C) : 308</p> <p>b.p. (°C) : -</p>
	
(SIMDUT, 2003; Weast <i>et al.</i> , 1987; Windholz <i>et al.</i> , 1983)	
<p>dibenzo(a, i)pyrène</p> <p>$C_{24}H_{14}$</p>	<p>Synonymes : 1, 2, 7, 8-dibenzopyrène, 3, 4 : 9, 10-dibenzopyrène</p> <p>P.M (g/mole) : 302.38</p> <p>État physique : solide cristallin, aiguilles vert jaune</p> <p>Solubilité dans l'eau (mg/L) : insoluble</p> <p>Solubilité : soluble dans l'acide acétique et le 1, 4-dioxane.</p> <p>m.p. (°C) : 282</p> <p>b.p. (°C) : -</p>
	
(SIMDUT, 2003; Weast <i>et al.</i> , 1987; Windholz <i>et al.</i> , 1983)	

Nom	Caractéristiques
<p>diméthylbenzanthracène</p> <p>$C_{20}H_{16}$</p>  <p>(SIMDUT, 2003; Weast <i>et al.</i>, 1987; Windholz <i>et al.</i>, 1983)</p>	<p>Synonyme : 7, 12-diméthylbenz(a)anthracène, 9, 12-diméthyl-1, 2-benzanthracène</p> <p>P.M (g/mole) : 256.33</p> <p>État physique : -</p> <p>Solubilité dans l'eau (mg/L) : 0.0061</p> <p>Solubilité : soluble dans le benzène, modérément soluble dans l'acétone, légèrement soluble dans les alcools</p> <p>m.p. (°C) : 122</p> <p>b.p. (°C) : -</p>
<p>fluoranthène</p> <p>$C_{16}H_{10}$</p>  <p>(ATSDR, 1995; SIMDUT, 2003)</p>	<p>Synonyme : 1, 2-benzacénaphthène, 1, 2-[1, 8-naphthylène]benzène, benzo(j, k)fluorène</p> <p>P.M (g/mole) : 202.26</p> <p>État physique : solide sous forme de poudre ou d'aiguilles jaune</p> <p>Solubilité dans l'eau (mg/L) : 0.26</p> <p>Solubilité : soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique</p> <p>m.p. (°C) : 111</p> <p>b.p. (°C) : 375</p>

Nom	Caractéristiques
<p>naphtalène</p> <p>$C_{10}H_8$</p>	<p>Synonyme : -</p> <p>P.M (g/mole) : 128.17</p> <p>État physique : solide blanc sous forme de poudre ou d'aiguilles et à forte odeur de goudron</p> <p>Solubilité dans l'eau (mg/L) : 30</p> <p>Solubilité : très soluble dans l'éther, l'hydronaphtalène, les huiles volatiles</p> <p>m.p. (°C) : 80.2</p> <p>b.p. (°C) : 218</p>
	
(INRS, 1992; SIMDUT, 2003)	
<p>benzo (a) pyrène</p> <p>$C_{20}H_{12}$</p>	<p>Synonyme : 3, 4-Benzopyrène 3, 4-benzopyrène, alpha-benzopyrène</p> <p>P.M (g/mole) : 252.30</p> <p>État physique : solide sous forme d'aiguilles, jaunâtre et inodore</p> <p>Solubilité dans l'eau (mg/L) : 0.0023</p> <p>Solubilité : soluble dans le benzène, le toluène, le xylène</p> <p>m.p. (°C) : 175</p> <p>b.p. (°C) : 475</p>
	
(ATSDR, 1995; INRS 1997; SIMDUT, 2003)	

Nom	Caractéristiques
indeno(1, 2, 3- c, d)pyrène	Synonyme : ortho-phénylène-pyrène, indénopyrène, 1, 10-[1, 2-phenylène]pyrène
$C_{22}H_{12}$	P.M (g/mole) : 276.34
	État physique : solide sous forme de poudre jaune ou d'aiguilles vertes
(ATSDR, 1995; SIMDUT, 2003)	Solubilité dans l'eau (mg/L) : 0.062
	Solubilité : soluble dans les solvants organiques
	m.p. (°C) : 164
	b.p. (°C) : 530
dibenzocarbazole 3, 4, 5, 6	Synonyme : 7- H-dibenzo(c, g)carbazol
$C_{10}H_{13}N$	P.M (g/mole) : 267.33
	État physique : solide, poudre
(SIMDUT, 2003; Weast <i>et al.</i> , 1987; Windholz <i>et al.</i> , 1983)	Solubilité dans l'eau (mg/L) : -
	Solubilité : soluble dans les solvants organiques
	m.p. (°C) : 156
	b.p. (°C) : -

2.4. Généralités sur les surfactants

2.4.1. Définition

Le terme surfactant provient de la contraction de l'expression « *surface active agent* » et désigne un ensemble de molécules amphiphiles capables de s'agréger pour former des micelles. Le terme français correspondant est tensioactif. Les molécules amphiphiles sont des composés possédant une entité hydrophile (tête polaire) et une entité hydrophobe (queue apolaire) (Rosen, 1989). Une représentation schématique d'une molécule amphiphile, également appelée monomère, est donnée à la Figure 2.4. La tête polaire peut comporter des groupes fonctionnels divers tels que des alcools, des thiols, des esters, des acides, des sulfates, des sulfonates, des phosphates, des amines, etc. (Rosen, 1989). La queue hydrophobe est, quant à elle, généralement constituée d'une longue chaîne d'hydrocarbures mais elle peut aussi être formée de fluorocarbones ou de siloxanes (Rosen, 1989).

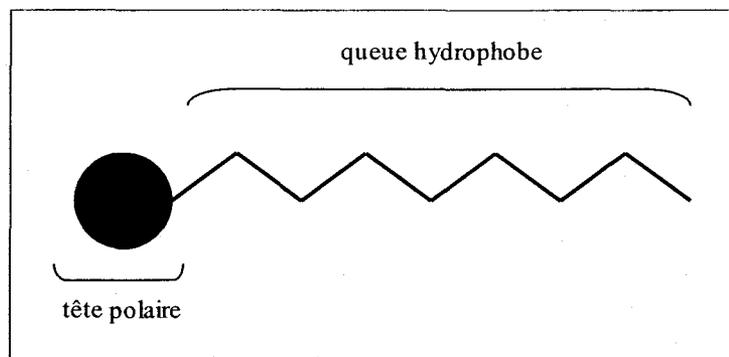


Figure 2.4 Représentation schématique d'une molécule amphiphile

2.4.2. Classification

Les surfactants sont répartis en quatre catégories suivant la nature de la charge portée par la tête polaire : les cationiques (charge positive), les anioniques (charge négative), les amphotères (charge positive et négative) et les neutres (aucune charge) (Rosen, 1989).

2.4.3. Propriétés

2.4.3.1. Formation des micelles

Les molécules de surfactant, en plus de se concentrer aux régions interfaciales (eau-air, huile-eau, solide-liquide, etc.) comme toutes molécules amphiphiles, sont capables de s'assembler, en solution aqueuse ou non, pour former des micelles au-delà d'une certaine concentration appelée *Concentration Micellaire Critique* et notée CMC (Kile et Chiou, 1989; Rosen, 1989). À des concentrations inférieures à la CMC, les molécules de surfactant se trouvent sous la forme de monomères libres, tandis qu'à des concentrations supérieures à la CMC, les monomères s'assemblent pour former des micelles (Rosen, 1989). Ceci est schématisé à la Figure 2.5.

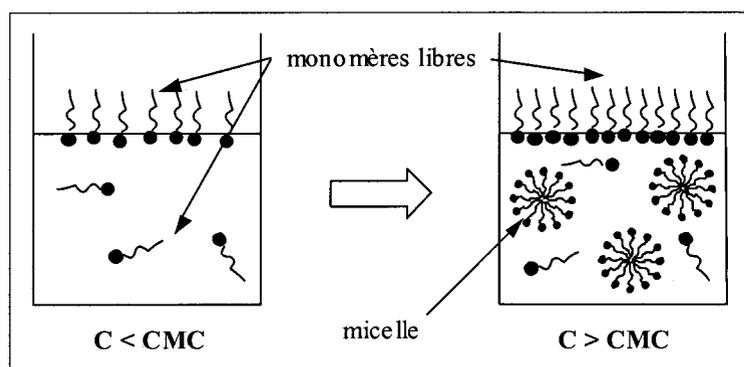


Figure 2.5 Formation des micelles à la concentration micellaire critique

La forme de ces micelles évolue avec la concentration en surfactants dans le milieu. Il se forme dans un premier temps des micelles sphériques qui vont ensuite devenir cylindriques, hexagonales, lamellaires et cubiques. Une illustration de quelques formes possible de micelles apparaît à la Figure 2.6 (Chemsoc, 2004).

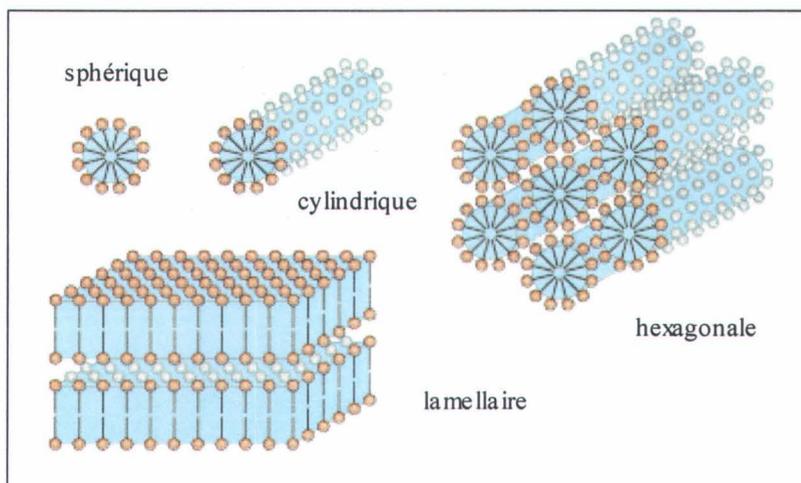


Figure 2.6 Formes des micelles

2.4.3.2. Concentration micellaire critique (CMC)

La CMC, comprise en générale entre 0.1 et 10 mM, varie d'un surfactant à l'autre (Rosen, 1989) et dépend de plusieurs paramètres à savoir, la nature des entités hydrophile et hydrophobe (nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée, aromaticité), la température, le pH, la présence d'électrolytes et de composés organiques dans le milieu (Attwood *et al.*, 1994; Chen *et al.*, 1998; Maeda *et al.*, 1997; Mesa, 1990).

D'une manière générale, plus la chaîne hydrocarbonée est longue plus la CMC est faible et donc plus les micelles se forment rapidement (Myers, 1992). L'addition d'électrolytes et de composés organiques (cyclohexane, heptane, toluène, etc.) favorisent également la formation des micelles en diminuant les interactions entre les têtes polaires des molécules de surfactant (Hermann *et al.*, 1978; Knickerboder *et al.*, 1979; Quirion et Desnoyers, 1984).

La température agit aussi sur la formation des micelles mais les effets observés dépendent de la nature des surfactants. Au-delà d'une certaine température appelée température Kraft, la solubilité des surfactants ioniques est accrue diminuant ainsi la CMC. A l'inverse, une élévation de la température inhibe la formation des micelles dans le cas des surfactants non ioniques (West et Harwell, 1992).

2.4.3.3. *Balance hydrophile-lipophile (HLB)*

Afin d'évaluer le caractère polaire des surfactants, Griffin (1949, 1954) développa un concept empirique : « *the HLB number* », qui fut repris par d'autres chercheurs (Bergen et Rogel, 1998; Proverbio, 2002). Le calcul de ce nombre, compris entre 1 et 40, est basé sur la structure de la molécule de surfactant. Les surfactants de faible HLB sont en général solubles dans l'huile, tandis que les surfactants ayant un HLB élevé sont solubles dans l'eau. Toutefois, des surfactants de même HLB peuvent avoir des solubilités dans l'eau différentes. La notion de HLB présente un intérêt particulier pour prédire le type d'émulsion susceptible de se former.

2.4.4. **Emplois**

L'emploi le plus connu des molécules de surfactant est lié à leur pouvoir détergent utilisé dans les savons. Dans le domaine de l'environnement, le recours à des solutions de surfactants s'est révélé efficace, à l'échelle laboratoire, pour extraire des sols des contaminants hydrophobes tels que les hydrocarbures (Desphande *et al.*, 1999; Koné, 2003), les biphénylpolychlorés (Abdul et Gibson, 1991; Abdul *et al.*, 1992; Mulligan *et al.*, 2001; Sheets et Bergquists, 1999) et le tétrachloroéthylène (Pennell *et al.*, 1994; Mulligan *et al.*, 2001).

2.5. **Lavage de sols en présence de surfactants**

La présente section répertorie les résultats de travaux sur l'enlèvement de HAP de diverses matrices par lavage avec des surfactants. Cette revue de littérature permet ainsi de connaître l'état d'avancement des recherches dans ce domaine et par conséquent d'élaborer un protocole expérimental adapté pour le traitement des boues noires.

De part leur faible solubilité dans l'eau et leur fort pouvoir adsorbant sur la matière solide, les HAP sont difficiles à extraire des sols contaminés par des procédés physiques conventionnels tels que le lavage (« *soil washing* »). Le recours à des solutions de surfactants s'avèrerait être une option intéressante pour accroître l'efficacité des techniques de réhabilitation usuelles des sols contaminés par des HAP. En facilitant la désorption des HAP, les molécules de surfactant rendent ces composés plus disponibles

et, par conséquent, augmentent leur (bio)disponibilité (Makkar et Rockne, 2003) pour une élimination ou une dégradation ultérieure. Ce type de lavage en présence d'agents d'extraction peut-être assimilé à un prétraitement.

Plusieurs travaux ont été effectués au cours de ces dernières années afin d'évaluer la capacité de solutions de surfactants ioniques et non ioniques à mobiliser et à extraire des HAP présents dans diverses matrices telles que du sable (Chang *et al.*, 2000; Zheng et Obbard, 2002), du sable mélangé à de l'argile (Kim *et al.*, 2001), un mélange de sable, d'argile et de limon (Doong et Lei, 2003), un sol d'une ancienne usine à gaz (Grasso *et al.*, 2001; Paterson *et al.*, 1999; Yeom *et al.*, 1995; Yeom *et al.*, 1996), un sol boueux (Zheng et Obbard, 2001). Il ressort de ces diverses études que le taux de mobilisation de telles substances organiques hydrophobes dépend de plusieurs facteurs, dont une énumération est faite aux sections 2.5.1 à 2.5.6.

2.5.1. Concentration en surfactants

La mobilisation des HAP par des surfactants ioniques ou non ioniques, qu'ils soient adsorbés à des particules solides ou en suspension dans une solution, est observée au-delà de la concentration micellaire critique (An et Jeong, 2001; An *et al.*, 2002; Edwards *et al.*, 1991; Grasso *et al.*, 2001; Huang et Lee, 2001; Huang et Lee, 2003; Zheng et Obbard, 2001). Dans le cas particulier de HAP présents dans les sols, cette concentration est appelée concentration micellaire critique effective et elle est notée CMC_{eff} . Cette concentration rapportée à un système sol/eau est, dépendamment de la nature du surfactant et du sol, de dix à quarante fois plus élevée que la concentration micellaire critique (CMC) d'un système eau pure (Liu *et al.*, 1992). Les travaux de Zheng et Obbard (2001) ont mis en évidence que l'écart entre la CMC et la CMC_{eff} est étroitement lié à la sorption des molécules de surfactants à la matière solide.

La répartition des HAP dans un système sol/eau varie donc en fonction de la concentration en surfactants. Pour des concentrations inférieures à la CMC_{eff} , les HAP demeurent fortement adsorbés au sol, tandis que pour des concentrations en surfactants supérieures à la CMC_{eff} , les HAP se répartissent entre le cœur des micelles et la phase solide. Par ailleurs, au-delà de la CMC_{eff} la quantité de HAP désorbés augmente

linéairement avec la concentration en surfactants (Liu *et al.*, 1992; Zheng et Obbard, 2002).

2.5.2. Nature du surfactant

Le choix du surfactant dans le cas du traitement de sols contaminés par des HAP repose sur plusieurs critères dont les propriétés de sorption, la biodégradabilité, la toxicité, l'impact sur l'environnement, la récupération et la réutilisation éventuelles.

Parmi les divers surfactants hydrocarbonés étudiés, les meilleurs taux de mobilisation sont obtenus avec des surfactants non ioniques, tels que les polyoxyéthylènes (Brij 30, Triton X-100, Igepal CA-720, Hyonic NP-90, Tween 80) et les oxydes d'éthylène-propylène (P103) (Chang *et al.*, 2000; Doong et Lei, 2003; Edwards *et al.*, 1991; Liu *et al.*, 1991; Paterson *et al.*, 1999; Yeom *et al.*, 1995; Zheng et Obbard, 2002; Zhu et Feng, 2003). Pour ces derniers, les études de Paterson *et al.* (1999) mettent en évidence que leur capacité à désorber des HAP diminue avec le rapport PO/EO (propylène oxyde/éthylène oxyde).

La capacité d'un surfactant à mobiliser les HAP repose sur ses caractéristiques physico-chimiques. D'après les travaux de Liu *et al.* (1992) et de Doong et Lei (2003), la sorption des surfactants sur le sol est moindre lorsque la longueur de la chaîne hydrophobe est petite et que le nombre de groupe éthoxylate est élevé. Il en résulte alors une meilleure mobilisation des HAP.

La HLB des surfactants a également un impact sur la mobilisation des HAP. En effet, selon Doong et Lei (2003), plus la HLB est élevée moins les HAP sont mobilisés.

2.5.3. Rapport sol/eau

La distribution des molécules de HAP et de surfactants dans un système sol/eau est influencée par la concentration en matières solides du milieu. Une faible teneur en matières solides est favorable pour une bonne mobilisation des HAP par des surfactants non ioniques (Grasso *et al.*, 2001; Zheng et Obbard, 2002; Zhu *et al.*, 2004). En ce qui concerne la sorption des surfactants, il a été observé que la quantité maximale adsorbée

était indépendante du rapport sol/eau pour des concentrations supérieures à la CMC_{eff} et pour un système donné (Zheng et Obbard, 2002).

2.5.4. Composition du sol

La nature du sol à traiter et plus particulièrement la teneur en matière organique a un impact sur la sorption des surfactants et par conséquent, sur la mobilisation des HAP. Plus le milieu est riche en matière organique, plus les surfactants vont avoir tendance à s'adsorber aux particules solides. Il en résulte alors une mobilisation moindre des HAP (Kim *et al.*, 2001; Urano *et al.*, 1984; Liu *et al.*, 1992).

La présence d'ions (NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+}) peut, quant à elle, faciliter la mobilisation des HAP en présence de surfactants (Zhu et Feng, 2003).

2.5.5. Nature et concentration initiale des HAP

En règle générale, les HAP de faible poids moléculaire sont mieux mobilisés que ceux de poids élevé car ils sont plus solubles dans l'eau. Toutefois, la concentration initiale des HAP dans le sol peut inverser cette tendance (Edwards *et al.*, 1991; Tiehm *et al.*, 1997).

La nature de la contamination affecte également les taux de mobilisation. En effet, il a été observé que la mobilisation des HAP dans un sol contaminé artificiellement était plus grande que celle de HAP présents dans un sol depuis plusieurs années (Grasso *et al.*, 2001).

2.5.6. Vitesse et temps d'agitation

Le temps de contact entre le sol contaminé et la solution de surfactants, ainsi que la vitesse d'agitation ont aussi une influence sur le pourcentage de mobilisation des HAP. Il est mis en évidence dans les travaux de Chang *et al.* (2000) que la mobilisation des HAP est favorisée lorsque la valeur de ces paramètres augmente.

2.5.7. Mécanisme de délogement des HAP en présence de surfactants

En affaiblissant les tensions de surface et interfaciales, les surfactants, facilitent, dans un premier temps, la mobilisation des contaminants hydrophobes. Ces derniers sont ensuite dispersés et solubilisés au cœur des micelles formées (Edwards *et al.*, 1994; West et Harwell, 1992), lesquelles se comportent alors comme une pseudo-phase organique. Ce phénomène est désigné sous le nom de solubilisation micellaire (Rosen, 1989).

2.5.8. Efficacité du lavage avec des surfactants

L'efficacité du lavage de sols en présence de surfactants dépend de nombreux facteurs et paramètres dont plusieurs ont été cités aux sections 2.5.1 à 2.5.6. Par conséquent, les résultats des divers travaux traitant de ce sujet ne peuvent être comparés.

Il ressort de cette revue de littérature qu'aucune recherche n'a porté à ce jour sur le lavage, en présence de surfactants, de résidus solides contaminés par plusieurs HAP et de manière non artificielle. En effet, le support des expériences réalisées est, dans la majorité des études répertoriées, une matrice solide initialement non contaminée en HAP et qui a été dopée par la suite avec une ou plusieurs solutions de HAP. De plus, nombre des travaux cités ne présentent pas d'approche économique si bien que les quantités de surfactants considérées s'avèrent inconcevables sur un plan industriel. Il est également important de mentionner que les travaux de recherche cités dans cette section visaient uniquement à étudier la capacité de surfactants à mobiliser des HAP. La problématique de la séparation des HAP de la matrice et de leur récupération n'est aucunement abordée. Le présent projet de recherche vise donc à mobiliser les HAP et à les extraire de leur matrice. La flottation est le procédé qui a été retenu pour tenter de séparer et de récupérer les HAP mobilisés. Une description générale de ce type de procédé est faite à la section 2.6.

2.5.9. Présentation des surfactants sélectionnés pour l'étude

Les quatre surfactants retenus pour l'étude sont non ioniques. Leur capacité à mobiliser des HAP est rapportée dans divers travaux (Chang *et al.*, 2000; Doong et Lei, 2003; Kim *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 1992; Paterson *et al.*, 1999; Yeom *et al.*, 1996; Zheng et Obbard, 2001; Zheng et Obbard, 2002). Le choix de prendre quatre surfactants non ioniques et non

un surfactant de chacune des classes présentées à la section 2.4.2 est volontaire et appuyée par la revue de littérature effectuée. En effet, la comparaison entre surfactants de classes différentes a déjà été effectuée et il s'avère que les surfactants non ioniques sont les plus performants. Le but étant ici de recourir au surfactant ayant le plus fort potentiel à mobiliser des HAP, il n'a pas été jugé nécessaire de refaire ce genre d'expérimentation mais de se baser sur les résultats rapportés de plusieurs travaux.

Les quatre surfactants sélectionnés sont le Brij 35, l'Igepal CA-720, le Triton X-100 et le Tween 80 dont les caractéristiques sont données aux Tableaux 2.4 à 2.7.

Ces surfactants diffèrent les uns des autres par la longueur de leur chaîne hydrocarbonée et par la taille de leur tête polaire. En effet, l'Igepal CA-720 ainsi que le Triton X-100 possèdent une queue hydrophobe avec 8 atomes de carbone et un noyau benzénique tandis que le Brij 35 et le Tween 80 comptent respectivement 12 et 17 atomes de carbone dans leur chaîne linéaire. En ce qui concerne l'entité hydrophile, les quatre surfactants comportent tous des unités d'oxyéthylène et des fonctions alcool. Le Brij 35, l'Igepal CA-720 et le Triton X-100 se distinguent par leur nombre d'unités d'oxyéthylène qui est respectivement de 23, 12 et 10. Quant au Tween 80, sa tête polaire est plus complexe avec 20 unités d'oxyéthylène, trois groupes alcool et une fonction ester. Ces distinctions peuvent influencer positivement ou négativement sur la mobilisation des HAP. L'incidence de la longueur de la chaîne hydrophobe et de la présence d'un noyau aromatique pourra éventuellement être évaluée de même que l'impact d'une tête polaire plus volumineuse.

Tableau 2.4 Caractéristiques du Brij 35

Nom	Synonymes	P.M. (g/mole)	HLB	CMC (M)	d* (g/ml)	m.p. (°C)	b.p. (°C)
Brij 35	Polyethylene glycol dodecyl ether Polyoxyethylene(23)lauryl ether	1199.54	16	9.2E-5	1.05	41-45	100



n**~23

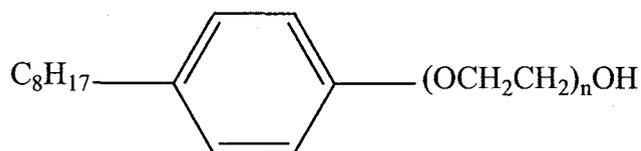
(Doong et Lei, 2003; Sigma-Aldrich, 2005)

* d : densité à 25°C

** n : nombre moyen d'unités d'oxyéthylène

Tableau 2.5 Caractéristiques de l'Igepal CA-720

Nom	Synonymes	P.M. (g/mole)	HLB	CMC (M)	d (g/ml)	m.p. (°C)	b.p. (°C)
Igepal CA 720	Polyoxyethylene(12)isooctylphenyl ether Polyoxyethylene(12)octylphenyl ether	734.95	14	6E-4	1.104	-	-

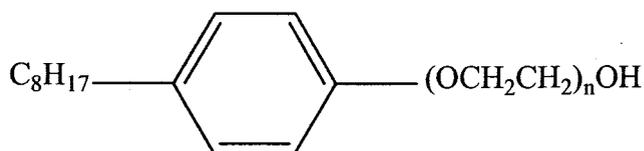


n~12

(Doong et Lei, 2003; Liu *et al.*, 1991; Sigma-Aldrich, 2005)

Tableau 2.6 Caractéristiques du Triton X-100

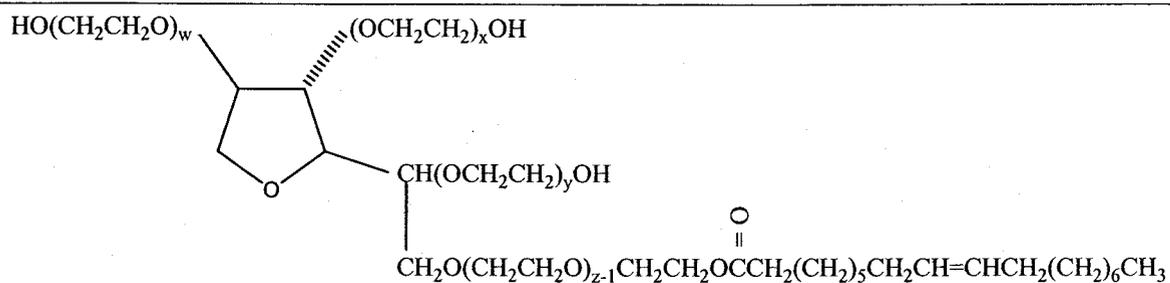
Nom	Synonymes	P.M. (g/mole)	HLB	CMC (M)	d (g/ml)	m.p. (°C)	b.p. (°C)
Triton X-100	Polyoxyethylene(10)isooctylphenyl ether Polyoxyethylene(10)octylphenyl ether	625	13.5	1.7E-4	1.08	-	-



n~10

(Doong et Lei, 2003; Liu *et al.*, 1991; Sigma-Aldrich, 2005)**Tableau 2.7** Caractéristiques du Tween 80

Nom	Synonymes	P.M. (g/mole)	HLB	CMC (M)	d (g/ml)	m.p. (°C)	b.p. (°C)
Tween 80	Polyoxyethylene(20)sorbitan monooleate	1310	15	1.2E-5	1.064	-	-



$$w + x + y + z^* = 20$$

(Sigma-Aldrich, 2005)

* w, x, y et z : nombre d'unités d'oxyéthylène

2.6. Généralités sur la flottation

2.6.1. Principe général

La flottation est un procédé physico-chimique de concentration très complexe où interviennent des phénomènes microscopiques et macroscopiques. A l'origine, la flottation a été mise au point pour traiter des minerais. Son champ d'application a ensuite été étendu au domaine environnemental.

Aujourd'hui, la flottation est une technologie minéralurgique applicable aux traitements des sols contaminés par des composés inorganiques de nature métallique (Cu, Zn, etc.) ou des composés organiques à caractère hydrophobe tels que les HAP, les BPC et les hydrocarbures.

Le principe de la flottation repose sur les propriétés de surface (hydrophobicité-hydrophilie), naturelles ou stimulées, des particules de la matrice à décontaminer et consiste à injecter de l'air, dans le système, afin d'effectuer le transport sélectif des particules hydrophobes. Le système est constitué d'une pulpe qui correspond au mélange du solide à traiter, d'eau et d'agents de flottation. L'entraînement des particules hydrophobes s'effectue grâce à leur fixation sur des bulles d'air suite à des collisions. Les particules hydrophiles restent quant à elles en suspension dans la pulpe. La Figure 2.7 illustre la fixation des particules hydrophobes aux bulles d'air (Gosselin *et al.*, 1997).

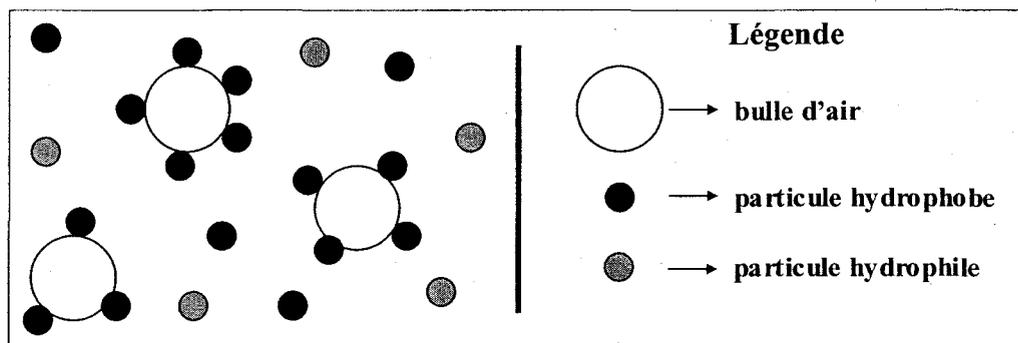


Figure 2.7 Fixation des particules hydrophobes aux bulles d'air

Les produits de la flottation sont le concentré et le rejet. Le concentré correspond à la couche de mousse sur le dessus du liquide contenant les substances hydrophobes et le rejet correspond à la pulpe restante représentant la matrice décontaminée.

2.6.2. Agents de flottation

Afin d'accroître l'efficacité de la flottation, le recours à des agents de flottation s'avère nécessaire. Ces agents, à savoir les collecteurs, les déprimants, les activants et les moussants, agissent sur les propriétés de surface des solides de différentes manières.

Les collecteurs rendent les surfaces hydrophobes tandis que les déprimants les rendent hydrophiles. Les activants sont utilisés pour améliorer la réponse des solides aux collecteurs. Enfin, les moussants permettent de stabiliser la mousse formée.

2.6.3. Flottation parasitaire

La flottation parasitaire ou entraînement parasitaire est un phénomène important à prendre en considération en flottation. Il correspond à l'entraînement accidentel des particules, autres que les contaminants à éliminer, dans la mousse. C'est un phénomène qui atténue la performance des appareils de flottation et qui dépend de plusieurs paramètres discutés à la section 2.6.5.

2.6.4. Équipement

2.6.4.1. Présentation générale

Les appareils de flottation se répartissent en deux classes selon leur type de mécanisme d'agitation. Ainsi, il faut distinguer les appareils avec et sans mécanisme d'agitation mécanique. La classification de ces appareils est rapportée au Tableau 2.8 (Bouchard, 2001).

Tableau 2.8 Classification des appareils de flottation

Classe d'appareil	Catégorie	Type
Avec mécanisme d'agitation mécanique	Cellules communicantes	Wemco, Denver, Agitair, Outokumpu, etc.
	Cellules isolées	Maxweel, Trankcell OK-100
Sans mécanisme d'agitation mécanique	Colonnes	Colonne traditionnelle Colonne Flotaire Cellule Jameson
		Modèles non classés

Les appareils équipés d'un mécanisme d'agitation mécanique demeurent à l'heure actuelle les plus employés en flottation industrielle.

2.6.4.2. Cellule de flottation

Description

Les cellules de flottation sont des cuves en acier inoxydable de diverses formes et équipées d'un mécanisme d'agitation servant également à l'aération.

Une cellule de flottation comporte trois zones à savoir, la zone de mélange, la zone de flottation et celle d'écumage. La zone de mélange, où réside la pulpe aérée qui correspond au mélange de la solution aqueuse, du solide et de l'air, est le siège de la formation des agrégats particules-bulles suite au contact entre les particules et l'air. La zone de flottation, où se trouve aussi la pulpe aérée, est caractérisée par l'ascension des agrégats formés. Enfin, la zone d'écumage est celle où la mousse formée contenant les particules à concentrer est éliminée.

Une représentation schématique d'une cellule de flottation avec ses trois zones apparaît à la Figure 2.8.

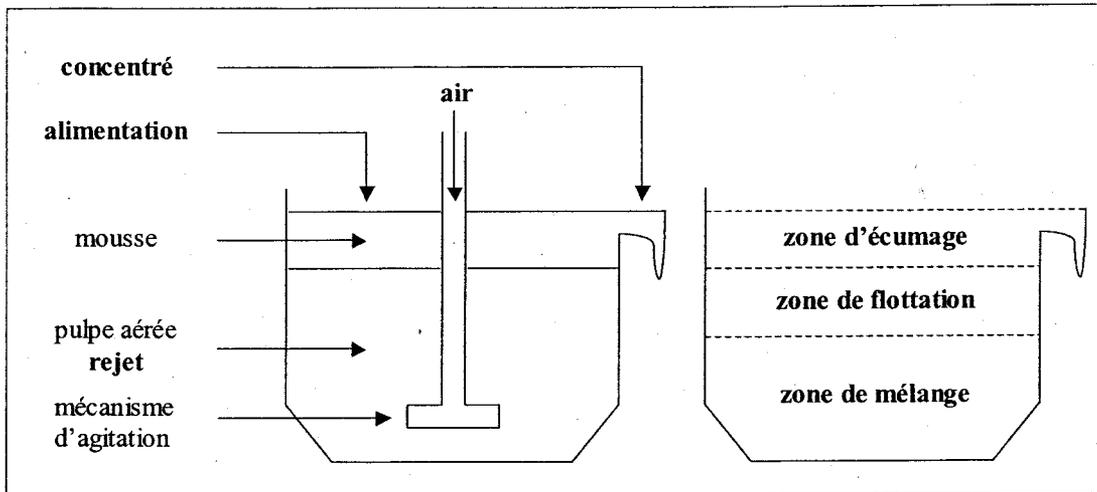


Figure 2.8 Coupe verticale d'une cellule de flottation

Mode de fonctionnement

Les cellules de flottation sont rarement utilisées en mode unique dans l'industrie. En effet, il est fréquent que plusieurs cellules soient montées en série. Le rejet de la première cellule constitue alors l'alimentation en pulpe de la seconde cellule et ainsi de suite. Le concentré est récupéré au niveau de chaque cellule par un écumage de la mousse formée et le rejet est récupéré dans la dernière cellule.

2.6.4.3. Colonne de flottation traditionnelle

Description

Les colonnes de flottation traditionnelles sont de forme prismatique et leur section peut être circulaire ou carrée. Ces appareils se découpent en deux zones à savoir la zone de la pulpe et la zone de la mousse.

La zone de la pulpe, également appelée zone de collision ou de récupération, est le siège des collisions entre les particules et les bulles d'air qui vont à contre courant. La zone de la mousse, aussi désignée sous le terme de zone de lavage ou d'amélioration de la teneur, est l'endroit où s'accumule les agrégats particules-bulles formés. C'est également dans cette zone que l'eau de lavage est injectée. Cette zone peut être décomposée en trois

sections. La section de coalescence où la mousse se forme, la section de compaction où la coalescence des agrégats est plus lente et la section d'asséchage située juste au-dessus de l'alimentation en eau. La Figure 2.9 représente la coupe verticale d'une colonne de flottation traditionnelle avec ses deux zones (Bouchard, 2001).

Mode de fonctionnement

Dans une colonne de flottation traditionnelle, l'alimentation de la pulpe, après conditionnement, s'effectue latéralement aux deux tiers à partir du bas de la colonne. Le rejet est soutiré par le bas et le concentré est récupéré sous forme de mousse par débordement dans la partie haute. L'air est injecté par l'intermédiaire de distributeurs situés à la base de la colonne et de l'eau de lavage est pulvérisée juste au-dessus de la limite supérieure de la couche de mousse.

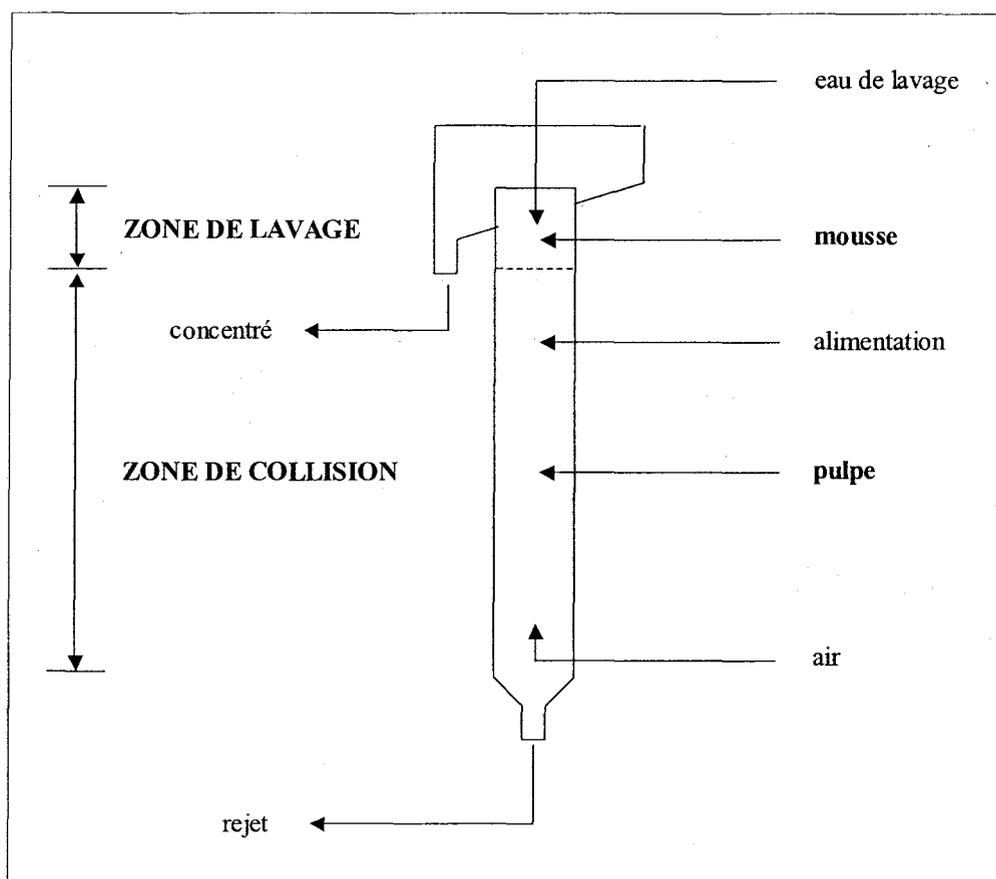


Figure 2.9 Coupe verticale d'une colonne de flottation traditionnelle

2.6.4.4. Comparaison cellule versus colonne de flottation

Les différences fondamentales entre une cellule et une colonne de flottation, outre les caractéristiques physiques, sont liées à deux paramètres à savoir le débit d'air et le débit d'eau. Avec une colonne de flottation, il est possible de contrôler le débit d'air injecté au sein de la pulpe car l'injection se fait par l'intermédiaire de diffuseurs d'air et non par subaération comme dans une cellule. L'autre avantage de la colonne de flottation est l'utilisation d'eau de lavage qui permet d'éviter l'entraînement parasite.

2.6.5. Paramètres influençant la performance de la flottation

Les appareils de flottation ont pour fonction de maximiser les collisions entre les particules hydrophobes et les bulles d'air et de minimiser la destruction des agrégats formés. La performance de la flottation est donc reliée à la capacité de formation des agrégats laquelle dépend de l'efficacité de collision et d'adhésion des particules et des bulles d'air. Plusieurs paramètres sont à prendre en considération pour un fonctionnement optimal de la flottation. Les principaux paramètres sont décrits aux sections 2.6.5.1 à 2.6.5.6.

2.6.5.1. Diamètre des particules

La flottation peut être utilisée pour concentrer des particules de taille comprise entre 5 et 212 μm (Gosselin *et al.*, 1997).

Des particules trop fines augmentent la consommation d'agent de flottation (collecteur), accentuent la flottation parasite et ne favorisent pas les collisions avec les bulles d'air. En ce qui concerne les particules trop volumineuses, celles-ci risquent d'être difficiles à transporter par les bulles d'air (Bouchard, 2001; Gosselin *et al.*, 1997).

En augmentant le diamètre des particules les chances de frapper une bulle d'air sont plus grandes, cependant, la surface disponible pour l'adhésion des bulles d'air est plus petite (Bouchard, 2001).

2.6.5.2. Diamètre des bulles d'air

La taille des bulles d'air est fonction de la taille des substances contaminantes. A masse volumique égale, les particules les plus grosses requièrent des bulles d'air volumineuses (Gosselin *et al.*, 1997).

Comme pour les particules, l'augmentation du diamètre des bulles d'air favorise les collisions mais la surface disponible pour l'adhésion des particules hydrophobes diminue.

Dans le cas des colonnes de flottation, le diamètre des bulles d'air générées est fonction de la nature et de la géométrie des distributeurs d'air employés. Les distributeurs à matériaux poreux donnent des bulles plus grosses comparés aux distributeurs à paroi trouée (Bouchard, 2001). La taille des bulles est également plus petite pour les distributeurs ayant une surface spécifique élevée. La surface spécifique d'un distributeur est définie comme le rapport entre l'aire de ce dernier et l'aire de la section horizontale de la colonne. Par définition, l'aire du distributeur correspond à l'aire interfaciale solide-gaz mesurée le long des parois des pores.

2.6.5.3. Débit d'alimentation en air

L'augmentation du débit d'alimentation en air permet d'accroître le nombre de bulles d'air et par conséquent favorise les collisions. Néanmoins, il existe une valeur critique de débit à ne pas dépasser pour éviter le phénomène de coalescence, lequel entraîne une diminution de l'aire interfaciale liquide-gaz disponible pour l'adhésion des particules hydrophobes (Bouchard, 2001).

2.6.5.4. Pourcentage de solides de la pulpe

En augmentant la teneur en solides de la pulpe, le nombre de particules au sein de celle-ci est alors plus élevé et par conséquent, les chances de collision avec les bulles d'air deviennent plus grandes (Bouchard, 2001).

2.6.5.5. Eau de lavage

L'eau de lavage injectée dans la zone de la mousse réduit l'entraînement parasite. En effet, l'eau pulvérisée, en s'écoulant dans les interstices de la mousse où sont amassées les particules hydrophiles retenues accidentellement, décolle ces dernières et permet leur retour dans la pulpe. La flottation parasite est alors de moins grande importance (Bouchard, 2001; Gosselin *et al.*, 1997).

2.6.5.6. Caractéristiques géométriques des appareils de flottation

L'aire volumique, définie comme l'aire de la mousse divisée par le volume de la pulpe, affecte la teneur du concentré. En effet, une augmentation de l'aire volumique entraîne une diminution de l'épaisseur de la mousse et de ce fait réduit la teneur du concentré (Bouchard, 2001). Une plus petite épaisseur de mousse affaiblit également le drainage des particules hydrophiles entraînées accidentellement et de ce fait amenuise les chances de retour de ces dernières dans la pulpe (Bouchard, 2001). La flottation parasite est alors plus conséquente.

La hauteur des appareils de flottation affecte, quant à elle, la probabilité de collision des particules et des bulles d'air. Une hauteur plus grande augmente le temps de séjour des particules hydrophobes et des bulles d'air et favorise ainsi les collisions entre elles (Bouchard, 2001).

2.6.6. Flottation de composés organiques

Dans le cas de la flottation de composés organiques, un prétraitement est requis pour décoller ces particules hydrophobes des autres particules. Ce prétraitement peut être effectué en présence de chaleur, de surfactants ou en utilisant des ultrasons.

Le recours à des surfactants permet d'accroître l'hydrophobicité des composés organiques et de ce fait renforce leur affinité pour l'air. Les surfactants agissent dans ce cas comme les collecteurs puisqu'ils renforcent le caractère hydrophobe de la surface des contaminants organiques. La Figure 2.10 schématise l'adsorption des molécules de surfactant sur un contaminant organique.

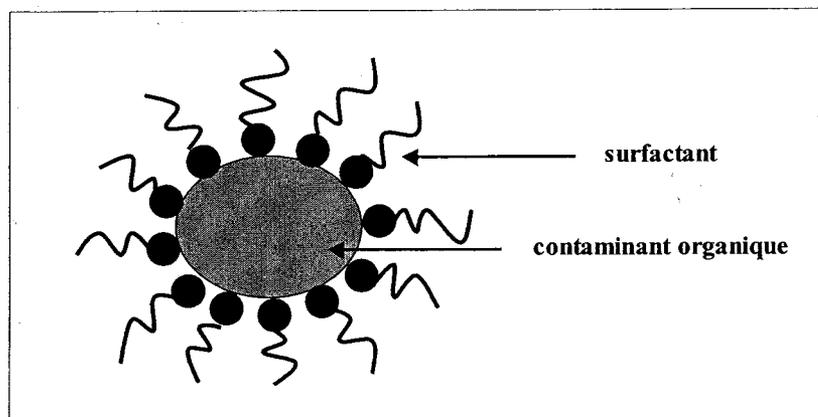


Figure 2.10 Adsorption des molécules de surfactant sur un contaminant organique

2.7. Généralités sur la séparation magnétique

2.7.1. Principe

2.7.1.1. Forces impliquées

La séparation magnétique est un procédé minéralurgique utilisé pour concentrer des minerais magnétiques et pour récupérer des particules magnétisables en suspension dans un fluide. Cette séparation est effectuée par entraînement, lors du passage des minerais ou de la suspension, dans un champ magnétique créé par un aimant ou un électroaimant. Les forces intervenant dans ce procédé sont les forces magnétique, gravitationnelle, hydrodynamique, d'inertie et électrostatique. Le comportement des minerais et des particules magnétisables dans un champ magnétique dépend de leur réponse aux forces citées ci-dessus qui repose sur leur susceptibilité magnétique. Une illustration simplifiée des principales forces mises en jeu sur une particule soumise à une influence magnétique est donnée à la Figure 2.11 (Bouchard, 2001).

À l'issue d'une séparation magnétique, deux fractions sont obtenues à savoir la fraction magnétique et la fraction non magnétique.

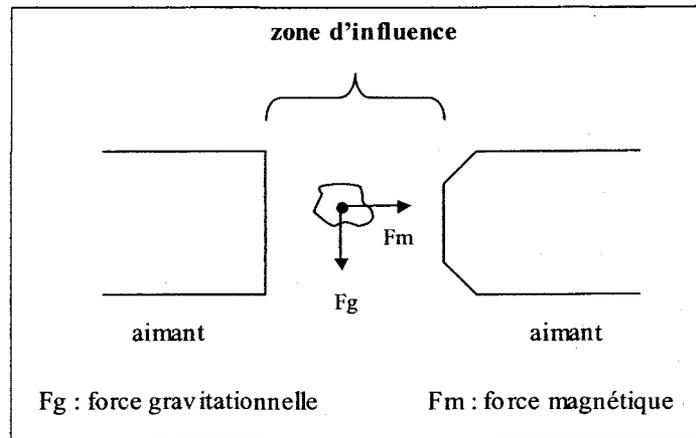


Figure 2.11 Particule soumise à un champ magnétique

2.7.1.2. Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique est une propriété qui détermine le comportement d'un composé, élément ou minéral dans un champ magnétique. Le tableau 2.9 présente quelques valeurs de susceptibilité magnétique (Svoboda 1987).

Tableau 2.9 Susceptibilité magnétique de quelques éléments et composés

Minéral/élément/ composé	Susceptibilité magnétique ($\text{m}^3/\text{kg} \times 10^{-9}$)	Classe
Aluminium	7.67	Paramagnétique
Calcium	13.8	Paramagnétique
Carbone	-6.2	Diamagnétique
Eau	-9.06	Diamagnétique
Fluorine (CaF_2)	-7.9	Diamagnétique
Hématite (Fe_2O_3)	500-3800	Ferromagnétique
Silice (SiO_2)	-5.7	Diamagnétique
Alumine (Al_2O_3)	-5.9	Diamagnétique
Sodium	8.53	Paramagnétique

Les composés, éléments et minéraux sont répartis en trois classes selon leur susceptibilité magnétique : les ferromagnétiques (susceptibilité positive très forte), les paramagnétiques (susceptibilité positive faible) et les diamagnétiques (susceptibilité nulle ou négative) (Svoboda, 1987).

Les matériaux diamagnétiques sont repoussés par un électroaimant tandis que ceux qui sont paramagnétiques et ferromagnétiques sont attirés.

2.7.2. Équipement

Les séparateurs magnétiques sont regroupés en deux catégories : les séparateurs à haute intensité et ceux à faible intensité. Chacune de ces catégories comprend des appareils fonctionnant par voie sèche ou par voie humide.

La sélection d'un séparateur magnétique est faite en fonction de la taille des particules à séparer ainsi que de leur susceptibilité magnétique. Les séparateurs de haute intensité permettent de concentrer une large variété de minéraux et de substance tandis que ceux de basse intensité sont plutôt réservés pour la concentration de magnétite (ferromagnétique). Les appareils par voie humide sont plus modernes et demeurent plus performants que ceux par voie sèche.

2.7.3. Efficacité

L'efficacité d'une séparation magnétique est exprimée par le pourcentage de récupération des particules magnétiques (ou non magnétiques suivant la fraction d'intérêt) par rapport à l'alimentation. Celle-ci dépend d'une part, des caractéristiques des particules à séparer telles que leur pureté, leur masse volumique, leur susceptibilité magnétique, ainsi que leur degré de libération, qui est le pourcentage de minéral donné présent en tant que particule libre dans un mélange, et d'autre part, des propriétés magnétiques de l'appareil employé à savoir le champ magnétisant et son gradient (Svoboda, 1987).

CHAPITRE III

3. MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1. Échantillonnage et caractérisation

3.1.1. Caractéristiques des boues noires

Les boues noires sur lesquelles les essais ont porté proviennent de l'usine de traitement des gaz de l'aluminerie *Alcan* à Shawinigan (Québec). Les échantillons ont été prélevés, manuellement, à même le filtre sous vide de l'usine et transportés dans des chaudières de 20 L en polyéthylène. Ces dernières ont ensuite été placées à l'obscurité en chambre froide à 4°C pour conserver les échantillons tout au long de l'étude. Deux échantillonnages ponctuels ont été effectués, le premier (2 chaudières de 20 L) en mai 2003 et le second (2 chaudières de 20 L) en février 2004.

3.1.2. Caractéristiques des surfactants

Les quatre surfactants non ioniques testés (Brij 35, Igepal CA-720, Triton X-100, Tween 80) ont été fournis par la compagnie *Sigma-Aldrich*. Ils ont été utilisés directement sans aucune purification préalable.

3.2. Matériels

3.2.1. Cellule de flottation Denver

La cellule de flottation Denver utilisée est équipée de cuves profondes avec spitzkasten simple débordement (cuve tronquée sur le devant pour permettre l'écoulement), d'un rotor à ailettes et elle est munie d'un système d'alimentation en air par subaération. Les cuves employées ont un volume utile de 2.5 et 5 L. La cellule permet l'agitation de la pulpe jusqu'à la vitesse de 3 000 rpm. La Figure 3.1 est une illustration de la cellule Denver avec une cuve spitzkasten simple débordement.

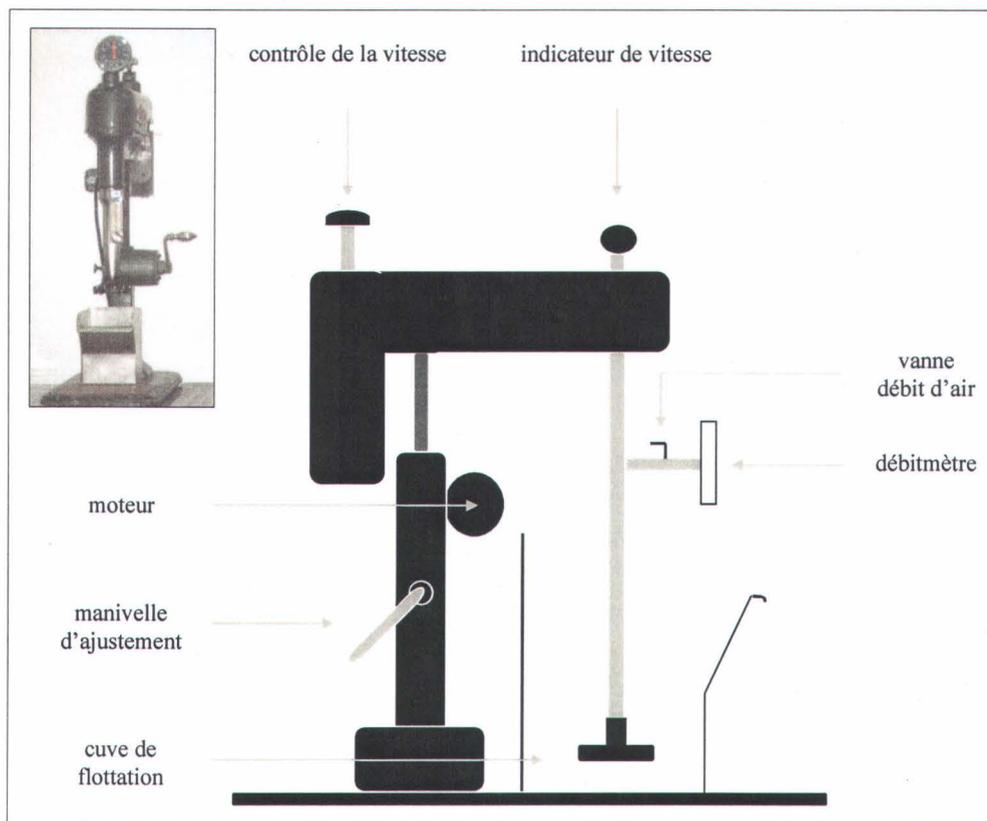


Figure 3.1 Cellule de flottation Denver

3.2.2. Colonne de flottation agitée

La colonne de flottation employée présente les caractéristiques des colonnes traditionnelles. Cependant, elle se différencie par la présence d'un mécanisme d'agitation mécanique. Cette colonne, de section circulaire, mesure 1.25 m de hauteur et a un diamètre de 10 cm. Elle est équipée d'un système d'injection d'air, constitué de deux distributeurs de matière poreuse placés dans la partie basse, et d'un système de pulvérisation d'eau de lavage installé dans la partie supérieure. L'agitation est assurée par un rotor relié à un agitateur à ailettes à neuf niveaux. L'alimentation de la colonne s'effectue dans la partie médiane par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. Le concentré est récupéré par débordement dans le haut de la colonne, tandis que le rejet est soutiré par le bas via une pompe péristaltique. La Figure 3.2 présente la colonne de flottation agitée.

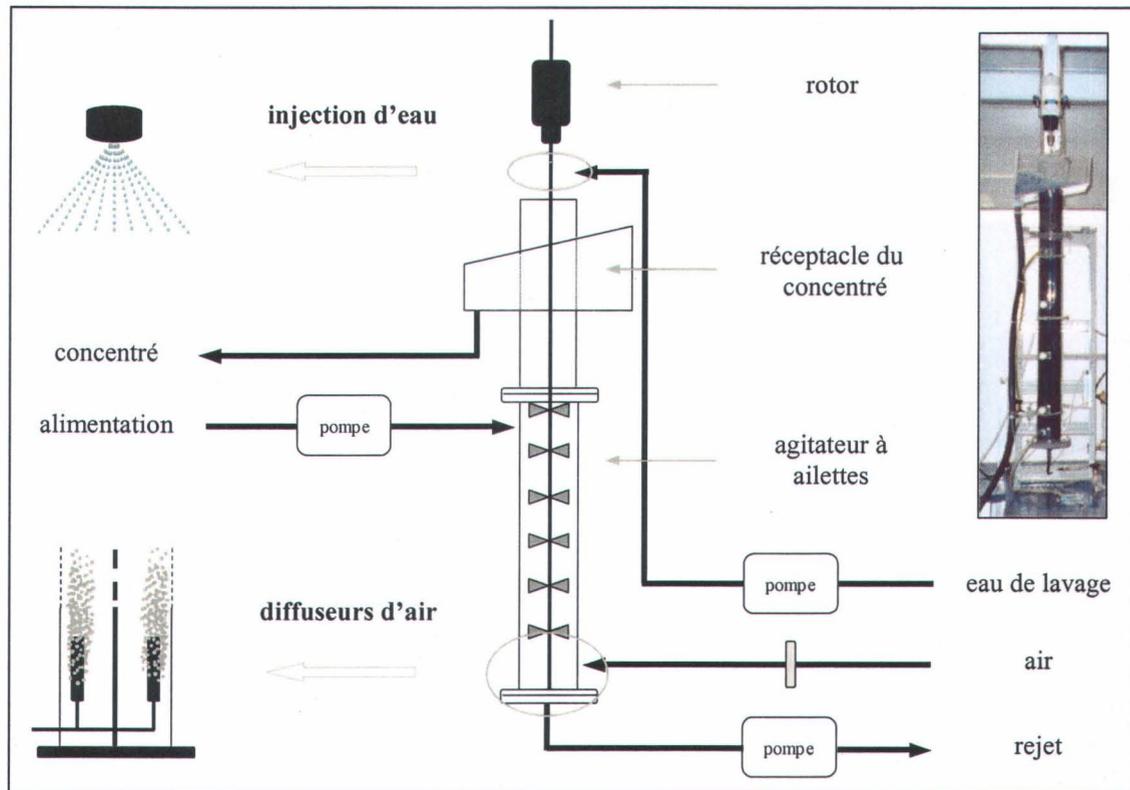


Figure 3.2 Colonne de flottation agitée

3.2.3. Séparateur magnétique Carpco

3.2.3.1. Description

Le séparateur magnétique utilisé est le séparateur Carpco (appareil Outokumpu, modèle Carpco, Inprosys). Cet appareil à haute intensité fonctionne par voie humide. Il a pour particularité de posséder une matrice et un carrousel. Ce dernier sert de réservoir pour la matrice qui est constituée d'un ensemble d'entités fortement ferromagnétiques magnétisées par un champ extérieur. Dans le cas présent, des billes de fer de 6.5 mm de diamètre ont été employées. La matrice assure trois fonctions, la première est d'accroître le gradient de champ magnétisant, la deuxième est d'augmenter la densité de flux à l'intérieur du carrousel et la troisième est de fournir des sites de récupération du concentré.

3.2.3.2. *Fonctionnement*

L'alimentation du séparateur s'effectue entre les deux pôles à travers la matrice. La gangue, qui correspond au minéral indésirable, est entraînée par le flot de pulpe, c'est à dire le mélange solide-liquide, puis elle est récupérée au niveau du réceptacle à rejet, tandis que le minéral utile formant le concentré reste collé aux billes. Il est récupéré par un lavage à l'eau de la matrice après la mise hors tension de l'appareil. La Figure 3.3 présente le séparateur magnétique Carpco employé au laboratoire. Le calibrage de cet appareil a été opéré au préalable à l'aide d'un gaussmètre (appareil F.W. Bell, modèle 5080).

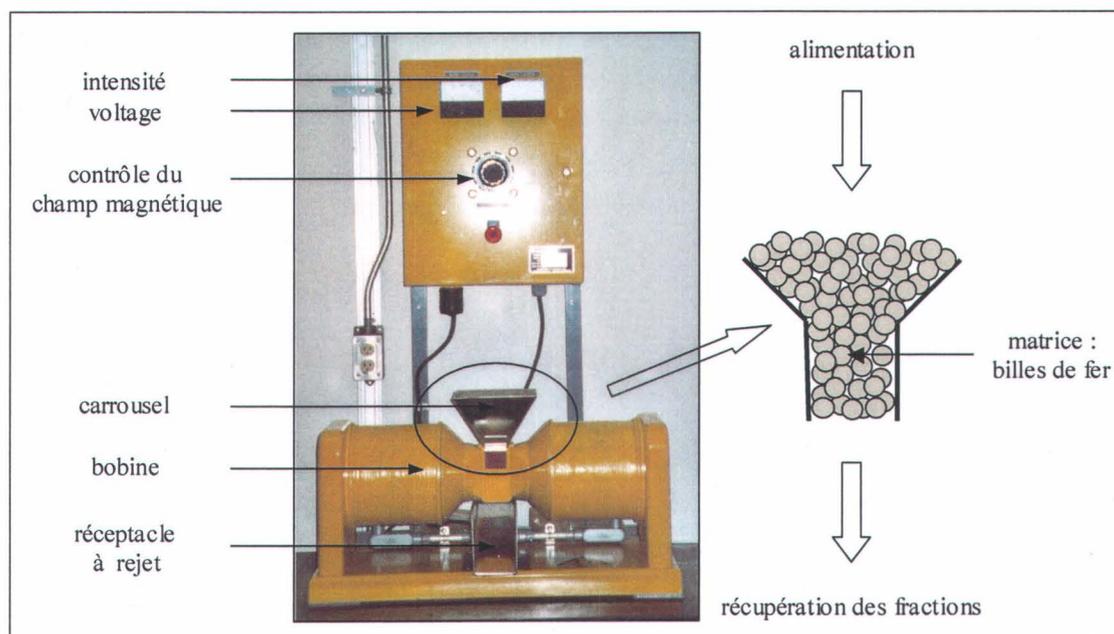


Figure 3.3 Séparateur magnétique Carpco

3.2.3.3. *Paramètres opératoires*

Les paramètres affectant la séparation magnétique concernent surtout l'alimentation. La granulométrie, le pourcentage de solides totaux, le degré de minéralisation et le débit de

cette dernière doivent être pris en considération au même titre que les particularités de la matrice. Les paramètres suggérés pour le séparateur Carpco figurent au Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Paramètres opératoires du séparateur magnétique Carpco

Paramètres opératoires	Valeur
Densité de la pulpe	2 à 40 %
Taille des particules	< 1 mm
Taille de l'échantillon sec	20 à 50 g
Diamètre des billes de fer	6.5 à 22 mm

3.3. Méthodes de traitement

Cette section présente les protocoles de tous les essais effectués. Les procédés sont présentés dans l'ordre de leur étude. Leur choix est discuté dans le chapitre quatre, Résultats et Discussions. Quant à la gamme des valeurs des paramètres retenus pour optimiser les procédés, elle a été sélectionnée à partir des résultats des travaux de Doong et Lei (2003) et de Koné (2003). Ces paramètres sont la concentration en surfactants, la teneur en solides totaux de la pulpe, les débits d'injection d'air et d'eau, la vitesse d'agitation ainsi que le temps de traitement.

3.3.1. Lavage en cellule en présence de surfactants

Les essais de lavage ont été effectués avec la cellule de flottation Denver. La pulpe, composée de boue noire (échantillonnée en mai 2003), de surfactant et d'eau, a été introduite dans la cuve de flottation puis homogénéisée pendant 20 minutes à la vitesse de 2 200 rpm. Pendant toute la période d'agitation, l'écume formée à la surface de la pulpe, constituant le concentré, a été retirée par un raclage manuel. La pulpe restante dans la cellule, formant le rejet, a ensuite été décantée puis filtrée sous vide sur membrane Whatman 934-AH (porosité 1.5 μm). Le gâteau récupéré à l'issue de la filtration a été rincé à l'eau puis séché à l'étuve à 60°C jusqu'à poids constant.

Les paramètres étudiés, sur ce procédé de lavage, étaient la nature du surfactant (Brij 35, Igepal CA-720, Triton X-100 et Tween 80) ainsi que la concentration de ces surfactants (0.4, 0.6 et 1.0 %). Pour chacun des essais, la teneur en solides totaux de la pulpe a été fixée à 10 % p/p.

La détermination, par dosage, de la teneur en HAP d'échantillons de rejet ainsi que le calcul du bilan de matière ont permis d'évaluer la performance du procédé.

3.3.2. Lavage couplé à la flottation en cellule et en présence de Tween 80

Les essais de lavage couplés à la flottation en cellule ont été réalisés avec la cellule de flottation Denver. La pulpe, composée de boue noire (échantillonnée en février 2004), de Tween 80 et d'eau, a été introduite dans la cuve de flottation puis homogénéisée pendant 30 minutes à la vitesse de 2 200 rpm avant d'être flottée durant 10 minutes avec le maintien de l'agitation. L'air a été injecté au sein de la pulpe à un débit de 1 L/min. Au cours des 10 minutes de flottation, l'écume formée à la surface de la pulpe, constituant le concentré 1, a été enlevée par un raclage manuel. À la fin de ces 10 minutes, l'injection d'air a été arrêtée ainsi que le raclage manuel mais l'agitation a été maintenue à nouveau pendant 30 minutes. Une seconde étape de flottation, de 10 minutes, a ensuite été effectuée. L'écume formée à la surface de la pulpe, lors de cette seconde étape de flottation, a été récupérée à part et désignée sous le nom de concentré 2. La pulpe restante dans la cuve constituait le rejet. Les concentrés 1 et 2 ainsi que le rejet ont été filtrés sous vide sur membrane Whatman 934-AH (porosité 1.5 μm). Les gâteaux obtenus ont été rincés à l'eau. Seuls les gâteaux des concentrés ont été séchés à l'étuve à 60°C jusqu'à poids constant. Le rejet a été conservé tel quel en chambre froide à 4°C.

Les paramètres testés, pour ce procédé, étaient la concentration en Tween 80 (0.5, 1.0, 1.5 et 2.0 %) et la teneur en solides totaux de la pulpe (10, 20, 30 et 40 % p/p). Les essais ont été réalisés en triplicata.

Afin d'évaluer l'efficacité du procédé, la teneur en HAP d'échantillons de rejet a été mesurée et le bilan de matière calculé.

3.3.3. Lavages successifs en cellule en présence de Tween 80 et couplés à la centrifugation

Les essais de lavage couplés à la centrifugation ont été entrepris avec la cellule de flottation Denver. La pulpe, composée de boue noire (échantillonnée en février 2004), de Tween 80 et d'eau, a été introduite dans la cuve de flottation puis homogénéisée pendant 15 minutes à la vitesse de 2 200 rpm. Après cette période de conditionnement, la pulpe a été centrifugée dans des bouteilles de 500 mL pendant 15 minutes sous 3000 x g et à 20°C. A l'issue de la centrifugation, le liquide contenu dans les bouteilles a été jeté et le culot récupéré. Ce dernier a été réintroduit dans la cuve de flottation avec du Tween 80 et de l'eau. Cette nouvelle pulpe a été homogénéisée pendant 15 minutes à la vitesse de 2 200 rpm avant d'être centrifugée dans les mêmes conditions décrites précédemment. À la fin de cette deuxième centrifugation, le culot a été récupéré et introduit de nouveau dans la cuve de flottation avec du Tween 80 et de l'eau. Les étapes de conditionnement et de centrifugation ont été effectuées une dernière fois sur cette pulpe. Au total, trois lavages successifs suivis chacun d'une centrifugation ont été réalisés. Une fraction de chacun des culots obtenus après chaque série de lavage et de centrifugation a été conservée en chambre froide à 4°C.

Ces essais de lavages successifs couplés à la centrifugation ont été menés en fixant la concentration en Tween 80 à 0.5 % et la teneur en solides totaux de la pulpe à 10 % p/p. Les essais ont été réalisés en triplicata.

La performance de ce procédé a été évaluée en déterminant la teneur en HAP d'échantillons des trois culots obtenus.

3.3.4. Lavage couplé à la flottation en colonne et en présence de Tween 80

Les essais de lavage couplé à la flottation en colonne ont été réalisés avec une colonne de flottation agitée. La pulpe, composée de boue noire (échantillonnée en février 2004), de Tween 80 et d'eau, a été introduite dans la cuve de flottation Denver puis homogénéisée pendant 15 minutes à la vitesse de 2 200 rpm avant d'être introduit dans la colonne de flottation agitée, par le biais d'une pompe péristaltique. Une fois dans la colonne,

l'agitation de la pulpe a été maintenue pendant 15 minutes à la vitesse de 300 rpm avant que l'étape de flottation d'une durée de 10 minutes ne soit lancée. Lors de la flottation, de l'air était injecté par le bas de la colonne à un débit de 1 L/min et de l'eau de lavage était pulvérisée par le haut. Pendant les 10 minutes de flottation, l'écume formée en haut de la colonne était récupérée par débordement dans un réceptacle prévu à cet effet. Cette écume était désignée sous le nom de concentré 1. À l'issue des 10 minutes, l'injection d'air et d'eau était suspendue pendant 15 minutes au cours desquelles seule l'agitation de la pulpe à 300 rpm était maintenue. Une autre période de flottation, de 10 minutes, suivait alors après ces 15 minutes, au cours de laquelle le concentré 2 était récupéré par débordement de l'écume en haut de la colonne. Au terme de la seconde période de flottation, le rejet était récupéré par soutirage dans le bas de la colonne puis conservé en chambre froide à 4°C tandis que les concentrés 1 et 2 étaient séchés à l'étuve à 60°C jusqu'à poids constant.

Les paramètres étudiés, pour ce procédé, étaient la teneur en solides totaux de la pulpe (10, 15 et 20 % p/p) et le débit d'eau de lavage (150, 200 et 225 mL/min). La concentration en Tween 80 était fixée à 0.5 %. Les essais ont été réalisés en triplicata.

Le potentiel du procédé a été jugé en déterminant la teneur en HAP d'échantillons de rejet et en effectuant le bilan de matière.

Le Tableau 3.2 répertorie tous les essais exécutés avec les différents paramètres testés pour enlever les HAP des boues noires.

Tableau 3.2 Essais effectués pour éliminer les HAP des boues noires

Type de traitement	Appareil utilisé	Nature du surfactant	Conc.en surfactants (%)	ST de la pulpe (%)	Débit d'air injecté (L/min)	Débit d'eau de lavage (mL/min)
Lavage	Cellule de flottation	Brij 35	0.4 - 0.6 - 1.0	10	-	-
Lavage	Cellule de flottation	Igepal CA-720	0.4 - 0.6 - 1.0	10	-	-
Lavage	Cellule de flottation	Triton X-100	0.4 - 0.6 - 1.0	10	-	-
Lavage	Cellule de flottation	Tween 80	0.4 - 0.6 - 1.0	10	-	-
Lavage + flottation	Cellule de flottation	Tween 80	0.5	10 - 20 30 - 40	1	-
Lavage + centrifugation	Cellule de flottation	Tween 80	0.5	10	-	-
Lavage + flottation	Colonne de flottation	Tween 80	0.5	10 - 15 - 20	1	150
Lavage + flottation	Colonne de flottation	Tween 80	0.5	15	1	150 - 200 225

3.3.5. Aspect économique

Le mode opératoire des essais de lavage a été établi d'une part, en fonction des données de la littérature, plus particulièrement à partir des résultats des travaux de Doong et Lei (2003) et de Koné (2003), et d'autre part, en estimant le coût d'utilisation de surfactant par tonne de boue sèche traitée.

Le coût d'enfouissement des boues noires, au site d'Horizon à Grandes-Piles, est à l'heure actuelle de 100 \$/ tonne. Pour que le procédé, testé en vue de valoriser ces boues, soit rentable à l'échelle industrielle, la limite à ne pas dépasser a été fixée à 50 \$ par tonne de boue traitée. Ce coût est principalement relié à celui de l'achat des surfactants employés. Les concentrations en surfactants retenues, exprimées en pourcentage par rapport au poids sec de boue traitée, varient de 0.4 à 2.0 %. Le coût du traitement du lavage avec chaque type de surfactant figure au Tableau 3.3. Seuls sont reportés les coûts correspondants aux essais réalisés dans le cadre de ce projet.

Tableau 3.3 Coût en surfactant du lavage

Surfactant	Prix (\$/kg)	Coût (\$/tonne de boue sèche)					
		Concentration en surfactant (%)					
		0.4	0.5	0.6	1.0	1.5	2.0
Brij 35	4.55	18.2	-	27.3	45.5	-	-
Igepal CA-720	4.99	19.96	-	29.94	49.9	-	-
Triton X-100	4.89	19.56	-	29.34	48.9	-	-
Tween 80	3.55	14.2	17.75	21.3	35.5	53.25	71

3.3.6. Récupération de l'aluminium par voie magnétique

Les essais de séparation par voie magnétique ont été opérés avec le séparateur magnétique Carpc. Une fois l'intensité du champ magnétique fixée à la valeur convenue, la pulpe, composée de boue noire (échantillonnée en février 2004) et d'eau, a été déversée lentement sur toute la surface du média support contenu dans le carrousel. Le contenant de la pulpe a été rincé à l'eau déionisée afin de minimiser les pertes de particules. La pulpe, traversant le média, a été récupérée au niveau du réceptacle à rejet. Cette fraction de la pulpe constituait la fraction non magnétique. Le séparateur magnétique a ensuite été mis hors tension et le réceptacle lavé à l'eau déionisée pour récupérer les dernières

particules de la fraction non magnétique. La fraction magnétique a quant à elle été récupérée par un lavage du média support à l'eau déionisée suivi d'un lavage du réceptacle toujours à l'eau déionisée. Les deux fractions ont ensuite été filtrées sous vide sur membrane Whatman 934-AH (porosité 1.5 μm). Les gâteaux obtenus ont été séchés à l'étuve jusqu'à poids constant.

Seule l'influence du champ magnétique a été étudiée sur ce procédé de séparation (0.1, 0.3, 0.5 et 0.7 Tesla). Les essais ont été réalisés en triplicata.

Afin de déterminer l'efficacité du procédé, la teneur en aluminium d'échantillons de chacune des fractions a été mesurée.

3.4. Méthodes analytiques

3.4.1. Détermination des solides totaux

La détermination de la teneur en solides totaux des boues noires et de la pulpe a été faite suivant les instructions de la méthode no. 3540C de l'USEPA (1996a).

3.4.2. Extraction au Soxhlet

La détermination de la teneur en HAP des boues, avant et après traitement, a été faite sur des échantillons préalablement extraits au Soxhlet selon la méthode no. 3540C de l'USEPA (1996a).

3.4.3. Digestion par fusion alcaline

La teneur en aluminium des boues, avant et après le traitement par voie magnétique, a été déterminée sur des échantillons ayant préalablement été soumis à une digestion par fusion alcaline dont le protocole est donné ci-dessous.

Trois gouttes de solution de bromure de lithium (LiBr) ont été déposées dans des creusets de platine. Ces derniers ont ensuite été placés sur une plaque chauffante afin d'évaporer entièrement le liquide. Après évaporation, 1.00 g de métaborate de lithium (LiBO_2) et 0.1 à 0.2 g d'échantillon ont été ajoutés et mélangés dans les creusets. Ceux-ci ont été par la

suite installés sur le support du Fluxeur (Fluxy 2bis). Trois béchers contenant 100 mL d'une solution d'acide nitrique à 10 % et d'acide chlorhydrique à 0.5 %, ainsi qu'un agitateur, ont été disposés sur le plateau du Fluxeur. Les brûleurs du Fluxeur ont ensuite été mis en marche. A la fin du cycle de chauffage, le contenu des creusets a été déversé dans les béchers et soumis à une agitation. Les gouttes solidifiées et restées collées aux creusets ont été délogées et ajoutés au contenu du bécher correspondant. L'agitation a été maintenue jusqu'à dissolution complète du matériel sur une plaque agitatrice.

3.4.4. Test de lixiviation TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure)

Les mesures de fluorures ont été effectuées sur des extraits de TCLP selon la méthode no. 1311 de l'USEPA (1992).

3.4.5. Dosage des HAP

Les analyses de HAP ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (appareil Perkin Elmer, modèle Clarus 500) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par ionisation de flammes (appareil Varian, modèle CP-3800). Des analyses ont également été faites par le laboratoire externe Bodycote, « Essais de matériaux Canada Inc., Québec, Québec, Canada », par GC-MS selon les méthodes no. 3540 et 8270 de l'USEPA.

3.4.6. Dosage de l'aluminium

Les analyses d'aluminium ont été faites par ICP-AES (appareil Varian, modèle Vista AX CCD) après digestion d'échantillons solides par fusion alcaline.

3.4.7. Dosage des fluorures

Les analyses de fluorures ont été effectuées par potentiométrie selon la méthode no. 9214 de l'USEPA (1996b).

CHAPITRE IV

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1. Teneurs en HAP des boues noires

4.1.1. Teneurs initiales

Les analyses effectuées immédiatement après le premier échantillonnage des boues noires ont permis de déterminer les HAP présents parmi les seize à surveiller. Les résultats des analyses sont reportés au Tableau 4.1.

Tableau 4.1 Teneurs initiales en HAP des boues noires

HAP	Teneur (mg/kg de boue sèche)	Norme* (mg/kg de boue sèche)
1-chloronaphtalène	ND**	10 000
3-méthylcholanthrène	< 20	1 000
benzo(a)anthracène	420	1 000
benzo(a)pyrène	240	1 000
benzo(b)fluoranthène	880	3 000
benzo(j)fluoranthène		
benzo(k)fluoranthène		
dibenzo(a, h)acridine	ND	1 000
dibenzo(a, h)anthracène	58	1 000
dibenzo(a, h)pyrène	< 20	1 000
dibenzo(a, i)pyrène	28	1 000
diméthylbenzanthracène	< 20	1 000
fluoranthène	520	10 000
naphtalène	< 20	10 000
indeno(1, 2, 3- cd)pyrène	ND	1 000
dibenzcarbazole- 3, 4, 5, 6	< 20	1 000

* Source : Gouvernement du Québec (2003)

** ND : non détecté

Sur les seize HAP de la liste dressée par l'USEPA, six sont présents majoritairement dans les boues noires. Il s'agit du benzo(a)anthracène, du benzo(a)pyrène, du benzo(b)fluoranthène, du benzo(j)fluoranthène, du benzo(k)fluoranthène et du fluoranthène. L'intérêt a donc été porté essentiellement sur ces six HAP tout au long de l'étude. Parmi ces six HAP, cinq appartiennent à la classe des HAP de poids élevés et un à celle des poids faibles, en l'occurrence le fluoranthène. Ce dernier est le plus soluble dans l'eau et le plus volatil des six composés (ATSDR, 1995; SIMDUT, 2003).

Il est important de préciser, à ce stade-ci, que le benzo(b)fluoranthène, le benzo(j)fluoranthène, ainsi que le benzo(k)fluoranthène sont difficiles à analyser séparément par chromatographie à cause du chevauchement de leurs pics. Par conséquent, la détection et l'analyse de ces composés ont été faites par regroupement des trois pics sous un même signal. Ces derniers ont alors été désignés sous le nom de benzo(b,j,k)fluoranthène. C'est cette notation qui est adoptée dans la suite du document pour nommer ces composés.

Il est à noter que les concentrations mesurées ne dépassent pas les normes fixées à savoir 1 000 mg/kg pour le benzo(a)anthracène et le benzo(a)pyrène, 3 000 mg/kg pour le benzo(b,j,k)fluoranthène, et 10 000 mg/kg pour le fluoranthène.

4.1.2. Variabilité temporelle

Deux échantillonnages ont été opérés à neuf mois d'intervalle. Les teneurs en HAP des deux séries d'échantillons de boues noires ont été comparées afin de mettre en évidence un changement ou non dans le procédé de fabrication de l'aluminium ou de celui du traitement des boues. La Figure 4.1 permet de confronter les teneurs en HAP des boues noires échantillonnées et analysées en mai 2003 à celles de février 2004.

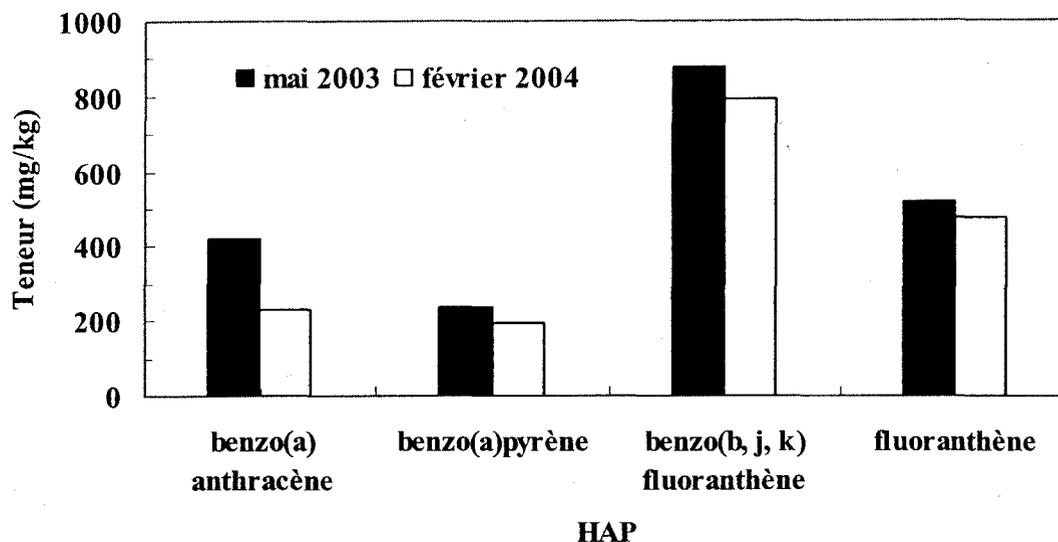


Figure 4.1 Teneurs en HAP (mg/kg de boue sèche) des boues noires échantillonnées en mai 2003 et en février 2004

À première vue, les boues prélevées en mai 2003 présentent des teneurs en HAP plus élevées, en particulier pour le benzo(a)anthracène. Des tests statistiques effectués sur ces données ont permis de démontrer que les différences observées n'étaient pas significatives. Par conséquent, les boues noires prélevées à même le filtre sous vide en mai 2003 et en février 2004, présentent des teneurs semblables en HAP. Afin de vérifier la fluctuation des teneurs en HAP des boues noires au cours du temps, plusieurs séries d'échantillonnage auraient été nécessaires. Avec deux échantillonnages ponctuels espacés de neuf mois, rien ne permet de certifier ou non que la composition des boues noires n'a pas variée dans cet intervalle de temps avant de recouvrir les teneurs mesurées initialement en mai 2003.

4.1.3. Stabilité après échantillonnage

Un suivi des boues noires conservées dans des chaudières à 4°C, sur une période allant de six à quinze mois après leur prélèvement, a également été entrepris afin de s'assurer de la

stabilité des HAP au cours du temps dans une matrice donnée. Les résultats sont rapportés aux Tableaux 4.2 et 4.3.

Tableau 4.2 Teneurs en HAP des boues noires échantillonnées en mai 2003 en fonction du temps

HAP	Teneur (mg/kg de boue sèche)			Moyenne	Écart type	n*	Coef. de variation (%)
	Date d'analyse						
	mai-03	janvier-04	août-04				
benzo(a)anthracène	420	300	255	325	85	8	26
benzo(a)pyrène	240	235	192	222	26	8	12
benzo(b,j,k)fluoranthène	880	801	706	796	87	8	11
fluoranthène	520	449	339	436	91	8	21

* : nombre d'échantillons

Tableau 4.3 Teneurs en HAP des boues noires échantillonnées en février 2004 en fonction du temps

HAP	Teneur (mg/kg de boue sèche)			Moyenne	Écart type	n	Coef. de variation (%)
	Date d'analyse						
	février-04	juin-04	août-04				
benzo(a)anthracène	233	292	310	278	40	11	14
benzo(a)pyrène	198	235	261	231	32	11	14
benzo(b,j,k)fluoranthène	791	809	922	840	71	11	8
fluoranthène	477	485	550	504	40	11	8

Les valeurs rapportées indiquent une baisse des teneurs en HAP dans les boues de 2003 et une augmentation de ces mêmes teneurs dans les boues de 2004 en fonction du temps. Cependant, l'exécution de tests statistiques a permis de démontrer que ces variations

n'étaient pas significatives. Donc, que ce soit sur une période de six mois pour les boues échantillonnées en 2004 ou sur une période de quinze mois pour celles recueillies en 2003, aucune fluctuation significative des teneurs en HAP n'est à relever. Cela témoigne de la stabilité des HAP dans les boues noires au cours du temps.

4.2. Essais de lavage et sélection du surfactant

4.2.1. Effet de la nature et de la concentration en surfactants

L'efficacité des lavages réalisés en présence de surfactants à diverses concentrations est consignée aux Tableaux 4.4 à 4.7. Celle-ci est exprimée en terme de pourcentage d'enlèvement des HAP. La teneur des boues en HAP après lavage est également mentionnée dans ces Tableaux.

Tableau 4.4 Enlèvement des HAP lors du lavage (t = 20 min) des boues noires (ST = 10 % p/p) en fonction de la concentration en Brij 35

Conc. Brij 35 (%)	Benzo(a) anthracène		Benzo(a) pyrène		Benzo(b,j,k) fluoranthène		Fluoranthène		Enl. total (%)
	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	
0.0	365	0	255	0	893	0	346	0	0
0.4	268	19	162	32	761	7	436	7	16
0.6	310	6	170	28	830	0	430	8	10
1.0	331	0	232	0	662	19	406	13	8

Les meilleurs pourcentages d'enlèvement obtenus avec le Brij 35 avoisinent les 30 % et ceci pour des concentrations de 0.4 et 0.6 %. Il faut cependant souligner que seule la teneur en benzo(a)pyrène est affectée, les autres composés demeurent peu sensibles au procédé.

Tableau 4.5 Enlèvement des HAP lors du lavage (t = 20 min) des boues noires (ST = 10 % p/p) en fonction de la concentration en Igepal CA-720

Conc. Igepal CA-720 (%)	Benzo(a) anthracène		Benzo(a) pyrène		Benzo(b,j,k) fluoranthène		Fluoranthène		Enl. total (%)
	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	
0.0	365	0	255	0	893	0	346	0	0
0.4	320	3	170	28	750	9	440	0	10
0.6	280	15	170	28	760	7	320	31	20
1.0	320	3	230	3	780	5	300	36	12

Le lavage avec l'Igepal CA-720 permet d'éliminer 28 % du benzo(a)pyrène à des concentrations de 0.4 et 0.6 %. En ce qui concerne le fluoranthène, les meilleurs résultats (31 et 36 % d'enlèvement) sont obtenus à des concentrations plus élevées soit à 0.6 et 1.0 %. Quant au benzo(a)anthracène et au benzo(b,j,k)fluoranthène, le procédé n'agit pas favorablement sur la mobilisation et l'enlèvement de ces HAP.

Tableau 4.6 Enlèvement des HAP lors du lavage (t = 20 min) des boues noires (ST = 10 % p/p) en fonction de la concentration en Triton X-100

Conc. Triton X-100 (%)	Benzo(a) anthracène		Benzo(a) pyrène		Benzo(b,j,k) fluoranthène		Fluoranthène		Enl. total (%)
	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	
0.0	365	0	255	0	893	0	346	0	0
0.4	289	12	208	12	803	0	360	23	12
0.6	211	36	135	43	596	27	411	12	29
1.0	310	6	220	7	800	0	410	12	6

En présence de Triton X-100, l'élimination maximale des HAP est observée à la concentration de 0.6 %. Ces lavages permettent d'éliminer jusqu'à 36 % de benzo(a)anthracène, 43 % de benzo(a)pyrène, 27 % de benzo(b,j,k)fluoranthène et 12 % de fluoranthène.

Tableau 4.7 Enlèvement des HAP lors du lavage (t = 20 min) des boues noires (ST = 10 % p/p) en fonction de la concentration de Tween 80

Conc. Tween 80 (%)	Benzo(a) anthracène		Benzo(a) pyrène		Benzo(b,j,k) fluoranthène		Fluoranthène		Enl. total (%)
	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	
0.0	365	0	255	0	893	0	346	0	0
0.4	303	8	178	25	841	0	405	13	11
0.6	241	27	149	37	565	31	267	43	34
1.0	213	35	135	43	501	39	232	50	42

Le lavage avec le Tween 80 à 1.0 % permet d'atteindre 35 % d'enlèvement du benzo(a)anthracène, 43 % du benzo(a)pyrène, 39 % du benzo(b,j,k)fluoranthène et 50 % du fluoranthène. La zone d'efficacité du procédé s'étend dans ce cas-ci aux concentrations 0.6 et 1.0 %.

Il ressort de l'ensemble de ces résultats que sur la gamme de concentrations testée (0.4-1 %), un taux maximum d'enlèvement des HAP est atteint avec le Brij 35 (à 0.4 %), l'Igepal CA-720 (à 0.6 %) et le Triton X-100 (à 0.6 %). Pour le Tween 80, une augmentation du pourcentage d'enlèvement avec la concentration en surfactants est observée.

Le Triton X-100 et le Tween 80 se révèlent les plus efficaces pour mobiliser et enlever les HAP et ceci à une concentration de 0.6 % et 1 % respectivement. Des résultats obtenus, aucune corrélation ne peut être établie entre la capacité de mobilisation des surfactants et les propriétés chimiques des HAP. En effet, le fluoranthène n'est pas plus facilement éliminé des boues noires que le benzo(b,j,k)fluoranthène ou le benzo(a)pyrène qui sont de poids plus élevé et moins volatils.

La plus grande capacité du Tween 80 à mobiliser les HAP des boues noires peut s'expliquer par sa structure chimique qui présente comparativement à celles des trois autres surfactants testés une chaîne hydrocarbonée plus longue (17 atomes de carbone contre 12 pour le Brij 35 et 8 pour l'Igepal CA-720 et le Triton X-100). En effet, comme indiqué au chapitre 2, plus la chaîne hydrocarbonée est longue plus les surfactants sont

efficaces pour agir sur des composés comme les HAP. Il est également intéressant de noter que la mobilisation des HAP n'est pas proportionnelle à la concentration en Tween 80. En effet, l'augmentation de la concentration en Tween 80 permet dans un premier temps d'accroître l'efficacité du lavage de 23 % (avec 0.4 % de Tween 80) puis de 8 % (avec 1 % de Tween 80). Ceci pourrait s'expliquer par un phénomène de saturation des micelles en HAP. Les micelles ne pouvant pas solubiliser les HAP au-delà de leur capacité maximale. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de recourir à de trop grande concentration en Tween 80 pour optimiser le lavage. L'ajustement de paramètres connexes est préférable.

En ce qui concerne les trois autres surfactants, la baisse d'efficacité du lavage au-delà d'une concentration de 0.4 % pour le Brij 35 et de 0.6 % pour l'Igepal CA-720 ainsi que le Triton X-100 impliquerait un effet inhibiteur de l'ajout du surfactant sur la mobilisation des HAP.

4.2.2. Bilan de matière et entraînement parasite

Afin de mieux évaluer la performance des lavages en présence des différents surfactants, il est nécessaire de s'intéresser également aux bilans de matière. En effet, la mesure de la quantité de matière solide récupérée dans le rejet par rapport à celle introduite initialement permet de vérifier quelles sont les pertes au cours du procédé de traitement. Il est ainsi possible d'évaluer l'impact de l'entraînement parasite. Ces bilans de matière sont illustrés au Tableau 4.8. Plus précisément, celui-ci rapporte la part de matière solide récupérée dans le rejet à l'issue du lavage et celle se retrouvant dans le concentré ainsi que celle perdue au cours de la réalisation des essais. Des pertes de matière (< 10%) sont en effet observées, notamment lors du transvasement de la pulpe d'un contenant à l'autre.

Tableau 4.8 Bilan de matière, suite au lavage (t = 20 min) des boues noires (ST = 10 %) pour différentes concentrations de surfactants

Concentration en surfactants (%)	Pourcentage massique de récupération de matière solide dans le rejet			
	Brij 35	Igepal CA-720	Triton X-100	Tween 80
0.4	69	81	82	92
0.6	69	89	85	95
1.0	75	86	81	86

Excepté pour le Brij 35, les pourcentages de récupération de matière solide dans le rejet excèdent les 80 %. Les plus faibles pourcentages de perte sont obtenus avec le Tween 80. Il faut cependant prendre ces résultats dans leur ensemble car la répartition de la matière solide dans le rejet et le concentré à l'issue du traitement dépend fortement de la manière dont le raclage a été effectué. Il s'agit en effet d'un raclage manuel et donc, il est difficile d'avoir la même régularité d'un essai à l'autre. Néanmoins, sur les différents essais réalisés avec les quatre surfactants, il ressort que le pourcentage moyen de récupération de matière solide dans le rejet est supérieur à 80 %. L'entraînement parasite est donc très faible dans ce cas-ci et n'affecte pas l'efficacité du procédé de lavage en cellule de flottation sans injection d'air.

Les présents essais de lavage, exécutés dans une cellule de flottation, constituaient la première étape du projet et avaient pour objectif de sélectionner le surfactant le plus performant, en terme d'enlèvement des HAP, dans l'optique de poursuivre de nouveaux tests. En se basant à la fois sur l'efficacité du procédé rapportée pour chacun des surfactants et des bilans de matière, le Tween 80 s'est avéré le plus performant et, par conséquent, c'est ce composé qui a été retenu pour la suite des travaux de recherche.

4.3. Essais de lavage couplés à la flottation en cellule

Afin d'améliorer les lavages réalisés en présence de Tween 80, une étape supplémentaire a été ajoutée au procédé de traitement à savoir une étape de flottation. Cela se traduit par l'injection d'air au sein de la pulpe pendant son agitation. Le but recherché était de

vérifier si l'injection d'air par subaération, dans le cas présent, allait favoriser l'entraînement des HAP, associés aux micelles, à la surface de la pulpe et, par conséquent, dans le concentré.

4.3.1. Effet de la concentration en Tween 80

En se référant aux résultats des lavages présentés à la section 4.2, la gamme de concentrations testée en Tween 80 a été étendue pour les expériences de lavage couplées à la flottation en cellule, de 0.5 à 2.0 %. L'efficacité du procédé ainsi que les concentrations en HAP des boues noires après traitement sont consignées au Tableau 4.9.

Tableau 4.9 Enlèvement des HAP, lors du lavage (t = 30 min) couplé à la flottation (t = 10 min) en cellule des boues noires (ST = 10 % p/p), en fonction de la concentration en Tween 80

Conc. Tween 80 (%)	Benzo(a) anthracène		Benzo(a) pyrène		Benzo(b,j,k) fluoranthène		Fluoranthène		Enl. total (%)
	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	
0.0	345	0	276	0	966	0	552	0	0
0.5	130	51	88	60	326	59	170	65	59
1.0	136	49	79	64	233	71	142	71	64
1.5	127	53	89	59	309	61	162	66	60
2.0	193	28	125	43	402	50	225	53	43

Il est mis en évidence que l'efficacité du procédé croît dans un premier temps avec la concentration en Tween 80 avant de diminuer avec des concentrations en Tween 80 supérieures à 1.0%. Les pourcentages maximum d'enlèvement des HAP, compris entre 53 et 71 %, sont obtenus avec une concentration en Tween 80 entre 0.5 et 1.5 %. Il apparaît qu'au-delà d'une concentration en Tween 80 de 1.5 %, l'ajout de molécules de ce surfactant affecte négativement l'enlèvement des HAP.

En ajoutant une étape de flottation dans le procédé de traitement, les pourcentages d'enlèvement des HAP s'avèrent meilleurs. En effet, ceux-ci sont désormais compris

entre 51 et 65 % pour une concentration en Tween 80 de 0.5 %. La flottation semblerait à priori faciliter l'enlèvement des HAP mais il est important de considérer la part de matière solide récupérée dans le rejet. Le bilan de matière effectué à l'issue du traitement est illustré à la Figure 4.2. Celle-ci rapporte les pourcentages de récupération de matière solide dans le concentré 1, le concentré 2 et le rejet ainsi que le pourcentage de pertes.

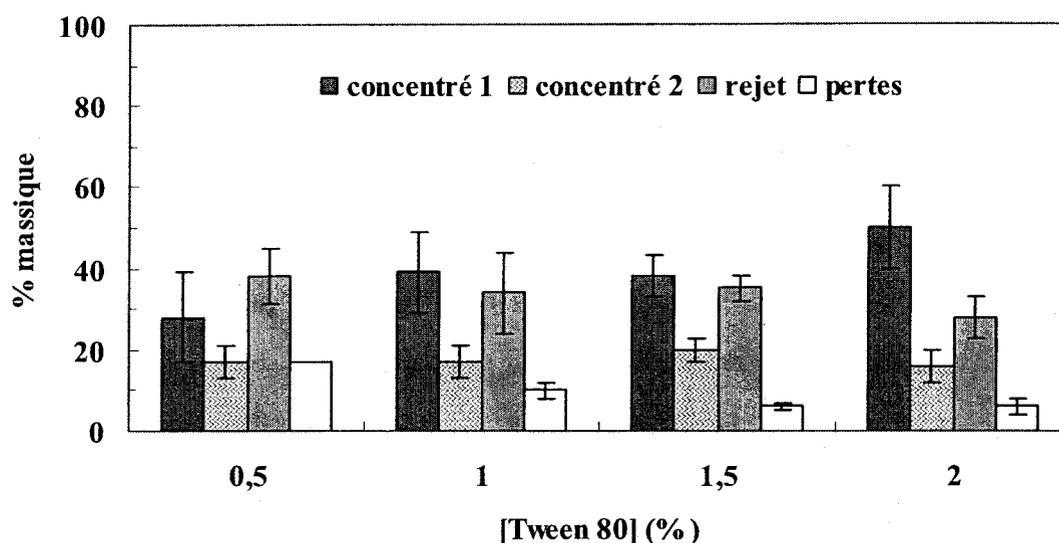


Figure 4.2 Bilan de matière, suite au lavage ($t = 30$ min) couplé à la flottation ($t = 10$ min) en cellule des boues noires ($ST = 10\%$ p/p), pour différentes concentrations de Tween 80

Il est clairement mis en avant que les pourcentages de récupération de matière solide dans le rejet demeurent nettement inférieurs à ceux obtenus après un simple lavage. Effectivement, pour une concentration en Tween 80 de 0.5 %, à peine 40 % (39 %) de la matière solide se retrouvent dans le rejet, soit un peu moins de la moitié de la quantité récupérée (92 et 95 %) après un simple lavage et ce, dans des conditions similaires avec une concentration en Tween 80 comprises entre 0.4 et 0.6 %. Cet écart semble être étroitement lié à l'étape de flottation au cours de laquelle l'entraînement parasite

jouerait un rôle important. En effet, les bulles d'air générées entraîneraient avec elles vers la surface de la pulpe non seulement les composés indésirables à savoir les HAP, mais aussi les particules de la matrice à décontaminer censées demeurer dans le rejet.

Il est également intéressant de relever, sur la Figure 4.2, que les pourcentages de récupération de matière solide dans le concentré 1 sont toujours plus élevés que ceux dans le concentré 2. L'entraînement parasite est donc plus marqué lors de la première étape de flottation que lors de la seconde. Cela est en adéquation avec les observations faites lors de l'expérimentation. En effet, au fur et à mesure de l'avancée du traitement l'écume formée était de plus en plus claire (couleur noire à grise).

4.3.2. Effet de la teneur en solides totaux de la pulpe

Après avoir examiné l'influence de la concentration en Tween 80 sur l'enlèvement des HAP, l'impact d'un autre paramètre a été étudié, à savoir la teneur en solides totaux de la pulpe. Pour ces essais, la concentration en Tween 80 est fixée à 0.5 %. La gamme de teneurs en solides totaux retenue pour les essais est basée sur les résultats de Koné (2003). L'objectif étant de pouvoir utiliser le procédé sur une pulpe avec une teneur en solides totaux la plus élevée possible. Le Tableau 4.10 présente l'efficacité d'extraction des HAP du lavage couplé à la flottation en fonction de la teneur en solides totaux de la pulpe ainsi que les concentrations finales en HAP dans les boues noires.

Tableau 4.10 Enlèvement des HAP, lors du lavage (t = 20 min) couplé à la flottation en cellule (t = 10 min) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %) des boues noires, en fonction de la teneur en solides totaux de la pulpe

ST (%)	Benzo(a) anthracène		Benzo(a) pyrène		Benzo(b,j,k) fluoranthène		Fluoranthène		Enl. total (%)
	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	Conc. (mg/kg)	Enl. (%)	
0	345	0	276	0	966	0	552	0	0
10	99	63	82	62	303	62	160	67	63
20	168	37	108	51	387	55	219	55	49
30	141	47	96	56	348	64	174	64	58
40	79	71	57	74	214	73	93	81	74

La tendance apparente est que l'efficacité du procédé croît avec la teneur en solides totaux de la pulpe. En effet, les pourcentages d'enlèvement passent de 55 % et moins à plus de 70 % avec une teneur en solides totaux de 40 %.

À ce niveau-ci, il est essentiel de regarder le bilan de matière pour comprendre sur quoi repose l'enlèvement des HAP. En effet, il a été montré dans plusieurs travaux, que l'enlèvement des HAP diminuait lorsque que la teneur en solides totaux augmentait. Or, dans le cas présent, le phénomène inverse est observé.

Le bilan de matière réalisé à l'issue des essais visant à étudier l'impact de la teneur en solides totaux de la pulpe sur l'enlèvement des HAP est illustré à la Figure 4.3. Celle-ci rapporte les pourcentages de récupération de matière solide dans le concentré 1, le concentré 2 et le rejet ainsi que le pourcentage de pertes.

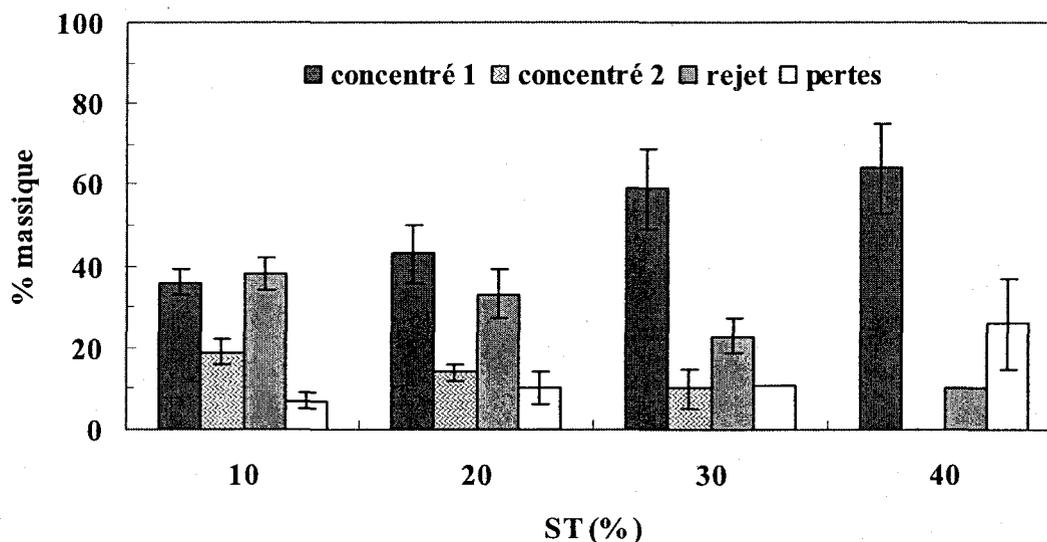


Figure 4.3 Bilan de matière, suite au lavage ($t = 20$ min) couplé à la flottation en cellule ($t = 10$ min) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %) des boues noires, pour différentes teneurs en solides totaux de la pulpe

Il apparaît clairement que plus la teneur en solides totaux de la pulpe augmente, plus le pourcentage de récupération de matière solide dans le rejet est faible. Celui-ci passe en effet de 38 à 10 % lorsque la teneur en solides totaux varie de 10 à 40 %. En contre partie, le pourcentage de récupération de matière solide dans le concentré augmente de même que les pertes de matières attribuables aux manipulations lors des essais. Ces constatations expliqueraient l'augmentation des pourcentages d'enlèvement des HAP avec la teneur en solides totaux et indiquent qu'il n'est pas intéressant de fonctionner à de forts pourcentages de solides totaux. Il y aurait donc un effet combiné du Tween 80 et de l'entraînement parasite avec une forte incidence de ce dernier sur l'enlèvement des HAP.

De même que pour la série d'essais précédents, il est à noter que le taux de récupération de matière solide est toujours plus élevé dans le concentré 1 que dans le concentré 2. La quantité de matière solide restante dans le rejet après la première période de flottation semblerait avoir une incidence sur les taux de récupération dans le concentré 2. Ceci serait alors en accord avec les effets constatés de la diminution de la teneur en solides totaux de la pulpe.

L'entraînement parasite observé, à l'issue de ces essais, est fortement corrélé au mode d'injection d'air de même qu'à la taille des bulles d'air générées (Bouchard, 2001). Malheureusement, la cellule Denver utilisée n'offre pas la possibilité de contrôler la taille des bulles d'air puisque l'air est injecté en vrac, par conséquent, ce procédé de traitement a été abandonné.

4.4. Essais de lavage couplés à la centrifugation

Comme mentionné précédemment, l'entraînement parasite lors de la flottation en cellule est trop important, cette option de traitement a donc été abandonnée pour tenter d'autres types de traitement, dont les lavages successifs couplés à la centrifugation en premier lieu. Les résultats relatifs à ces essais sont illustrés à la Figure 4.4.

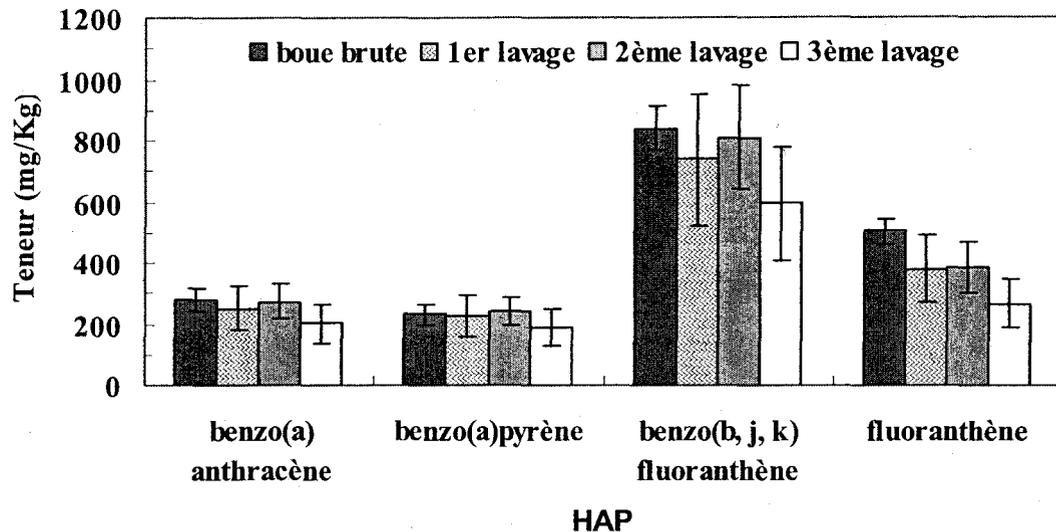


Figure 4.4 Variation de la teneur en HAP des boues noires (ST = 10% p/p) en fonction du nombre de lavages ($t=15$ min) couplés à la centrifugation ($t=15$ min, $3\ 000 \times g$) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %)

Il est mis en évidence, au travers des résultats de la Figure 4.4, que le lavage couplé à la centrifugation s'avère inefficace pour éliminer les HAP des boues noires, puisque les concentrations mesurées en HAP après chaque lavage demeurent relativement similaires à celles mesurées avant le traitement.

Ces résultats permettent de soulever plusieurs points quant à la manière de déloger les HAP des boues noires. De ces résultats, on peut conclure que les assemblages micelles-HAP ont une densité plus forte que l'eau. L'injection d'air et le retrait de l'écume formée à la surface de la pulpe apparaissent donc essentielles.

4.5. Essais de lavage couplés à la flottation en colonne agitée

Les essais de centrifugation étant peu concluants, une autre option de traitement a alors été envisagée à savoir le lavage couplé à la flottation en colonne. Ce type de procédé s'avérant plus prometteur pour réduire la flottation parasite (Bouchard, 2001). La plus

grande distance verticale à parcourir et le lavage de la mousse de surface étant les principaux facteurs permettant de diminuer l'entraînement parasite de la matrice en traitement dans le concentré.

Dans le cas des colonnes de flottation, il faut tenir compte d'un paramètre supplémentaire par rapport aux cellules de flottation, à savoir le débit d'eau de lavage qui est censé agir favorablement sur la flottation parasite. Par conséquent, c'est l'impact de cette variable ainsi que celui de la teneur en solides totaux de la pulpe sur l'enlèvement des HAP, qui ont été examinés.

4.5.1. Effet de la teneur en solides totaux de la pulpe

Les présents essais ont été menés en fixant la concentration en Tween 80 à 0.5 %, le débit d'eau de lavage à 150 mL/min, le débit d'air à 1 L/min et en faisant varier la teneur en solides totaux de la pulpe (10, 15 et 20 % p/p). Les résultats relatifs à ces essais sont rapportés à la Figure 4.5.

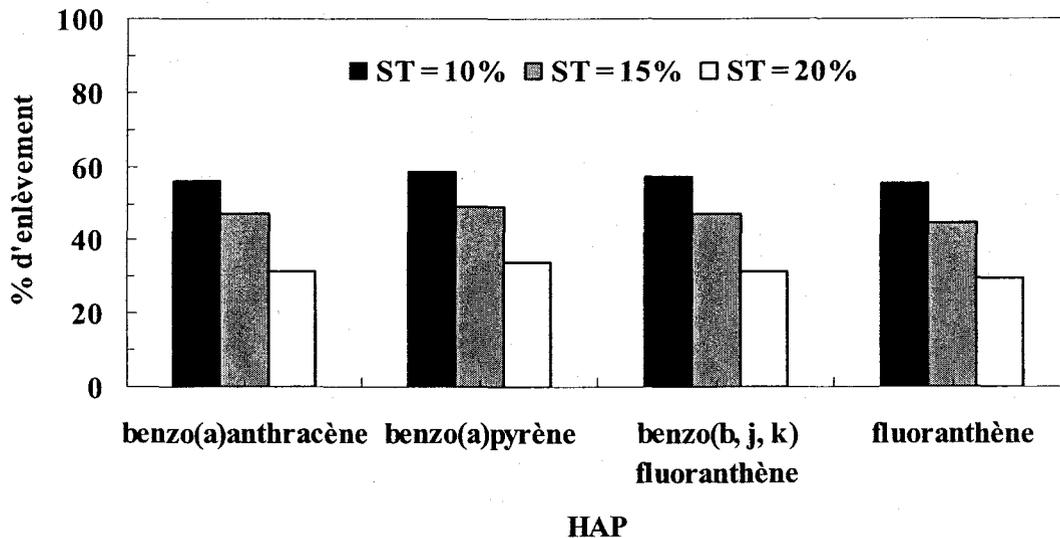


Figure 4.5 Enlèvement des HAP des boues noires, lors du lavage ($t = 15$ min) couplé à la flottation en colonne ($t = 10$ min, Débit d'eau = 150 mL/min) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %), en fonction de la teneur en solides totaux de la pulpe.

L'influence de la teneur en solides totaux sur l'enlèvement des HAP est nettement marquée, en effet une baisse de l'efficacité est observée avec l'augmentation de la teneur en solides totaux de la pulpe. Les pourcentages d'enlèvement des HAP sont compris entre 55 et 58 % pour une teneur en solides totaux de 10 %, alors que lorsque celle-ci passe à 20 %, ces pourcentages atteignent la fourchette des 30 à 34 %. Cette baisse d'efficacité peut être attribuée à la trop grande quantité de matière solide à traiter par rapport à la masse de surfactant présente, et au fait que lorsqu'il y a plus de solides, les collisions sont plus nombreuses ce qui ralentit l'ascension des micelles vers le haut de la colonne et de ce fait prolonge leur temps de séjour.

Le bilan de matière représenté à la Figure 4.6 permet de constater que l'entraînement parasite est beaucoup moins important que lors des essais réalisés avec la cellule de flottation Denver. En effet, le pourcentage de récupération de matière solide dans le rejet est compris entre 69 et 82 %.

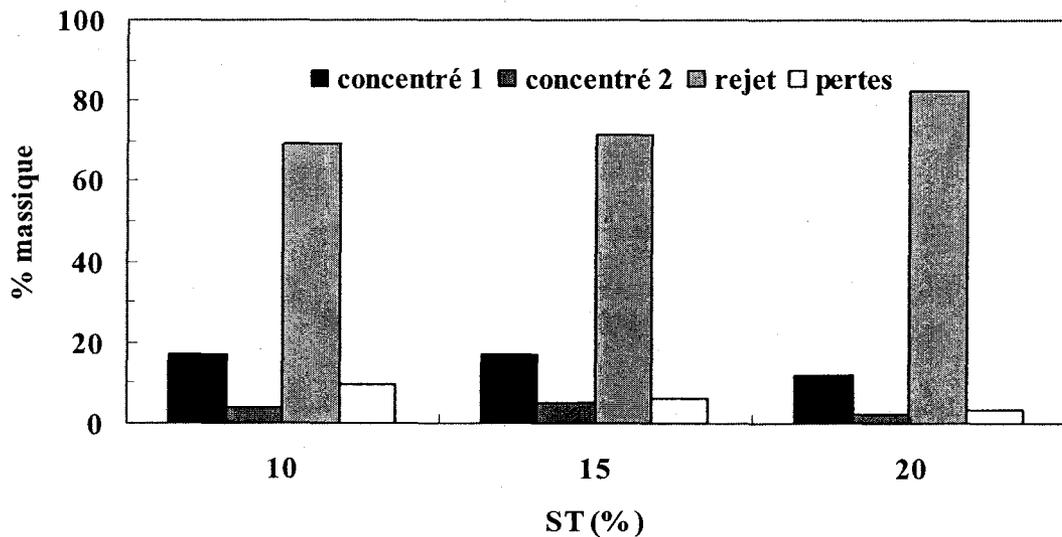


Figure 4.6 Bilan de matière, suite au lavage ($t = 15$ min) des boues noires couplé à la flottation en colonne ($t = 10$ min, Débit d'eau = 150 mL/min, Débit d'air = 1 L/min) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %), pour différentes teneurs en solides totaux de la pulpe

Cette première série d'essais, visant à évaluer l'incidence de la teneur en solides totaux de la pulpe sur l'enlèvement des HAP, a mis en avant qu'une faible teneur en solides totaux est préférable. Ces résultats sont en adéquation avec ceux rapportés dans de précédentes études (Grasso *et al.*, 2001; Koné, 2003; Zheng et Obbard, 2002; Zhu *et al.*, 2004).

4.5.2. Effet du débit d'eau de lavage

Dans un deuxième temps, l'attention a été portée sur l'influence du débit d'eau de lavage sur l'efficacité du procédé testé. Les essais ont été réalisés en fixant la concentration en Tween 80 à 0.5 %, la teneur en solides totaux à 15 %, le débit d'air à 1 L/min et en faisant varier le débit d'eau de lavage (150, 200 et 225 mL/min). Le choix de la teneur en solides totaux de la pulpe soit 15 %, a été fait avant l'obtention des résultats de la série d'essais présentée à la section 4.5.1. L'impact du débit d'eau de lavage sur le pourcentage d'enlèvement des HAP est illustré à la Figure 4.7.

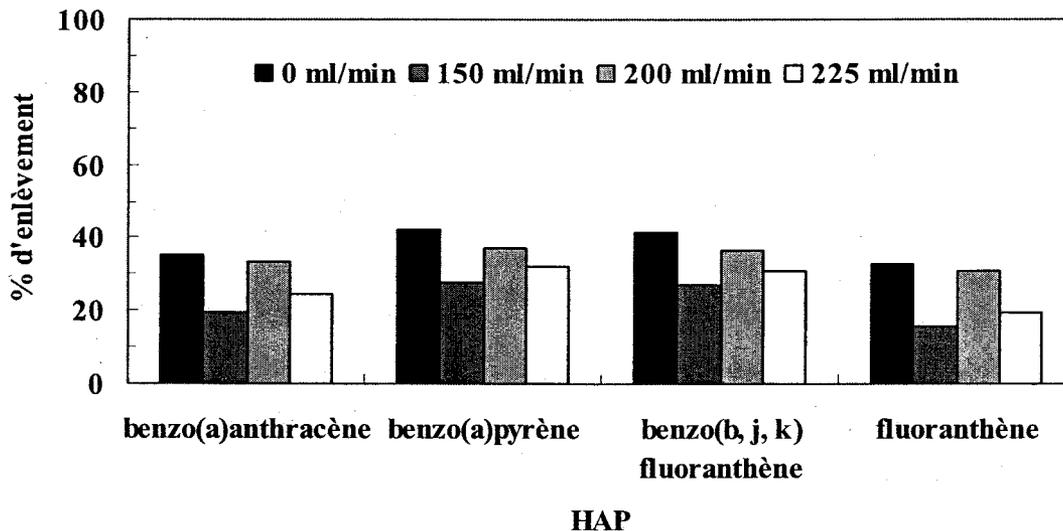


Figure 4.7 Enlèvement des HAP des boues noires (ST = 15 % p/p), lors du lavage (t = 15 min) couplé à la flottation en colonne (t = 10 min, Débit d'air = 1 L/min) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %), en fonction du débit d'eau de lavage

Dans ce cas-ci, l'impact du débit d'eau de lavage est moins prononcé que celui de la teneur en solides totaux. Un débit trop faible ou trop fort ne favorise pas l'enlèvement des HAP. Les meilleurs pourcentages d'enlèvement sont compris entre 31 et 37 % et ceci, pour un débit d'eau de lavage de 200 mL/min.

Il est intéressant de noter que l'absence d'eau de lavage se traduit par une efficacité de procédé supérieure à celles calculées pour des débits d'eau de lavage de 150 mL/min et plus. Pour évaluer réellement l'impact du débit d'eau de lavage, le bilan de matière doit être pris en considération. Celui-ci est illustré à la Figure 4.8.

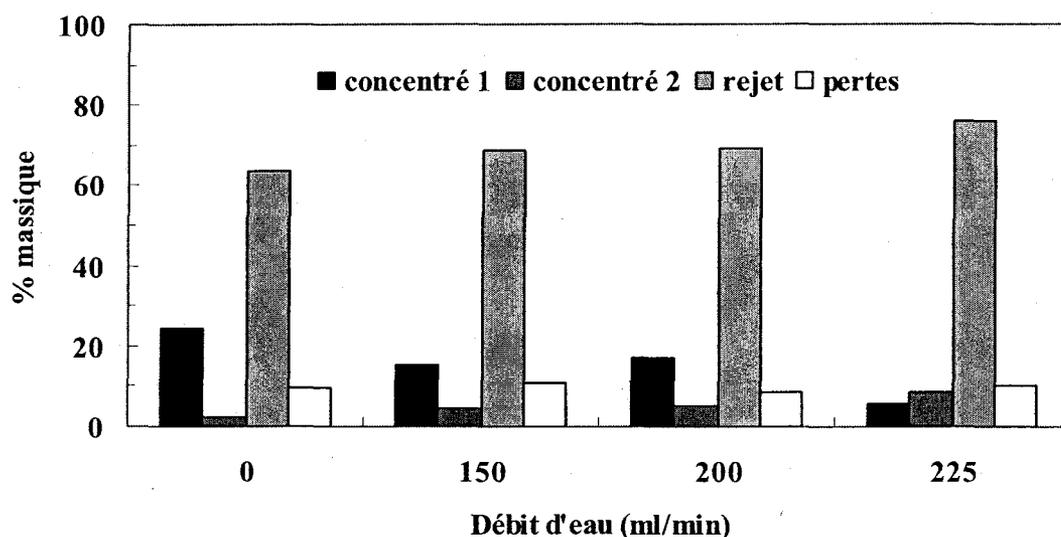


Figure 4.8 Bilan de matière, suite au lavage ($t = 15$ min) couplé à la flottation en colonne ($t = 10$ min, Débit d'air = 1 L/min) et en présence de Tween 80 (Conc. = 0.5 %) des boues noires (ST = 15 %), pour différents débits d'eau de lavage

Les résultats du bilan de matière reflètent clairement l'impact du débit d'eau de lavage sur la réduction de l'entraînement parasite. Cela se traduit par une hausse du pourcentage de récupération de matière solide dans le rejet avec le débit d'eau de lavage. L'eau pulvérisée par le haut de la colonne de flottation permet donc de maintenir dans la pulpe

les particules autres que les contaminants. Cependant, un débit trop fort freine le passage des contaminants de la matrice à décontaminer au concentré.

Toutefois, la pulvérisation d'eau de lavage ne semble pas être le seul paramètre permettant de contrôler l'entraînement parasite. En effet, lorsque le débit d'eau de lavage est nul, le pourcentage de récupération de matière solide dans le rejet demeure supérieur à 69 %, soit légèrement inférieur à ceux rapportés pour des débits d'eau de lavage de 150 mL/min et plus, et nettement supérieur à ceux des essais en cellule de flottation. La configuration de la colonne contribuerait donc également à l'atténuation de l'entraînement parasite. En effet, avec une plus grande distance verticale à parcourir, les probabilités de collision entre particules sont plus élevées et le temps de séjour de ces dernières est plus long. De ce fait, l'ascension des particules hydrophiles est plus lente.

4.5.3. Effet de l'aire spécifique des distributeurs d'air

Il est à relever que les pourcentages d'enlèvement rapportés dans la dernière série d'essais sont plus faibles que ceux calculés dans la série concernant l'étude de l'influence de la teneur en solides totaux. Des modifications techniques ont été apportées avant d'entreprendre les essais sur le débit d'eau de lavage. Les deux diffuseurs d'air situés à la base de la colonne ont dû être changés en raison de colmatage. Ces derniers n'ont pas été remplacés par des diffuseurs similaires. En effet, les nouveaux diffuseurs présentaient une surface spécifique plus grande. La comparaison des résultats des deux essais effectués avec une teneur en solides totaux de 15 %, un débit d'eau de lavage de 150 mL/min et un débit d'air de 1 L/min, soulignerait l'impact de la configuration des diffuseurs d'air et plus précisément celui des bulles d'air générées. Avec une plus grande surface spécifique, les nouveaux diffuseurs d'air génèrent des bulles de taille plus petites. Ceci expliquerait les faibles pourcentages d'enlèvement, dans le sens que les chances de collision avec les agrégats micelles-HAP étaient plus faibles dans ce cas.

Néanmoins, il ressort de l'ensemble de ces essais que la colonne de flottation s'avère efficace pour réduire la flottation parasite tout en maintenant un bon pourcentage d'enlèvement des HAP.

4.6. Élimination des fluorures des boues noires

Tel que rapporté au chapitre deux, les boues noires contiennent beaucoup de fluorures. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer des tests TCLP afin de déterminer si ces boues doivent être considérées comme matières dangereuses et, si les procédés de traitement à savoir le lavage couplé à la flottation et les lavages successifs couplés à la centrifugation affectent la teneur de cet anion. Les résultats apparaissent à la Figure 4.9.

Pour que les boues noires ne soient pas considérées comme matières résiduelles dangereuses, la concentration en fluorures du lixiviat ne doit pas excéder 150 mg/L (Section 3 du chapitre 1 du règlement sur les matières dangereuses). Comme le montre la Figure 4.9, les valeurs obtenues ne dépassent pas 50 mg/L, par conséquent, les boues noires ne peuvent pas être classifiées comme matières résiduelles dangereuses pour ce paramètre. Il est à noter que les procédés de traitement testés ne permettent pas d'éliminer les fluorures.

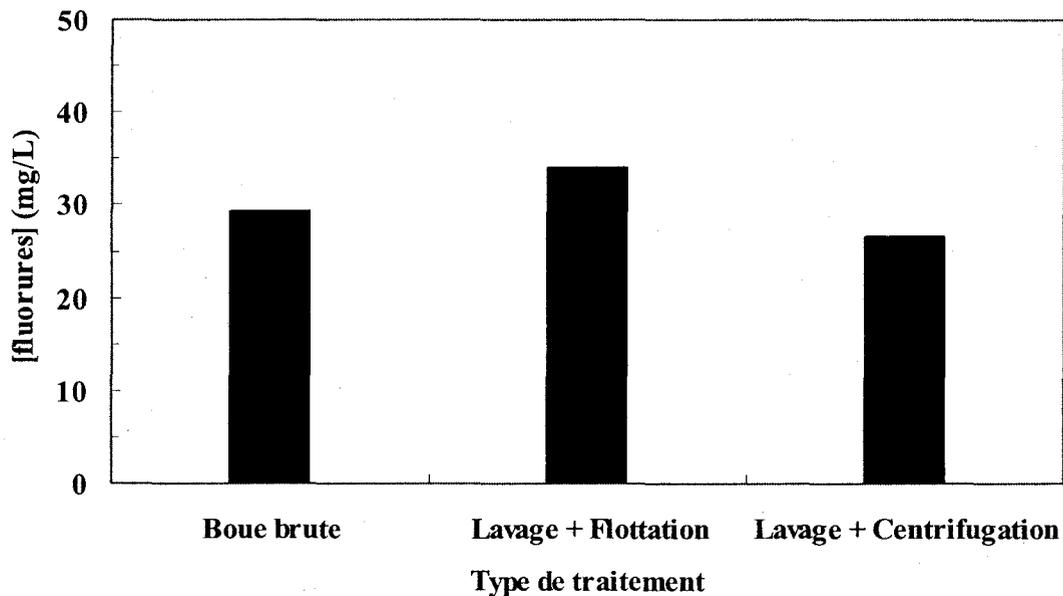


Figure 4.9 Teneur en fluorures dans les lixiviats des boues noires suite à l'application du test TCLP

4.7. Séparation et récupération de l'aluminium par voie magnétique

Simultanément aux essais de lavage, entrepris dans l'optique d'éliminer les HAP des boues noires, des essais de séparation magnétique ont été effectués dans le but de séparer et de récupérer l'aluminium présent dans ces mêmes boues noires. Le paramètre testé dans le cadre de ces essais est l'intensité du champ magnétique. Les résultats de la séparation sont consignés au Tableau 4.11.

Tableau 4.11 Récupération de l'aluminium des boues noires dans les différentes fractions en fonction de l'intensité du champ magnétique

Intensité du champ (Tesla / Gauss)	Boue brute		Fraction non magnétique			Fraction magnétique		
	Al (g)	Écart type	Al (g)	Écart type	Récup. (%)	Al (g)	Écart type	Récup. (%)
0.1 / 1 000	7.04	0.47	6.06	0.53	86	0.50	0.05	7
0.3 / 3 000	6.92	0.61	6.03	0.38	87	0.60	0.08	9
0.5 / 5 000	6.86	0.38	5.65	0.05	82	0.60	0.06	9
0.7 / 7 000	6.58	0.18	5.54	0.13	84	0.57	0.05	9

L'aluminium demeure à plus de 80 % dans la fraction non magnétique et ce, quelle que soit l'intensité du champ magnétique appliquée. La séparation magnétique ne s'avère donc pas efficace dans ces conditions pour extraire et séparer l'aluminium des autres composés contenus dans les boues noires.

Ceci permet de confirmer que l'aluminium contenu dans les boues noires n'est pas présent à l'état libre mais sous forme d'alumine, de cryolite et de pachnolite. Ces composés étant diamagnétiques tout comme le fluorure de calcium, également présent dans les boues noires, cela explique la difficulté à les séparer et à les extraire de leur matrice.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

L'aluminium occupe de nos jours une place importante dans notre économie. Le Canada, troisième producteur mondial d'aluminium de première fusion après la Chine et la Russie, avait, en 2003, une production qui s'élevait à 2.8 millions de tonnes (Association de l'aluminium du Canada, 2003). Les alumineries canadiennes, essentiellement localisées au Québec, sont représentées par trois des plus grandes compagnies dans le monde à savoir *Alcan*, *Alcoa* et *Hydro Aluminium*.

Le présent projet a été entrepris en étroite collaboration avec l'une des alumineries de l'*Alcan* située à Shawinigan au Québec. Depuis les années 70, le groupe *Alcan* veille à l'amélioration des performances environnementales de ces alumineries. Le changement de matières premières, l'augmentation des débits de ventilation des cuves d'électrolyse, ainsi que la fermeture des cuves Söderberg ont notamment permis d'accroître la qualité de l'air. Actuellement, les principales préoccupations environnementales concernent les gaz à effet de serre, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les brasques usées, les boues rouges et les boues noires.

L'aluminerie de Shawinigan est la plus ancienne des alumineries Québécoises et c'est l'une des dernières à exploiter le procédé Söderberg à goujons horizontaux responsable de l'émission des hydrocarbures aromatiques polycycliques retrouvés dans les boues noires.

Les travaux entrepris dans le cadre de ce projet visaient à traiter les boues noires pour qu'elles puissent être utilisées dans les usines de fluorures, les cimenteries et voire même être réintégrées dans la chaîne de fabrication de l'aluminium. Plus précisément, le travail a consisté d'une part, à éliminer les HAP, par lavage couplé à la flottation et en présence de surfactants et, d'autre part, à séparer l'aluminium des autres composés présents dans les boues noires par séparation magnétique.

Parmi les quatre surfactants non ioniques testés (Brij 35, Igepal CA-720, Triton X-100, Tween 80) pour éliminer les HAP des boues noires par lavage, le Tween 80 s'est révélé le plus performant, avec un taux d'enlèvement total des HAP de 42 %, et par conséquent, c'est ce dernier qui a été retenu pour poursuivre les travaux de recherche.

L'injection d'air au sein de la pulpe a montré que cela favorisait l'enlèvement des HAP, mais également l'entraînement parasite. De ce fait, le lavage en cellule de flottation a été abandonné au profit du lavage couplé à la centrifugation et à la flottation en colonne agitée, puisque la cellule de flottation employée n'offrait pas la possibilité d'intervenir sur les caractéristiques des bulles d'air générées.

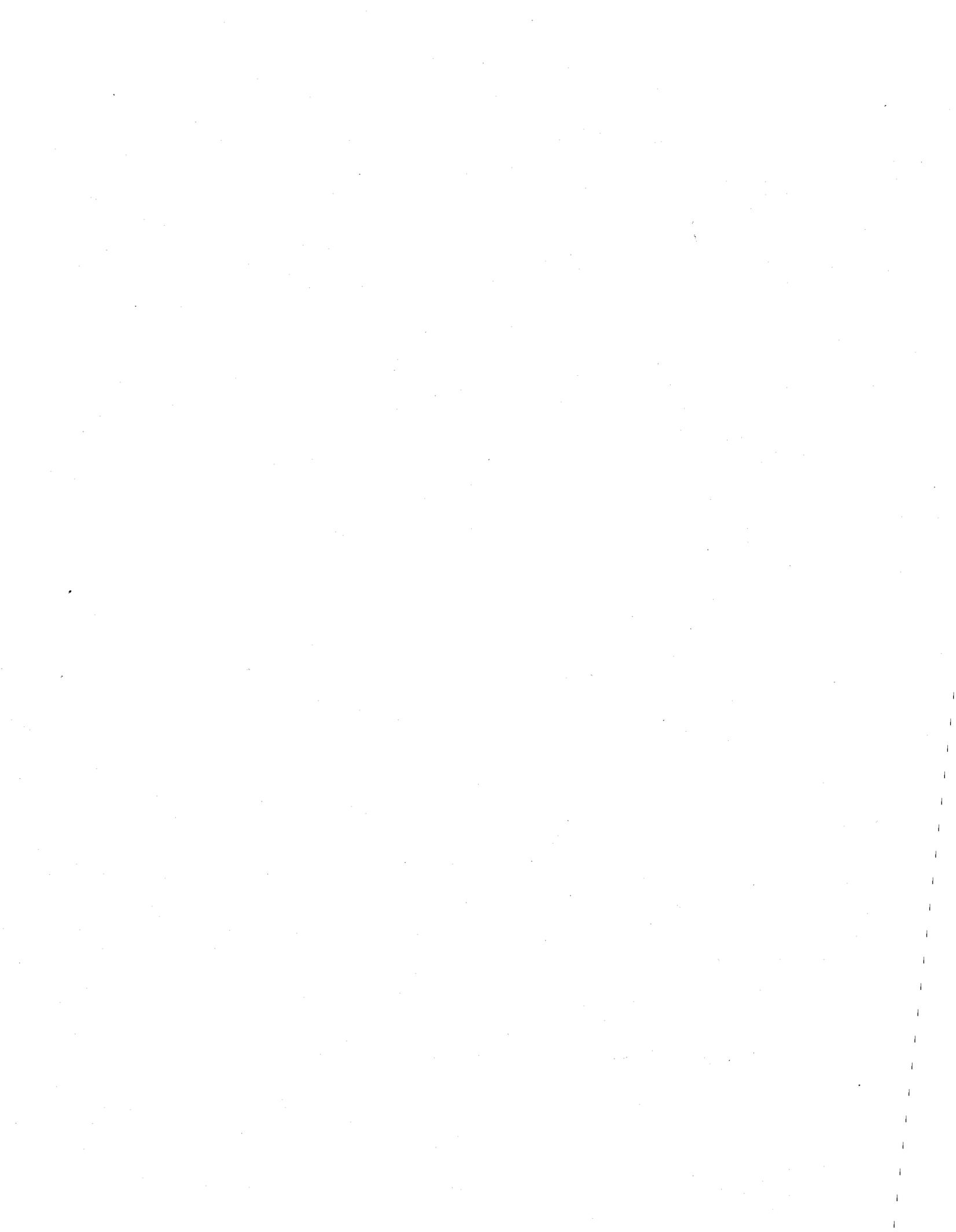
La centrifugation s'est avérée également inefficace car aucune élimination de HAP n'a été constatée. Néanmoins, ces essais de lavages couplés à la centrifugation ont permis de mettre en évidence la nécessité de retirer l'écume formée à la surface de la pulpe pour éliminer les HAP. En conservant cette idée, le recours au lavage dans une colonne de flottation s'est alors présenté comme une option intéressante à exploiter.

Grâce à l'injection d'eau de lavage au-dessus de la colonne, l'entraînement parasite a pu être réduit tout en conservant un bon pourcentage d'enlèvement des HAP. Ainsi, le lavage des boues noires en présence de Tween 80 à 0.5 % dans une colonne de flottation permet d'atteindre des pourcentages d'enlèvement de l'ordre de 60 % avec un taux de récupération de matières solides dans le rejet de 70 %.

Les travaux entrepris dans la colonne de flottation sont prometteurs, par conséquent, il serait intéressant de poursuivre les recherches. Notamment, il a été montré que l'efficacité du procédé augmentait quand la teneur en solides totaux diminuait, donc il serait judicieux de tester des teneurs en solides totaux inférieures à 10 %. L'effet de paramètres tels que le temps de conditionnement de la pulpe, la vitesse d'agitation et le débit d'air pourraient également être étudiés dans le but d'optimiser le procédé. Enfin, tous les essais ayant été réalisés en mode batch (discontinu), il serait encore plus intéressant d'évaluer le procédé en mode continu et de tester l'absence d'agitation mécanique. Ces paramètres doivent être ajustés de telle sorte que la formation des agrégats micelles-HAP et micelles-HAP-bulles d'air soient maximisées, que la destruction de ces derniers soit minimisée et que leur entraînement vers la mousse soit favorisé tout en évitant la flottation parasite.

En parallèle, des études pourraient être menées sur la problématique des résidus générés lors du traitement des boues noires à savoir le concentré riche en HAP et les eaux usées issues de la filtration du rejet.

En ce qui concerne les expériences de séparation magnétique, celles-ci se sont avérées peu fructueuses en raison du diamagnétisme des composés à séparer. Afin de séparer l'aluminium, présent majoritairement sous forme d'alumine, des autres composés des boues noires, la classification à l'air présenterait un meilleur potentiel selon les travaux de l'*Alcan*.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdul A.S. et T.L. Gibson (1991). Laboratory studies of surfactants-enhanced washing of polychlorinated biphenyls from sandy materials. *Environ. Sci. Technol.*, 25(4), 665-671.
- Abdul A.S., T.L. Gibson, C.C. Ang, J.C. Smith et R.E. Sobczynski (1992). In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site. *Ground Water*, 30(2), 219-232.
- Alcan International Limitée (1992). *Scrubber mud valorization : Part I- Preliminary classification and calcination trials*. Centre de recherche et de développement Arvida, Arvida, QC.
- Alcan International Limitée (1993). *Scrubber mud valorization : Part II- Pilot scale classification and calcination trials*. Centre de recherche et de développement Arvida, Arvida, QC.
- Alcan Groupe Métal Primaire (2002). *Bilan 2002*. Rapport, Québec, 45 p.
- Alcan Inc. (2003). *Précis Alcan*. Rapport, Québec, 20 p.
- Alcan Groupe Métal Primaire (2003). *Valorisation des boues d'épurateur*. Document interne, Shawinigan, Québec, 13 p.
- Alcan Inc. (2004a). *Précis Alcan*. Rapport, Québec, 28 p.
- Alcan Inc. (2004b). *Rapport sur la durabilité d'Alcan*. Québec, 78 p.
- Allaire M., M. Barber, R.S. Friar et R. Roussel (1993). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at a point source of emissions. B. PAH emissions reduction at a horizontal stud Söderberg plant at Jonquière, Québec, Canada and the evolution of B(A)P in ambient urban air. *J. Air Waste Manag.*, 43(1), 85-90.

Alouette (2003). Disponible sur le site :

http://www.alouette.qc.ca/p_entre_production.htm, [consulté en mai 2003].

An Y.J., E.R. Carraway et M.A. Schlautman (2002). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by perfluorinated surfactant micelles. *Water Res.*, 36, 300-308.

An Y.J. et S.W. Jeong (2001). Interactions of perfluorinated surfactant with polycyclic aromatic hydrocarbons: critical micelle concentration and solubility enhancement measurements. *J. Colloid Interface Sci.*, 242, 419-424.

Association de l'aluminium du Canada (2003). Disponible sur le site :

<http://www.aia.aluminium.qc.ca>, [consulté le 5 mai 2003].

ATSDR, Agency for toxic substances and disease registry (1995). *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*. Rapport, Atlanta, Georgie, 487 p.

Attwood D., V. Mosquera, J. Rodriguez, M. Garcia et M.J. Suarez (1994). Effect of alcohols on the micellar properties in aqueous solution of alkyl trimethylammonium bromides. *Colloid Polym. Sci.*, 272(5), 584-591.

Aubin S. (1999). *Determination of an alternative to benzo(a)pyrène as an indicator of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbon in the vicinity of Söderberg aluminium smelter*. Thèse, Université McGill, Montréal, Québec, 70 p.

Beaudoin N. (1996). *Étude du devenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans des boues d'épurateurs confinées à l'intérieur d'une cellule étanche*. Mémoire de maîtrise, École polytechnique, Montréal, Québec, 135 p.

Bergen R.V. et E. Rogel (1998). A lattice approach to the concept of hydrophile lipophile balance: alkylethoxylated surfactants. *Fluid Phase Equilibria*, 153, 63-72.

Bouchard S. (2001). *Traitement du minerai. Flottation. Méthodes physiques*. Le Griffon d'argile, Québec, QC, 373 pages.

- Carriere P.P.E. et Mesania F.A. (1995). Enhanced biodegradation of creosote-contaminated soil. *Waste Manag.*, 15 (8), 579-583.
- Chang M.C., C.R. Huang et H.Y. Shu (2000). Effects of surfactants on extraction of phenanthrene in spiked sand. *Chemosphere*, 41, 1295-1300.
- Chemsoc (2004). Disponible sur le site:
<http://www.chemsoc.org/>, [consulté en Juin 2004].
- Chen L.J., S.Y. Lin, C.C. Huang et E.M. Chen (1998). Temperature dependence of critical micelle concentration of polyoxyethylenated non-ionic surfactants. *Colloid Surface A*, 135, 175-181.
- Desphande S., B.J. Shiau, D. Wade, D.A. Sabatini et J.H. Harwell (1999). Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water Res.*, 33(2), 351-360.
- Doong R.A. et W.G. Lei (2003). Solubilization and mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas putida* in the presence of surfactant. *J. Hazard. Mater.*, B96, 15-27.
- Edwards D.A., R.G. Luthy et Z. Liu (1991). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 127-133.
- Edwards D.A. et R.G. Liu (1994). Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems. *J. Environ. Eng.*, 120, 5-22.
- Environnement Canada (1998). *Société d'électrolyse et de chimie Alcan Ltée, usine de Shawinigan*. Fiche, Québec, 4 p.
- Environnement Canada (2005). Disponible sur le site :
http://www.ec.gc.ca/pdb/ghg/1990_00_report/appa2_f.cfm#link3, [consulté le 27 janvier 2005].

- Gosselin A., D. Blackburn et M. Bergeron (1997). *Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques*. Environnement Canada, Direction de la protection de l'environnement, Sainte-Foy, QC, 131.
- Gouvernement du Canada (1994). *Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire. Hydrocarbures aromatiques polycycliques*. Rapport d'évaluation, Environnement Canada, Santé Canada, Ottawa, ON, 69 p.
- Gouvernement du Québec (1997). *Règlement sur les matières dangereuses*. 49 p.
- Gouvernement du Québec (2002). *Saint-Laurent Vision 2000*. Rapport annuel 2000-2001. 52 p.
- Gouvernement du Québec (2003). *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*. Ministère de l'environnement. 89 p.
- Grasso D., K. Subramaniam, J.J. Pignatello, Y. Yang et D. Ratté (2001). Micellar desorption of polynuclear aromatic hydrocarbons from contaminated soil. *Colloids Surface A : Physicochem. Eng. Aspects*, 194, 65-74.
- Griffin W.C. (1949). Classification of surface active agent by HLB. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1, 311.
- Griffin W.C. (1954). Calculation of HLB values of non-ionic surfactant. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 5, 259.
- Hermann C.U., Wuerz U. et Kahlweit M. (1978). *The influence of ampholytic substances on the mutual solubilities in binary liquid systems (microemulsions)*. Ber. Günsenges, Physical chemistry, vol. 82, 560 p.
- Huang H.L. et W.M.G. Lee (2001). Enhanced naphthalene solubility in the presence of sodium dodecyl sulfate : effect of critical micelle concentration. *Chemosphere*, 44, 963-972.

- Huang H.L. et W.M.G. Lee (2003). Removal of vaporous Napthalene using nonionic surfacatants. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 53, 983-991.
- INRS, Institut National de Recherche et de Sécurité (1992). *Naphtalène*. Fiche toxicologique. Cahiers de notes documentaires–Hygiène et sécurité du travail. Paris, France, 4 p.
- INRS, Institut National de Recherche et de Sécurité (1995). *Chloronaphtalènes*. Fiche toxicologique. Cahiers de notes documentaires–Hygiène et sécurité du travail. Paris, France, 4 p.
- INRS Institut National de Recherche et de Sécurité (1997). *Benzo(a)pyrène*. Fiche toxicologique. Cahiers de notes documentaires–Hygiène et sécurité du travail. Paris, France, 6 p.
- International Aluminium Institute (2003). Disponible sur le site :
<http://www.world-aluminium.org/>, [consulté le 5 mai 2003].
- Intexalu (2003) Disponible sur le site :
<http://www.intexalu.com>, [consulté le 5 mai 2003].
- Kile D.E. et C.T. Chiou (1989). Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactant below and above the critical micelle concentration. *Environ. Sci. Technol.*, 23(7), 832-838.
- Kim I.S., J.S. Park et K.W. Kim (2001). Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry. *Appl. Geochem.*, 16, 1419-1428.
- Knickerbocker B.M., C.V. Pesheck, L.E. Scriven et H.T. Davis (1979). Phase behavior of alcohol-hydrocarbon-brine mixtures. *J. Phys. Chem.*, 83(15), 1984-1990.
- Koné M. (2003). *Développement et optimisation d'un procédé de récupération des hydrocarbures : caractérisation, lavage et flottation de sédiments fins fortement contaminés*. Thèse, INRS-ETE, Québec, Québec, 218 p.

L'Aluminium (2003). Disponible sur le site :

<http://www.digicom.qc.ca/~cre02/etatsgen/alumin/realu.htm>, [consulté le 4 Avril 2003].

Liu Z., S. Laha et R.G. Luthy (1991). Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions. *Water Sci. Technol.*, 23, 475-485.

Liu Z., D.A. Edwards et R.G. Luthy (1992). Sorption of non-ionic surfactants onto soil. *Water Res.*, 26, 1337-1345.

Maeda H., S. Muroi et R. Kakehashi (1997). Effects of ionic strength on the critical micelle concentration and the surface excess of dodecyldimethylamine oxide. *J. Phys. Chem. B*, 101(38), 7378-7382.

Makkar R.S. et K.J. Rockne (2003). Comparison of synthetic surfactants and biosurfactants in enhancing biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 2280-2292.

Menzie C.A., B.B. Potock et J. Santodonato (1992). Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1278-1284.

Mesa C.L. (1990). Dependence of critical micelle concentrations on intensive variables : a reduced variable analysis. *J. Phys. Chem.*, 94(1), 323-326.

Mulligan C.N., R.N. Yong et B.F. Gibbs. (2001). Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Eng. Geol.*, 60, 371-380.

Myers D. (1992). *Surfactant science and technology*. 2nd Edition, VCH Publishers, New York, N.Y., 333 p.

Paterson I.F., B.Z. Chowdhry et S.A. Leharne (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons extraction from a coal tar-contaminated soil using aqueous solutions of nonionic surfactants. *Chemosphere*, 38(13), 3095-3107.

- Pennell K.D., M. Jin, L.M. Abriola et G.A. Pope (1994). Surfactant enhanced remediation of soil columns contaminated by residual tetrachloroethylene. *J. Contam. Hydrol.*, 16, 35-53.
- Proverbio Z.E., S.M. Bardavid, E.L. Arancibia et P.C. Schulz (2002). Hydrophile-lipophile balance and solubilization parameter cationic surfactants. *Colloids Surface A : Physicochem. Eng. Aspects*, 214, 167-171.
- Quirion F. et Desnoyers J.E (1984). Effects of alcohols and surfactants on the lowering of the interfacial tension water and benzene : a correlation with phase diagrams. *Aostr J. Res.*, 1(2), 121-126.
- Rosen M.J. (1989). *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 431p.
- Roussel R., M. Allaire et R.S. Friar (1992). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon at a point source of emissions. A. Identification and determination of polycyclic aromatic compounds in airborne particulate matter near a horizontal stud Söderberg plant. *J. Air Waste Manag.*, 42(12), 1609-1613.
- Sanderson E.G. et J.P. Farant (2004). Indoor and outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons in residences surrounding a Söderberg aluminium smelter in Canada. *Environ. Sci. Technol.*, 38(20), 5350-5356.
- Sanderson E.G., A. Raqbi, A. Vyskocil et J.P. Farant (2004). Comparison of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon profiles in different regions of Canada. *Atmos. Environ.*, 38, 3417-3429.
- Santé Canada (2003). Disponible sur le site :
http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/sehm/publications/guide_canadiene/volume2/table_grand_manufactureres.htm#16, [consulté en mai 2003].
- Sheets R.G. et B.A. Bergquist (1999). Laboratory treatability testing of soils contaminated with lead and PCBs using particule-size separation and soil washing. *J. Hazard. Mater.*, 66, 137-150.

Sigma-Aldrich (2005). Disponible sur le site :

<http://www.sigmaaldrich.com>, [consulté en janvier 2005].

SIMDUT, Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (2003).

Disponible sur le site :

<http://www.reptox.csst.qc.ca/SIMDUT.htm>, [consulté en Mars 2003].

Svoboda J. (1987). *Magnetic methods for the treatment of minerals*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Pays-Bas.

Tiehm A., M. Stieber, P. Werner et F. Frimmel (1997). *Surfactant-enhanced mobilization and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in manufactured gas plant soil*. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2570-2576.

Urano K., M. Saito et C. Murata (1984). Adsorption of surfactants on sediments. *Chemosphere*, 13, 293-300.

USEPA (1992). *Toxicity characteristic leaching procedure*. EPA, method 1311, 35 p. Disponible sur le site : <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1311.pdf>, [consulté en mai 2004].

USEPA (1996a). *Soxhlet extraction*. EPA, method 3540C, 6 p. Disponible sur le site : <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3540c.pdf>, [consulté en mai 2003].

USEPA (1996b). Potentiometric determination of fluoride in aqueous samples with ion-selective electrode. EPA, method 9214, 8 p. Disponible sur le site : <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/9214.pdf>, [consulté en mai 2004].

USEPA (2003). Disponible sur le site :

<http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-soc/pahs.html>, [consulté en mai 2003].

Wagrowski Q.M. et R.A. Hites (1997). Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban and rural vegetation. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 279-282.

- Weast R.C., M.J. Astle et W.H. Beyer (1987). *Hanbook of chemistry and physics*. 68th Edition, CRC Press., Inc., Boca Raton, Floride.
- West C.C. et J.H. Harwell (1992). Surfactants and subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 26(12), 2324-2330.
- Windholz M., S. Budavari, R.F. Blumetti et E.S. Otterbein (1983) *The Merk Index*. 10th Edition, Merck & Co., Inc., Rahway, N.J.
- Yeom I.T., M.M. Ghosh , C.D. Cox et K.H. Robinson (1995). Micellar solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal-tar contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 3015-3021.
- Yeom I.T., M.M. Ghosh , C.D. Cox et K.H. Ahn (1996). Dissolution of polycyclic aromatic hydrocarbons from weathered contaminated soil. *Water Sci. Technol.*, 34, 335-342.
- Zheng Z. et J.P. Obbard (2001). Effect of non-ionic surfactant on elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil-slurry by *Phanerochaete chrysosporium*. *J. Chem. Biotechnol.*, 76, 423-429.
- Zheng Z. et J.P. Obbard (2002). Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system. *Water Res.*, 36, 2667-2672.
- Zhu L. et S. Feng (2003). Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants. *Chemosphere*, 53, 459-467.
- Zhu L., B. Chen et S. Tao (2004). Sorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-water system containing nonionic surfactant. *Environ. Eng. Sci.*, 21(2), 263-272.

