

**Titre:** Enlèvement du phosphore d'un effluent primaire par scories  
Title: d'aciéries

**Auteur:** Cristian Neagoe  
Author:

**Date:** 2017

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Neagoe, C. (2017). Enlèvement du phosphore d'un effluent primaire par scories  
Citation: d'aciéries [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
<https://publications.polymtl.ca/2951/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/2951/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** Yves Comeau  
Advisors:

**Programme:** Génie civil  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ENLÈVEMENT DU PHOSPHORE D'UN EFFLUENT PRIMAIRE  
PAR SCORIES D'ACIÉRIES

CRISTIAN NEAGOE

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE CIVIL)

DÉCEMBRE 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ENLÈVEMENT DU PHOSPHORE D'UN EFFLUENT PRIMAIRE  
PAR SCORIES D'ACIÉRIES

présenté par : NEAGOE Cristian

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. HAWARI Jalal, Ph. D., président

M. COMEAU Yves, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. ZAMYADI Arash, Ph. D., membre

## REMERCIEMENTS

Merci prof. Yves Comeau! Vous avez eu confiance en moi jusqu'à la fin de cette aventure qui a été ma maîtrise. Vous êtes pour moi un modèle à suivre.

Je voudrais remercier aussi aux techniciens de laboratoire qui m'ont beaucoup aidé : Denis Bouchard, Mélanie Bolduc et Jérôme Leroy. J'ai beaucoup appris à vos côtés.

Je remercie aussi Dominique Claveau-Mallet pour m'avoir aidé dans la compréhension des mystères des filtres à scories, à ma collègue Sanaz Alizadeh pour m'avoir toujours encouragé quand je « touchais le fond du baril ». Merci, Salomé Fondelot, pour ton aide avec les analyses de laboratoire.

Merci, Patricia Bove, Simon Amiot, Hatim Seltani, Xavier Lachapelle-Trouillard, Pascale Mazerolle, Zhanna Grebenshchykova, d'avoir été à mes côtés et de tout votre appui.

Merci Aura. Sans toi, je n'aurais jamais rien réalisé.

## RÉSUMÉ

La technologie des filtres à scories pour le traitement du phosphore a été utilisée avec les eaux usées municipales de St-Roch de L'Achigan. L'installation pilote était formée par trois filières de traitement indépendantes alimentées par les eaux brutes, décantées préalablement dans une fosse septique. La première filière était composée de trois colonnes à scories en série, la deuxième filière était formée par cinq barils remplis de scories et la dernière filière de traitement était composée de deux barils à scories lavées. Le système de colonnes a une longévité de 27 jours, pendant laquelle la concentration de  $\text{o-PO}_4$  à la sortie était inférieure à 0.36 mg-P/L. La colonne la plus performante était la colonne 2 chargée de scories de 5 – 10 mm. Le taux d'enlèvement était de 70 mg-P/kg scorie pendant sa durée de vie.

L'efficacité globale des barils était de 99% dans les 58 premiers jours. La concentration de  $\text{o-PO}_4$  à la sortie était de 0.05 mg-P/L. Le baril le plus performant était le premier baril chargé de scories de 5 – 10 mm avec une efficacité d'enlèvement de 140 mg-P/kg scories.

La granulométrie des scories joue un rôle très important dans la durée de vie des filtres, mais aussi dans l'efficacité de l'enlèvement. Les scories de 5 - 10 mm sont les plus efficaces et elles ont la longévité la plus grande. Les scories plus fines sont plus réactives, mais leur durée de vie est inférieure à celles de 5 – 10 mm à cause de la couche de calcite qui enveloppe rapidement les scories. Les scories plus fines que 5 -10 mm (ex. 2 – 5 mm) ont formé de congglomérats des particules soudées par la calcite qui ont colmaté les filtres autant dans les colonnes que dans les barils.

L'épuisement des scories n'est pas relié au phosphore contenu dans l'affluent, mais plutôt à l'alcalinité de l'affluent. Le phosphore est très peu présent (0.4 %wt seulement) dans la couche qui entoure la scorie, le reste étant de la calcite.

## ABSTRACT

The technology of reactive filters using slag for phosphorus treatment has been used to treat the municipal wastewater of St-Roch-de-L'Achigan. The pilot plant was formed by three independent treatment trains fed by raw water, previously decanted into a septic tank. The first train consisted of three columns filled with slag. The second train was formed by five barrels filled with slag. Two barrels of washed slag formed the last treatment train. The column system has a longevity of 27 days. During this period, the concentration of  $\text{o-PO}_4$  at the outlet was less than  $0.36 \text{ mg-P / L}$ . The best performing column was the column 2, loaded with 5 - 10 mm slag. The removal rate was  $70 \text{ mg-P / kg slag}$  during its life time.

The overall efficiency of the barrels was 99% in the first 58 days but decreased dramatically after. The concentration of  $\text{o-PO}_4$  in the effluent was  $0.05 \text{ mg-P / L}$ . The best performing barrel was the second barrel in the train, loaded with 5 - 10 mm slag. The removal efficiency was  $140 \text{ mg-P / kg slag}$ .

The particle size of the slag is very important for the life time of the filters and for the phosphorus removal efficiency. 5 -10 mm slag has the highest efficiency and the longest life. The smaller slag is more reactive, but its life time is less than 5 - 10 mm slag due to the layer of calcite which envelops the slag quickly. Slag particles smaller than 5 -10 mm (e.g. 2 - 5 mm) formed conglomerates of calcite-welded particles which clogged the filters in both columns and barrels.

Slag exhaustion is not related to the phosphorus content of the affluent, but rather to the alkalinity. Phosphorus concentration on the layer surrounding the slag is very small (0.4% wt. only) the main component being the calcite.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT .....	V
LISTE DES TABLEAUX.....	VIII
LISTE DES FIGURES .....	IX
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XII
LISTE DES ANNEXES .....	XIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION .....	1
1.1 Contexte et pertinence de l'étude .....	1
1.2 Problématique .....	2
1.3 Objectif .....	2
1.4 Question de recherche, hypothèses et objectifs spécifiques .....	2
1.4.1 Question de recherche / hypothèse générale .....	2
1.4.2 Objectifs spécifiques .....	3
1.4.3 Hypothèses scientifiques .....	4
1.4.4 Originalité et critère de succès .....	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE .....	5
2.1 Scories d'aciéries .....	5
2.2 Le phosphore dans l'eau .....	6
2.3 La chimie de l'enlèvement du phosphore dans les filtres à scories d'aciers .....	7
CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES .....	10
3.1 Eaux usées .....	10
3.2 Description du procédé .....	12
3.3 Opération des filtres à scories .....	17

3.4	Scories .....	19
3.5	Échantillonnage .....	19
3.6	Méthodes analytiques .....	19
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS .....		22
4.1	Enlèvement du phosphore .....	22
4.1.1	Ortho phosphates (o-PO <sub>4</sub> ) .....	22
4.1.2	Phosphore particulaire.....	28
4.2	pH .....	30
4.3	Conductivité.....	32
4.4	Alcalinité .....	34
4.5	MES/MVES.....	36
4.6	Longévité des filtres à scories .....	37
4.7	TRH .....	42
CHAPITRE 5 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....		44
RÉFÉRENCES.....		47
ANNEXES.....		51



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1- La classification des scories en fonction du type de four utilisé pour la fonte du minéral.....	5
Tableau 3-1 - Caractéristiques de l'affluent de la station d'épuration de St-Roch-de-L'Achigan .	11
Tableau 3-2 - Les caractéristiques moyennes, sur la période de l'expérience, pour de l'eau alimentée aux filtres à scories .....	12
Tableau 3-3 - Caractéristiques des filtres à scories .....	18
Tableau 3-4 - Composition des scories d'acier.....	19
Tableau 3-5 - Méthodes analytiques .....	21
Tableau 4-1 - Les concentrations de l'o-PO <sub>4</sub> à la sortie des réacteurs et les efficacités de l'enlèvement dans les colonnes.....	23
Tableau 4-2 - Concentrations en o-PO <sub>4</sub> et efficacités d'enlèvement dans les barils à scories.....	27
Tableau 4-3 - Concentrations de l'o-PO <sub>4</sub> et efficacités d'enlèvement dans les barils à scories lavées. ....	27
Tableau 4-4 - Teste sur la réactivité des scories usées. ....	38
Tableau 4-5 – La longévité des filtres réactives en fonction de l'accumulation de o-PO <sub>4</sub> , de diamètres des particules et de TRHv.....	39
Tableau 4-6 - TRH et longévité pour les filtres de scories de 5 - 10 mm .....	43
Tableau A3.0-1- Débit dans chaque filière. La validation a été réalisé par la méthode de pèseé durant un cycle de pompage. ....	57

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 - Le schéma conceptuel de différentes filières de traitement proposées par le projet FitoValP (extraite de la proposition de recherche du projet FitoValP-auteur prof. Yves Comeau) .....	3
Figure 2-1 - Les espèces de carbone inorganique dans l'eau en fonction de pH (Cortney, 2015). ..	8
Figure 2-2 - La formation d'HAP et du carbonate de calcium dans le modèle P-Hydroslag .....	9
Figure 3-1 - Concentration en DCO, BDO5 et MES de l'affluent à la StaRRE de St-Roch-de-l'Achigan .....	10
Figure 3-2 - Concentration en P <sub>tot</sub> dans l'affluent de la StaRRE de St-Roch-de-l'Achigan .....	11
Figure 3-3 - Préparation de barils.....	14
Figure 3-4 - Colonnes et les barils remplis avec les scories dans le conteneur pilote .....	14
Figure 3-5 A - Schéma du procédé de traitement de l'effluent primaire avec des filtres à scories : Page 1 .....	15
Figure 3-6 - Évolution des TRHv des filtres à scories pendant les tests avec les eaux primaires de St.-Roch-de-L'Achigan .....	18
Figure 4-1 – A : Concentration à la sortie de chaque colonne, normalisé par rapport la concentration de l'alimentation. B : L'efficacité de l'enlèvement de o - PO <sub>4</sub> dans chaque colonne .....	23
Figure 4-2 – A : Concentrations normalisées par rapport à la concentration dans l'effluent de o-PO <sub>4</sub> pour chaque baril. B : L'efficacité de l'enlèvement d'o-PO <sub>4</sub> dans les barils.....	25
Figure 4-3 – Contribution de chaque baril au traitement de o-PO <sub>4</sub> alimenté.....	26
Figure 4-4 – A : Concentrations normalisées par rapport à la concentration dans l'effluent de o-PO <sub>4</sub> pour chaque baril à scories lavées. B : L'efficacité de l'enlèvement d'o-PO <sub>4</sub> dans les barils à scories laves.....	26
Figure 4-5 - variation du phosphore particulaire normalisé par rapport à l'alimentation dans: A - colonnes, B - baril, C - Barils à scories lavées. En haut sont données les concentration de P <sub>part</sub> de l'affluent du procédé en mg P/L. ....	29

Figure 4-6 – Évolution du pH dans les réacteurs à scories. Le baril B1 est le réservoir d'alimentation des systèmes de traitement (l'Affluent). A: Colonnes. B : Barils. C : Barils à scories lavées. ....	31
Figure 4-7 – Conductivité de l'effluent de chaque réacteur pour A : colonnes, B : Barils, C : Barils à scories lavées. ....	33
Figure 4-8 - Alcalinité hydroxyde&carbonatée et carbonatée&bicarbonatée de l'effluent de chaque colonne .....	35
Figure 4-9 - Allcalinité hydroxyde & carbonatée et carbonatée & bicarbonatée de l'effluent de chaque baril .....	35
Figure 4-10 - Alcalinité hydroxyde & carbonatée et carbonatée & bicarbonatée de l'effluent de chaque baril à scories lavées .....	36
Figure 4-11 – MES et MVES des filtres à scories pour le jour 92 (bleu) et le jour 111 (rouge) ...	37
Figure 4-12 – Longévité de chaque type de filtre à scories en fonction des diamètres des scories .....	40
Figure 4-13 - Enlèvement total de $\text{o}_\text{PO}_4$ en fonction du diamètre des scories.....	41
Figure 4-14 – Concentrations massiques des composantes de la couche qui enveloppe les graines de scories (en haut) et l'image des cristaux formés sur la surface des scories (en bas) obtenues avec le microscope électronique à balayage, JSM-7610F.....	42
Figure 4-15 - Longévité en fonction du TRH réel pour les scories de 5 - 10 mm .....	43
Figure A1.0-1 -A : Concentration du Pt à la sortie de chaque colonne normalisée par rapport à l'alimentation. Dessus chaque point est marquée la concentration de Pt (mg-P/L) dans l'alimentation. B : L'efficacité d'enlèvement dans chaque colonne et l'efficacité globale. ...	51
Figure A1.0-2 – A : Concentration du Pt à la sortie de chaque baril, normalisée par rapport à l'alimentation. Au-dessus de chaque point est marquée la concentration de Pt (mg-P/L) dans l'alimentation. B : L'efficacité d'enlèvement dans chaque baril à scories et l'efficacité globale. ....	52
Figure A1.0-3 - Contribution de chaque baril à l'enlèvement du Pt.....	53

Figure A1.0-4 - A : Concentration du Pt à la sortie de chaque baril de scories lavées, normalisée par rapport à l'alimentation. Dessus chaque point est marquée la concentration de Pt (mg-P/L) dans l'alimentation. B : L'efficacité d'enlèvement dans chaque baril de scories lavées et l'efficacité globale. ....	55
Figure A2.0-1 – Taux d'enlèvement de l'o-PO <sub>4</sub> vs la variation de la conductivité dans les filtres à scories pour la filière de barils. ....	56
Figure A2.0-2 - Taux d'enlèvement de l'o-PO <sub>4</sub> vs la variation de la conductivité dans les filtres à scories pour la filière de barils. ....	56

## **LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS**

TRHv : Temps de rétention hydraulique réel, calculé en fonction du volume de vide

TRH : Temps de rétention hydraulique volumique calculé en fonction du volume du filtre

FS : Fosse septique

BOF : Basic Oxygen Furnace steel slag

HAP: Hydroxyapatite

MON: Monétite

POC: phosphate octocalcique

TEM : Transmission Electronic Microscopy

SL1 : le premier baril chargé de scories lavées

SL2 : le deuxième baril chargé de scories lavées

**LISTE DES ANNEXES**

ANNEXE 1 – Phosphore total.....	52
ANNEXE 2 – Taux d’enlèvement du phosphore vs la variation de la conductivité.....	57
ANNEXE 3 – Mesure du débit.....	58

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Contexte et pertinence de l'étude

En 2007, en réaction aux nombreux cas de prolifération des algues dans les plans d'eau du Québec, le gouvernement du Québec publie le « Plan d'intervention sur les algues bleu-vert » (MDDELLCCC, 2009). Le plan vise la réduction du phosphore, autant dans les eaux usées municipales, que dans les installations de traitement décentralisées. Les technologies classiques de traitement physico-chimiques sont difficiles à contrôler, défaillantes et demandent une spécialisation poussée de l'opérateur. Le Ministère de l'Environnement, MDDELCC, encourage la recherche de nouvelles technologies qui puissent améliorer cette situation.

La particularité au Québec c'est la présence de nombreuses petites municipalités et de collectivités isolées. Le développement des technologies extensives de traitement des eaux usées est la clé pour atteindre les exigences de rejet qui visent les systèmes décentralisés. Lorsqu'imposées, les exigences de rejet pour le phosphore varient entre 0.1 mg-P/L et 1 mg-P/L, en fonction des conditions de déversement (MDDELCCC, 2015). Parmi les potentiels intéressés des technologies extensives, on compte non seulement les petites municipalités et les résidences isolées, mais aussi des parcs nationaux, des fermes piscicoles (Koiv, 2016), etc.

Le projet de déphosphatation avec des scories d'acier fait partie d'un projet plus vaste intitulé « Systèmes décentralisés de phytotraitement et déphosphatation des eaux usées – PhytoValP » qui a le but de tester à l'échelle pilote les fito-procédés de purification des eaux usées avec des saules, combinés avec des filtres réactifs à scories pour l'enlèvement du phosphore. En plus d'être facile à opérer et abordable, ce procédé a l'avantage environnemental de valoriser la biomasse récoltable et d'utiliser des résidus de fonderie d'acier (les scories)

Les pièges à phosphore extensif, BAPE, sont étudiés à Polytechnique depuis 2009. Plus de 100 matériaux, candidats potentiels, ont été essayés en batch ou en écoulement continu dans les colonnes. Les scories d'acier se sont avérées les plus réactives. Elles ont l'avantage de ne pas relarguer des métaux et de ne pas être toxiques (Chazarenc, 2007). Le  $\text{Ca}^{2+}$  contenu dans le matériel testé, passe en solution et réagit avec l' $\text{o-PO}_4$  qui se trouve dans les eaux usées pour former des composés chimiques qui précipitent dans les filtres réactifs. Plusieurs années d'expériences en

laboratoire ont conduit à l'élaboration d'un modèle cinétique viable qui a été validé dans les colonnes à scories avec les eaux usées synthétiques (Claveau-Mallet D. W., 2012) (Claveau-Mallet D. C., 2014) (Claveau-Mallet D. C., 2017). Ce modèle cinétique qui explique la formation de l'hydroxyapatite remplace les vieux modèles basés sur l'adsorption sur la surface des scories (Chand, 2017).

La technologie a été testée à échelle pilote dans une ferme piscicole, la Bobine en 2010-2011 (Koiv, 2016). Les résultats ont été prometteurs avec une efficacité de 80% pour l'enlèvement du phosphore. La suite de ce projet consiste à vérifier le fonctionnement de la technologie avec les eaux usées domestiques. Les scories d'aciers ont été aussi testées à l'échelle pilote en France avec les eaux usées avec une efficacité d'enlèvement du phosphore de 88% jusqu'à 98%. (Barca, 2014) Le présent projet valide l'utilisation des filtres à scories d'acier avec les eaux usées dans les conditions spécifiques du Québec.

## **1.2 Problématique**

Même s'il existe beaucoup d'études à l'échelle de laboratoire sur les filtres réactifs à scories, les critères de conception et d'opération des filtres ne sont pas encore disponibles dans la littérature.

## **1.3 Objectif**

L'objectif général du projet est de tester plusieurs configurations de filtres réactives à scories avec les eaux usées domestiques et de choisir les critères de conception et de fonctionnement des réacteurs à scories.

## **1.4 Question de recherche, hypothèses et objectifs spécifiques**

### **1.4.1 Question de recherche / hypothèse générale**

L'hypothèse de recherche : Un filtre réactif à scories d'acier d'une grandeur adaptée peut réduire le phosphore de l'affluent à une valeur inférieure à 0.5 mg-P/L pour une période de fonctionnement de minimum quatre ans.



La question de recherche :

Quels sont les critères de dimensionnement et d'opération des filtres réactifs à scories alimentés avec des eaux usées d'origine domestique?

### 1.4.2 Objectifs spécifiques

L'objectif spécifique est de déterminer les critères de dimensionnement et d'opération d'un filtre à scories pour les conditions spécifiques du Québec.

Le projet est localisé sur le site de la station d'épuration de St. Roch de L'Achigan et utilise les eaux usées municipales qui sont dégrillées dans la station avant d'être envoyées dans la fosse septique (FS) qui est installée dans une remorque fermée. La figure 1-1 décrit la structure des installations pilotes de la Polytechnique. La filière 1 est formée de quatre phyto-filtres qui sont, en essence, des bassins creusés dans le sol et isolés par géomembrane, remplis de couches de sable et de gravier dans lesquelles sont plantés des saules. La filière 2 est formée de parcelles plantées avec des saules irrigués avec les eaux usées municipales.

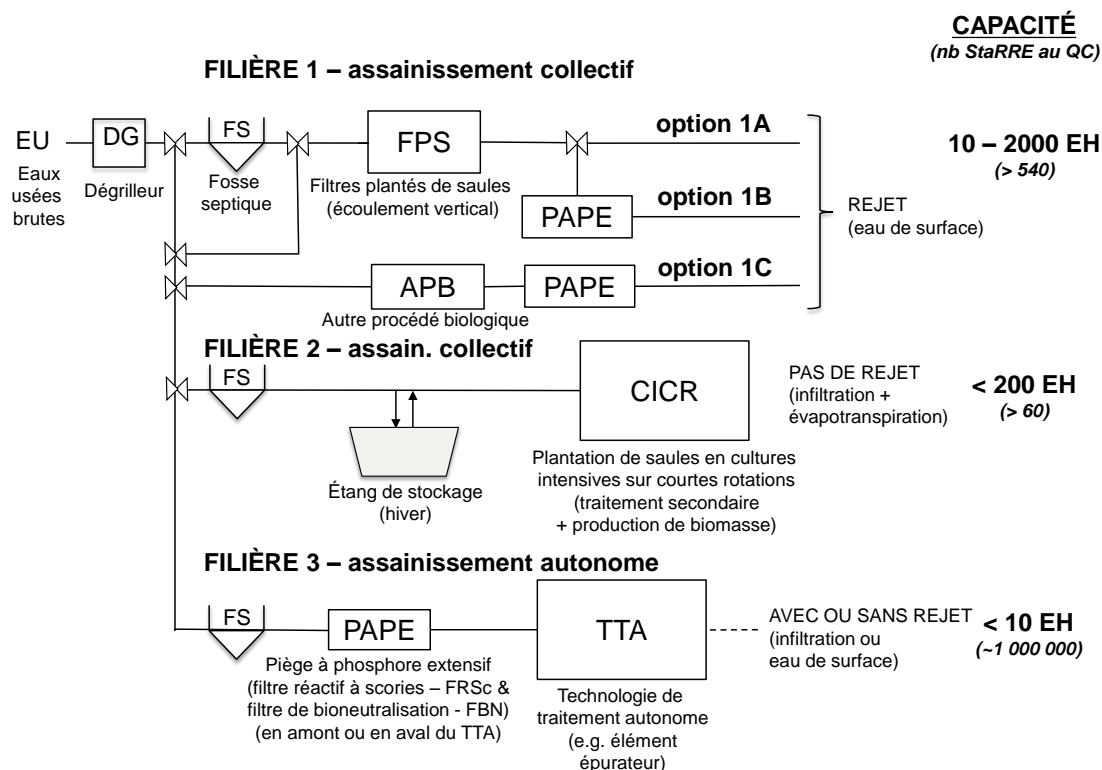


Figure 1-1 - Le schéma conceptuel de différentes filières de traitement proposées par le projet FitoValP (extraite de la proposition de recherche du projet FitoValP-auteur prof. Yves Comeau)

La filière trois est formée par des pièges à phosphore extensif (PAPE). Les eaux décantées dans la fosse septique (FS) sont pompées dans trois filières parallèles de filtres à scories. La première filière de traitement est formée de trois colonnes, la deuxième filière est formée de cinq barils remplis de scories et la troisième filière est formée de deux barils remplis de scories lavées. Pour cette dernière filière, la poussière de scories a été enlevée par lavage à l'eau. Les scories ont des granulations différentes dans les filtres. Les valeurs des dimensions de particules de chaque filtre se trouvent dans le tableau 3-3. Donc le temps de rétention hydraulique (TRH) est différent pour des granulations différentes puisque le volume de vide sera différent.

### **1.4.3 Hypothèses scientifiques**

Les effets étudiés (Y) sont la longévité des filtres, l'efficacité du traitement (%) et l'enlèvement de phosphore (mg -P/kg scories) en fonction du temps de rétention hydraulique (TRH), de la granulation des scories, de la concentration de phosphore alimenté, de la conductivité et de l'alcalinité de l'effluent de chaque filtre.

### **1.4.4 Originalité et critère de succès**

Pour l'instant, il n'existe pas de formule validée pour les eaux usées réelles qui relierait le volume du filtre à scories, l'alcalinité de l'effluent et la concentration du phosphore dans l'affluent, à la concentration du phosphore dans l'effluent. Les tests en laboratoire donnent des informations surtout sur les mécanismes de réactions chimiques. Les tests en installations pilotes ont donné des résultats intéressants en France, mais ces résultats n'ont pas été validés avec les conditions climatiques du Québec.

Critère de succès du projet :

- A. Obtenir la granulométrie optimale des scories et le TRH optimal pour le traitement des eaux usées municipales de la municipalité de St Roch De L'Achigan;
- B. Identifier les éléments qui conduisent à l'épuisement prématuré des filtres réactifs à scories d'acier

## CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

### 2.1 Scories d'aciéries

À l'état naturel, le fer se trouve sous forme oxydé et mélangé avec les silicates d'autres métaux. Pendant le processus de purification, le minerai est fondu et les impuretés sont séparées. Les scories sont le matériel enlevé du minerai.

Dans le XVI<sup>e</sup> siècle, les Allemands utilisaient des boulets de canon fabriqués en scories. Traditionnellement, les scories sont utilisées dans la construction des rues. Il y a 2000 ans, les Romains utilisaient les scories dans les fondations. Encore de nos jours, les scories sont utilisées comme matériel de couverture entre les rails de cheminée de fer et comme ajout dans le béton (National Slag association, 2013).

Les composants principaux des scories sont les silicates de calcium, alumino-ferrites de calcium, oxydes de calcium, fer, magnésium et manganèse. La composition des scories dépend beaucoup du type de four utilisé pour la fonte du minerai (National Slag Association, 2013).

Les types de scories selon le four sont présentés dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1- La classification des scories en fonction du type de four utilisé pour la fonte du minerai

<b>AC</b>	Air-cooled blast furnace slag	<b>BOF</b>	Basic Oxygen Furnace steel slag.
<b>GG</b>	Ground Granulated Blast Furnace Slag	<b>OHF</b>	Open-Hearth Furnace steel slag
<b>Exp</b>	Expanded pelletized blast furnace slag	<b>EAF</b>	Electric Arc Furnace steel slag

Au Canada, l'industrie de l'acier est l'une des plus importantes industries. Avec 13 grandes fonderies (Greenstone Structural Solutions, 2008) en Alberta, Saskatchewan, Manitoba, Ontario et Québec, le Canada produit 16 M tonne de scories par année. Après le processus de purification, les scories vendables représentent 10% à 15% de l'acier produit. (Kalyoncu, 2000). Les producteurs canadiens utilisent, avec prédilection deux procédés :

- BOF (Basic Oxygen Furnaces) qui compte pour 59% de la production (Canadian Slag Association, 2009) ce qui se situe autour de 1.5 M tonnes /année. Les scories de type BOF provient de la purification du minerai de fer;
- EAF (Electric Arc Furnace) qui compte pour 41% de la production (Canadian Slag Association, 2009) ce qui se situe autour de 1.2 M tonnes /année. Les scories de type EAF proviennent de la purification du métal recyclé. (Proctor, 2000).

L'élément clé dans l'enlèvement du phosphore des eaux usées est la dissolution de la CaO contenue dans les scories qui réagit avec le  $\text{o-PO}_4$ . (Drizo, 2006) (Kim, 2006).

Dans l'étude présente, les filtres réactifs contiennent des scories EAF.

## 2.2 Le phosphore dans l'eau

Le phosphore est l'un des éléments essentiels pour la vie, mais il devient nocif pour les écosystèmes aquatiques en grandes concentrations. La cause est la prolifération non contrôlée des algues qui vont consommer l'oxygène nécessaire aux autres organismes. La concentration typique du phosphore dans les eaux usées municipales est 4 mg-P/L jusqu'à 16 mg-P/L (Metcalf & Eddy, 2003) Le phosphore dans les eaux usées se trouve sous forme d'orthophosphates, polyphosphates et du phosphate organique. Les orthophosphates, qui sont précipités dans les filtres à scories, se trouvent sous la forme  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La fraction du phosphore qui est sous forme de polyphosphates est transformée en orthophosphates par hydrolyse (Metcalf & Eddy, 2003).

Les sources principales de phosphore dans les eaux usées sont l'activité métabolique (urine, matière fécale), les détergents et les autres produits de nettoyage (IRSTEA, 2017) et les engrais industriels.

Pour l'enlèvement du phosphore des eaux usées, on utilise présentement la précipitation chimique du phosphate et les procédés biologiques (Metcalf & Eddy, 2003).

L'enlèvement du phosphore par procédés physicochimiques est basé sur la réaction entre les sels d'aluminium et le phosphate ou sur la réaction entre les sels de Fe et le phosphate selon la réaction :

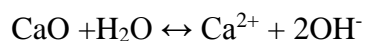


En pratique, les solutions Al ou Fe sont dosées dans réacteurs complètement mélangés dans lesquels les selles de phosphate précipitent pour être séparées ensuite par décantation ou par filtration. L'utilisation de la chaux pour précipiter le phosphore dissous est un des procédés physico-chimiques les plus répandus.. Les réactions chimiques entre CaO et  $\text{PO}_4^{3-}$  sont décrites dans le chapitre 2.3.

## 2.3 La chimie de l'enlèvement du phosphore dans les filtres à scories d'aciers

Beaucoup de matériaux (sols, brûlure des schistes bitumineux, scories, cendres, etc.) ont été testés pour leur capacité d'enlèvement du phosphore des eaux usées. (Vohla, 2011). Les éléments clé trouvés dans ces matériaux sont le Fe, Al et Ca qui ont une grande affinité pour le phosphore. (Johansson-Westholm, 2006)

La première étape dans la précipitation du phosphore dans les eaux usées est la dissolution de la CaO (Roques, 1990) contenue dans les scories avec la formation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et le hydroxyde  $\text{OH}^-$  :

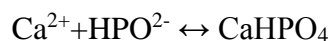


L'affluent à traiter contient toujours du  $\text{Ca}^{2+}$  (habituellement plus de 100 mg/L), mais le phosphate précipite de manière spontanée seulement en concentrations supérieures à 50 mg-P/L (De-Bashan, 2004).

Dans les filtres alcalins de scories, le o- $\text{PO}_4$  réagit avec les ions de  $\text{Ca}^{2+}$  et le  $\text{OH}^-$  pour former de l'hydroxyapatite (HAP) qui est un phosphate de Ca très stable (Claveau-Mallet D. W., 2012) (Drizo, 2006) (Claveau-Mallet D. C., 2017):

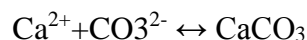


Plusieurs études ont rapporté la formation des précurseurs de la HAP, comme la monétise (MON), le phosphate octocalcique (POC) et le phosphate dicalcique (PDC).



Le type de composé formé dépend du ratio molaire entre les ions de  $\text{Ca}^{2+}$  et le  $\text{o-PO}_4$  (Stumm, 1996).

La formation du carbonate de calcium,  $\text{CaCO}_3$ , est la principale réaction compétitive pour la formation des phosphates de Ca (Johansson, 2000).



Les sources de carbonates dans les eaux usées sont l'alcalinité de l'eau et le  $\text{CO}_2$  dissous. Les trois formes polymorphes de carbonate de calcium formées sont la calcite, l'aragonite et la vaterite. La forme la plus stable, de point de vue thermodynamique, est la calcite (Ribooga, 2017). . Pour des températures inférieures à  $15^\circ\text{C}$ , ce qui est souvent le cas des eaux usées, 90% des carbonates de Ca est sous forme de vaterite (Chu, 2013). Si, en plus, le pH est autour de 11, la vaterite et la calcite sont les formes prédominantes de carbonate de calcium (Chang, 2017) (Ramakrishna, 2016).

Dans la figure 2-1, à partir d'un pH supérieur à 10.3, le carbone inorganique se trouve sous forme de  $\text{CO}_3^{2-}$  tandis qu'à des pH neutres la forme prédominante est le bicarbonate,  $\text{HCO}_3^-$ .

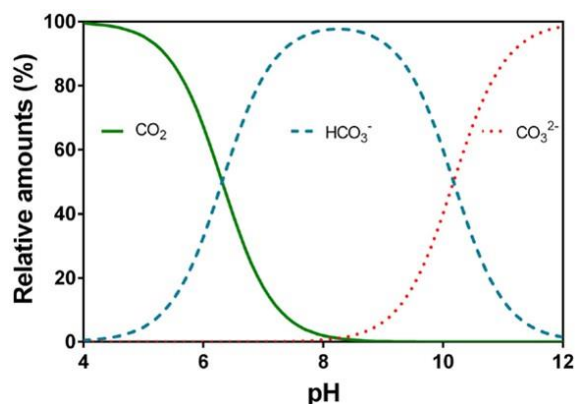


Figure 2-1 - Les espèces de carbone inorganique dans l'eau en fonction de pH (Cortney, 2015).

Donc, pour avoir un filtre réactif efficace il est important de maximiser la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$ , de garder un pH élevé, qui favorise la formation de phosphates de Ca, et de réduire au maximum l'alcalinité d'origine carbonatée et carbonée dans l'affluent. Il est également important de limiter l'accès aux filtres réactifs du  $\text{CO}_2$  de l'air qui contribue à l'augmentation du carbone inorganique dans l'eau à traiter.

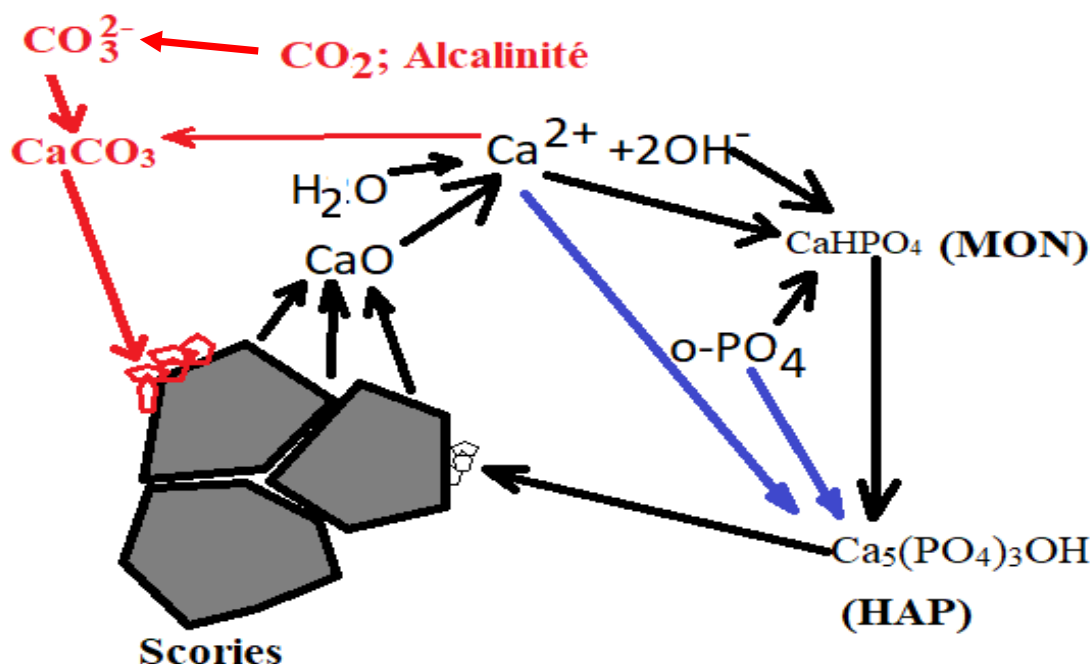


Figure 2-2 - La formation d'HAP et du carbonate de calcium dans le modèle P-Hydroslag

Le modèle le plus avancé qui explique la formation de la HAP et du carbonate de calcium sur les scories, c'est le modèle P-Hydroslag qui a été développé à la Polytechnique dans le groupe du prof. Yves Comeau. Les étapes de formation de la HAP MON et le CaCO<sub>3</sub> décrites plutôt sont présentées dans la figure 2-2. En analysant par TEM le précipité accumulé sur la surface des scories, Dominique Claveau-Mallet (Claveau-Mallet D. W., 2012) trouve que 95% du phosphate précipité est la HAP sous forme de cristalline aciculaire ou fibreuse. La forme des cristaux dépend des conditions comme le temps de rétention hydraulique, l'âge des cristaux, le pH et la composition chimique de l'affluent. La vitesse de formation de la HAP est significative aux valeurs de pH >11. Des études récentes ont montré que l'ajout des bases hydroxydes pour garder un niveau de pH élevé augmente la longévité des scories (Taejun, 2017).

## CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 3.1 Eaux usées

La déphosphatation avec des filtres à scories a été testée sur les eaux usées de la municipalité de St-Roch-de-l'Achigan. Les installations pilotes ont été assemblées sur le site de la station d'épuration de la municipalité.

Le débit journalier moyen de la station est de 900 m<sup>3</sup>/d, avec un maximum de 1650 m<sup>3</sup>/d. Les eaux sont en premier dégrillées avant d'être envoyées aux bassins aérés. Ensuite, l'eau est décantée dans deux bassins au pont racleur et finalement envoyée à la rivière. Les boues issues du bassin aéré et des décanteurs sont traitées dans des digesteurs aérobies, épaissis et filtrés sur sable avant d'être envoyées à un site de compostage. Les caractéristiques moyennes de l'affluent de la station de St-Roch sont présentées dans le tableau 3-1. Les valeurs fournies par la municipalité sont présentées graphiquement dans les figures 3-1 et 3-2.

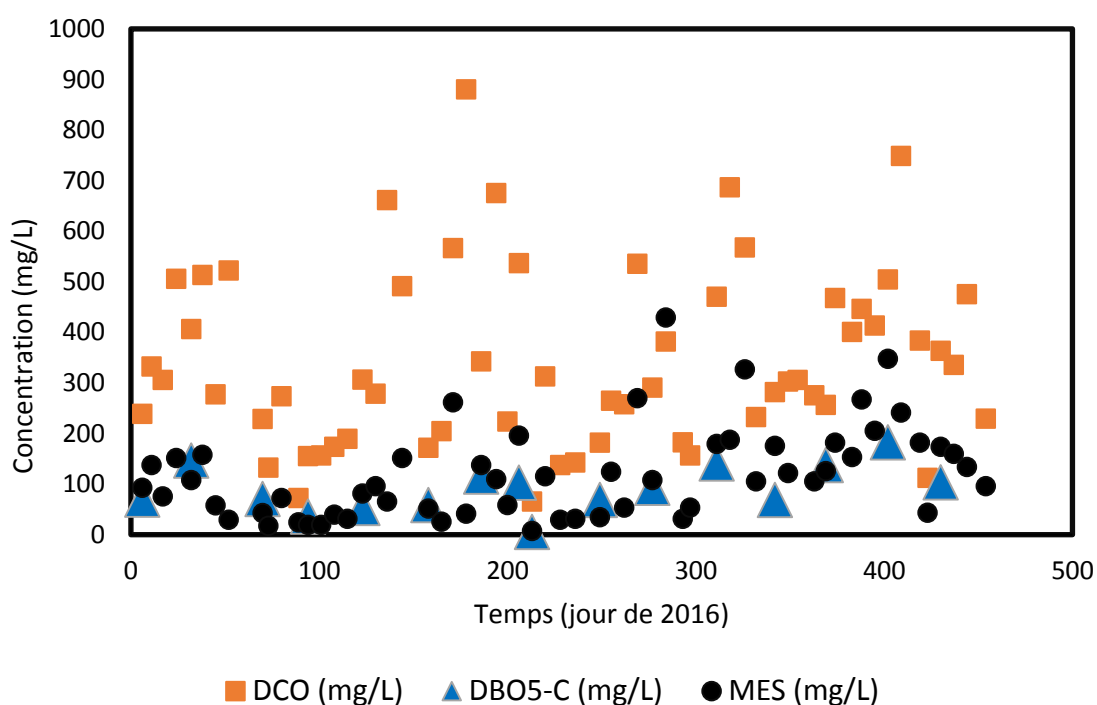


Figure 3-1 - Concentration en DCO, BDO5 et MES de l'affluent à la StaRRE de St-Roch-de-l'Achigan



La prise d'eau pour le traitement par les scories se trouvait en aval du dégrilleur de la station. L'eau a été pompée dans une fosse septique de 9 m<sup>3</sup>.

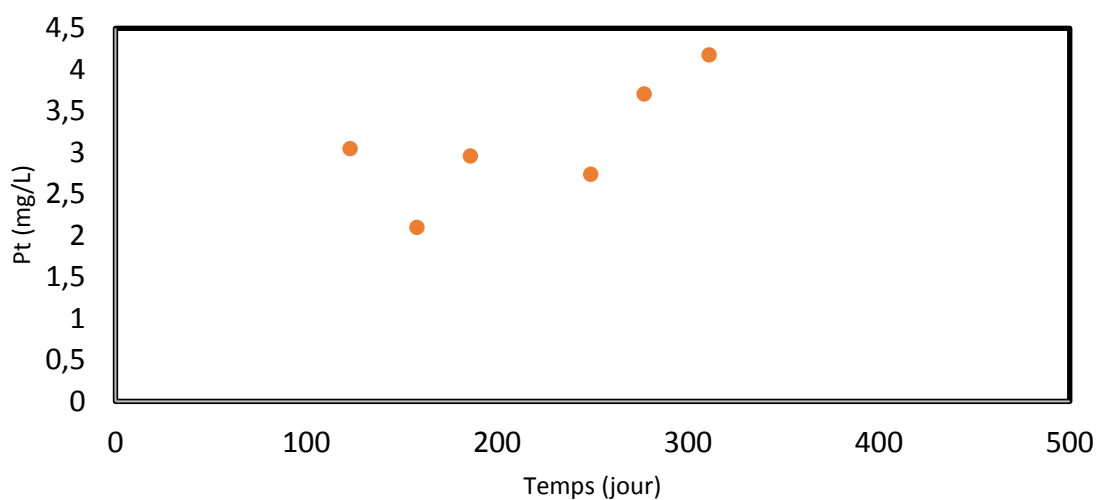


Figure 3-2 - Concentration en Ptot dans l'affluent de la StaRRE de St-Roch-de-l'Achigan

Tableau 3-1 - Caractéristiques de l'affluent de la station d'épuration de St-Roch-de-L'Achigan

Paramètre	DCO	DBO <sub>5</sub> C	MES	Pt
Unités	mg/L	mg/L	mg/L	mg P/L
Concentration	345	84	120	3.8

Les caractéristiques de l'affluent décanté, qui alimente le procédé, sont présentées au tableau 3-2. La particularité de ce courant, qui influence la longévité des scories, est la valeur élevée de l'alcalinité, en moyenne de 411 mg CaCO<sub>3</sub>/L.

Tableau 3-2 - Les caractéristiques moyennes, sur la période de l'expérience, pour de l'eau alimentée aux filtres à scories

Paramètre	Unités	Valeur
Température	°C	12
pH		7.7
Conductivité	uS/cm	4520
	mg	
Alc	CaCO <sub>3</sub> /L	411
o-PO <sub>4</sub>	mg-P/L	2.1
Pt	mg-P/L	3.8
Ca	mg/L	180
Ci	mg/L	104

### 3.2 Description du procédé

Le schéma du procédé est présenté aux figures 3-5A et 3-5B.

L'eau décantée provenant de la fosse septique est acheminée dans le réservoir tampon, le baril T1. L'alimentation est contrôlée par la vanne automatique V<sub>3</sub> qui reste ouverte pendant 136 min, quatre fois par jour. Le système de pompage P1 envoie l'eau dans trois filières de traitement parallèles. La première filière de traitement est composée de 6 barils en série. Les barils T2, T3, T4, T5 et T6 sont remplis par des scories de différentes granulations. Le pH de l'effluent des filtres à scories est très basique. La valeur du pH varie entre pH=11 et pH=12. Le baril T7 est le réacteur de neutralisation et il est rempli avec de la tourbe. La tourbe contient des acides fulviques très solubles dans l'eau qui, pendant les premiers jours de fonctionnement de filtres, neutralisent l'effluent. La tourbe contient également des acides humiques qui sont solubles à hautes valeurs du pH. L'affluent de chaque baril est acheminé au fond du filtre à scories par une conduite verticale et ensuite distribué par un tuyau horizontal dans lequel on a fait deux ouvertures circulaires comme dans la figure 3-3. L'eau circule à travers le lit de scories, en écoulement ascendant saturé. Les vannes V5, V6, V7, V8, V10, V11, V2 et V13 servent à l'échantillonnage. Dans chaque baril, la partie supérieure du T (figure 3-3) est connectée à l'évent. Tous les événements sont interconnectés par une conduite ½ po qui finit dans un col de cygne dont le U est rempli avec de l'huile. Les couvercles des barils sont fermés de façon étanche et toutes les connexions de la tuyauterie sont étanches aussi.

Il est important de minimiser l'accès de l'air dans le procédé afin de diminuer la présence de  $\text{CO}_2$  dissous qui réagit et consomme le  $\text{Ca}^{2+}$  disponible en formant le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). Le test d'étanchéité a été effectué avec de l'air comprimé à 15 psig. La pression a été maintenue pendant 20 min. Les vannes V4 et V15 ont été fermées et le compresseur a été connecté à la colle de signe. Les vannes V4, V15 et V14 servent à isoler le système au cas où il ne serait pas en fonction pour une longue période de temps.

La deuxième filière de traitement est formée de 4 colonnes remplies de scories non lavées de différentes granulations suivies d'une quatrième colonne de neutralisation remplie avec de la tourbe. Le système de colonnes est représenté dans la figure 3-4. L'eau est pompée par le système de pompage P1 du baril d'alimentation T1 vers la première colonne, C1. Chaque colonne est alimentée au centre de la plaque inférieure par une ouverture circulaire de 1 po.

L'eau monte à travers le lit de scories pour sortir du filtre par une ouverture de 1 po, à la hauteur de 1 m de la plaque de base. Une conduite de  $\frac{3}{4}$  po achemine l'eau de la sortie de la colonne au centre de la plaque de fond de la colonne suivante. Les vannes V22, V23, V24 et V25 situées à la sortie de chaque colonne sont les vannes d'échantillonnage. Les plaques supérieures des colonnes sont connectées à une conduite de  $\frac{3}{4}$  po qui finit par une colle de signe dont le U est rempli avec de l'huile. Les colonnes ont passé le test d'étanchéité avec de l'air comprimé à 15 psig. Les vannes V20 et V26 ont été fermées et le compresseur a été connecté à la colle de signe.



Figure 3-3 - Préparation de barils



Figure 3-4 - Colonnes et les barils remplis avec les scories dans le conteneur pilote

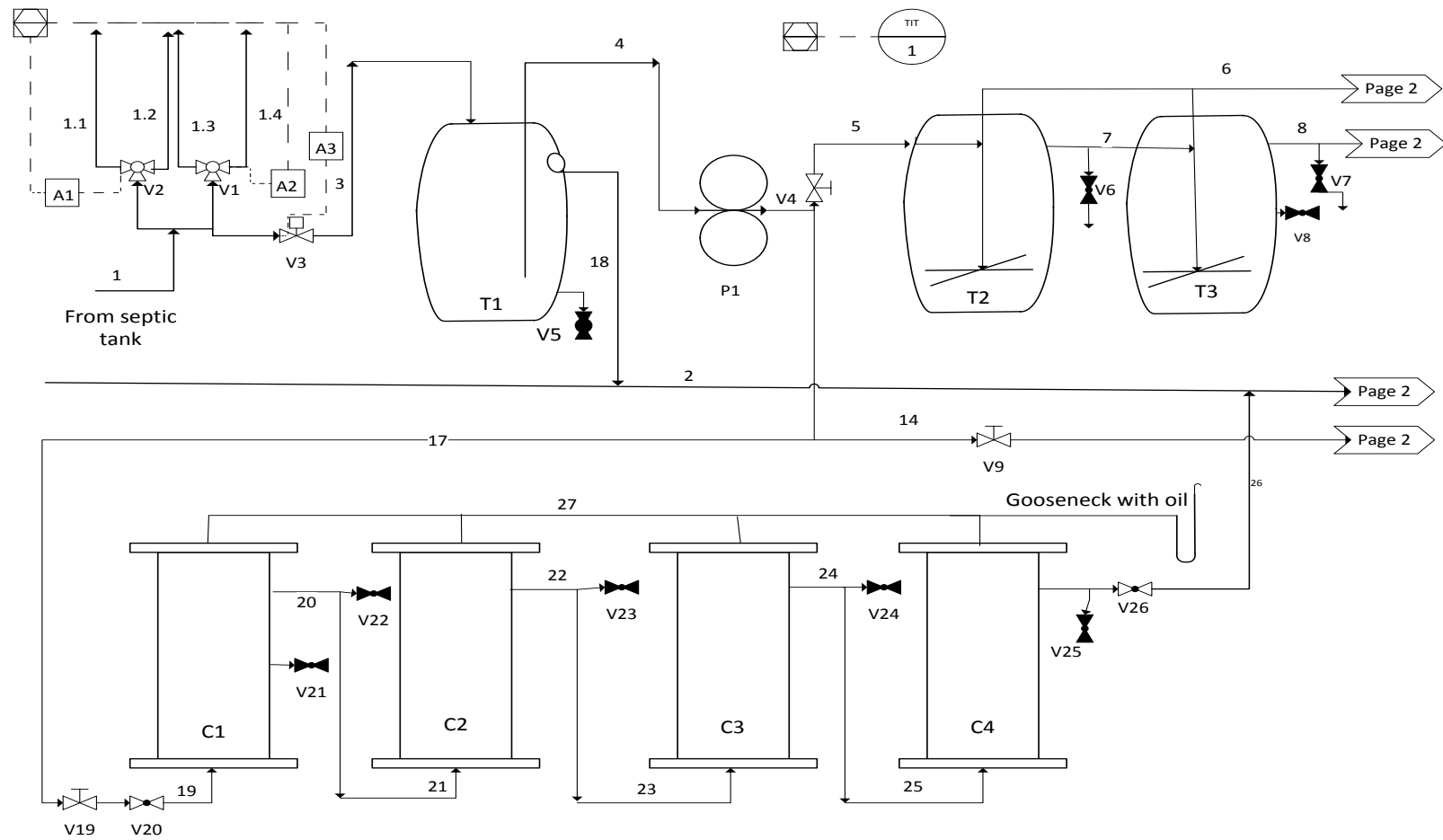


Figure 3-5 A - Schéma du procédé de traitement de l'effluent primaire avec des filtres à scories : Page 1

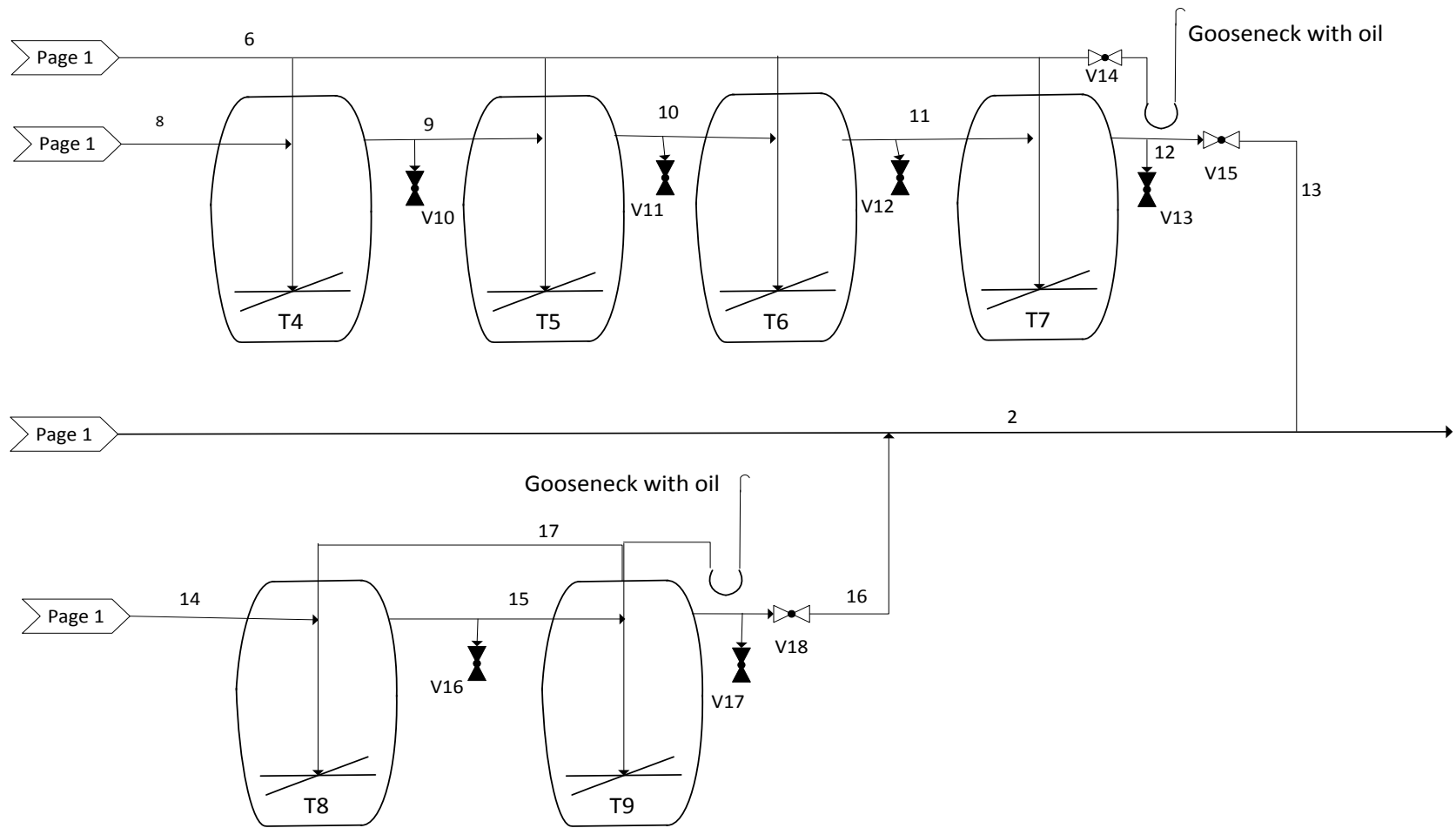


Figure 3.5 B - Schéma du procédé de traitement de l'effluent primaire avec des filtres à scories : Page 2

La construction des deux barils à scories lavées est identique à celle des barils décrits plus haut. La seule différence est que les scories ont été lavées avant d'être chargées dans les barils. La majorité de la poussière de scories a été enlevée par lavage à l'eau. Les vannes V16 et V17 ont été utilisées pour l'échantillonnage. Les événements des deux barils ont été connectés à une colle de signe dot le U a été rempli avec de l'huile. Afin d'alléger la lecture du texte, on va se référer aux barils T8 et T9 comme SL1 et SL2 (qui signifient Scories Lavées 1 et Scories Lavées 2).

### 3.3 Opération des filtres à scories

Les filtres à scories ont été alimentés 4 fois par jour. La pompe de la fosse septique est mise en marche chaque 6 h. La vanne V3 ouvre automatiquement et l'eau de la fosse septique est pompée dans le baril tampon T1.

Dans le tableau 3-3 sont présentées les caractéristiques des systèmes de scories. Pour les barils et les colonnes à scories, on a visé un TRHv de 24 h. Les limitations du contrôleur de la pompe, pour les scories lavées, ont imposé un temps de rétention hydraulique (TRHv) plus élevé, de 35 h. Le temps de rétention hydraulique réel est calculé en tenant compte de la fraction de vide,  $\varepsilon$ , caractéristique à chaque filtre :  $TRH = \varepsilon * TRHv$ . Pour les barils, le TRH était de 2h tandis que pour les colonnes, le TRH était de 3h. Pour les scories lavées le TRH était 7.5h.

L'affluent de filtres à scories a été pompé avec des pompes péristaltiques. Avec le temps, la flexibilité et la forme de la conduite flexible calibrée changent et le débit varie. La formation d'un bouchon de glace pendant l'hiver a provoqué, à deux reprises, l'arrêt du pompage pendant quelques jours.

Les débits ont été ajustés à chaque semaine. Dans la figure 3-6, on remarque que, pendant le fonctionnement des filtres, les débits sont bien contrôlés.

Tableau 3-3 - Caractéristiques des filtres à scories

Réacteur	Dim. Part (mm)	Vol (L)	Masse (kg)	$\varepsilon$	TRH (h)	THR <sub>v</sub> (h)	Q(L/jour)
T2	10 - 20	200	328	0.46	2.24	4.9	984
T3	5 - 10	200	346	0.42	2.05	4.9	984
T4	5 - 10	200	346	0.42	2.05	4.9	984
T5	2 - 5	200	337	0.40	1.95	4.9	984
T6	2 - 5	200	337	0.40	1.95	4.9	984
Barils	-	1000	1694	-	10.24	24.4	984
C1	10 - 20	70	127	0.46	3.72	8.1	208
C2	5 - 10	70	134	0.42	3.39	8.1	208
C3	2 - 5	70	131	0.40	3.23	8.1	208
Colonnes	-	210	392		10.34	24.2	208
T8	5 - 10	200	328	0.46	8.06	17.5	274
T9	5 - 10	200	328	0.42	7.36	17.5	274
Scories lavées	-	400	346	-	15.42	35.0	274

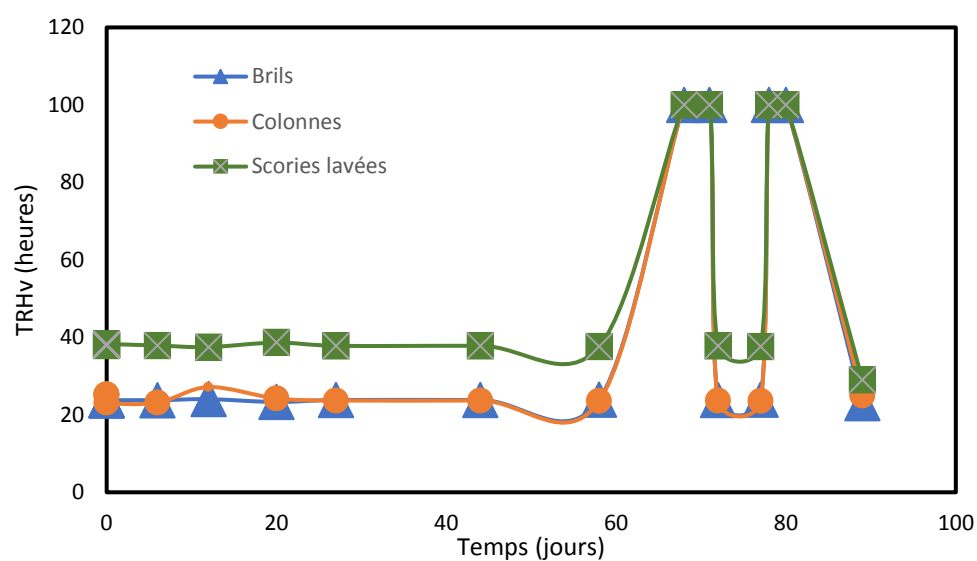


Figure 3-6 - Évolution des TRHv des filtres à scories pendant les tests avec les eaux primaires de St.-Roch-de-L'Achigan



### 3.4 Scories

Les scories d'acier utilisées dans les filtres ont été fournies par la compagnie Minéraux Harsco et sont produites dans les fours à arc électrique par Arcelor Mittal.

L'oxyde prédominant dans les scories est l'oxyde de Fe (Tableau 3-4). L'oxyde de Ca, qui est l'élément clé pour la précipitation du phosphore, représente 30% de la masse de scories.

Tableau 3-4 - Composition des scories d'acier

Oxyde	Pourcentage
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33%
CaO	30%
SiO <sub>2</sub>	16%
MgO	12%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6%
Autres oxydes métalliques	3%

### 3.5 Échantillonnage

Les filtres ont été échantillonnés pour la première fois après 5 jours de la mise en marche. Ensuite, l'échantillonnage a été fait toutes les deux semaines. Le mois de décembre, pendant deux semaines, l'échantillonnage n'a pas été effectué à cause de la formation de glace dans la tuyauterie. Les échantillons ont été prélevés à la sortie de chaque filtre dans des pots de 1000 mL. L'échantillon du baril T1, qui contient l'affluent du procédé, a été composé par quatre échantillons représentant l'alimentation pendant 24h. Le pH et la conductivité de chaque échantillon ont été mesurés sur place. Les autres analyses ont été réalisées à la Polytechnique le jour même ou le lendemain. Les pots ont été remplis au maximum et la fermeture était étanche. Pendant le transport, les échantillons se trouvaient dans la glace. À la Polytechnique, les échantillons ont été entreposés dans une chambre frigorifique à 5°C.

### 3.6 Méthodes analytiques

L'alcalinité a été mesurée par titration avec une solution 0.02N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, selon Standard Methods (2014).

L'alcalinité peut être d'origine hydroxyde, carbonaté et bicarbonaté. La formule générale qui relie les différents types d'alcalinité est :

$$[H^+] + \frac{\text{Alcalinité}}{50000} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

Généralement, l'alcalinité hydroxyde est calculée en fonction de la constante de dissociation de l'eau. Si le  $pH \geq 10$  on peut utiliser la formule :

$$\text{Alc}(OH) = 50000 * 10^{(pH - K_w)}$$

La constante de dissociation de l'eau varie en fonction de la température selon :  $K_w(T) = 14.926 - 0.0358 * T$

Si l'alcalinité est d'origine carbonatée, l'alcalinité totale est le double de celle calculée j.à. phénolphtaléine. Le pH de la solution est  $pH \geq 8.3$ .

$$\text{Alc}(CO_3^{2-}) = 2 * \frac{50000 * 0.02 * V_{\text{titration}}(j. \text{à. } pH = 8.3)}{V_{\text{sol}}(40mL)}$$

Pour un  $pH > 10$ , l'alcalinité est, généralement, un mélange d'alcalinité hydroxyde et carbonatée.

$$\text{Alcalinité carbonatée} = 2 * (\text{titration from } pH \ 8.3 \text{ to } pH \ 4.5)$$

$$\text{Alc}(CO_3^{2-}) = 2 * \frac{50000 * 0.02 * V_{\text{titration}}(de \ pH = 8.3 \ j. \text{à. } pH = 4.5)}{V_{\text{sol}}(40mL)}$$

$$\text{Alc}(OH) = \text{Alc. Tot} - \text{Alc}(CO_3^{2-})$$

L'alcalinité carbonatée – bicarbonatée

$$8.3 < pH < 11$$

L'alcalinité obtenue en titrant jusqu'au  $pH=8.3$  représente  $\frac{1}{2}$  de l'alcalinité carbonatée.

$$Alc(CO_3^{2-}) = 2 * \frac{50000 * 0.02 * V_{titration}(j. \text{à. } pH = 8.3)}{V_{sol}(40mL)}$$

$$Alc(HCO_3^-) = Alc.Tot - Alc(CO_3^{2-})$$

L'alcalinité bicarbonatée

pH < 8.3

$$Alc(HCO_3^-) = \frac{50000 * 0.02 * V_{titration}(j. \text{à. } pH = 4.5)}{V_{sol}(40mL)}$$

$$Alc(HCO_3^-) = Alc.TOT - Alc(CO_3^{2-}) - Alc(OH)$$

Le tableau 3-5 présente les méthodes analytiques utilisées pour l'analyse de l'eau.

Tableau 3-5 - Méthodes analytiques

Analyse	Méthode	Standard Methods ed. 1998 (Eaton, 1998)
Alcalinité	Titration 0.02 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2320
Conductivité	Électrode, avec l'appareil Symphony H10p (VWR)	2510
DCO	Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) dans l'eau à l'aide d'un analyseur colorimétrique	5220
MES/MVES	Filtration - Standard methods (2008)	2540
Ca <sup>2+</sup>	Spectroscopie d'absorption atomique – AAnalyst 200	EPA 7000B
o-PO <sub>4</sub>	Lachat QuikChem 8500 flow injection analyzer	4500-P
P <sub>t</sub>	Digestion avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et analyse de o-PO <sub>4</sub>	4500-P

## CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### 4.1 Enlèvement du phosphore

#### 4.1.1 Ortho phosphates (o-PO<sub>4</sub>)

Pendant l'expérience, la concentration d'o-PO<sub>4</sub> alimenté au système de colonnes et de barils varie entre 1.38 mg-P/L et 2.65 mg-P/L. Pendant les trois premières semaines, la concentration d'o-PO<sub>4</sub> à la sortie du système de colonnes est 0.2 mg-P/L. Après 92 jours elle est 2.45 mg-P/L, la même concentration que l'alimentation.

L'efficacité de chaque réacteur est calculée avec la formule :

$$Eff(R_i) = \frac{o - PO_4(R_{i-1}) - o - PO_4(R_i)}{o - PO_4(R_{i-1})}$$

R<sub>i</sub>= le réacteur à scories : C1, C2, C3, T2, T3, T4, T5, T6, SL1, SL2. R<sub>0</sub>=T1 (alimentation)

o-PO<sub>4</sub>(R<sub>i</sub>) = concentration de o-PO<sub>4</sub> dans le réacteur i.

##### 4.1.1.1 Colonnes

Après les 6 premiers jours, 93% de o-PO<sub>4</sub>, est traité dans la première colonne tandis que le 7% qui reste est enlevé dans les colonnes subséquentes (figure 4-1). L'efficacité de la première colonne de scories diminue rapidement et après 13 jours, les o-PO<sub>4</sub> est précipité principalement dans la deuxième colonne. L'efficacité de la troisième colonne augmente de 50% à 99% pendant le premier mois, mais après 27 jours, l'efficacité diminue brusquement.

Globalement, l'efficacité du système de colonnes se situe entre 84% et 99% pendant les premiers 27 jours, mais diminue rapidement après cette période. Après 58 jours la perte de charge augmente dans la colonne 3 et l'eau ne passe plus par la colonne. En ce moment le système global enlève seulement 15% de l'o-PO<sub>4</sub> alimenté. Les données pour le système de colonnes sont présentées dans le tableau 4-1 et dans la figure 4-1.

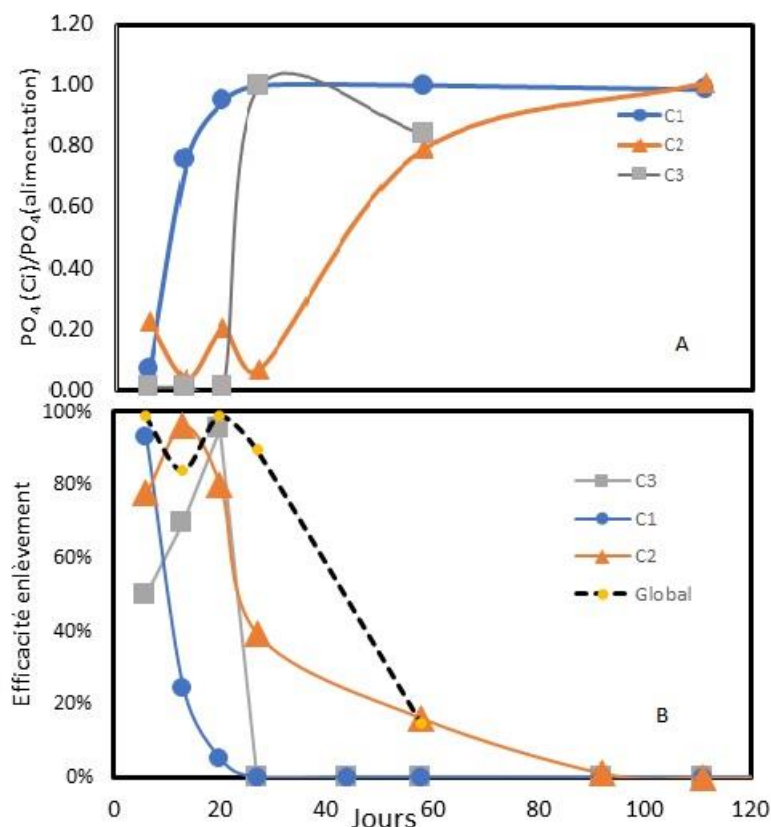


Figure 4-1 – A : Concentration à la sortie de chaque colonne, normalisé par rapport la concentration de l'alimentation. B : L'efficacité de l'enlèvement de o - PO<sub>4</sub> dans chaque colonne

Tableau 4-1 - Les concentrations de l'o-PO<sub>4</sub> à la sortie des réacteurs et les efficacités de l'enlèvement dans les colonnes

Jours	T1 (mg P/L)	C1 (mg P/L)	C2 (mg P/L)	C3 (mg P/L)	Eff-C1	Eff-C2	Eff-C3	Eff. Globale
6	2.65	0.179	0.04	0.02	93%	78%	50%	99%
13	2.39	1.81	0.066	0.02	24%	96%	70%	84%
20	2.19	2.08	0.419	0.02	5%	80%	95%	99%
27	1.25	1.76	0.12	0.36	0%	93%	0%	90%
58	2.1	2.22	1.76	1.76	0%	21%	0	15%
92	2.5	2.48	2.45	Bloquée	0%	1%	0	2%
111	1.38	1.6	1.86	Bloquée	0%	0%	0	0%

#### 4.1.1.2 Barils

L'enlèvement de l'o-PO<sub>4</sub> dans le système de barils est présenté dans la figure 4-2. Le système global enlève plus de 99% du o-PO<sub>4</sub> alimenté pendant les 60 premiers jours. L'efficacité de départ

du premier baril de scories, T2, est de 50%, mais elle diminue progressivement jusqu'à zéro pendant cette période de temps. Le phosphate restant dans la solution est précipité dans les barils suivants. Dans la figure 4-3 est présenté la fraction d' $\text{o-PO}_4$  de l'affluent qui a été traité dans chaque baril. Pendant les 60 premiers jours, la concentration de  $\text{o-PO}_4$  dans l'effluent du procédé est inférieure à 0.05 mg-P/L, mais elle augmente jusqu'à 2.4 mg-P/L après 92 jours. Chaque baril à scories perd à son tour la capacité d'enlèvement du phosphore tel qu'après 90 jours le système devient inactif. La perte de charge dépasse 40 cm  $\text{H}_2\text{O}$ . La cause est la précipitation de la calcite. L'eau monte jusqu'à la colle de signe et le baril T5, qui est chargé des scories de 2 - 5 mm, est court-circuité.

#### **4.1.1.3 Barils à scories lavées**

Le premier baril de scories lavées précipite de 95% à 98% de l' $\text{o-PO}_4$  alimenté pendant les 27 premiers jours. L'activité de ce réacteur diminue par la suite et la déphosphatation est assurée par le deuxième baril.

Pendant les 92 premiers jours, le système global enlève 95% à 99%  $\text{o-PO}_4$ . La concentration de  $\text{o-PO}_4$ , pendant cette période, est inférieure à 0.1 mg-P/L et augmente à 0.58 mg-P/L après 111 jours. La longévité supérieure aux scories non lavées est due principalement au TRHv plus élevé. La poussière des scories assure une réactivité supérieure, mais elle ne joue pas un rôle important dans la durée de vie.

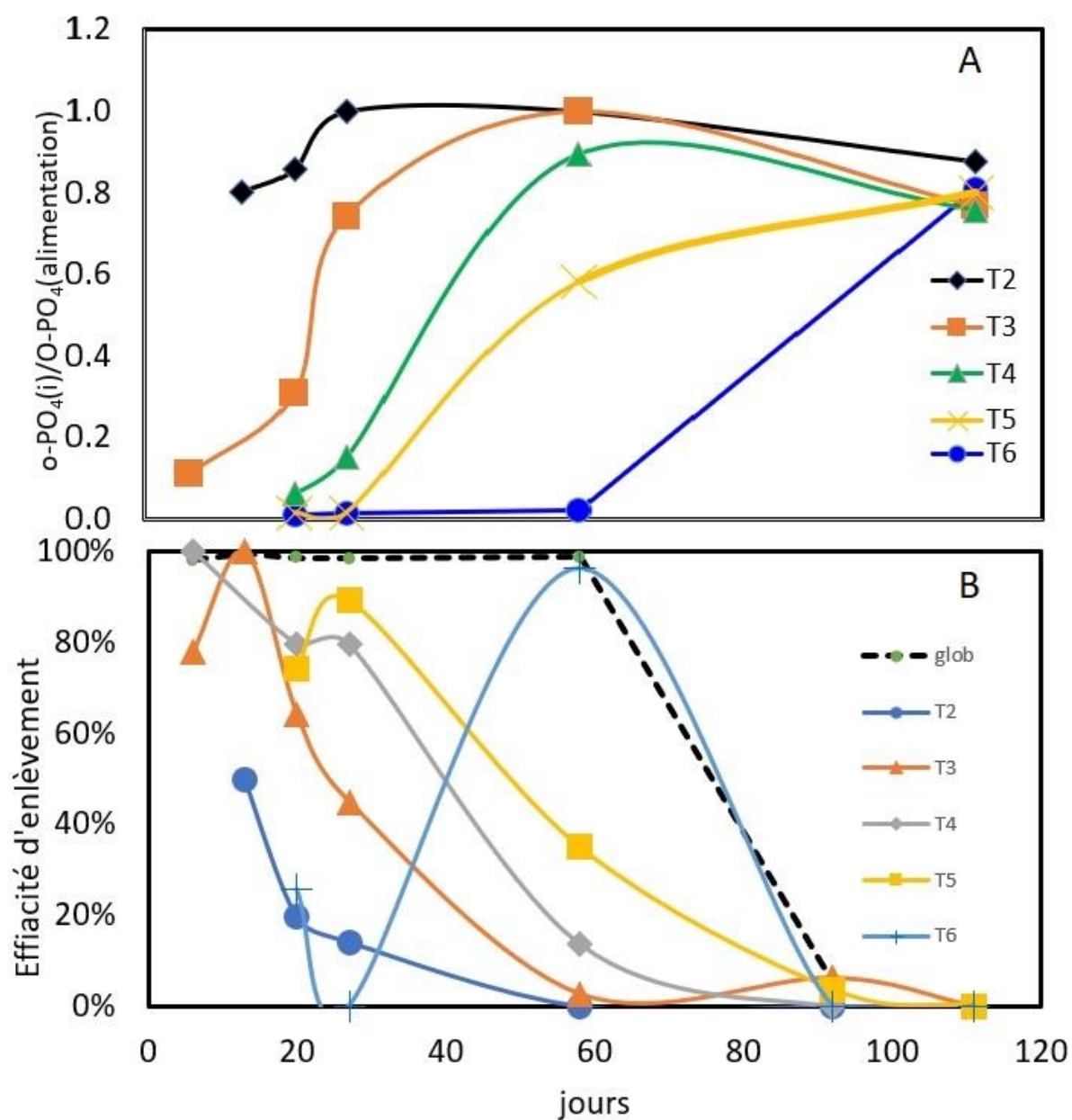


Figure 4-2 – A : Concentrations normalisées par rapport à la concentration dans l'effluent de  $o\text{-PO}_4$  pour chaque baril. B : L'efficacité de l'enlèvement d' $o\text{-PO}_4$  dans les barils.

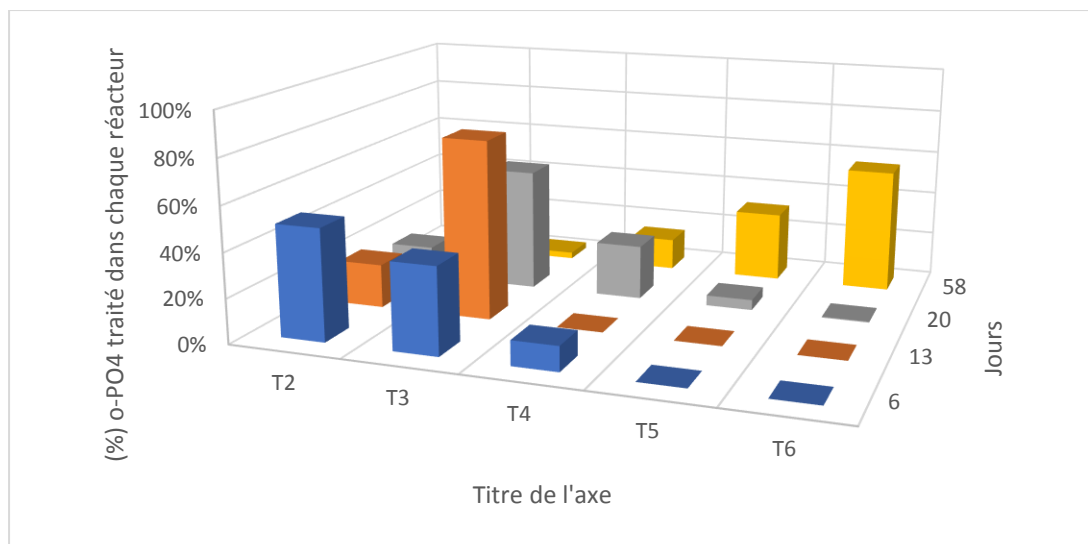


Figure 4-3 – Contribution de chaque baril au traitement de o-PO<sub>4</sub> alimenté.

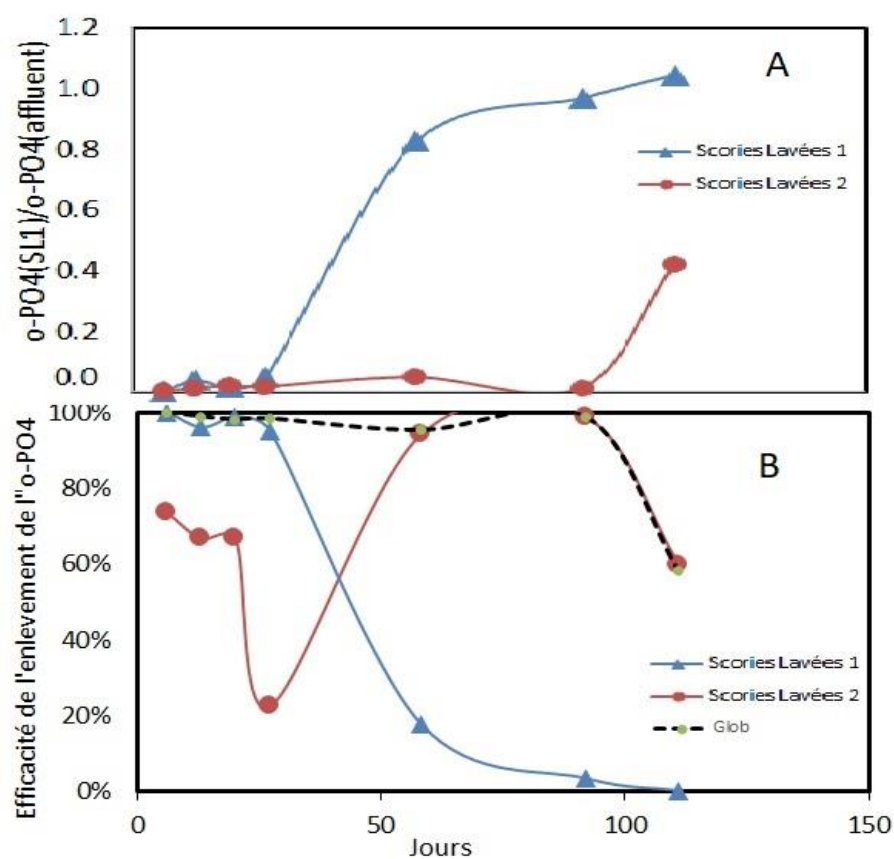


Figure 4-4 – A : Concentrations normalisées par rapport à la concentration dans l'effluent de o-PO<sub>4</sub> pour chaque baril à scories lavées. B : L'efficacité de l'enlèvement d'o-PO<sub>4</sub> dans les barils à scories laves.



Tableau 4-2 - Concentrations en o-PO<sub>4</sub> et efficacités d'enlèvement dans les barils à scories.

Jours	T1 (mg P/L)	T2 (mg P/L)	T3 (mg P/L)	T4 (mg P/L)	T5 (mg P/L)	T6 (mg P/L)	T7 (mg P/L)	Eff-T2	Eff-T3	Eff-T4	Eff-T5	Eff-T6	Eff- globale
6	2.65	1.325	0.294	0	0	0.009	0.049	50%	78%	100%	-	-	98%
13	2.39	1.92	0	0	0	0	0.009	20%	100%	-	-	-	100%
20	2.19	1.88	0.674	0.137	0.035	0.026	0.031	14%	64%	80%	74%	26%	99%
27	1.25	1.69	0.93	0.19	0.02	0.02	0.02	0%	45%	80%	89%	0%	98%
58	2.1	2.24	2.18	1.88	1.22	0.05	0.025	0%	3%	14%	35%	96%	99%
92	2.5	2.41	2.26	2.44	2.35	2.39	2.37	0%	6%	0%	4%	0%	5%
111	1.38	1.36	1.44	1.14	1.23	1.32	1.32	1%	0%	0%	0%	0%	4%

Tableau 4-3 - Concentrations de l'o-PO<sub>4</sub> et efficacités d'enlèvement dans les barils à scories lavées.

Jours	T1 (mg-P/L)	SL1 (mg-P/L)	SL2 (mg-P/L)	Eff-SL1	Eff-SL2	Eff- Globale
6	2.65	0	0	100%	n.a	100%
13	2.39	0.095	0.025	96%	74%	99%
20	2.19	0.027	0.041	99%	n.a	98%
27	1.25	0.06	0.02	95%	67%	98%
44	-	0.031	0.024	-	23%	-
58	2.1	1.73	0.098	18%	94%	95%
92	2.5	2.42	0.029	3%	99%	99%
111	1.38	1.44	0.58	0%	60%	58%

### 4.1.2 Phosphore particulaire

Si on considère que l'orthophosphate représente la majorité du phosphore dissous, le phosphore particulaire est calculé par la différence entre le phosphore total et l'o-PO<sub>4</sub>. Le phosphore non dissous peut être d'origine minérale ou organique. La fraction minérale est représentée par les phosphates insolubles de Ca, F, Mg, Fe, etc., et par le phosphore adsorbé sur la surface des particules en suspension. Le phosphore particulaire organique provient de la matière organique végétale ou animale en cours de minéralisation.

Les concentrations de phosphore particulaire à la sortie de chaque filtre normalisée par rapport à l'alimentation,  $P_{part}(\text{Filtre } i) / P_{part}(T1)$ , sont présentées dans la figure 4-5.

Les filtres étaient échantillonnés à 10 min après la mise en marche des pompes, au début de cycle d'alimentation. Le cycle de pompage durait, en moyenne, 136 min. Pendant la première heure de chaque cycle on a remarqué le relargage de la MES sous forme de petits floccs. Après approximativement 60 min, la MES était beaucoup moins visible dans les échantillons. Cela ajoute un degré d'imprécision appréciable dans l'analyse du Pt et  $P_{part}$  des effluents de filtres. Le relargage de  $P_{part}$  est plus prononcé dans le baril chargé avec des scories de 5-10 cm, puisque la vitesse du liquide dans les filtres 5-10 mm est supérieure à celle des barils 10-20 mm et la perte de charge inférieure aux barils de 2-5 mm.

#### 4.1.2.1 Colonnes

Dans la première semaine d'expérimentation, le phosphore particulaire est filtré dans les colonnes tel que 28% sont retenus dans la première colonne (10-20 mm), 32% sont retenus dans la deuxième colonne (5-10 mm) et 30% dans la troisième colonne (2-5 mm). Le 10% restant, soit, 0.1 mg P/L, sors du système nontraité. Le jour 13 le phosphore particulaire à la sortie des colonnes 2 et 3 est plus concentré que l'affluent du système. On a remarqué que, de façon régulière, à la sortie des filtres (autant les colonnes que les barils), les échantillons contiennent de petits floccs.

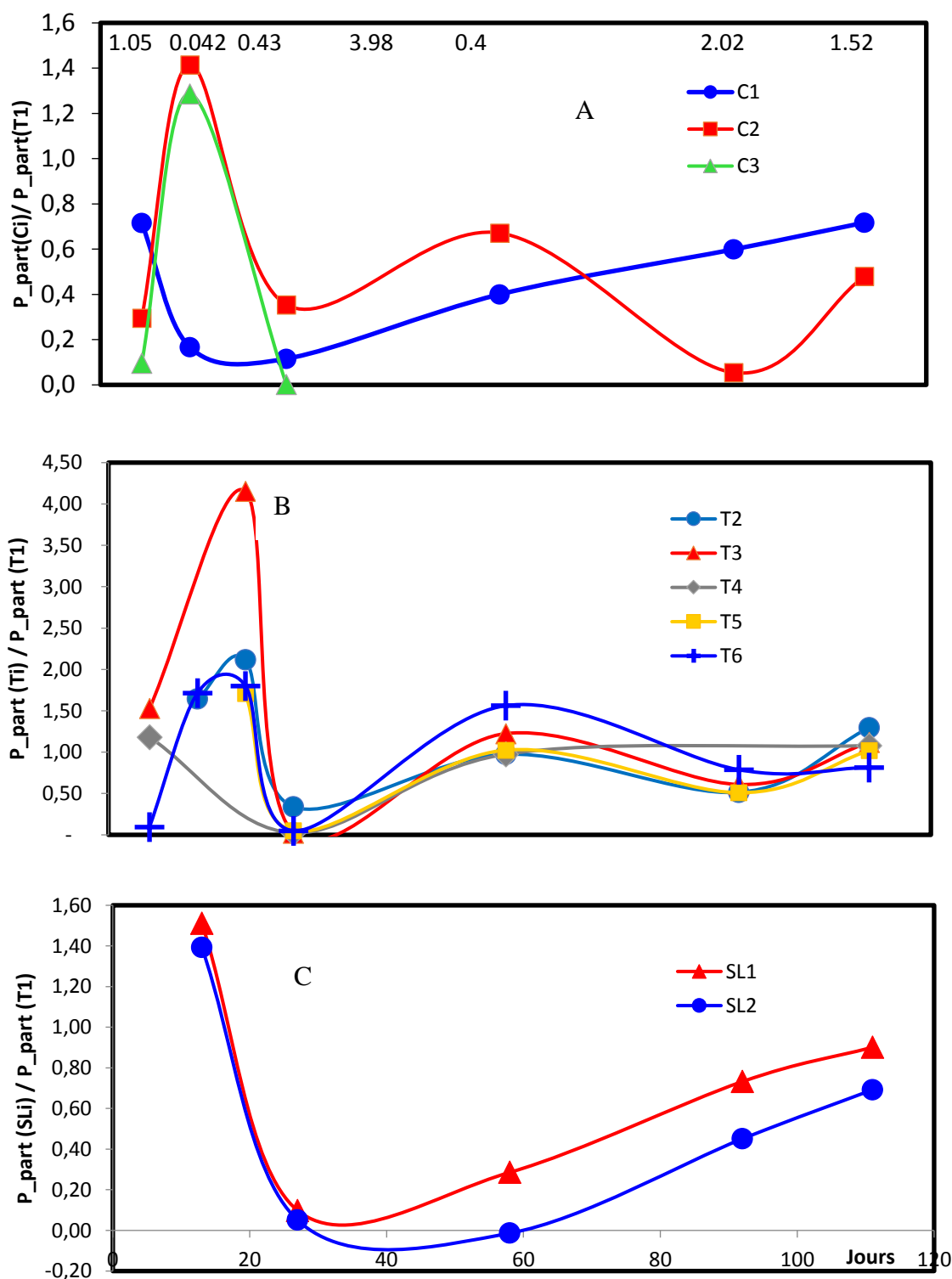


Figure 4-5 - variation du phosphore particulaire normalisé par rapport à l'alimentation dans: A - colonnes, B - baril, C - Barils à scories lavées. En haut sont données les concentration de  $P_{part}$  de l'affluent du procédé en mg P/L.

Il est possible que dans les échantillons des colonnes 2 et 3, le jour 13, la matière en suspension fut plus concentrée que dans l'affluent et la colonne 1. Donc, il arrive que la matière en suspension accumulée soit relarguée de temps en temps. Avant le colmatage de la colonne 3, le jour 27, le  $P_{part}$  à la sortie du système avait des valeurs de 0.01-0.5 mg P/L. Après 27 jours, le phosphore particulaire augmente dans l'effluent de la colonne 1 de manière presque linéaire.

#### **4.1.2.2 Barils**

Le phosphore particulaire à la sortie de chaque baril est présenté dans la figure 4-5 B. Durant les 58 premiers jours de fonctionnement, le  $P_{part}$  varie de 0.1 mg P/L à 0.8 mg P/L, mais pendant la période suivante les valeurs sont supérieures à 1 mg P/L. Le phosphore particulaire accumulé est relargué souvent et on n'a pas réussi d'établir une tendance. Après 111 jours, les filtres qui retiennent le plus de phosphore particulaire sont les barils chargés de scories de 2-5 mm.

#### **4.1.2.3 Scories lavées**

L'évolution de la concentration du phosphore la sortie de barils de scories lavées est présentée dans la figure 4-5 C. La filière de scories lavées a été moins influencée par le relargage de la matière en suspension accumulé puisque cette filière était échantillonnée en dernier (exception, le jour 13). Le premier baril retient plus de phosphore particulaire que le deuxième. La capacité de filtration du phosphore particulaire des barils diminue de manière linéaire pour arriver, après 111 jours, à une efficacité globale de 30% quand la concentration de  $P_{part}$  à la sortie atteint 1 mg P/L.

## **4.2 pH**

Le pH est un bon indicateur de la santé du réacteur. Une valeur de pH=11 jusqu'à pH=12 signifie que le filtre à scories fonctionne avec une efficacité maximale pour l'enlèvement du phosphore.

Au début du fonctionnement de chaque système, le pH du premier filtre se situe autour de pH=12. Le pH diminue vers 11 après 6 jours de la mise en route des systèmes de déphosphoration. Après approximativement deux mois, le pH tombe vers des valeurs autour de 8, signe que les systèmes de traitement sont épuisés.

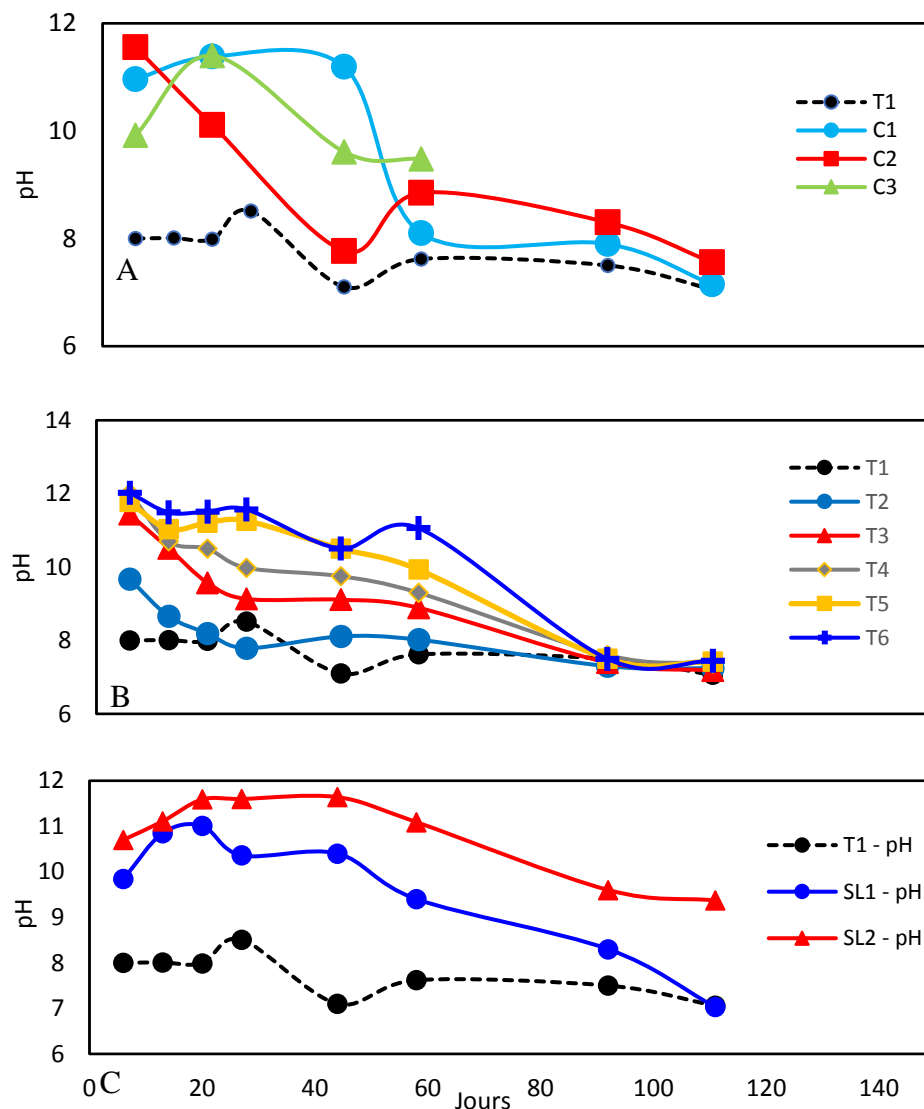


Figure 4-6 – Évolution du pH dans les réacteurs à scories. Le baril B1 est le réservoir d'alimentation des systèmes de traitement (l'Affluent). A: Colonnes. B : Barils. C : Barils à scories lavées.

Dans la figure 4-6., le pH de l'affluent est toujours entre 7 et 8. Le pH augmente au long de la filière de traitement, en commençant de la première colonne ou baril à scories ou baril à scories lavées (pH  $\approx 9$ ) vers la dernière colonne ou baril (pH  $\approx 11$ ). Quand le réacteur perd sa capacité de traitement, le pH converge vers la valeur de l'affluent. Pour le système des colonnes ce phénomène arrive après 58 jours. La troisième colonne est bloquée quand son pH atteint 9.48, donc avant son épuisement complet. La figure 4-6. peut être utilisée pour estimer la longévité de chaque système.

La cause de l'augmentation du pH est l'accumulation de  $\text{OH}^-$  provenant de la dissolution de CaO contenue dans les scories.

### 4.3 Conductivité

La conductivité de l'affluent varie de 3900  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 6840  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . La consommation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  fait en sorte que, dans la filière de traitement, la conductivité diminue du premier filtre vers le dernier. Au début, l'écart entre la conductivité de l'affluent et celle de la sortie du premier filtre était élevé puisque les ions présents dans les eaux alimentées ont été précipités dans les lits de scories fraîches et très réactives (figure 4-7).

La différence de la conductivité entre l'entrée et la sortie de chaque filtre ( $\Delta\text{Cond} = \text{Cond\_Ti} - \text{Cond\_Ti+1}$ ) peut être corrélée avec l'enlèvement du phosphore surtout pour les scories fraîches.

Dans la filière de barils, l'enlèvement d' $\text{o-PO}_4$  diminue linéairement avec la variation de la conductivité. Cette relation a été établie pour le deuxième baril, T3 (5-10 mm). La conductivité augmente dans les filtres contenant des scories fraîche, due à la présence des ions de  $\text{Ca}^{2+}$ . Avant de la formation de la couche de calcite autour des scories, la conductivité à la sortie du filtre est supérieure à celle de l'affluent du filtre. Pendant que cette différence est négative, l' $\text{o-PO}_4$  est enlevé avec un taux de 800-200 mg P/jour, mais quand cette différence devient positive, le taux d'enlèvement de l' $\text{o-PO}_4$  diminue et il devient nul pour  $\Delta\text{Cond} = \text{Cond\_T2} - \text{Cond\_T3} = 200 \text{ uS}/\text{cm}$ . La tendance est remarquée dans les scories lavées ou le taux d'enlèvement commence à diminuer après que la différence  $\Delta\text{Cond} = \text{Cond\_SL1} - \text{Cond\_SL2} > 0 \text{ uS}/\text{cm}$ .

La différence de conductivité entre l'affluent et l'effluent est positive pour les premiers barils des scories (T2) et scories lavées (SL1). Le taux d'enlèvement est très bas (inférieur à 100 mg P/jour), ce qui concorde avec l'observation faite pour les deuxièmes barils. Malheureusement, la conductivité des échantillons a commencé être mesurée seulement après 27 jours et les données pour les scories fraîches de ces barils ne sont pas disponibles.

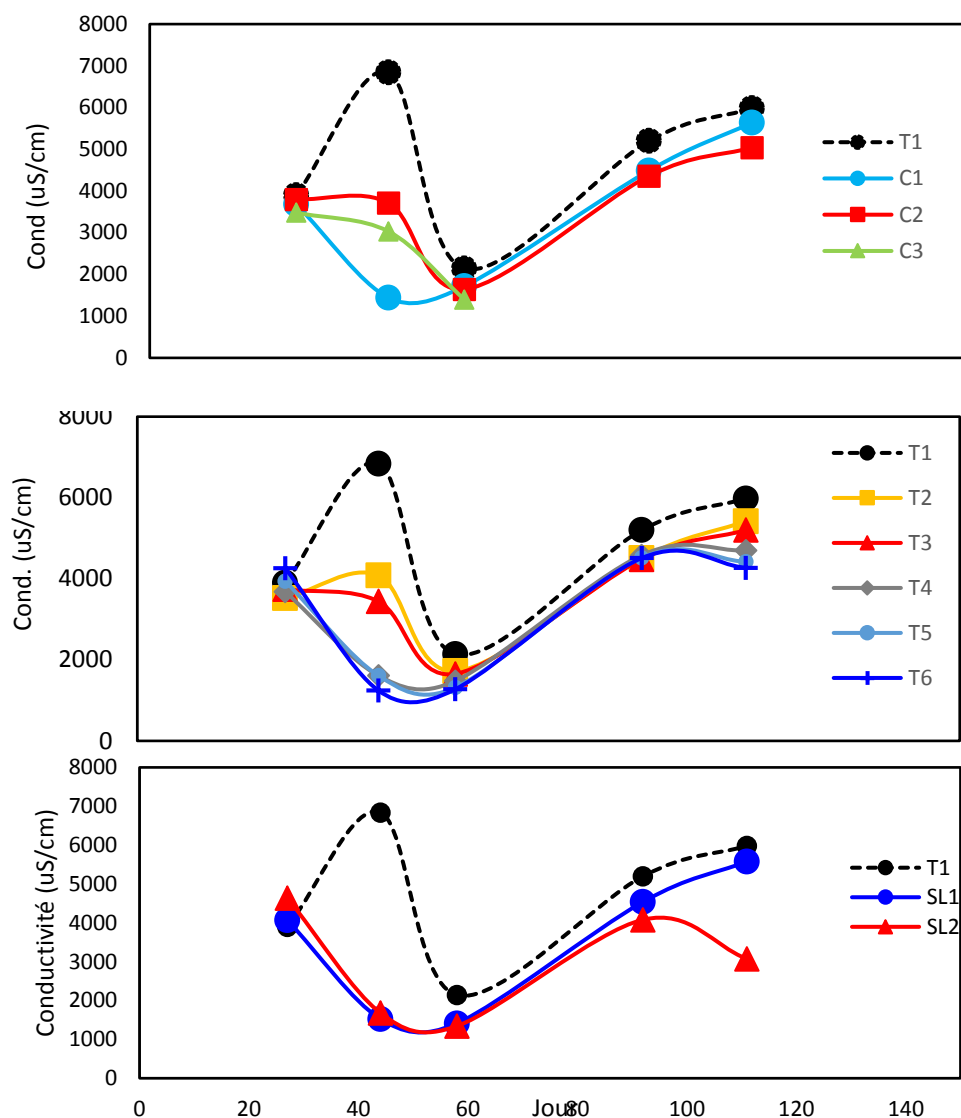


Figure 4-7 – Conductivité de l'effluent de chaque réacteur pour A : colonnes, B : Barils, C : Barils à scories lavées.

Pour les barils qui suivent le baril T3, qui commencent leur vie dans le procédé par la précipitation de la calcite, la conductivité ne peut pas être corrélée avec l'enlèvement de l'o-PO<sub>4</sub>. Les représentations graphiques de la conductivité vs le taux d'enlèvement de l'o-PO<sub>4</sub> se trouvent dans l'annexe 2.

## 4.4 Alcalinité

L'alcalinité est directement reliée à la longévité des filtres à scories.

L'alcalinité totale est la somme de l'alcalinité hydroxyde, de l'alcalinité carbonatée et bicarbonatée.

L'alcalinité, obtenue par titration avec 0.02N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , du pH de la solution jusqu'à pH 8.5 est formée par l'alcalinité hydroxyde et  $\frac{1}{2}$  de l'alcalinité carbonatée. L'alcalinité obtenue par titration de pH=8.5 à pH=4.3 contient  $\frac{1}{2}$  de l'alcalinité carbonatée et l'alcalinité bicarbonatée. Si le pH de la solution diminue en bas de pH=8.5, l'alcalinité est prépondérante d'origine bicarbonatée.

Dans la figure 4-8, l'alcalinité hydroxyde&carbonatée de l'affluent est proche de 0, mais à la sortie des colonnes, elle a des valeurs de 171 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  allant jusqu'à 371 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ . Ce type d'alcalinité augmente dans la filière de filtres à scories, de la première colonne vers la dernière. La baisse de l'alcalinité hydroxyde&carbonatée coïncide avec la diminution de l'activité du réacteur. Pendant l'expérience, l'alcalinité carbonatée&bicarbonatée de l'affluent de St.-Roch-De-L'achigan a eu les valeurs entre 370 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  et 430 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ .

Au début du traitement, l'alcalinité à la sortie de chaque colonne est bien inférieure à celle de l'affluent, une partie de l'alcalinité étant enlevée dans chaque colonne. Le  $\text{CaCO}_3$  retenue précipite autour des scories en formant une couche qui empêche la libération des ions de  $\text{Ca}^{2+}$  dans l'eau à traiter. Plus cette couche de  $\text{CaCO}_3$  est épaisse, moins de  $\text{Ca}^{2+}$  est dissoute. La quantité des ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui se trouve dans la solution diminue donc il y a moins de phosphate qui précipite. Cela a comme résultat une perte d'efficacité des scories. Dans la figure 4-8., on remarque que, parfois, l'alcalinité de l'effluent de colonnes est supérieure à celle de l'affluent, donc une partie de  $\text{CaCO}_3$  contenue par les scories est libérée en solution et contribue à la couche formée autour des scories des filtres trouvées en aval.



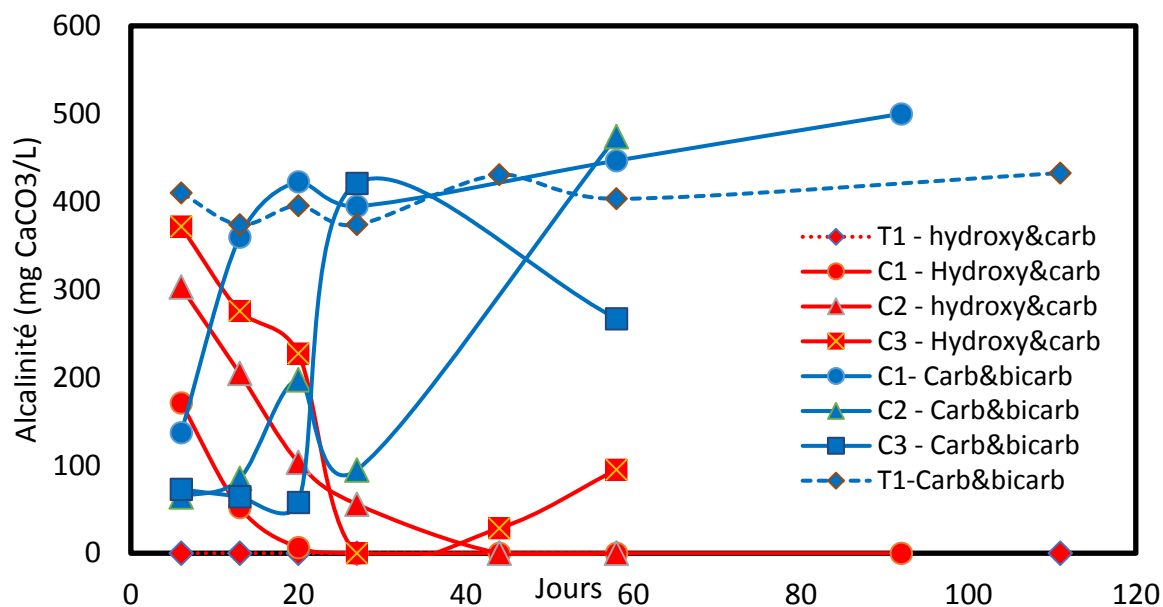


Figure 4-8 - Alcalinité hydroxyde&carbonatée et carbonatée&bicarbonatée de l'effluent de chaque colonne

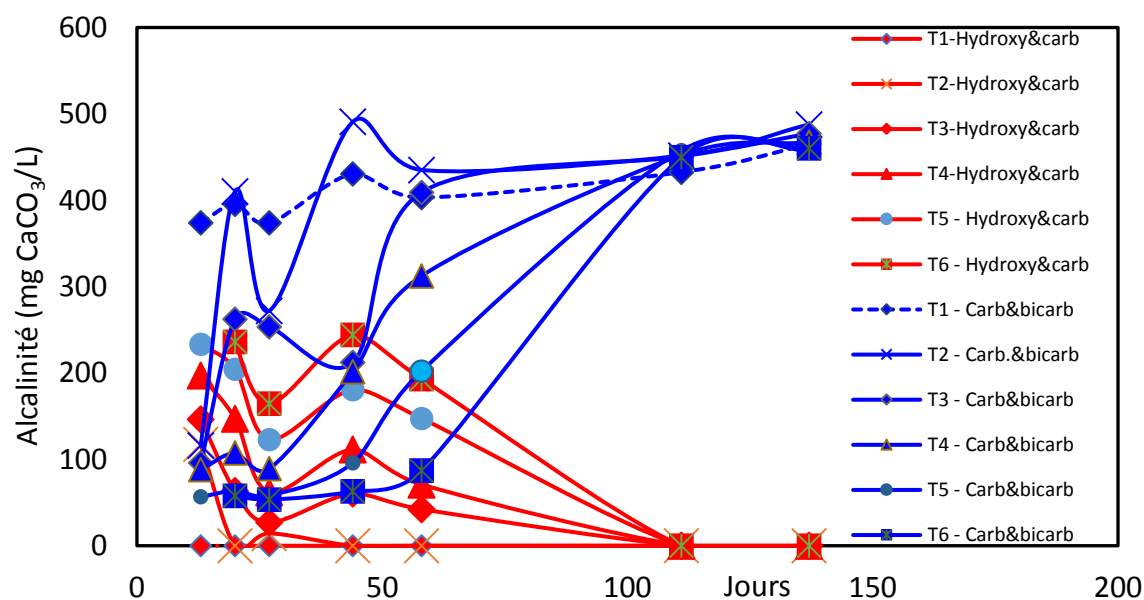


Figure 4-9 - Allcalinité hydroxyde & carbonatée et carbonatée & bicarbonatée de l'effluent de chaque baril

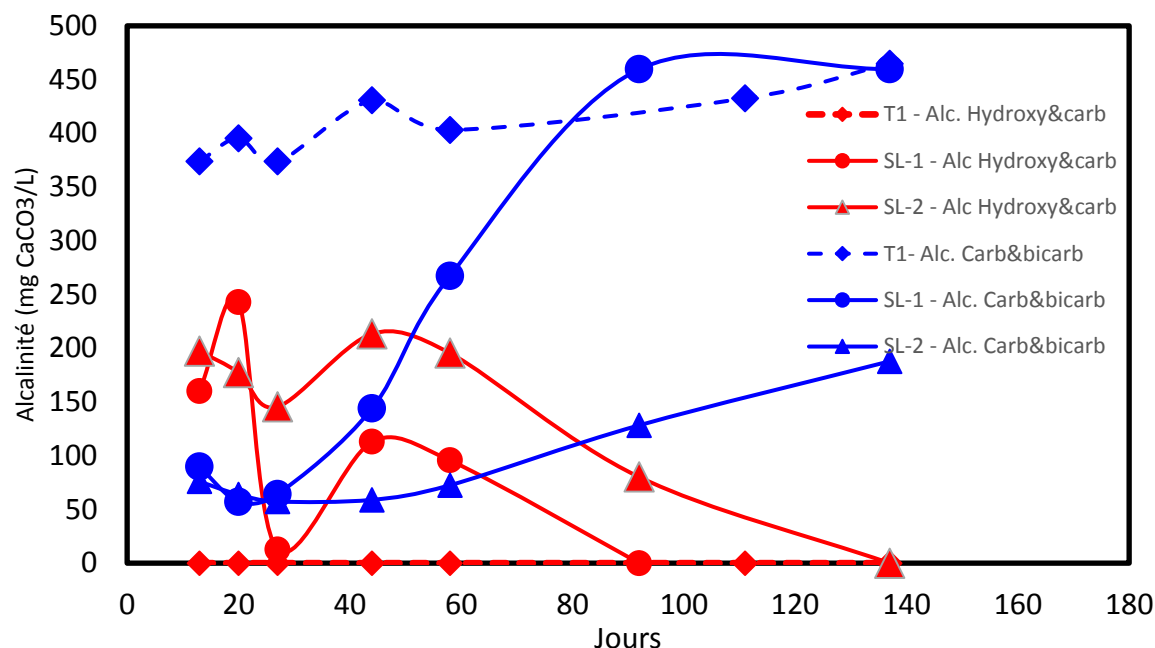


Figure 4-10 - Alcalinité hydroxyde & carbonatée et carbonatée & bicarbonatée de l'effluent de chaque baril à scories lavées

Dans les figures 4-9. et 4-10, dans les barils et les barils à scories lavées, l'alcalinité hydroxyde tend vers zéro et l'alcalinité carbonatée tend vers la valeur de l'affluent, vers la fin de vie des réacteurs à scories. Au moment où le pH diminue, le  $\text{CaCO}_3$  précipite dans les lits de scories et l'alcalinité est principalement d'origine bicarbonatée.

## 4.5 MES/MVES

La matière en suspension et la matière volatile en suspension ont été analysées après trois mois du début de l'expérience et à la fin de vie des filtres.

Autant les colonnes que les barils et les barils à scories lavées, retiennent une partie de la matière en suspension. Dans la figure 4-11, on remarque que la MES est surtout retenue dans la dernière colonne et dans les deux derniers barils. Ce sont les filtres dont la granulation est la plus fine, de 2 à 5 mm. Dans le cas de scories lavées, le dernier filtre (granulation de 5 à 10 mm) retient plus de

MES. Si la valeur de la MES à la sortie du filtre est supérieure à celle à l'entrée, cela signifie que de la matière en suspension accumulée est relarguée.

La même tendance est observée pour la MVES. Les filtres à granulation la plus fine (2-5mm) sont les plus susceptibles à retenir la MVES. Le phénomène de relargage de la MVES accumulée est également remarqué.

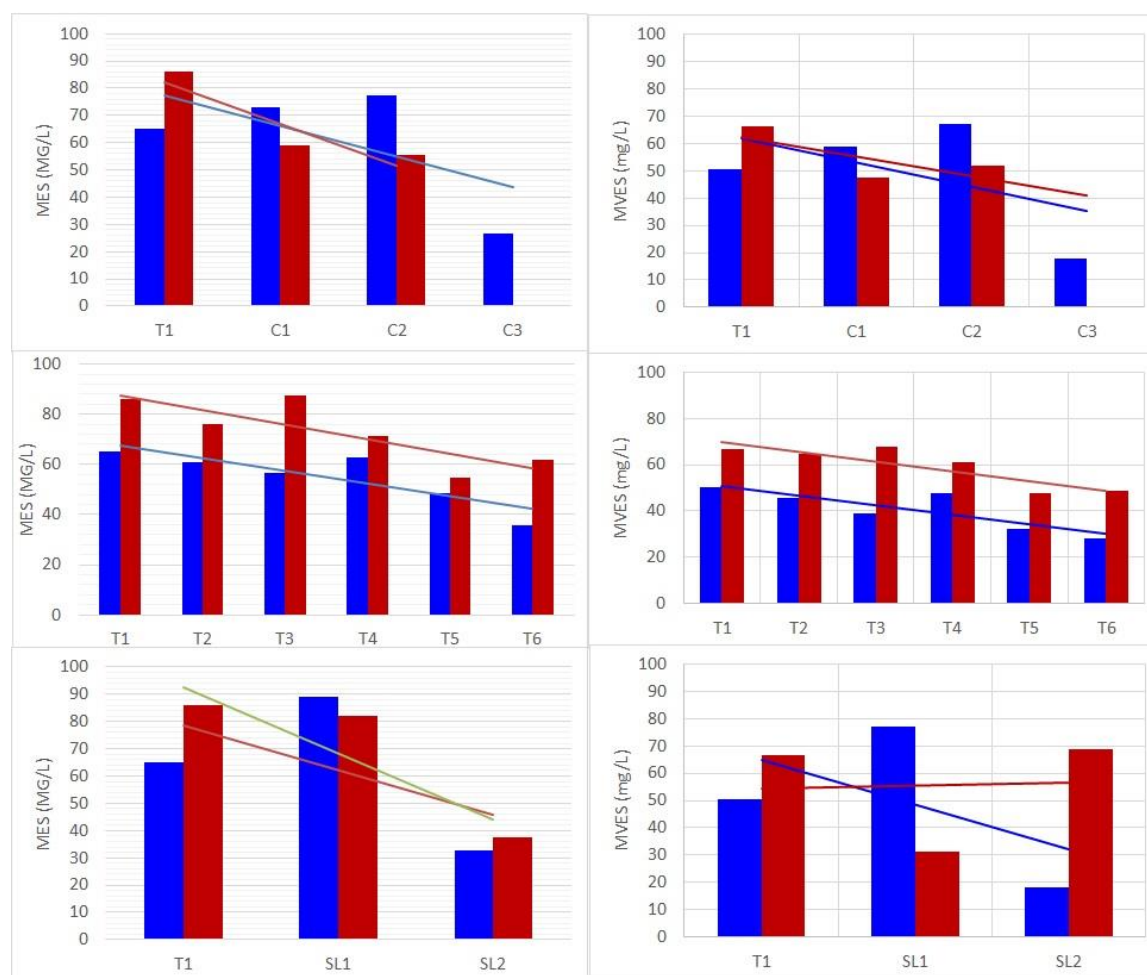


Figure 4-11 – MES et MVES des filtres à scories pour le jour 92 (bleu) et le jour 111 (rouge)

## 4.6 Longévité des filtres à scories

La longévité de chaque réacteur a été définie comme la période de fonctionnement du chaque filtre depuis sa mise en fonctionnement jusqu'à l'épuisement de scories, quand la concentration de o-

PO<sub>4</sub> à la sortie du réacteur est proche de celle à l'affluent,  $\frac{o-PO_4(\text{filtre à scories})}{o-PO_4(\text{affluent})} = 0.9$ . La capacité de l'enlèvement (CE) de o-PO<sub>4</sub> du chaque filtre est calculée en divisant la masse totale de o-PO<sub>4</sub> accumulé par chaque filtre pendant sa période de vie, par la masse totale des scories dans le filtre:

$$TA = \frac{\int_0^{t_{\text{vie\_filtree}}} Q * C_{o-PO_4} * dt}{M_{\text{scories}}} = \frac{\sum_{i=1}^{no\_échantillons} Qi(C_{i-1\ o-PO_4}^{IN} - C_{i\ o-PO_4}^{OUT})\Delta t_i/2}{M_{\text{scories}}}$$

Dans la figure 4-12, le temps de vie des colonnes à scories est inférieur à celui de barils avec l'exception de la deuxième colonne qui contient des scories de 5 – 10 mm pour laquelle la longévité est égale à celle du baril T4, qui est le deuxième baril des scories de 5 – 10 mm. La longévité réduite des colonnes est expliquée par le renardage (écoulement préférentiel) dans les colonnes qui sont alimentées par un orifice central sur la plaque de base. Nous avons récolté des échantillons de scories placées sur l'axe de la colonne et des scories placées proche de la paroi de la colonne. Les échantillons ont été testés ensuite en batch pour 24 h avec une solution 13.8 mg/L de o-PO<sub>4</sub>. Les résultats présentés dans le tableau 4-4 montrent que l'échantillon pris au centre est beaucoup plus réactif que celui pris sur la paroi, donc dans les colonnes il y a un écoulement préférentiel et la colonne n'est pas utilisée à sa pleine capacité. Cette expérience peut expliquer la différence remarquée dans le tableau 4-5 entre les taux d'enlèvement des colonnes et des barils.

Tableau 4-4 - Teste sur la réactivité des scories usées.

Échantillon	pH	Alcalinité (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Alcalinité moyenne (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	o-PO <sub>4</sub> (mg/L)
Scories - centre	10.71	138	138	0.88
Scories - centre	10.74	122		
Scories - parois	-	82.5	82.5	8.7
Scories - parois	9.89	82.1		
Témoin	6.73	6.1	6.1	13.8
Témoin	6.55	6.3		

Dans le tableau 4-5., on remarque que le premier baril de scories de 2 – 5 mm s'épuise plus vite que le deuxième, mais le taux d'enlèvement de o-PO<sub>4</sub> est supérieur à celui-ci.

La colonne de 2 – 5 mm a la longévité la plus petite et le taux d'enlèvement le plus bas. La formation de la couche de CaCO<sub>3</sub> autour des scories a généré une perte de charge grande et colonne C3 a été colmatée. Des scories plus fines peuvent assurer une bonne surface d'échange, mais le risque de colmatage et d'écoulement préférentiel après le développement de la couche de CaCO<sub>3</sub> est trop grand. Le baril contenant des scories de 2 - 5 mm a un taux d'enlèvement de o-PO<sub>4</sub> inférieur à celui de 5 – 10 mm (figure 4-12). Après 90 jours la perte de charge dans les barils de 2 – 5 mm a augmenté tel que l'eau est passée dans l'évent en contournant ces filtres. L'avantage d'une surface d'échange grande est surpassé par les inconvénients posés par le colmatage. *On ne recommande pas l'utilisation de scories plus fines que 5 -10 mm.*

Tableau 4-5 – La longévité des filtres réactives en fonction de l'accumulation de o-PO<sub>4</sub>, de diamètres des particules et de TRHv.

<b>Filtre</b> <b>Unités</b>	<b>total o-PO<sub>4</sub></b> <b>(mg-P)</b>	<b>o_PO<sub>4</sub></b> <b>(mg-P/kg scories)</b>	<b>Longévité</b> <b>(jours)</b>	<b>D<sub>part.</sub></b> <b>(mm)</b>	<b>TRH<sub>v</sub></b> <b>(h)</b>
C1	4140	32	27	10-20	24
C2	9358	70	92	5-10	24
C3	992	8	27	2-5	24
T2	16400	50	58	10-20	24
T3	48376	140	58	5-10	24
T4	33775	98	92	5-10	24
T5	27577	82	100	2-5	24
T6	18253	54	92	2-5	24
SL1	46565	142	100	5-10	36
SL2	5481	16	130	5-10	36

Les barils de 5 – 10 mm ont eu le CE le plus élevé (figure 4-16). Le deuxième baril de 5 – 10 mm a eu un CE inférieur au premier baril de 5 – 10 mm. Pendant le premier mois du traitement, il recevait une très faible concentration de o-PO<sub>4</sub>. Cependant, il recevait une charge importante de

$\text{CaCO}_3$  qui a épuisé les scories malgré l'absence du phosphore. Une partie de  $\text{CaCO}_3$  alimenté a précipité sur la surface des scories pour créer une barrière contre le passage de  $\text{CaO}$  dans l'eau.

L'enlèvement dans le premier baril à scories lavées (5 à 10 mm) est comparable au premier baril de 5 à 10 mm de scories non lavées (140 mg-P/L vs 142 mg-P/L). La conception des deux barils est identique. La présence de la poussière de scories, très réactive devrait augmenter la durée de vie du filtre en retardant la formation de la couche de carbonate sur les scories de 5 – 10 mm. La poussière joue le rôle de scories de sacrifice. Donc, malgré la présence de la poussière, la longévité du baril à scorie non lavée a été inférieure à celui contenant des scories lavées. Le TRHv qui est de 36 h par rapport à 24 h pour les scories non lavées explique cette différence de longévité.

Pour les eaux usées domestiques, où la charge moyenne en phosphate est de 4 mg-P/L à 12 mg-P/L (Metcalf & Eddy, 2003), la concentration du P ne joue pas un rôle déterminant pour le temps de vie du filtre à scorie. Ce qui influence le plus est le TRHv, la dimension des scories et l'alcalinité carbonatée de l'affluent du filtre.

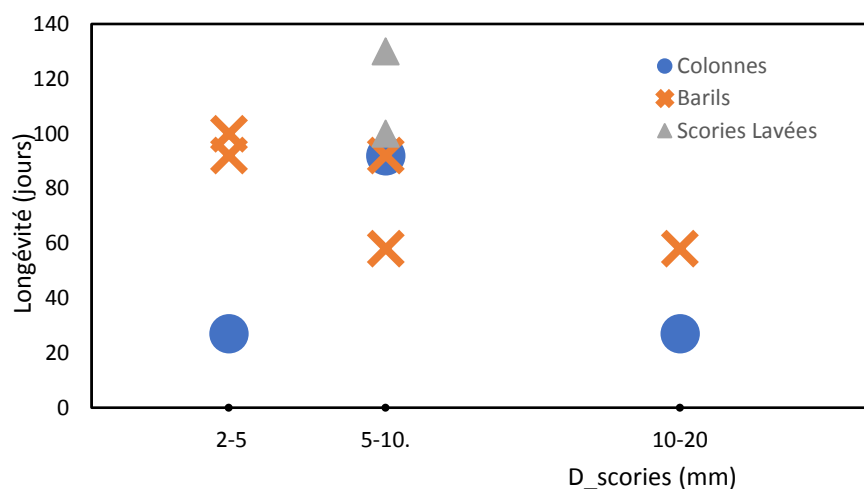


Figure 4-12 – Longévité de chaque type de filtre à scories en fonction des diamètres des scories

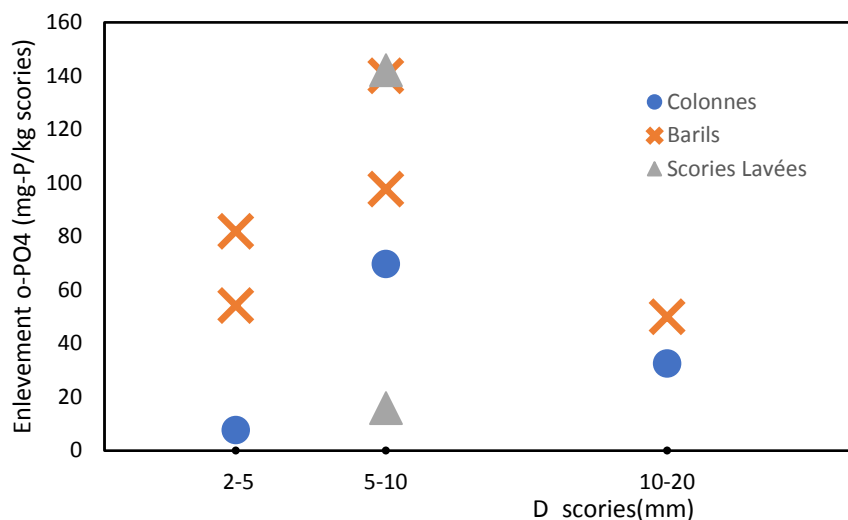


Figure 4-13 - Enlèvement total de  $\text{o-PO}_4$  en fonction du diamètre des scories

Les scories épuisées ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un microscope JSM-7610F. On remarque dans la figure 4-14 que le phosphore représente autour de 0,4% de la masse de la couche qui entoure la graine de scorie. La masse prédominante est celle de carbonate de calcium. Cette observation conduit à la conclusion que l'épuisement des scories n'est pas corrélé avec la masse de phosphore précipité sur la surface de la particule de scorie, mais plutôt avec l'alcalinité d'origine carbonatée de l'affluent.

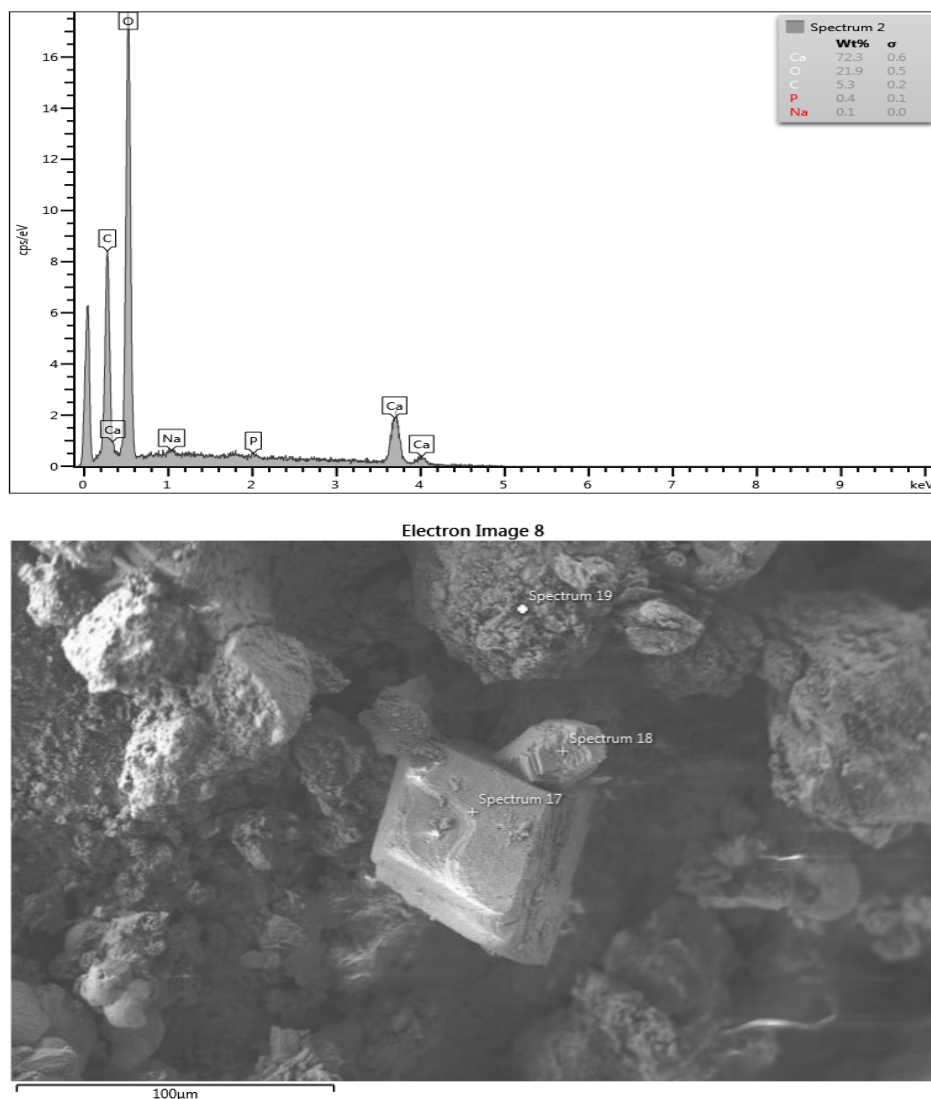


Figure 4-14 – Concentrations massiques des composantes de la couche qui enveloppe les graines de scories (en haut) et l’image des cristaux formés sur la surface des scories (en bas) obtenues avec le microscope électronique à balayage, JSM-7610F.

## 4.7 TRH

La représentation graphique de la longévité en fonction du temps de rétention hydraulique réel, pour les scories de 5 -10 mm (les plus performantes) est présenté dans la figure 4-15. Trois points ne sont pas suffisants pour modéliser une courbe.



Tableau 4-6 - TRH et longévité pour les filtres de scories de 5 - 10 mm

Filtre	Granulométrie	TRH	Longévité
Unités	mm	h	d
T3	5-10	2.05	58
C2	5-10	3.39	92
SL1	5-10	7.36	100
"	Extrapolation	110	?

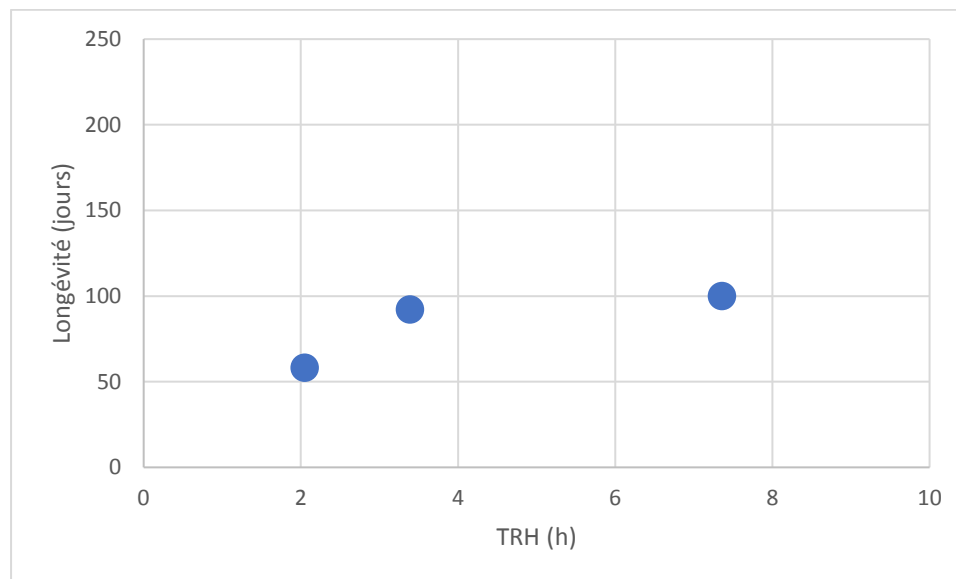


Figure 4-15 - Longévité en fonction du TRH réel pour les scories de 5 - 10 mm

Le nombre de barils nécessaires au traitement diminue considérablement si l'alcalinité de l'affluent est diminuée avant d'être acheminée aux filtres à scories.

## CHAPITRE 5 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

La technologie des filtres à scories pour le traitement du phosphore a été utilisée avec les eaux usées municipales de St-Roch de L'Achigan. L'installation pilote était formée par trois filières de traitement indépendantes alimentées par les eaux brutes décantées préalablement dans une fosse septique. La première filière était composée de trois colonnes à scories en série, la deuxième filière était formée par cinq barils et la dernière filière de traitement était composée de deux barils à scories lavées. Le système de colonnes a une longévité de 27 jours, pendant laquelle la concentration de  $\text{o-PO}_4$  à la sortie était inférieure à 0.36 mg-P/L. L'efficacité globale de 90% après 27 jours diminue à 15% après 58 jours. La colonne la plus performante était la colonne 2 chargée de scories de 5 – 10 mm. Le taux d'enlèvement était de 70 mg-P/kg scorie pendant sa durée de vie.

L'efficacité globale des barils était de 99% dans les 58 premiers jours quand la concentration de  $\text{o-PO}_4$  à la sortie était de 0.05 mg-P/L. Le baril le plus performant était le premier baril chargé de scories de 5 – 10 mm avec une efficacité d'enlèvement de 140 mg- P/kg scories.

Les barils à scories lavées ont eu la longévité la plus grande, soit 92 jours. Pendant cette période, l'efficacité de l'enlèvement de  $\text{o-PO}_4$  était de 95% - 99% et la concentration à l'effluent, en bas de 0.1 mg-P/L. Le baril à scories lavées le plus performant était le premier baril qui avait une granulométrie des scories de 5 - 10 mm.

La granulométrie des scories joue un rôle très important dans la durée de vie des filtres, mais aussi dans l'efficacité de l'enlèvement. Les scories de 5 - 10 mm sont les plus efficaces et elles ont la longévité la plus grande. Les scories plus fines sont plus réactives, mais leur durée de vie est inférieure à celles de 5 – 10 mm à cause de la couche de calcite qui enveloppe rapidement les scories. Les scories plus fines que 5 -10 mm (ex. 2 – 5 mm) ont formé de conglomerats des particules soudées par la calcite qui ont colmaté les filtres autant dans les colonnes que dans les barils. On recommande l'utilisation des scories de 5 – 10 mm pour les applications à pleine échelle.

Le temps de rétention joue un rôle important dans la longévité des scories. Le  $\text{TRH}=7.36$  h par baril, pour les barils à scories lavées peut être considéré un point de référence pour les prochaines recherches. Pour un effluent ayant une alcalinité de 411 mg  $\text{CaCO}_3$ /L, et une longévité du système de 200 jours, un nombre aussi grand que 40 barils de 200 L pourrait être nécessaire pour traiter un

débit de 1000 L/jour. Toutefois, ce nombre peut être diminué si on utilise des barils de scories de sacrifice changeables à chaque 2 mois.

L'épuisement des scories n'est pas relié au phosphore contenu dans l'affluent, mais plutôt à l'alcalinité de l'affluent. Le phosphore est très peu présent (0.4 % wt seulement) dans la couche qui entoure la scorie, le reste étant de la calcite. Il est important à noter que les filtres à scories s'épuisent même en absence du phosphore, seulement par la précipitation de  $\text{CaCO}_3$ . Afin de pouvoir augmenter la longévité de filtres à scories, il est recommandé d'utiliser des barils sacrificiels pour la précipitation de la calcite ou de garder un pH de 11 - 12 dans le premier baril de traitement. À cette valeur du pH, le  $\text{CaCO}_3$  reste en solution et les conditions sont favorables à la formation de l'apatite. Récemment, l'ajout d'hydroxyde de sodium dans le filtre à scorie a été utilisé pour améliorer la longévité des scories (Taejun et al., 2017).

Une autre solution pourrait s'avérer l'ajout dans les premiers deux barils de la poussière de scories qui serait fluidisée dans les cavités formées entre les grains de scories de 10 – 20 mm ou 5 – 10 mm. La poussière de scories, très réactive, réagirait rapidement avec le carbonate présent dans l'affluent. La granulation des scories dans les barils sacrificiels reste l'objet d'étude puisque le risque de cimentation des cavités entre les grains de scories est grand.

La qualité de l'écoulement dans les filtres influence beaucoup la longévité et l'efficacité des filtres à scories. Les colonnes avec l'alimentation au centre de la plaque de base sont moins efficaces que les barils. L'écoulement dans les barils peut être amélioré par l'ajout de chicanes de type annulaire en feuille de plastique sur les parois et sur la conduite centrale d'alimentation.

Le premier objectif de l'étude a été atteint. La technologie a été testée avec des eaux usées réelles. Le deuxième objectif était de trouver les paramètres de conception et de fonctionnement des filtres à scories. L'alcalinité n'était pas prise en considération comme facteur déterminant pour la longévité des scories. Les principaux paramètres de conception retenus sont la dimension des scories, entre 5 -et 10 mm, et un TRH supérieur à 7.4 h pour le filtre individuel. La qualité de l'écoulement doit être améliorée par l'ajout des chicanes. L'alcalinité devrait être baissée au maximum possible par l'ajout de barils de sacrifice ou par un prétraitement.

Pour opérer les filtres à scories, le pH est le principal paramètre à regarder. Un pH inférieur à 10 est le signe de l'épuisement du filtre à scories. La conductivité, qui donne beaucoup des

informations dans les expériences de laboratoire, quand on contrôle L'effluent, n'est pas facile à interpréter dans le contexte des eaux usées réelles. L'alcalinité hydroxyde & carbonatée, déterminée par titration acide entre pH 8.5 et 4.3 est un deuxième paramètre important à suivre. La valeur de cette alcalinité de l'effluent du premier filtre est autour de 100 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ . Si le système utilise des filtres sacrificiels, le filtre pour lequel l'alcalinité hydroxyde & carbonatée atteint 5 à 10 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  doit être changé.

La technologie de filtres à scories pour le traitement du phosphore dans les eaux usées est prometteuse et est applicable facilement dans un contexte de faible alcalinité (en bas de 100 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ) de l'affluent. L'opération de cette technologie s'éloigne du concept de procédé passif si elle est appliquée aux eaux usées avec une alcalinité proche de 400 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ .

## RÉFÉRENCES

- Barca, C., Meyer, D., Liira, M., Drissen, P., Comeau, Y., Andrès, Y., et Chazarenc, F. (2014). Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in small wastewater treatment plants: removal mechanisms and performance. *Ecological Engineering*, 214-222.
- Canadian Slag Association. (2009). *Technical Info*. Récupéré sur canslag.ca: <http://canslag.ca/techinfo.html>
- Chand, P., Chags I., Klimenski, A. and Lyngsie, G. (2017). A review of phosphorus removal structures: How to assesand compare their performance. *Water*,(9) 1-22.
- Chang, R., Choi, D., Kim, M. H., and Park, Y. (2017). Tuning crystal polymorphisms and structural investigation of precipitated calcium carbonates for CO<sub>2</sub> mineralization. *ACS Sustain. Chem. Eng.*(5), 1659-1667.
- Chazarenc, F., Brison, J., Comeau, Y. (2007). Slag columns for upgrading phosphorus removal from constructed wetland effluents. *Water Sci. Technol*, 109-115.
- Chu, D. H., Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Hyun Baek, I. I., Nam, S. C., Yoon, Y. (2013). CO<sub>2</sub> mineralization into different polymorphs of CaCO<sub>3</sub> using an aqueous-CO<sub>2</sub> system. *RSC Adv.*(3), 21722-21729.
- Claveau-Mallet, D., Courcelles, B., Comeau, Y. (2014). Phosphorus removal by steel slag filters: modeling dissolution and precipitation kinetics to predict longevity. *Environ. Sci. Technol.*, 7486-7493.
- Claveau-Mallet, D., Courcelles, B., Pasquier, P., Comeau, Y. (2017). Numerical simulations with the P-Hydroslag model to predict phosphorus removal by steel slag filters. *Water Res.*, 421-432.
- Claveau-Mallet, D., Wallace, S., Comeau, Y. (2012). Model of phosphorus precipitation and crystal formation in electric arc furnace steel slag filters. *Environmental Sci. Technology*, 1465-1470.

- Cortney, A. (2015, septembre 12). *Chemistry lesson: calcium carbonate solubility*. Récupéré sur <http://www.luckysci.com>: <http://www.luckysci.com/2015/09/chemistry-lesson-calcium-carbonate-solubility/>
- De-Bashan, Luz E., Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research*, 38(19), 4222-4246.
- Drizo, A., Forget, C., Chapuis, R.P., Comeau, Y. (2006). Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Research*, 40(8), 1547-1554.
- Greenstone Struictural Solutions. (2008, August). *Environmental fact sheet* . Récupéré sur <http://www.greenstonestructuralsolutions.ca>:  
<http://www.greenstonestructuralsolutions.ca/dev/wp-content/uploads/2016/10/CSSBI-Environmental-fact-sheet-2.pdf>
- IRSTEA. (2017, 12 07). *Phosphore des eaux usées : nouvelles données, conséquences pour l'épuration*. Récupéré sur [irstea.fr](http://irstea.fr): <https://epnac.irstea.fr/wp-content/uploads/2012/05/Phosphore-des-eaux-us%C3%A9es.pdf>
- Johansson, L., Gustavsson, J. P. (2000). Phosphate removal using blast furnace slag and opoka mehanisms. *Water research*, 34(1), 259-565.
- Johansson-Westholm, L. (2006). Substrates for phosphorus removal-potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water Research*, 40(1), 121-132.
- Kalyoncu, R. S. (2000). *SLAG—IRON AND STEEL*. Récupéré sur [minerals.usgs.gov](http://minerals.usgs.gov):  
[https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron\\_&\\_steel\\_slag/790400.pdf](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_&_steel_slag/790400.pdf)
- Kim, E.H., Lee, D.W., Hwang, H.K., Yim, S. (2006). Recovery of phosphates from wastewater using converter slag: kinetics analysis of a completely mixed phosphorus crystallization process. *Chemosphere*, 63(2), 192-201.
- Koiv, M., Kunaal, M., Stephen, B., Claveau-Mallet, D., Comeau, Y. (2016). Treatment of fish farm sludge supernatant by aerated filter beds and steel slag filters—effect of organic loading rate. *Ecological engineering*, 190-199.

- MDDELCCC. (2015, novembre 27). *Traitement tertiaire*. Récupéré sur <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/>: <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/domestique/chap8.pdf>
- MDDELLCCC. (2009, juillet). *Position ministérielle sur la réduction du phosphore dans les rejets d'eaux usées d'origine domestique*. Récupéré sur <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/>: <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/reduc-phosphore/index.htm>
- Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater engineering*. New Delhi: Mc Graw Hill Education.
- National Slag association. (2013). *Slag in History*. Récupéré sur [nationalslag.org](http://www.nationalslag.org): <http://www.nationalslag.org/slag-history>
- National Slag Association. (2013). *STEEL SLAG BASE AND SUBBASE AGGREGATE*. Récupéré sur [www.nationalslag.org](http://www.nationalslag.org): [http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/sf\\_prod\\_info\\_sheet.pdf](http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/sf_prod_info_sheet.pdf)
- Proctor, D.M., Fehling, K.A., Shay, E.C., Wittenborn, J.L., Green, J.J., Avent, C., Bigham, R.D., Connolly, M., Lee, B., Shepker, T.O., Zak, M.A., (2000). Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags. *Environmental Science and Technology*, 8(34), 1576-1582.
- Ramakrishna, C., Thenepalli, T., Huh, J.-H., and Ahn, J. W. (2016). Precipitated calcium carbonate synthesis by simultaneous injection to produce nano whisker aragonite. *J. Korean Ceram. Soc*(53), 222-226.
- Ribooga, C., Semin, K., Seungin, Lee, Soyoung, C., Minhee, K. and Youngjune, P. (2017). Calcium Carbonate Precipitation for CO<sub>2</sub> Storage and Utilization: A Review of the Carbonate Crystallization and Polymorphism. *Front. Energy Res.*, 5, 1-12.
- Roques, H. (1990). *Fondaments théoriques du traitement chimique des eaux*. (Vol. II). Paris: Technique et documentation - Lavoisier.
- Stumm, W., Morgan, J. (1996). *Aquatic chemistry - Chemical equilibria and rats in natural waters*. 3rd edition. Iowa, USA: Wiley - Interscience publication.

- Taejun, P., Vanvimo, I. A., Sungkyu, M., Eunheyea, C. (2017). Application of steel slag coated with sodium hydroxyde to enhance precipitation-coagulation of phosphorus removal. *Chemosphere*(167), 91-97.
- Vohla, C., Koiv, M., Bavor, H.J., Chazarenc, F., Mander, U. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands e a review. *Ecological Engineering*, 37(1), 70-89.



## ANNEXE 1 – Phosphore total

### Colonnes

Le o-PO<sub>4</sub> représente seulement une fraction du phosphore total. Pourtant, les exigences de rejet sont imposées sur le phosphore total. Dans l'affluent du système, le ratio o-PO<sub>4</sub>/P<sub>t</sub> est situé entre 0.5 - 0.8. Dans les filtres à scories, le rapport o-PO<sub>4</sub>/P<sub>t</sub> diminue au long de la filière de traitement.

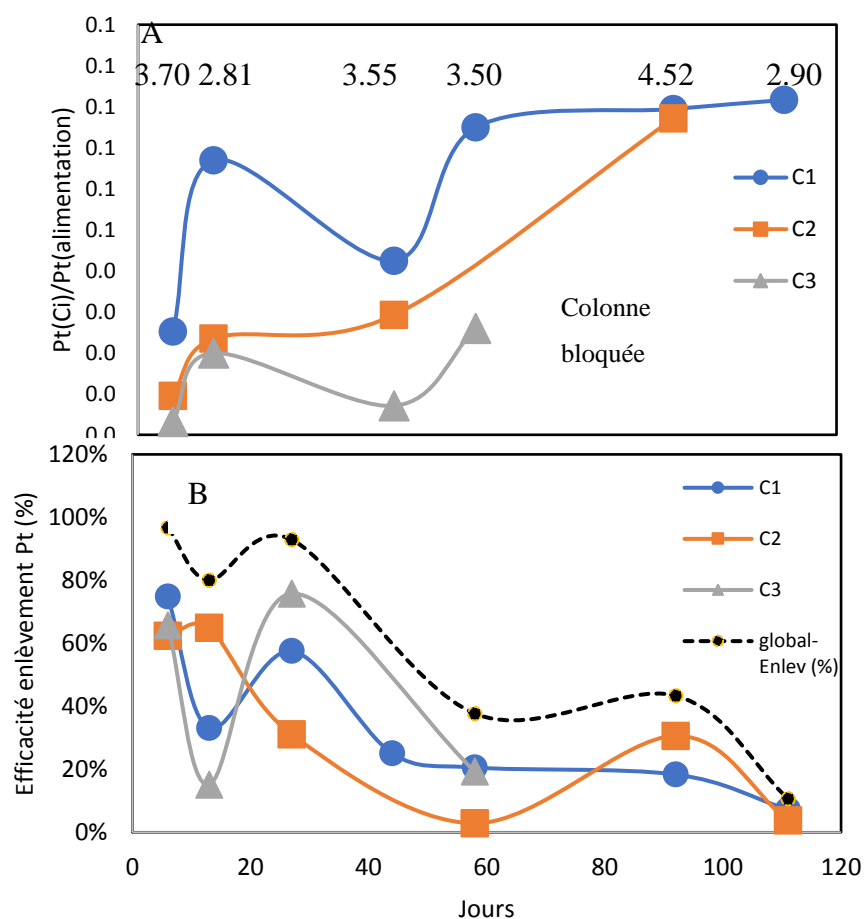


Figure A1.0-1 - A : Concentration du Pt à la sortie de chaque colonne normalisée par rapport à l'alimentation. Dessus chaque point est marquée la concentration de Pt (mg-P/L) dans l'alimentation. B : L'efficacité d'enlèvement dans chaque colonne et l'efficacité globale.

Dans la figure A1.0-1A on remarque que pour la colonne 1, les rapports  $P_t(C1)/P_t(\text{alimentation})$  se rapprochent de 1 après 58 jours, ce qui signifie une perte de l'efficacité du traitement. Le ratio

$P_t(C2)/P_t(\text{alimentation})$ , pour la deuxième colonne à scories, est proche de 1 après 92 jours. Le  $P_t$  à la sortie du système de traitement varie de 0.12 mg-P/L à 0.37 mg-P/L pendant les premiers 44 jours de traitement, pour arriver jusqu'à 2.18 mg-P/L le jour 92, après le colmatage de la troisième colonne.

L'efficacité globale d'enlèvement du  $P_t$  du système de colonnes, présenté dans la figure A1.0-1B, était de 93% après 27 jours, mais elle a diminué à 38% après 58 jours.

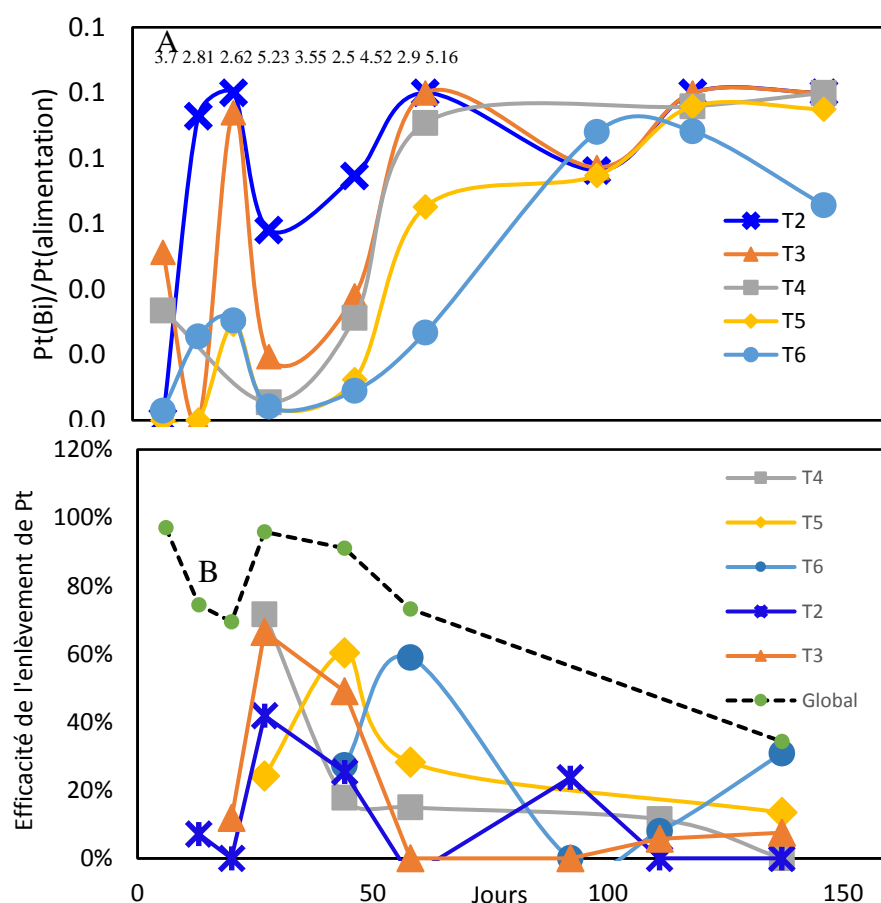


Figure A1.0-2 – A : Concentration du  $P_t$  à la sortie de chaque baril, normalisée par rapport à l'alimentation. Au-dessus de chaque point est marquée la concentration de  $P_t$  (mg-P/L) dans l'alimentation. B : L'efficacité d'enlèvement dans chaque baril à scories et l'efficacité globale.

L'efficacité de chaque colonne a été calculée selon la formule :  $Eff(Ci) = \frac{P_t(C_{i-1}) - P_t(C_i)}{P_t(C_{i-1})}$ , ou

$P_t(C_i)$  est la concentration du phosphore totale dans la colonne  $i$ ,  $i=1$  à 3. Pour la colonne 1  $P_t(C_0)$  représente la concentration de l'affluent du système dans le baril d'alimentation, T1.

## Barils

L'évolution du Pt dans le système de barils est présentée dans la figure A1.0-2. Une concentration de Pt relative à l'alimentation proche de 1 (figure A1.0-2.A) signifie une faible efficacité du traitement. La concentration du Pt à la sortie du premier baril augmente brusquement jusqu'au ratio  $Pt(B2)/Pt(B1)=1$  dans les 20 premiers jours. Le ratio diminue à 0.58, par la suite, dans le jour 27, mais ce fait n'est pas relié à une revigoration des scories du premier baril de traitement, mais plutôt à l'augmentation de la concentration de Pt dans l'affluent qui passe de 2.6 mg-P/L à 5.23 mg-P/L. Le traitement est d'autant plus efficace que la concentration dans l'affluent est grande.

Dans la figure A1.0-2B on remarque aussi que l'accroissement de la concentration du Pt dans l'alimentation a comme résultat un traitement plus efficace. Pour le baril T2, le premier réacteur à scories, l'accroissement de la concentration de Pt de 2.61 mg-P/L conduit à une augmentation de l'efficacité de 60% (le jour 27). Dans le jour 92, l'accroissement de 2.02 mg-P/L de la concentration de Pt dans l'affluent est associé à une augmentation de l'efficacité du traitement de 24%. Après 44 jours, l'efficacité totale du système pour l'enlèvement du Pt, est 94%, mais après 58 jours diminue à 73%. Après 137 jours, vers la fin de vie du système, l'efficacité globale est de 34%. L'efficacité de chaque colonne est calculée selon la formule :  $Eff(Ti) = \frac{P_t(Ti-1) - P_t(Ti)}{P_t(Ti-1)}$ ,  $i=1$  à 6.

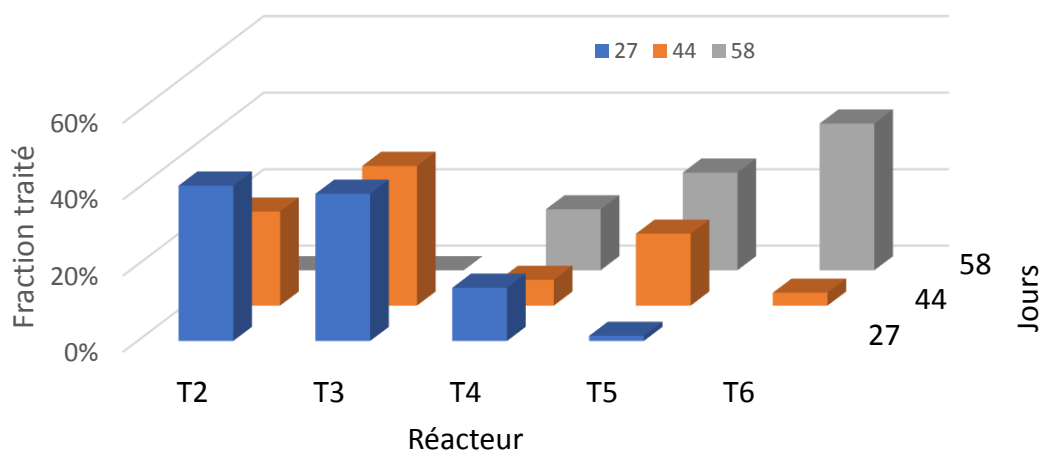


Figure A1.0-3 - Contribution de chaque baril à l'enlèvement du Pt.

La contribution de chaque baril de scories à l'enlèvement du Pt de l'affluent est représentée dans la figure A1.0-3. Pendant les premiers 27 jours, 41% du Pt de l'affluent est traité dans le premier baril à scories (T2) et 39% dans le deuxième baril (T3). Les 14% du restant de Pt sont traités dans le baril T4. La contribution de T5 est négligeable en ce moment. Avec le temps, les scories des premiers barils sont épuisées et leur contribution diminue pendant que la déphosphoration est prise en charge par les scories des barils subséquentes. Après 58 jours, la contribution au traitement des premiers deux barils devient négligeable. En ce moment, 16% du Pt alimenté est traité par T4, 26% par T5 et 38% par le T6.

### ***Barils à scories lavées***

La concentration de Pt à la sortie du premier baril de scories lavées, SL1, augmente jusqu'à 0.8 de la concentration de Pt alimenté après 58 jours (figure A1.0-4A). L'efficacité de ce réacteur se trouve entre 78% et 98% dans les premiers 27 jours. Après 44 jours elle diminue et le jour 58 elle est juste 13% (fig. A1.0-4B). La période de vie du premier baril à scories lavées est de 58 jours. La concentration de Pt alimentée au deuxième baril est faible pendant les premiers 58 jours et le ratio  $Pt(SL2)/Pt(B1)$  est inférieur à 0.1 (B1 est le baril d'alimentation du système avec l'eau de fosse septique). L'efficacité du deuxième baril, SL2, commence augmenter et attend le maximum de 97% quand SL1 attend la première fois son minimum.

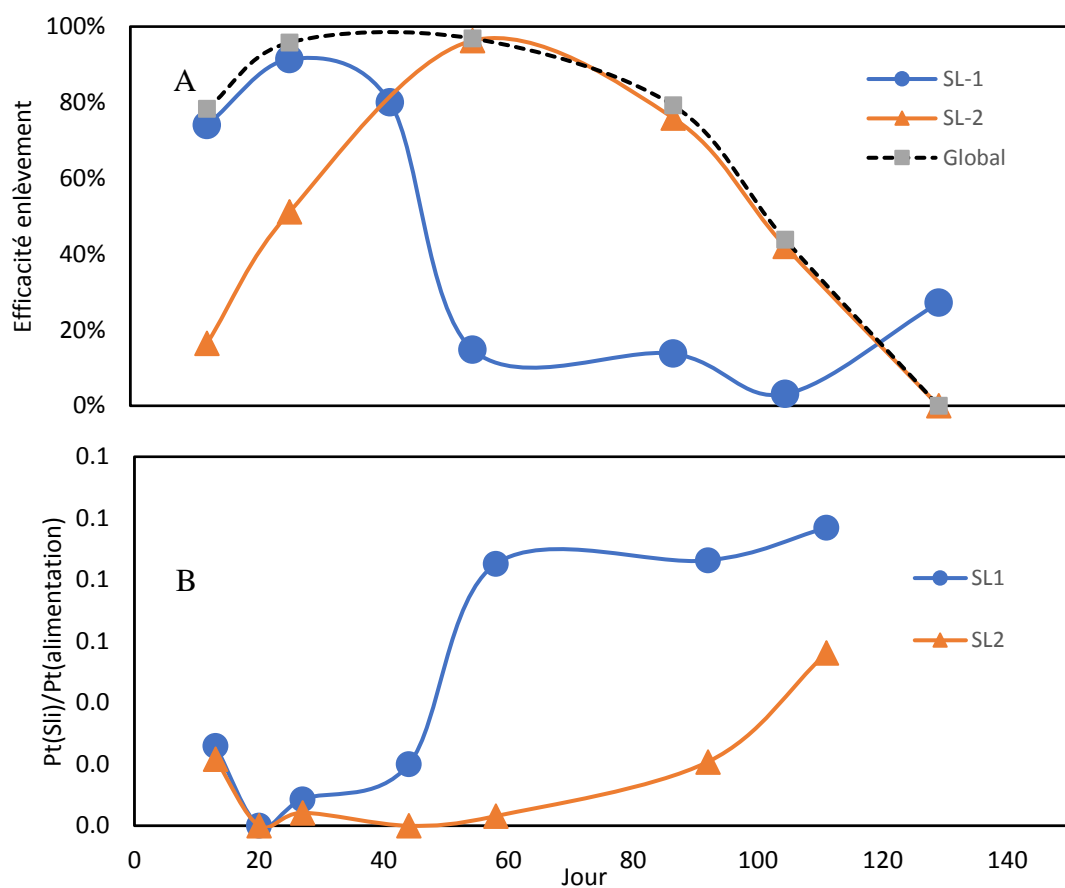


Figure A1.0-4 - A : Concentration du Pt à la sortie de chaque baril de scories lavées, normalisée par rapport à l'alimentation. Dessus chaque point est marquée la concentration de Pt (mg-P/L) dans l'alimentation. B : L'efficacité d'enlèvement dans chaque baril de scories lavées et l'efficacité globale.

## ANNEXE 2 – Taux d'enlèvement du phosphore vs la variation de la conductivité

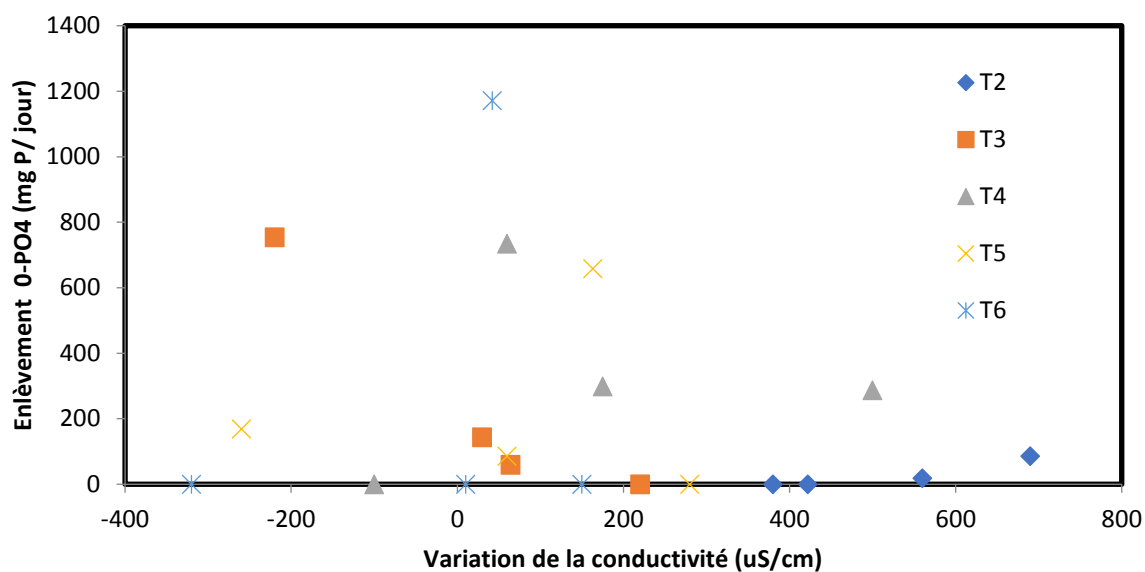


Figure A2.0-1 – Taux d'enlèvement de l'o-PO<sub>4</sub> vs la variation de la conductivité dans les filtres à scories pour la filière de barils.

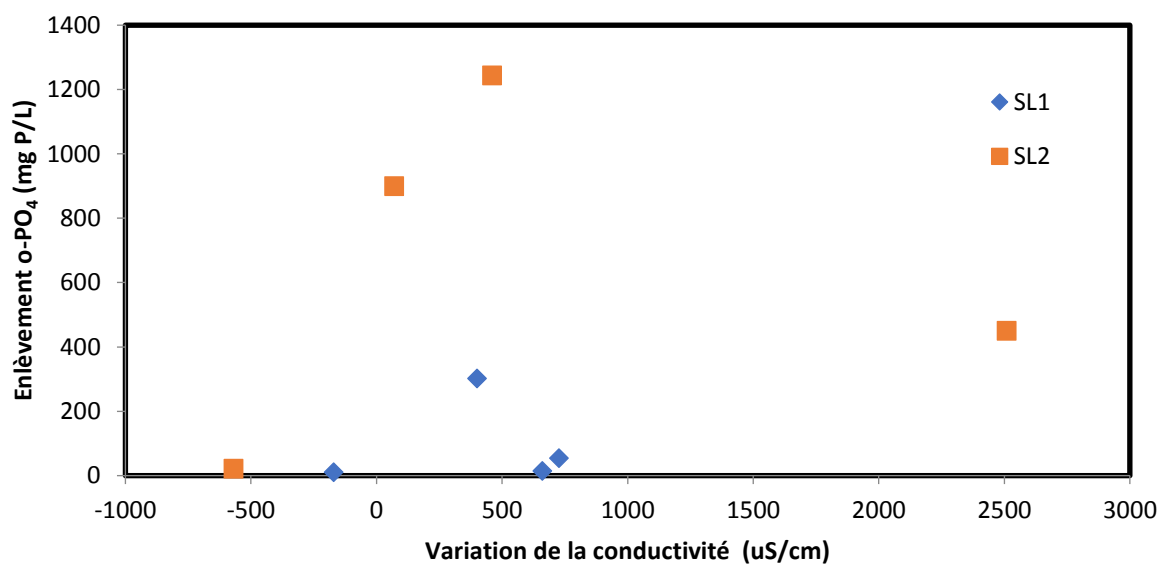


Figure A2.0-2 - Taux d'enlèvement de l'o-PO<sub>4</sub> vs la variation de la conductivité dans les filtres à scories pour la filière de barils.

### ANNEXE 3 – Mesure du débit

Tableau A3.0-1- Débit dans chaque filière. La validation a été réalisé par la méthode de pesé durant un cycle de pompage.

Baril aliment. et pompe fosse septique				Baril s				VALIDATION				Colonnes				VALIDATION				Barel of Washed Slag				VALIDATION			
Main pump	Temps mort	Vol. Effective		Pompe	T. pompage	Débit	TR H	Masse_eau (kg)	Débit	Pompe	Pumping time	Estimated flow	TR H	Masse_eau (kg)	Débit	Pompe	Pumping time	Estimated flow	TR H	Masse_eau (kg)	Débit	Pompe	Pumping time	Estimated flow	TR H	Masse_eau (kg)	Débit
Day min	min	(L)		L/min	min/day	L/day	h	kg	kg/jour	L/min	min/day	L/day	h	kg	kg/jour	L/min	min/day	L/day	h	kg	kg/jour	L/min	min/day	L/day	h	kg	kg/jour
1	80.00	3.00	160.00	1.78	554	986	24	248	992	0.362	554	201	25	48	192	0.458	554	254	38								
2	80.00	3.00	160.00	1.8	552	994	24	249	996	0.365	552	201	25			0.458	552	253	38	60	240						
4	80.00	3.00	160.00	1.8	552	994	24	252	1008	0.363	552	200	25			0.458	552	253	38								
5	80.00	3.00	160.00	1.81	548	992	24			0.399	548	219	23	57	228	0.458	548	251	38								
6	80.00	3.00	160.00	1.81	547	991	24			0.4	547	219	23			0.463	547	253	38	65	260						
12	80.00	3.00	160.00	1.81	553	1001	24	249	996	0.337	553	186	27			0.463	553	256	37								
20	80.00	6.00	160.00	1.81	536	971	23			0.39	536	209	24	49	196	0.463	536	248	39								
27	80.00	3.00	160.00	1.81	548	992	24			0.39	548	214	24			0.463	548	254	38								
44	80.00	3.00	160.00	1.81	548	992	24			0.39	548	214	24			0.463	548	254	38								
58	80.00	2.62	160.80	1.81	551	997	24			0.39	551	215	24			0.463	551	255	38								
68	0.00		0	0		0	100			0		0	100			0			100								
71	0.00		0	0		0	100			0		0	100			0			100								
72	80.00	3.00	160.00	1.81	548	992	24			0.39	548	214	24	49	196	0.463	548	254	38								
77	80.00	2.62	160.80	1.81	551	997	24			0.39	551	215	24			0.463	551	255	38								
78	0.00		0	0		0	100			0		0	100			0			100								
80	0.00		0	0		0	100			0		0	100			0			100								
89	80.00	6	160.8	1.84	520	958	23	243	972	0.39	520	203	25			0.636	520	331	29								
103	80.00	6	160.8	1.84	520	958	23			0.39	520	203	25			0.636	520	331	29	85	340						
124	80.00	6	160.8	1.82	522	950	23			0.39	522	204	25			0.636	522	332	29								
137	80.00		160.8	1.8	547	985	24			0.39	547	214	24			0.638	547	349	27								