

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur en Sciences de l'Ingénieur

par

Yvon-Bert PAMBOU

Influence du conditionnement et de la déshydratation mécanique sur le séchage de boues d'épuration

Université de Liège
Faculté des Sciences Appliquées
Department of Chemical Engineering
Products, Environment & Processes (PEPS)

École Doctorale en Génie des Procédés (Geproc)

2016

MEMBRES DU JURY

Mme Dominique TOYE, Chargée de cours à l'Université de Liège, Présidente

Mme Angélique LÉONARD, Professeure à l'Université de Liège, Promoteur

Mme Ilse SMETS, Professeure à la KU Leuven

M. Jean-Christophe BAUDEZ, Chercheur senior à Irstea (Montoldre, France)

M. Michel CRINE, Professeur ordinaire émérite à l'Université de Liège

M. Frank DELVIGNE, Professeur à l'Université de Liège

M. Laurent FRAIKIN, Chercheur postdoctoral à l'Université de Liège

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé dans le groupe PEPs (Products, Environment & Processes) au sein du Département de Chemical Engineering de l'Université de Liège.

Tout d'abord, je souhaite remercier Madame Angélique LÉONARD, Professeure au Département de Chemical Engineering, pour avoir accepté avec beaucoup d'enthousiasme, la direction de ce travail. Je mesure la chance que j'ai eu en travaillant à ses côtés, et surtout pour l'enrichissement scientifique qu'elle m'a apporté.

Mes plus vifs remerciements vont également à l'endroit des Messieurs Thierry SALMON et Laurent FRAIKIN, pour avoir suivi de très près l'avancement de mes travaux. Partant de l'élaboration des campagnes de mesures, jusqu'à l'autonomisation de ma personne dans la prise en main des outils expérimentaux. Leur suivi indéniable dans le souci du travail bien fait, témoignent des qualités scientifiques et humaines de ces Messieurs. Oui, sans vos précieux conseils qui m'ont permis de m'accrocher et de rester motivé, même dans les moments difficiles, j'aurais sans doute abdicqué. Recevez du plus profond de mon être, ma sincère gratitude.

Je tiens à remercier respectueusement Madame Dominique TOYE, Chargée de cours à l'Université de Liège, d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse. Je ne manquerai pas d'exprimer mes remerciements solennels à Monsieur Jean-Christophe BAUDEZ, Chercheur senior à l'Irstea de Montoldre et Madame Ilse SMETS, Professeure à la KU Leuven, pour avoir accepté de faire partie de ce Jury, malgré les obligations professionnelles et les tâches administratives qui pèsent sur ces derniers. Je reste également reconnaissant à l'endroit de Monsieur Laurent FRAIKIN qui a finalement marqué sa présence non seulement pour ce jour mémorable mais aussi durant toute la durée de ce travail. Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Michel CRINE et Frank DELVIGNE tous deux Professeurs à l'Université de Liège, qui ont accepté volontiers de faire partie des membres du Jury.

La réalisation de ce travail a été rendue possible grâce au financement de l'État gabonais, en tant que personne morale et en principe soucieuse d'amener les pays en voie de développement vers un processus d'autonomisation. Qu'il trouve à travers ces lignes, l'expression de ma plus haute considération.

Je remercie également la Société Nouvelle Floerger (Andrézieux-Bouthéon, France) par l'entremise des Messieurs Julien CARLE et G. VION, mais également l'entreprise Kémira (Rotterdam, Hollande) qui ont fourni gracieusement les réactifs chimiques nécessaires à la réalisation des expériences. Mes remerciements vont aussi à l'endroit de la compagnie SION Filtration (Liège, Belgique) pour avoir fourni à titre non lucratif, les membranes filtrantes utilisées dans les étapes de séparation solide/liquide du matériau à traiter. Une attention toute particulière est adressée à l'entreprise Clarflock (Ambresin, Belgique) par l'intermédiaire de Madame Anne DENOËL et de Monsieur Frank VUEGHS, qui ont su guider et orienter les premiers pas de ce travail.

Un grand merci à tous ceux qui ont contribué de près où de loin, non seulement à améliorer l'interprétation des résultats expérimentaux, mais aussi à donner un coup de pouce technique dans la maîtrise des outils informatiques. Je pense en particulier à Sébastien CALVO, Sylvie GROSLAMBERT, Erwan PLOUGONVEN, Angélique DELAFOSSE, Charlotte De BIEN, Jie LI, Frédéric LOX, Loubna KAHLERRAS, Anne DELAMOTTE et Grégoire LÉONARD.

Je remercie très chaleureusement, Monsieur Frédéric FYON et Madame Françoise LARUELLE pour avoir assuré, pour le premier cité, la gestion des différentes campagnes de prélèvements des échantillons de boues au niveau de la station d'épuration des Grosses-Battes, et pour la deuxième, d'avoir été le pilier de la question administrative. Entre les départs à l'étranger pour les congrès scientifiques et la fourniture en temps réel de tout document nécessaire au bon déroulement de cette thèse. Que cette dernière trouve à travers ce document, ma profonde reconnaissance.

Je remercie aussi Monsieur Bart PEETERS et Monsieur Mark BOGAERTS qui m'ont sérieusement épaulé, grâce à leur expérience avérée dans le domaine très complexe du traitement de boues d'épuration. Mes remerciements vont aussi à l'endroit des secrétaires du Département de Chimie Appliquée pour la relecture d'une partie de cette thèse. J'ai cité : Madame Martine LOVATO et Madame Cécile RODE. Martine, pour avoir assuré avec minutie, le suivi de mon dossier d'inscription à l'Université de Liège, je te dis encore merci.

Un grand merci à tous les membres du département avec l'initiative des séances de "seminaries training" qui permettent non seulement de mieux se forger dans son domaine pour des débats en public mais aussi de rassembler toute la communauté scientifique de l'Institut.

Je remercie également mes amis de Liège et ceux qui sont éparpillés à travers l'Europe, l'Amérique et l'Afrique. Je pense notamment à Habib, Maître George WORA, Térance, Ghyllès, Gabriel, Aurélie, Carole, Kathia, Fabrice, Marcel, Prudence, Dieudonné, Jonas,

Frédéric, Achille, Hughes, Landry, Patrick, Georgette, Hortense et Victoria. Je profite également de cette occasion pour encourager mes frères d'armes et tous ceux qui veulent se lancer dans une thèse, d'aller jusqu'au bout de cette aventure éprouvante, mais combien enrichissante.

Que toutes les personnes que j'ai pu côtoyer et malheureusement non citées dans le présent ouvrage, veuillent m'en excuser et qu'elles sachent que j'ai apprécié leur sympathie.

Enfin, je terminerai ce catalogue de remerciements en dédiant ce tapuscrit à ma famille, qui m'a toujours soutenu depuis mon enfance. Qu'elle sache que je resterai toujours disponible pour elle.

À la mémoire de mon Père, qui m'a précédé sans avoir vu achever cette œuvre.

RÉSUMÉ

Le traitement des eaux usées engendre de facto un sous-produit qui se retrouve sous la forme d'une suspension colloïdale, connu sous le terme générique de boue d'épuration. À l'heure actuelle, sa valorisation après une étape de traitement constitue un sujet environnemental de premier ordre. Ce travail porte sur l'étude de l'impact de la phase de conditionnement de la boue liquide, associant divers réactifs, c'est-à-dire un coagulant et un floculant, sur les étapes aval de déshydratation mécanique et de séchage thermique. Le coagulant utilisé (polychlorure d'aluminium) est chaque fois associé à un type de polymère cationique (floculant), allant de la forme linéaire aux structures plus branchées (ramifiée et réticulée). Deux des quatre floculants testés avec le coagulant sont de conformations linéaires se différenciant uniquement par la longueur de la chaîne polymérique. Concrètement, l'étude met en évidence le rôle joué par le polychlorure d'aluminium (PAX-14), comme agent co-activateur de la libération de l'eau intra floc durant la floculation, lorsqu'il est utilisé en complément avec le polymère cationique. Pour mieux comprendre le lien entre cette phase de floculation et les performances des procédés de déshydratation mécanique et de séchage, plusieurs protocoles de conditionnement ont été étudiés et la suspension floculée ainsi obtenue a été filtrée sous une différence de pression maintenue constante, dans une cellule de filtration normalisée. Les gâteaux de boue ainsi produits ont été caractérisés en termes de matières sèches, de propriétés texturales, d'isothermes de désorption, et enfin soumis à un post-traitement de séchage convectif, après une mise en forme cylindro-reproductible de l'échantillon à sécher.

En déshydratation mécanique, le procédé de floculation par double conditionnement reste un excellent moyen permettant d'améliorer la siccité du produit déshydraté. La "complexation" de la suspension liquide avec du polychlorure d'aluminium et le floculant offrirait des rendements plus attrayants par rapport au polymère seul. Par ailleurs, l'activité des deux floculants linéaires testés en duo avec le PAX-14 produirait des performances en déshydratation plutôt similaires, tandis que le même coagulant couplé aux macromolécules ramifiées ou réticulées produirait des différences notables en termes d'augmentation du taux de siccité, différences pour lesquelles le polymère à plus haut degré de réticulation conférerait à la suspension une plus grande propension à éliminer l'eau contenue dans les floccs après filtration.

Les isothermes de sorption, courbes traduisant l'hygroscopicité du produit, ont été réalisées sur les échantillons déshydratés en utilisant la méthode du DVS (Dynamic Vapor Sorption). Ces essais ont permis de confirmer d'une part, que les courbes obtenues pour la boue d'épuration présentent une allure sigmoïdale caractéristique de type II, et d'autres part, que l'influence du couple coagulant/floculant sur le caractère hydro-textural de la boue reste complexe à établir. Les paramètres statistiques mis à contribution pour évaluer le caractère significatif des différents ajustements montrent que la formulation de GAB apparaît comme l'équation décrivant au mieux l'isotherme de sorption de la boue des Grosses-Battes.

En étudiant l'évolution de la texture de la boue pour les différents teneurs en siccité, ce travail a permis de comparer les propriétés mécaniques issues des quatre types de conditionnement.

Globalement, les résultats indiquent une fermeté plus prononcée du matériau déshydraté lors de l'utilisation du tandem PAX-14/polymère dans la phase de floculation, par rapport au floculant seul. Toutefois, la détermination des paramètres de texture montre qu'il semble difficile d'affirmer que la contribution du coagulant et des floculants réticulés est meilleure que celle associant ce sel d'aluminium polymérisé et les floculants linéaires. Enfin, il est à noter que les effets du sous/surdosage de réactifs peuvent mener à une déstructuration de la boue et conduire à une diminution de la fermeté du produit.

Afin d'explorer l'effet du PAX-14/floculant sur le comportement de la boue au séchage, une comparaison des caractéristiques associées aux cinétiques a été réalisée. D'après l'analyse statistique y relative, les résultats les plus probants sont obtenus par l'association impliquant le PAX-14 et l'emploi des floculants de conformations branchées. Les polymères linéaires quant à eux, conduiraient à des performances presque équivalentes.

Durant le processus de séchage, il se produit inévitablement un retrait du matériau. Par microtomographie à rayons X, ce phénomène a pu être caractérisé. Les analyses des courbes de retrait volumique laissent apparaître deux zones dont la transition semble être corrélée au caractère hydrique de la boue: la première, caractéristique d'un retrait idéal dont la réduction du volume de l'échantillon correspond à la quantité d'eau évaporée au cours du séchage et la seconde, attribuée aux propriétés rhéologiques de la boue. Le retrait final dépend vraisemblablement des caractéristiques intrinsèques à la boue, mais légèrement aussi de la nature/structure du type de conditionnement mis en œuvre, évalué à 70% pour les floculants linéaires et réticulés, combinés au sel d'aluminium polymérisé, alors qu'il est de 75% du volume initial de l'échantillon dans le cas des floculants ramifiés complexés au PAX-14. On note aussi une influence de ces réactifs sur la structuration de la porosité consécutive au séchage. Pour la floculation au polymère seul, il apparaît que celle-ci soit centrée sur le matériau solide tandis que pour le double conditionnement, une porosité en lamelles est identifiée. Cette différence de structure interne de la porosité créée, explique la différence de cinétique observée, notamment par la modification des surfaces d'échange accessibles et de la distance moyenne de transfert, induisant l'accélération ou le ralentissement de l'évacuation du solvant.

Mots clés : Traitement des boues d'épuration, coagulation/floculation, déshydratation, séchage convectif, microtomographie à rayons X, isotherme de sorption, texturométrie.

ABSTRACT

Wastewater treatment plants generate a byproduct which is found in the form of a colloidal suspension, known under the generic term of sludge. At present time, its valorization after a treatment step is a topical environmental issue. This work focuses on the study of the impact of the conditioning step, i.e., the addition of chemicals such as coagulants and flocculants, on the mechanical dewatering and thermal drying steps. The coagulant used (polyaluminum chloride) is combined with a cationic polymer type (flocculant), ranging from linear to complex structures (branched and cross-linked), two of the four flocculants tested with the coagulant are linear structures only differing by their molecular weight. Specifically, the study highlights the role of polyaluminum chloride (PAX-14) as a co-activating agent of the water release during the flocculation stage, when it is combined with the polymer. To better understand the link between this flocculation stage and mechanical dewatering and drying performances, many conditioning ways have been studied and the flocculated sludge obtained was dewatered under a constant pressure using a normalized filtration-expression cell. The dewatered cake obtained after the filtration stage was then characterized in terms of dry solids content, textural properties, desorption isotherms, and finally submitted to a convective drying post-treatment, after the sample was extruded through a circular diameter of 14 mm and cut at a height of a same length, yielding cylindrical samples with a mass of around 2.5 g.

Results show that, dual conditioning by applying PAX-14 as a coagulant is an excellent way to improve the cake dryness after the mechanical dewatering step. The interaction between the liquid suspension with polyaluminum chloride and the flocculant offers more attractive yields compared with the use of single conditioning to flocculate the bio-material. Moreover, the efficiency of the two linear flocculants including the use of PAX-14, were shown to produce rather similar performances, while for the same coagulant coupled with trendy or branched macromolecules produce significant differences in terms of increase in dry solids content of the dewatered cake, differences for which the polymer having the highest degree of cross-linking appears to be more beneficial to remove more water contained in the floc after filtration.

Sorption isotherms, curves reflecting the hygroscopicity of the product were carried out on the dewatered samples using the DVS equipment (Dynamic Vapor Sorption). Firstly, these experiments confirmed that, curves obtained for wastewater sludge exhibit a sigmoidal shape characteristic of type II, and secondly, an impact of dual PAX-14/polymer conditioning on hydro-textural properties remains difficult to assess. Based on the statistical parameters, GAB equation appears the best formulation to model the sludge sorption isotherms of the Grosses-battes wastewater treatment plant.

By studying the texture evolution of sludge for different levels of cake dryness, this work has compared the sludge mechanical properties from the four conditioning types. Globally, results show a more pronounced firmness of the dewatered cake when using the couple PAX-14/polymer in the flocculation stage compared to the single conditioning one. However, from the determined sludge texture parameters it seems difficult to argue that the contribution of

both coagulant and cross-linked polymers is better than the association involving aluminum polymerized salt and linear flocculants. Finally, it can be noted that the effects of under or overdosing of chemical can lead to the destruction of material and then, a decrease of sludge cohesion drying rate can be observed.

In order to access at the effect of the dual PAX-14/polymer conditioners on drying behavior of sludge samples, some characteristics associated with drying kinetics were compared. According to the statistical analysis, the most significant results were obtained by the association involving PAX-14 and the use of cross-linked flocculants, for which, the polymer which has the highest degree of cross-linking provides a better propensity to remove water contained into flocs after filtration. Linear polymers were shown to produce the same performance.

During drying, the texture of the material evolves, including shrinkage and voids development. By X-ray microtomography, this phenomenon has been characterized. The curves of shrinkage volume exhibited a linear decrease with two straight line periods, which the transition seems to be correlated to the sludge water behavior. On the first period, the shrinkage volume can be correlated to the quantity of evaporated water. The texture of the solid material does not hamper the shrinkage process. However, during the second period, the structure of solid stiffens and then influences the shrinkage phenomenon: water is replaced by air and porosity is created. This period corresponds to a phase of decreasing deformation rate (ϵ) marking the gradual rigidifying of the matrix until no further deformation was observed, the solid was totally rigidified. After drying, the final volume reduction was found to be close to 70% of the initial sample volume for linear and cross-linked flocculants combined with PAX-14, while it was around 75% of the sample initial volume in the case of branched flocculant co-conditioning with the sample coagulant. According to this result, shrinkage depends on both the nature of the sludge and the polyelectrolyte types or dosage. An impact was also found of chemical conditioners on the evolution of porosity. For sludge flocculated by single conditioning, it appears that the porosity was centered on the solid material while for dual conditioning a porosity structured in slats, was identified. This difference in internal structure of the porosity explains the difference in drying kinetics, including the modification of the exchange surfaces available and the average distance of transfer, allowing acceleration or a slow-down of the water removal.

Keywords: Wastewater sludge treatment, coagulation/flocculation, dewatering, convective drying, X-ray microtomography, sorption isotherm, texturometry tests.

LISTE DE COMMUNICATIONS

Publications dans des revues scientifiques avec peer reviewing

Y.B. Pambou, L. Fraikin, T. Salmon, M. Crine, A. Léonard, Sludge dewatering and drying : about the difficulty of making experiments with a non-stabilized material, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2015) 13841-13856.

Y.B. Pambou, L. Fraikin, T. Salmon, M. Crine, A. Léonard, Enhanced sludge dewatering and drying comparison of two linear polyelectrolytes co-conditioning with polyaluminum chloride, *Desalination and Water Treatment*, X (2016) 1-18.

Congrès scientifiques hors Belgique

R. Bazzaoui, L. Fraikin, **Y.B. Pambou**, S. Gros Lambert, T. Salmon, M. Crine, A. Léonard, Impact of sludge conditioning on mechanical dewatering and convective drying, *in European Conference on Sludge Management-ECSM'2012, Léon, Spain*.

Y.B. Pambou, L. Fraikin, T. Salmon, M. Crine, A. Léonard, Impact of sludge storage duration on its dewatering and drying ability, *in European Drying Conference-EuroDrying'2013, Paris, France*.

Y.B. Pambou, L. Fraikin, T. Salmon, M. Crine, A. Léonard, Enhanced sludge dewatering and drying comparison of two linear polyelectrolytes co-conditioning with polyaluminum chloride, *in European Conference on Sludge Management-ECSM'2014, Izmir, Turkey*.

Y.B. Pambou, L. Fraikin, T. Salmon, M. Crine, A. Léonard, Impact of high linear weight polymer co-conditioning with polyaluminum chloride on dewatering and convective drying of urban residual sludge, *in International Drying Conference-IDS'2014, Lyon, France*.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre I : Introduction et état de l'art.....	13
1. Avant-propos.....	13
2. L'épuration des eaux usées et le traitement des boues.....	15
2.1. Le traitement des eaux usées dans une station d'épuration.....	15
2.2. La filière boue.....	21
2.3. Devenir des boues d'épuration.....	29
3. État de l'art.....	32
3.1. Conditionnement par coagulation/floculation préalable à la déshydratation mécanique.....	32
3.2. Théorie de la filtration.....	40
3.3. Caractérisation hydro-texturale de la boue déshydratée.....	45
3.4. La théorie du séchage thermique.....	51
3.5. Relations entre conditionnement, déshydratation et séchage.....	56
4. Synthèse.....	61
5. Objectifs des travaux de recherche.....	61
6. Références bibliographiques.....	62
Chapitre II : Matériels et méthodes.....	70
1. Produits et réactifs.....	70
1.1. Boues liquides.....	70
1.2. Le coagulant.....	70
1.3. Les flocculants.....	71
1.4. La coagulation/floculation.....	72
1.5. CST-métrie.....	72
2. Caractérisation de la suspension de boue liquide.....	73
2.1. Teneur en matières sèches ou siccité (MS).....	73
2.2. Teneur en matières volatiles (MV).....	73
3. Déshydratation mécanique par filtration sous pression constante.....	74
3.1. Toile filtrante.....	74
3.2. Cellule de filtration/compression.....	74
3.3. Critères d'évaluation de la qualité de la filtration.....	75
4. Détermination des isothermes de désorption à l'eau par la méthode dynamique.....	78
4.1. Description du dispositif expérimental.....	78
4.2. Principe de la méthode.....	79
5. Étude du séchage convectif.....	79
5.1. Mise en forme de l'échantillon.....	79

5.2. Description de l’outil de séchage	80
6. Caractérisation texturale de la boue déshydratée	86
6.1. Test de pénétrométrie	87
6.2. La mesure du caractère collant (shear test machine).....	88
7. Stratégie expérimentale	90
7.1. Utilisation de la méthode des plans d’expériences.....	90
7.2. Analyses statistiques des données	92
8. Synthèse	93
9. Références bibliographiques	93
Chapitre III : Conditionnement et déshydratation: analyse des résultats	95
1. Établissement des protocoles expérimentaux.....	95
1.1. Sélection de la toile filtrante.....	95
1.2. Impact de la durée de stockage de la boue sur la déshydratation et le séchage	98
1.3. Fixation des niveaux des plans d’expériences.....	116
2. Conditionnement avec des flocculants linéaires	118
2.1. Conditionnement au PAX-14/640 LH.....	118
2.2. Conditionnement au PAX-14/640 CT.....	122
2.3. Comparaison des conditionnements au PAX-14/640 LH et PAX-14/640 CT	123
3. Conditionnement avec des polymères branchés.....	123
3.1. Conditionnement aux PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB	124
4. Isothermes de désorption.....	126
4.1. Conditionnement au PAX-14/640 CT.....	127
4.2. Conditionnement au PAX-14/640 HIB	128
4.3. Modélisation des isothermes de désorption	130
5. Caractérisation texturale des gâteaux de filtration	133
5.1. Répétabilité de la mesure	133
5.2. Conditionnement au PAX-14/640 LH.....	134
5.3. Conditionnement au PAX-14 en association avec les flocculants 640 CT, 640 MEB et 640 HIB	136
5.4. Relation entre texture et siccité de la boue.....	138
6. Synthèse	139
7. Références bibliographiques	140
Chapitre IV : Séchage et retrait : analyse des résultats	143
1. Influence du couple PAX-14/polymère sur la cinétique de séchage.....	143
1.1. Conditionnement au PAX-14/640 LH.....	143
1.2. Conditionnement au PAX-14/640 CT.....	146
1.3. Comparaison des conditionnements aux PAX-14/640 LH et PAX-14/640 CT	149

1.4. Conditionnement aux PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB	150
1.5. Déshydratation et séchage : expériences complémentaires.....	154
2. Analyse des résultats de la filière déshydratation-séchage	156
2.1. Bilan synthétique.....	156
2.2. Analyses statistiques	156
2.3. Mécanisme de coagulation/floculation en présence de polychlorure d'aluminium (PAX-14).....	162
2.4. Aspects technico-économiques du double conditionnement sur la filière de traitement	164
2.5. Caractérisation du retrait volumique	165
2.6. Évolution de la texture interne du matériau durant le séchage.....	177
2.7. Modélisation de la cinétique de séchage	185
3. Synthèse	190
4. Références bibliographiques	191
Chapitre V : Conclusions et perspectives.....	193
1. Conclusions	193
2. Perspectives	196
3. Références bibliographiques	197
NOMENCLATURE.....	199
ANNEXES	201

Chapitre I : Introduction et état de l'art

1. Avant-propos

L'amplification sans cesse croissante des activités humaines s'accompagne inévitablement d'une consommation d'eau qui se traduit par des rejets accrus de quantités d'eaux usées. Cette ressource en eau douce étant épuisable, les eaux usées subissent avant leur rejet dans le milieu naturel un traitement d'épuration dont la forme actuelle repose notamment sur un traitement biologique conduisant à la production des boues résiduelles. Les boues produites doivent être valorisées, en particulier suite à l'interdiction de leur mise en décharge ou leur rejet à la mer dans le cas de l'Europe. Dans ce contexte, les deux principales voies de valorisation sont la valorisation agricole et la valorisation énergétique.

Les boues collectées dans les bassins biologiques étant constituées principalement de matières en suspension et de plus de 99% d'eau, avant valorisation, des étapes de réduction de la teneur en eau sont utilisées. Dans la plupart des stations d'épuration, le traitement final des boues est leur déshydratation mécanique, après une étape de conditionnement par coagulation/floculation, afin d'en extraire un maximum d'eau. En fonction de la technologie utilisée, une teneur en matières sèches située entre 15 et 35% est obtenue, ce qui signifie que les boues contiennent encore une forte proportion d'eau. Le séchage thermique est une option de plus en plus fréquemment adoptée pour augmenter la siccité finale du produit. Via la production d'un produit séché, ce procédé permet en effet, de diminuer les coûts de transport et de stockage et de stabiliser les boues tout en augmentant leur pouvoir calorifique.

Toutefois, ce processus étant hautement énergivore, il convient d'optimiser l'étape de déshydratation mécanique de manière à extraire un maximum d'eau à coût énergétique raisonnable. Deux types de procédés sont largement utilisés: la déshydratation par centrifugation et la déshydratation par filtration. C'est ce dernier cas de figure qui sera considéré par la suite. Cette extraction de l'eau du produit filtré, passe préalablement par une étape de coagulation/floculation qui consiste à déstabiliser la suspension colloïdale grâce à l'effet du coagulant, puis au grossissement et à la précipitation des floes ainsi formés grâce à l'introduction du floculant. On peut aujourd'hui considérer que le conditionnement est généralement bien optimisé du point de vue des performances de la déshydratation mécanique. Toutefois, très peu de travaux ont envisagé l'impact du choix et du dosage des réactifs sur l'étape de séchage succédant à la déshydratation. Certains opérateurs ont pourtant relevé sur le terrain des impacts négatifs associés à une déshydratation mécanique trop poussée ou à un surdosage de floculant, sur le comportement au séchage. Cette thèse s'inscrit dans une optique d'optimisation globale de la chaîne de traitement de boues, en mettant particulièrement l'accent sur l'amélioration de la phase de conditionnement, dans le but de faciliter la libération de l'eau contenue dans la suspension de boue liquide, successivement via déshydratation mécanique et séchage thermique.

Par ailleurs, les caractéristiques texturales des boues résiduaire étant d'une importance cruciale, celles-ci doivent être prises en compte dans une approche d'optimisation du procédé de séchage. L'analyse instrumentale de la texture (Pénétrométrie), peu explorée dans le domaine du traitement de boues, semble être un outil intéressant à développer pour appréhender les propriétés mécaniques de la boue déshydratée.

Dans ce contexte, le présent travail de thèse s'attache à délivrer les bases scientifiques et techniques, non seulement pour l'étude des possibilités de diminution du coût énergétique associé à la réduction de la teneur en eau de la boue par optimisation globale des étapes de conditionnement, déshydratation mécanique et séchage, mais également à étudier l'influence des différentes conditions expérimentales sur les paramètres de texture.

Pour y parvenir, la démarche scientifique adoptée conduit à une structuration de cet ouvrage selon les cinq chapitres suivants :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse des principaux concepts sur les filières de traitement et de valorisation de boues, en passant par un rappel de la filière eau, qui permettra de mieux comprendre l'origine de la production du gisement de boues. Dans un second temps, les notions essentielles d'isothermes de sorption du produit déshydraté sont présentées. Ensuite, l'étude de la cinétique de séchage basée sur l'analyse des courbes de séchage est proposée. Enfin, les mesures instrumentales de la texture qui dérivent essentiellement des méthodes nommées TPA (Texture Profile Analysis) clôtureront ce chapitre.

Le deuxième chapitre du tapuscrit est réservé à la description des matériels et des méthodes, incluant les différents produits utilisés et regroupant les dispositifs expérimentaux de filtration/compression, de séchage convectif ainsi que les protocoles adoptés pour la caractérisation hydro-texturale du matériau. À cet effet, la méthode des plans d'expériences est utilisée afin de minimiser le nombre des essais tout en collectant un maximum de réponses.

Dans le troisième chapitre, les données collectées grâce aux outils expérimentaux sont traitées afin de répondre aux objectifs fixés par l'étude. Ce chapitre est fractionné en plusieurs sous groupes pour mieux éclairer l'opinion sur l'impact de chaque type de conditionnement mis en œuvre sur le processus de déshydratation.

Le quatrième chapitre est tout d'abord focalisé sur l'analyse des résultats de séchage, incluant l'étude du phénomène de retrait du matériau. Une section est consacrée à l'évolution de la texture interne par l'analyse des images issues de la microtomographie à rayons X. Enfin, une formulation simple de la modélisation de la cinétique de séchage est proposée pour clore ce chapitre.

À la fin de ce document, le cinquième chapitre résumera les principaux résultats de l'étude et proposera en perspective quelques voies possibles de poursuite des investigations.

2. L'épuration des eaux usées et le traitement des boues

L'épuration des eaux usées consiste en une succession d'opérations unitaires qui permet l'élimination des matières polluantes (d'origine minérale, organique ou encore bactérienne) via des processus physico-chimiques et biologiques. Il en résulte une eau épurée que l'on rejette dans le milieu naturel et un résidu principal: les boues. Ce résidu est constitué de matières minérales inertes, d'azote, de phosphore et de matières organiques. Sa composition varie en fonction du type d'effluent à traiter (eaux usées domestiques, agro-alimentaires ou industrielles) et des performances des procédés épuratoires utilisés.

2.1. Le traitement des eaux usées dans une station d'épuration

2.1.1. Définition de la pollution et de ses effets

Avant de décrire les opérations mécaniques, physico-chimiques et biologiques qui se déroulent dans une station d'épuration, il est nécessaire de mettre l'accent sur la pollution présente dans les eaux usées. Cette pollution peut être quantifiée en utilisant des paramètres globaux, qui renseignent sur la composition des eaux usées et leur degré de pollution. Ils peuvent être classés de la manière suivante :

2.1.1.1. Les matières solides en suspension (MES)

Les matières solides en suspension caractérisent la pollution particulaire d'une eau usée. Elles peuvent se retrouver sous deux formes :

- Les solides **en solution**, et;
- Les solides **en suspension**.

La somme des deux, c'est-à-dire la teneur en solides totaux (ST) ou le résidu sec, peut être déterminée après évaporation de l'eau à 103-105 °C.

2.1.1.2. Les matières nutritives

Elles représentent l'ensemble des composés contenus dans l'eau usée susceptibles d'être utilisés par les microorganismes pour leur croissance. Elles sont de nature très variées :

☞ Les composés organiques

Les composés organiques rendent compte de la pollution carbonée et sont en général quantifiables par les paramètres chimiques, tels que :

- **La Demande Chimique en Oxygène (DCO)** : cette mesure permet de quantifier l'ensemble des composés organiques, présents sous forme solide, colloïdale ou dissoute ainsi que celle des minéraux oxydables. Lorsque l'ensemble des composés est pris en considération, on parle de DCO totale (DCO_T) et lorsque seuls les composés solubles sont analysés, il s'agit de la DCO soluble (DCO_S). La différence entre ces deux mesures constitue la DCO particulaire (DCO_P);

- **La Demande Biochimique en Oxygène (DBO)** : cette mesure correspond à la quantité d'oxygène consommé par l'oxydation biologique des matières organiques. Cette réaction extrêmement lente, peut s'étaler sur 4 à 5 jours ou encore sur 21 à 28 jours :
 - La DBO après 21-28 jours est appelée **DBO ultime (DBO_U)** : elle est approximativement égale à la DCO lorsque la matière organique est totalement biodégradable;
 - La **DBO après 5 jours (DBO₅)** : elle est la plus commode à déterminer et de ce fait, la plus couramment utilisée. Elle représente 60 à 80% de la DBO_U ou de la DCO lorsque la matière organique est totalement biodégradable.

☞ Les composés azotés

L'azote est présent dans les effluents liquides sous différentes formes : azote organique (N_{org}), azote ammoniacal (ammoniac NH₃, ion ammonium NH₄⁺), nitrates (NO₃⁻), nitrites (NO₂⁻). Plusieurs analyses sont possibles :

- **Azote total** : représente la somme de tous ces composés;
- **Azote Kjeldahl (NTK)** : généralement utilisé sur les sites urbains et industriels, cette mesure représente l'azote organique et l'azote ammoniacal;
- Azote ammoniacal;
- Nitrates;
- Nitrites.

L'accroissement de la pollution azotée dans le milieu récepteur a pour causes principales :

- **L'urbanisation** : qui au niveau des eaux usées domestiques entraîne un raccordement sur le réseau d'un nombre croissant d'habitants;
- **L'industrie** : qui utilise d'importantes quantités d'ammoniaque et d'acide nitrique;
- Et enfin, **l'agriculture** : qui par un emploi parfois excessif d'engrais (essentiellement nitrate d'ammonium), rejette dans le milieu récepteur des quantités importantes d'azote ammoniacal et nitrique.

La pollution azotée, rencontrée essentiellement sous forme soluble se retrouve sous les différentes formes ci-après :

- **L'azote organique** : provenant surtout des déjections animales et humaines et des rejets d'industries agro-alimentaires;
- **L'azote ammoniacal** : provenant des rejets industriels ou de la transformation par des processus biochimiques naturels de l'azote organique contenu dans les eaux usées domestiques.

☞ Les composés phosphorés

Les composés phosphorés se trouvent dans les eaux usées sous la forme de phosphate :

- **Le phosphate organique ou polyphosphate** : il est présent sous forme intracellulaire, donc insoluble;
- **Le phosphate inorganique ou orthophosphate** : il peut se présenter sous forme soluble ou insoluble en fonction de la solubilité des sels de phosphate (influence du pH, de la concentration en cations : calcium, métaux).

Le principal inconvénient des fortes teneurs en phosphore dans les eaux est de favoriser l'eutrophisation des milieux aquatiques. Ainsi, la réduction des apports phosphorés des eaux usées est en général considérée comme le facteur clé de la lutte contre l'eutrophisation des cours d'eau. L'origine du phosphore présent dans les cours d'eau est essentiellement due aux :

- Apports diffus d'origine agricole (élevage, engrais...);
- Apports industriels (industrie agro-alimentaire, industrie de pâte à papier...);
- Apports domestiques.

D'autres polluants plus spécifiques sont également répertoriés: les hydrocarbures aromatiques, les métaux lourds, les huiles et les graisses.

La notion d'Équivalent Habitant (ÉH) représente la charge moyenne rejetée par habitant et par jour. Elle a été introduite de manière à caractériser de façon globale les rejets d'eaux usées. En Belgique, un Équivalent Habitant correspond à un rejet d'environ 180 litres d'eaux usées, avec les caractéristiques indiquées au Tableau 1 (DGRNE, 1999).

Tableau 1 : Teneur en DBO₅, DCO, Azote Kjeldahl, et MES par litre d'équivalent habitant (ÉH)

mg DBO ₅ /L	mg DCO/L	mg Azote Kjeldahl/L	mg MES/L
300	750	55	500

2.1.2. Les prétraitements en station d'épuration

Les eaux brutes véhiculées via le réseau de collecte subissent d'abord des opérations préalables appelées prétraitements, ayant pour but d'extraire de l'effluent les plus gros éléments, e.i. les éléments non dissous (débris, sables) ou les corps gras. Les prétraitements permettent d'éliminer les matières susceptibles de perturber le fonctionnement des étapes ultérieures (Koller, 2009). Trois types de prétraitements principaux peuvent être distingués :

2.1.2.1. Le dégrillage

Le dégrillage est une opération physique qui permet de séparer puis d'évacuer les matières volumineuses de l'eau brute d'une part, et d'autre part de protéger la station contre l'arrivée inopinée d'objets grossiers, susceptibles de provoquer le bouchage des unités d'installation. Il est assuré par des grilles ou des tamis rotatifs, dont l'écartement entre les barreaux varie suivant la taille et la dimension des objets à retenir (feuilles, débris, branches, ...).

2.1.2.2. Le dessablage

Après l'étape de dégrillage, il reste encore dans l'eau brute des fragments solides qui peuvent décanter facilement. Le dessablage aura pour but d'extraire des eaux brutes les particules sableuses et les graviers de façon à éviter des dépôts dans les canaux d'aménés d'eau et donc de protéger les appareillages contre l'abrasion.

2.1.2.3. Le déshuilage

Enfin, le déshuilage quant à lui, consiste à récupérer grâce à des racleurs, les graisses domestiques ou industrielles qui se trouvent à la surface des eaux usées naturellement ou par flottation (injection de fines bulles d'air).

2.1.3. Le traitement primaire

Après la phase de prétraitements, l'effluent liquide contient encore une charge polluante dissoute et des matières en suspension. Le traitement primaire permet la séparation par décantation gravitaire des matières solides du liquide qui les contenait.

Les eaux usées sont acheminées dans les bassins décanteurs (Figure 1) dans le but de sédimenter les matières en suspension au fond du bassin. Ces dispositifs connus sous le nom de décanteurs primaires sont équipés d'un pont tournant qui concentre les matières décantées vers le centre du bassin.

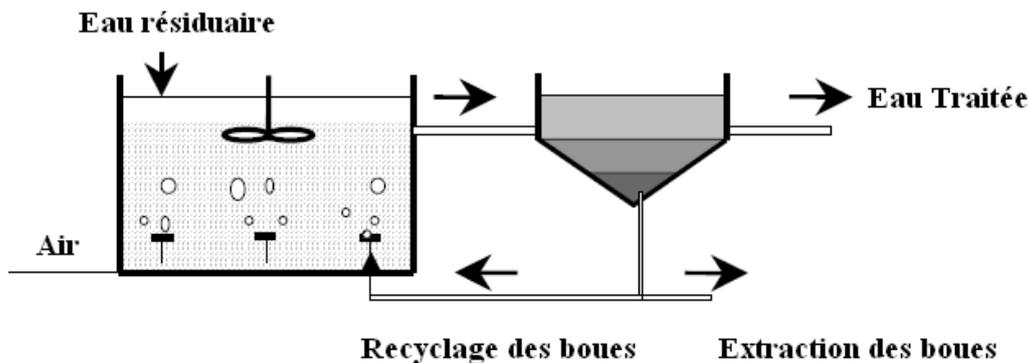


Figure 1 : Principe d'un bassin de décantation (Degrémont, 1989)

La décantation permet ainsi l'élimination des particules de grandes tailles (supérieures à 50 microns). Par contre, la séparation des matières finement dispersées et des colloïdes, qui sont à l'origine de la turbidité et de la coloration des eaux, ne peut se faire directement par cette seule décantation. Les espèces colloïdales rencontrées dans une eau brute comprennent des éléments argileux, de la silice, du fer, des solides organiques et des métaux lourds. Elles ont en générale une taille inférieure à 1 micron. D'après la loi de Stokes, en régime laminaire leur vitesse de décantation est très faible (Tableau 2). Pour augmenter les performances de séparation des particules colloïdales de l'eau traitée, une étape de coagulation/floculation permettant l'agglomération des particules en floccs décantables, est nécessaire. Les mécanismes de ce traitement physico-chimique, qui n'est pas utilisé de manière systématique, seront détaillés à la section §3.1 du présent chapitre. Les résidus récupérés au fond du bassin de décantation constituent les **boues primaires**.

Tableau 2 : Vitesse de décantation de particules colloïdales en régime laminaire (Degrémont, 1989)

Diamètre de la particule colloïdale [µm]	Durée de décantation pour 1 m de hauteur d'eau [an]
0,1	2
0,01	20
0,001	200

2.1.4. Le traitement secondaire

Le traitement secondaire, appelé aussi traitement biologique est réalisé en mettant en contact l'eau à épurer avec une flore bactérienne. Celle-ci va se nourrir des matières organiques biodégradables contenues dans l'eau, dégradant et convertissant ainsi la pollution sous d'autres formes :

- Par absorption des matières polluantes sur le floc bactérien (agglomérat de micro-organismes);
- Par oxydation en dioxyde de carbone et de l'eau, qui produira l'énergie nécessaire au fonctionnement des cellules;
- Par conversion en matière cellulaire (production de la biomasse).

Le bilan global de la métabolisation de la matière organique est résumé comme suit :

Eau + pollution organique + microorganismes + O₂ → microorganismes en excès + CO₂ + H₂O

Si la culture ainsi créée est en suspension dans un bassin aéré, on parle de procédé à boues activées.

2.1.4.1. Le procédé à culture libre : les “boues activées”

Ce type de traitement implique l'aération du bassin des eaux usées afin d'assurer les conditions adéquates (O₂) pour le développement des microorganismes, qui vont s'y agglomérer pour former le floc bactérien. Les matières organiques polluantes vont être captées par ces floes et former des boues activées qui seront brassées, et vont assurer l'épuration des eaux usées dans ledit bassin. Les matières organiques biodégradables seront assimilées, créant ainsi un excès de boue à évacuer du système afin d'assurer la continuité de l'épuration. À l'aval de ce dispositif, un clarificateur (décanteur secondaire) permet l'isolation des boues. Il s'agit de **boues secondaires**. Les boues primaires obtenues au cours du traitement primaire, et les boues secondaires peuvent être mélangées, on parle alors de **boues mixtes fraîches**. La teneur en matières sèches des boues mixtes varie en générale entre 1 et 4%.

La Figure 2 présente schématiquement les opérations rencontrées dans une station d'épuration à boues activées. La filière “boue” sera développée dans la suite de ce travail (Cf. §2.2 Chapitre I).

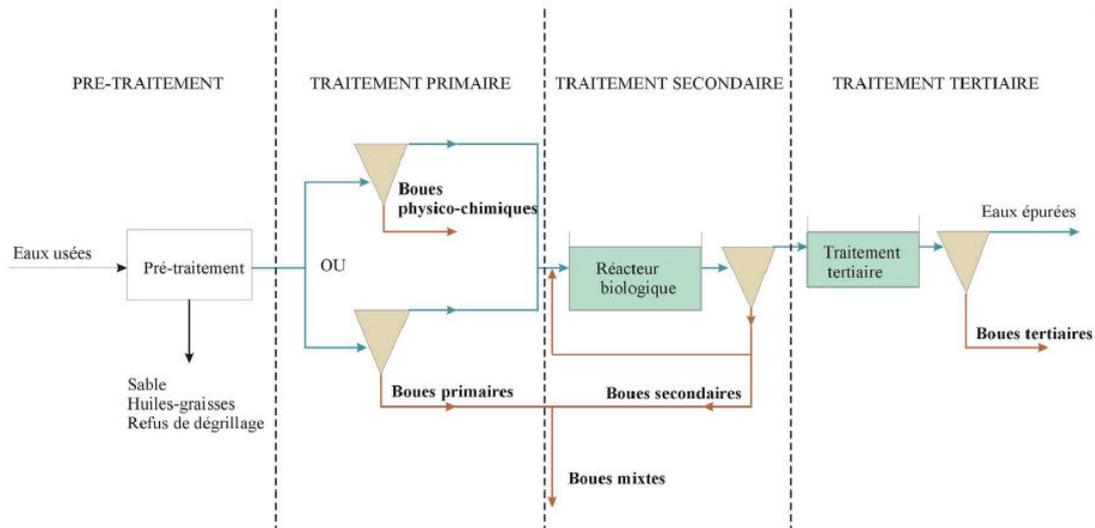


Figure 2 : Schéma de fonctionnement d'une station d'épuration à boues activées

2.1.5. Le traitement tertiaire

Le traitement tertiaire est une opération qui consiste à épurer l'effluent jusqu'à son terme, avant sa réintroduction dans le milieu naturel. Son action est principalement réalisée sur l'azote et le phosphore.

2.1.5.1. Réduction de la pollution azotée

Les produits azotés sont éliminés par voie biologique ou physico-chimique (la chloration, l'électrodialyse). Les méthodes par voies physico-chimiques sont rarement appliquées en raison de leurs coûts prohibitifs.

La dégradation de la pollution azotée par voie biologique s'effectue selon trois réactions :

- **L'assimilation** : utilise une partie de l'azote ammoniacal et éventuellement organique pour la synthèse bactérienne;
- **La nitrification** : fait référence à l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrites, puis en nitrates après transformation de l'azote organique en azote ammoniacal (ammonification);
- **Enfin, la dénitrification** : qui est la réduction des nitrates en azote gazeux qui retourne ainsi sous sa forme primitive dans l'atmosphère. Ces trois réactions sont assurées par des bactéries différentes qui se développent dans des conditions bien définies. La Figure 3 rappelle le schéma du principe de la dégradation de la pollution azotée.

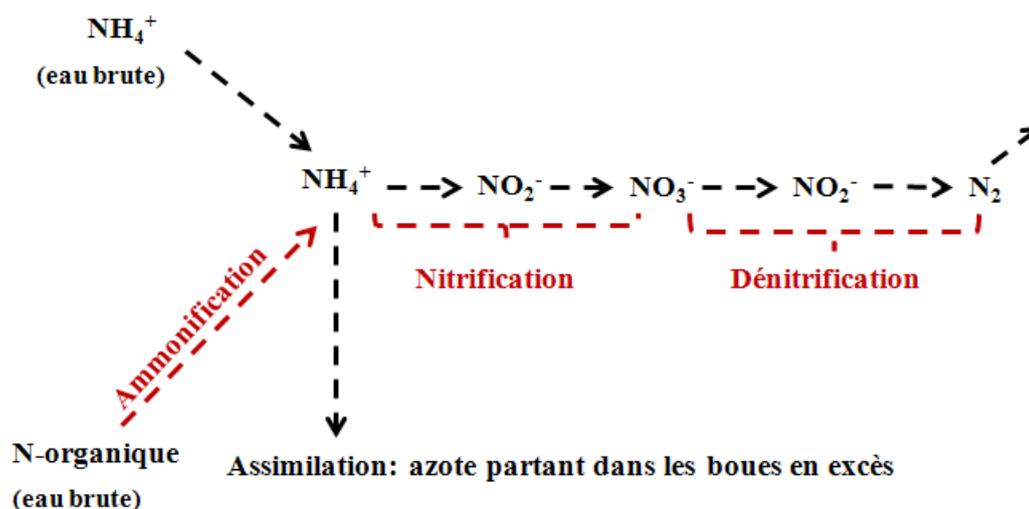


Figure 3 : Mécanismes réactionnels de la dégradation de la pollution azotée par nitrification/dénitrification

2.1.5.2. Réduction de la pollution phosphorée : la déphosphatation

Les techniques de déphosphatation mises en œuvre font appel à des réactions de précipitation ou à des microorganismes épurateurs qui assurent une élimination du phosphore. Deux types de réactions peuvent être cités :

- **La déphosphatation chimique** : se fait grâce à l'utilisation de réactifs chimiques dérivés de sels de fer et d'aluminium qui donnent naissance à des précipités insolubles séparés de l'eau par des techniques de séparation solide/liquide;
- **La déphosphatation biologique** : elle repose sur un transfert du phosphore de la phase liquide vers la phase solide (boue) par stockage intracellulaire. Cette accumulation conduit à la formation de granules de polyphosphates (poly-P) et entraîne un enrichissement progressif de la boue en phosphore jusqu'à des teneurs très élevées.

La réduction de la pollution azotée aussi bien que celle du phosphore, produit des **boues tertiaires** par décantation. Dans tous les cas, le traitement se poursuit par une déshydratation mécanique des boues qui sera détaillée par la suite.

Après avoir détaillé les opérations et les traitements axés sur la filière eau, la filière "boue" s'attèle à décrire les opérations concernant uniquement les boues d'épuration. Dans ce nouveau paragraphe, l'origine, la nature et les filières de traitement des boues d'épuration seront présentées. Parmi les traitements potentiels, les cas de la déshydratation après une étape de coagulation/floculation, suivi d'un séchage thermique seront envisagés avec beaucoup plus de détails.

2.2. La filière boue

Le procédé d'épuration des eaux usées urbaines ou industrielles, qu'il soit biologique ou physico-chimique, conduit à la concentration des polluants sous la forme d'un résidu

secondaire: les boues. En sortie de décanteur, ce résidu se présente sous forme liquide (95% à 99% d'eau en moyenne) avec une forte charge en matières organiques hautement fermentescibles, des matières minérales, ainsi que des éléments métalliques. En fonction de la nature de l'effluent traité (eaux usées domestiques, industrielles) et des traitements de la filière eau, la composition de la boue peut fortement varier selon; l'origine, la saison et bien d'autres paramètres (Arlabosse, 2012), à tel point qu'il est presque impossible d'en faire une liste exhaustive.

Les procédés de traitement des boues peuvent varier suivant la nature et la taille de la station d'épuration. Deux grands types de traitements sont à distinguer :

- Des traitements de stabilisation, dont l'objectif est de réduire le pouvoir fermentescible des boues afin de limiter les nuisances olfactives;
- Des traitements de réduction de la teneur en eau des boues, visant à diminuer le volume de boues à stocker ou à épandre et/ou à améliorer leurs caractéristiques physiques (tenue en tas notamment, pouvoir calorifique inférieur, ...).

2.2.1. La stabilisation des boues

Les traitements utilisés dans le cas présent sont de types biologiques ou chimiques. Ils s'appliquent aux boues fraîches issues des traitements primaires et secondaires.

- La stabilisation biologique réduit la teneur des boues en matières fermentescibles. Elle se fait soit en aérobiose (en présence d'oxygène) dans les bassins d'aération, soit par voie anaérobie dans des digesteurs avec production de biogaz, riche en méthane;
- La deuxième technique de stabilisation utilisée est le compostage, qui est un procédé particulier de stabilisation biologique aérobie. Il se réalise de préférence sur des boues déjà déshydratées de façon à économiser l'approvisionnement en support de compostage;
- La troisième voie possible est la stabilisation chimique, qui bloque tout simplement l'activité biologique et donc l'évolution de la boue, par adjonction d'une quantité importante de chaux.

2.2.2. La réduction de la teneur en eau dans les boues

Pour réduire les volumes de boues, différents procédés sont mis en œuvre, comprenant par ordre croissant d'efficacité et de coût, l'épaississement, la déshydratation mécanique après une étape de conditionnement par des réactifs chimiques et enfin, le séchage thermique.

2.2.2.1. Épaississement

L'épaississement (Figure 4) est la première étape, souvent incontournable, de la réduction des volumes de boues extraits de la filière eau. Il vise à augmenter la siccité de la boue sans en modifier son caractère liquide et permet d'optimiser les étapes suivantes, en réduisant la taille des ouvrages et les coûts d'exploitation. Ce procédé peut se faire simplement par voie gravitaire (épaississement statique) ou par des moyens mécaniques (égouttage, flottation ou centrifugation). L'épaississement dynamique par centrifugation ou par table d'égouttage

permet d'avoir des degrés d'épaississement les plus élevés et est généralement utilisé dans les stations d'épuration de grandes tailles, il est presque exempt de nuisances olfactives. Les boues obtenues sont épaissies avec une siccité maximale allant de 4 à 6%.

Le

Tableau 3 présente à titre illustratif, une comparaison des différentes méthodes utilisées pour épaissir les boues.



Figure 4 : Épaississement gravitaire des boues (Degrémont, 1989)

Tableau 3 : Performances et consommation d'énergie des différentes techniques d'épaississement (Boues de station d'épuration : technique, valorisation et élimination, série technique DT 51, novembre 2012)

Types d'épaississement	Énergie consommée [kWh/t _{MS}]	Dose de polymère [kg/t _{MS}]	Siccité [%]
Décantation gravitaire	10-20	-	1,5-2,5
Flottation	60-100	-	3,5-5
Centrifugation	150-300	5	4-6
Table d'égouttage	30-60	1,5	4,5-6

2.2.2.2. Conditionnement et déshydratation mécanique

La poursuite des étapes d'élimination de l'eau présente dans la boue passe par une phase de déshydratation mécanique. Cette opération inéluctable de la chaîne de traitement, nécessite au préalable de procéder à la coagulation/floculation des boues : c'est le conditionnement.

☞ Conditionnement chimique

Avant l'étape de déshydratation proprement dite, un conditionnement de la suspension de boue par l'ajout d'un ou de plusieurs réactifs chimiques est nécessaire. Il a pour but de rompre la stabilité colloïdale de la boue et ainsi de faciliter la séparation de la suspension en deux phases : liquide et solide (Cf. §3.1 de ce même chapitre).

Le conditionnement chimique utilise des réactifs minéraux et/ou des polyélectrolytes de synthèse (floculant) dont l'ajout contrôlé provoque la coagulation et/ou la floculation de la suspension. Plus exactement, le conditionnement de la suspension de boue peut être effectué dans des bacs agités en série: le premier servant pour le sel métallique et le second pour le

floculant. Quelques fois (e.i. plusieurs fois), l'usage de polymère combinant les propriétés de coagulant et de floculant est utilisé. Dans ce cas, le conditionnement de la boue est réalisé dans un unique bac d'agitation. Les temps de séjour sont de l'ordre de 3 à 5 minutes, ce qui est suffisant pour permettre le grossissement des bio-substances. Il en résulte une agglomération des particules sous la forme d'un réseau tridimensionnel: les floccs. La structure de ces floccs est tributaire du type de/ou des réactifs utilisés. Les réactifs minéraux (sels de fer, sels d'aluminium, chaux...) engendrent des floccs relativement fins et stables tandis que les polymères organiques (de type polyélectrolytes) conduisent à des floccs volumineux.

☞ **Déshydratation mécanique**

Après la phase de conditionnement via coagulation/floculation, la boue subit une étape de déshydratation mécanique ayant pour but de réduire au maximum la teneur en eau. Il s'agit d'un processus unitaire qui permet de séparer mécaniquement les particules solides d'une suspension de boue flocculée de la phase liquide, soit par centrifugation, ou alors par filtration. L'augmentation de la siccité de la boue (15 à 35% de MS) s'accompagne d'une modification de son état physique, passant ainsi de l'état liquide à l'état pâteux ou pseudo-solide.

La centrifugation

Le principe d'une centrifugeuse encore appelé décanteur centrifuge, est d'utiliser la force centrifuge pour accélérer la séparation solide/liquide. Elle est assimilable à un décanteur cylindro-conique tournant autour d'un axe horizontal avec une surverse pour l'eau clarifiée et dont la boue sédimentée est extraite par une vis sans fin. La rotation applique une force centrifuge sur les particules solides qui se déplacent alors beaucoup plus rapidement.

Dans la pratique, la boue flocculée est injectée à l'intérieur du bol de la centrifugeuse via une canne d'injection. Le bol de la centrifugeuse tournant à une vitesse élevée (environ 3500 tr/min). Les particules subissent alors l'action de la force centrifuge et sont plaquées contre la paroi du bol dans la zone de clarification. Elles sont alors entraînées par une vis sans fin vers l'extrémité conique du bol: la zone d'essorage des boues. Le liquide clarifié appelé centrât est évacué par surverse à l'autre extrémité (Figure 5).

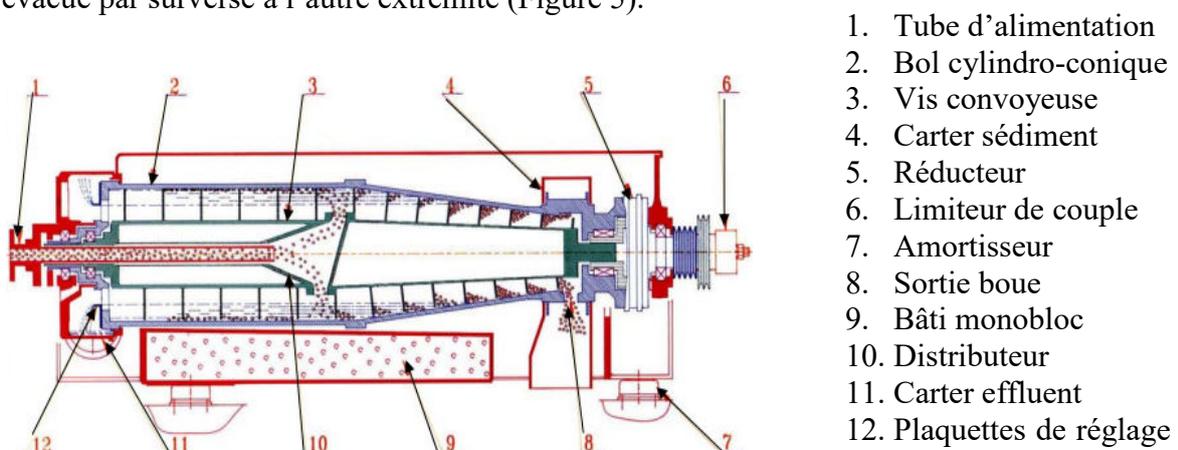


Figure 5 : Déshydratation par centrifugation (Degrémont, 1989)

La filtration sous pression

Pour ce deuxième procédé, la séparation liquide/solide est assurée grâce à la pression qui dirige la suspension de boue à traiter vers le média filtrant. Les dispositifs utilisés dans ce cas-ci existent sous deux formes: le filtre-presse et le filtre à bandes presseuses.

✓ Le filtre-presse

L'atout majeur du filtre-presse est l'obtention des siccités les plus fortes de tous les appareils de déshydratation mécanique (Degrémont, 1989; McDonald, 1994). Cependant, son caractère discontinu et les coûts d'exploitation associés, notamment en termes d'interventions d'opérateurs ont mené à un recul de ces dispositifs ces dernières années au profit des centrifugeuses.

Il existe deux catégories de filtre-presse: le filtre-presse à plateaux et le filtre-presse à membranes.

○ Le filtre-presse à plateaux

La boue est comprimée entre deux plateaux verticaux, évidés et recouverts d'une toile filtrante. Les plateaux sont disposés en batterie et serrés les uns contre les autres par des vérins hydrauliques (Figure 6). Les cloisons ainsi aménagées entre chaque plateau sont ensuite alimentées avec la suspension prétraitée, par le biais d'une pompe sous haute pression (entre 5 et 15 bar). Une fois les cloisons remplies, l'introduction continue de la suspension à déshydrater provoque la montée en pression à l'intérieur du filtre-presse. Enfin de cycle, les plateaux sont séparés afin d'évacuer les gâteaux formés: c'est la phase de "débâtissage".

L'ensemble de ces phases (serrage, remplissage, filtration et débâtissage) constitue la pressée. Le fonctionnement du filtre-presse est donc discontinu. Après un certain nombre de cycles de pressées, les toiles sont encrassées, elles doivent donc être régulièrement nettoyées simultanément à la phase de débâtissage.

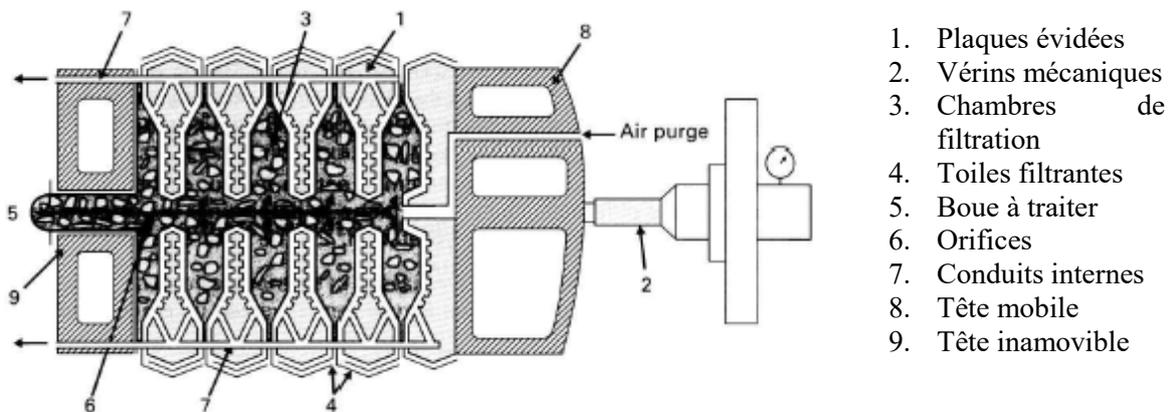


Figure 6 : Filtre-presse à plateaux (Degrémont, 1989)

○ Le filtre-presse à membranes

La technologie précédente peut être améliorée en ajoutant une membrane en polypropylène. On parle alors de filtre-presse à membranes (Figure 7). Dans ce cas, la pression de fonctionnement est généralement fixée à 9 bar (ce qui évite d'utiliser une pompe d'alimentation haute pression) pendant la phase de remplissage. Puis par injection de l'air ou de l'eau, afin d'augmenter la compression dans les chambres de filtration (16 bar). Les siccités sont alors améliorées et le gâteau obtenu est beaucoup plus homogène.

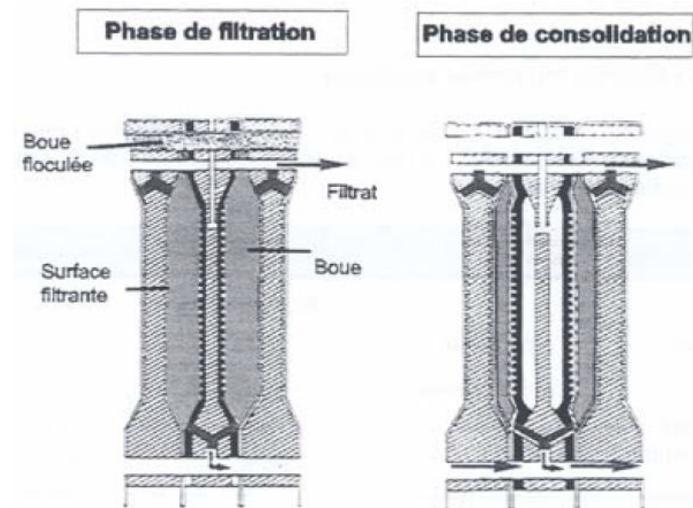


Figure 7 : Filtre-presse à membranes (documentation technique *US Filter*)

L'efficacité de la déshydratation par filtre-presse dépend de :

- La pression atteinte en fin de pressée;
- L'efficacité de l'étape de conditionnement;
- Du degré d'encrassement des toiles.

✓ Le filtre à bandes presseuses

Le filtre à bandes presseuses (Figure 8) quant à lui, exige que les boues flocuées soient injectées directement sur la toile filtrante. Une étape préliminaire d'égouttage gravitaire favorise la phase de compression puis de cisaillement de la boue. La pression est exercée par des rouleaux presseurs. Le procédé peut être mené à basse (4 bar), moyenne et haute pression (respectivement 5 et 7 bar).

L'efficacité de la déshydratation par filtre à bandes presseuses est dépendante de :

- L'homogénéité de la suspension;
- Du réglage des débits de la pompe doseuse, de la vitesse du flocculateur;
- De la vitesse d'entraînement des toiles et du type de toiles utilisé.

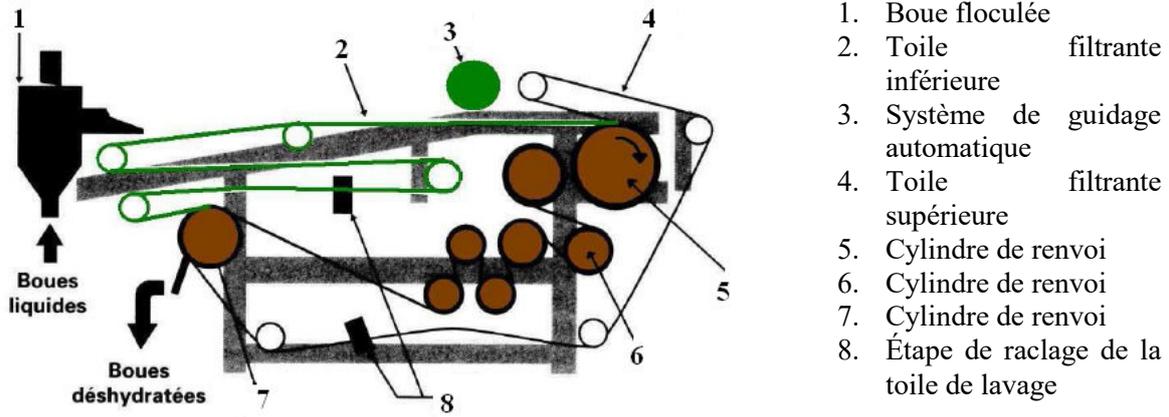


Figure 8 : Filtre à bandes presseuses (Degrémont, 1989)

Tableau 4 : Avantages et inconvénients des différents types de technologies (Traitement des boues de stations d'épuration des petites collectivités, document technique, février 2014)

	Avantages	Inconvénient
Centrifugation	<ul style="list-style-type: none"> • Machine compacte • Technique adaptée aux boues difficiles à traiter (huileuses) • Permet de travailler en milieu confiné, sans odeur 	<ul style="list-style-type: none"> • Forte consommation en polymères • Faible consistance de la boue déshydratée • Coûts d'exploitation supérieurs à ceux d'un filtre-presse/filtre à bandes
Filtre-presse	<ul style="list-style-type: none"> • Grande fiabilité • Siccité élevée • Technologie très solide 	<ul style="list-style-type: none"> • Fonctionnement discontinue • Main d'œuvre importante
Filtre à bandes presseuses	<ul style="list-style-type: none"> • Faible consommation de polymère • Robustesse, maintenance aisée • Procédé continu • Coûts d'exploitation faibles 	<ul style="list-style-type: none"> • Grande consommation d'eau propre pour le lavage des toiles filtrantes • Coûts d'investissements élevés pour les filtres les plus performants • Siccité plus faible que celle obtenue sur le filtre-presse

Comme illustré dans le Tableau 4, chaque technologie possède ses caractéristiques propres, tant avantageuses que désavantageuses. Le choix vers l'un des procédés repose non seulement sur les niveaux des siccités finales à atteindre, mais également sur la réduction des coûts d'investissement et d'exploitation. Le Tableau 5 compare la rentabilité moyenne des différentes techniques (consommation énergétique, dosage de polymère et siccité finale) sur des boues mixtes à environ 4 à 5% de teneur en matières sèches. Les filtres à bandes restent la solution la moins onéreuse en termes de consommation énergétique, mais produisent à la fin de l'opération un matériau plus humide. Le filtre-presse semble donc la solution la plus

attractive pour garantir une forte siccité finale du produit traité, par contre la main d'œuvre requise est devenue un frein ces dernières années.

Tableau 5 : Comparaison des différents types de techniques de déshydratation (Boues de station d'épuration : technique, valorisation et élimination, série technique DT 51, novembre 2012)

Types de déshydratation	Énergie consommée [kWh/t _{MS}]	Dose de polymère [kg/t _{MS}]	Siccité [%]
Centrifugation	30-60	5-8	16-20
Filtre à bandes	10-25	6	14-17
Filtre à plateaux	20-40	28-30% de Chaux et 8-10% de FeCl ₃	30-35

2.2.2.3. Le séchage

Le séchage se positionne comme le dernier maillon de la chaîne de séparation de l'eau et de la fraction solide. Il a pour but d'éliminer par évaporation l'eau retenue dans les boues après déshydratation mécanique. Il est question de séchage partiel pour des siccités de l'ordre de 60% et de séchage dit "poussé" pour l'obtention de 95% de matières sèches.

☞ Le séchage : aspects techniques

Le séchage thermique combine transfert de matière et de chaleur permettant l'évaporation de l'eau contenue dans un échantillon. Il est largement utilisé dans l'industrie chimique où il vient souvent en complément des opérations comme la filtration ou l'essorage. L'apport énergétique peut être réalisé par: convection, conduction, ou encore par rayonnement.

- **Séchage par convection** : l'énergie thermique nécessaire au séchage est apportée par contact direct entre le produit à sécher et la source de chaleur (séchage direct);
- **Séchage par conduction** : l'apport énergétique se fait par contact avec une paroi chauffée, les vapeurs dégagées par le produit à sécher sont entraînées par de l'air chaud ou de la vapeur (séchage indirect);
- **Séchage par rayonnement** : l'énergie est fournie au produit à sécher par des ondes électromagnétiques.

Concernant les boues, on retrouve principalement en opération, des sécheurs directs (convectifs), des sécheurs indirects (conductifs) et des sécheurs mixtes combinant divers modes. Le recours au séchage solaire dans des serres est moins fréquent.

Parmi les sécheurs directs, on peut citer le tambour rotatif, le sécheur pneumatique et le convoyeur à bandes (Léonard, 2003). Le sécheur à plateaux, le sécheur à couche mince et le sécheur à palettes (Léonard, 2003) sont des technologies indirectes. Au niveau des sécheurs mixtes, on relève des associations comme la mise en série d'un séchage indirect à couche mince et direct par convection. Certaines serres solaires sont également couplées à du séchage indirect par contact avec un plancher chauffant.

2.3. Devenir des boues d'épuration

L'épuration des eaux usées se situe au cœur des préoccupations de l'Union Européenne. Ainsi la directive N° 1991/271/CEE du 21/05/1991 (Européenne, 1991) a amené les États membres à renforcer la collecte et le traitement des eaux usées. Ceci implique une augmentation de la quantité des boues produites, avec des prévisions de 13 millions de tonnes de matières sèches à l'horizon 2020. De nos jours, les boues d'épuration ne sont plus considérées comme un déchet au sens strict, mais comme un produit à valoriser, leur mise en décharge étant interdite (Européenne, 1999) (directive N° 1999/31/CE du 26/04/1999 concernant la mise en décharge des déchets). Cette section présente non seulement les voies de valorisation généralement usitées mais également les filières dites prometteuses.

2.3.1. Voies de valorisation principales

À l'heure actuelle, il existe deux principales voies de valorisation des boues produites au cours du processus d'épuration: la valorisation agricole et la valorisation énergétique par incinération (OTV, 1997), la mise en décharge étant proscrite dans l'Union Européenne vu leur caractère fermentescible. La nature des boues, la situation géographique ainsi que les conditions économiques et locales guident le choix de la meilleure voie de valorisation. Toutefois, les systèmes comme le compostage, la co-incinération et la mise en décharge restent encore pratiqués par certains États membres (Mininni, 2015).

2.3.1.1. L'épandage agricole

La politique de valorisation de la boue repose entre autre sur le principe de "l'échelle de LANSINK". Elle établit une hiérarchisation dans le mode de gestion des déchets. Autrement dit, une réutilisation/recyclage est plutôt avantageuse qu'une opération d'incinération. C'est donc par respect de ce principe que l'épandage sur les terres agricoles est favorisé par certains états. En effet, les boues d'épuration apportent des éléments fertilisants au sol (minéraux, matières organiques). De par leur composition, les boues permettent de couvrir une partie des besoins des cultures en azote, en phosphore, en calcium, en magnésium et en oligo-éléments. L'utilisation de boues d'épuration en agriculture est soumise à une stricte réglementation. Celle-ci impose des traitements, fixe des limites quant à la concentration maximale de certains polluants (métaux lourds par exemple) et interdit ou limite l'épandage sur certaines cultures (Gomez Palacios, 2002). Cependant, même si cette filière est la plus durable (moins d'émissions et moins d'énergie consommée) (Suh, 2002), elle est de plus en plus controversée, compte tenu de l'opinion publique, des difficultés de stockage et de manutention, du problème des odeurs, des risques sanitaires et environnementaux (présence d'agents pathogènes et de composés toxiques). La traçabilité et la maîtrise de la qualité sont donc essentielles. De plus, la valorisation agricole nécessite des surfaces disponibles et des stockages importants. Ce sont principalement les boues des petites et moyennes stations qui sont valorisées en agriculture. En effet, elles sont plus proches des lieux d'épandage et les boues produites sont, à priori, moins contaminées par les composés toxiques (Spinosa, 2001). Toutefois, pour les plus grosses stations, la tendance s'est beaucoup améliorée par notamment

l'installation des unités de séchage pour concevoir des pellets secs qui peuvent être aisément stockés entre les périodes d'épandage.

2.3.1.2. L'incinération

Environ 19 à 21% de la production de boues (EU 27 et EU 15) est traitée par oxydation thermique (Kelessidis, 2012; Mininni, 2015). Cette méthode consiste à brûler les boues dans un incinérateur, seules ou avec des ordures ménagères. Après oxydation thermique, il reste des sous-produits minéralisés qui, selon leur nature, peuvent être incorporés dans certains bétons utilisés pour les soubassements des routes. Du fait des coûts excessifs de transport, les boues traitées sont incinérées principalement en zone urbaine (Spinosa, 2001). En fonction de leur siccité qui a un impact direct sur le pouvoir calorifique, les boues ne sont pas incinérées de la même façon. L'auto-combustibilité des boues est généralement atteinte à des siccités comprises entre 30 et 45% (PCI~3 MJ/kg), permettant leur valorisation dans des incinérateurs spécifiques. Une boue dont la siccité varie entre 60 et 90% est requise pour de la co-incinération avec des ordures ménagères (PCI~8 MJ/kg). Et enfin, pour des siccités supérieures à 85% (PCI~8 à 17 MJ/kg), la boue peut être pyrolysée ou gazéifiée (Cf. §2.3.3 du même chapitre).

2.3.1.3. L'oxydation par voie humide (OVH)

Il s'agit, comme pour l'incinération, d'une oxydation de la matière organique, mais réalisée en milieu liquide, avec de l'air ou de l'oxygène pur et sous des pressions oscillant entre 4000 et 13000 kPa. Après traitement, on obtient les sous-produits suivants :

- Un résidu minéral inerte appelé "Technosable" (30 à 50% des matières sèches entrantes) pouvant être recyclé dans les bétons et les tuiles;
- Du CO₂;
- Une solution aqueuse (5 à 10 g/L de DCO) réinjectée en tête de station.

2.3.2. La situation en Belgique

En région wallonne, les principales filières de gestion des boues sont la valorisation en agriculture et l'incinération (Figure 9). L'arrêté du Gouvernement Wallon du 12/01/1995 définissant la réglementation de l'utilisation sur ou dans les sols, des boues d'épuration fixe les seuils d'acceptation. En 2013, 47% des boues des STEP's wallonnes étaient valorisées en agriculture. Cette valorisation permet de ramener les matières organiques au sol (matières structurantes) et d'éviter leur exportation. En région flamande, la valorisation agricole a été interdite du fait de la surabondance de l'épandage de lisier et des teneurs trop élevées en métaux lourds et polluants organiques dans les boues. L'incinération permet alors de valoriser toute la boue produite. Enfin, pour la zone bruxelloise, aucune boue n'est actuellement recyclée sur sol, qu'il soit agricole ou non. La co-incinération permet de valoriser la majorité des boues produites, tant que leur taux de siccité est suffisamment élevé. Une autre partie de la boue produite est recyclée via le procédé d'oxydation par voie humide. Cette méthode permet de réduire le volume de boues de plus de 99%.

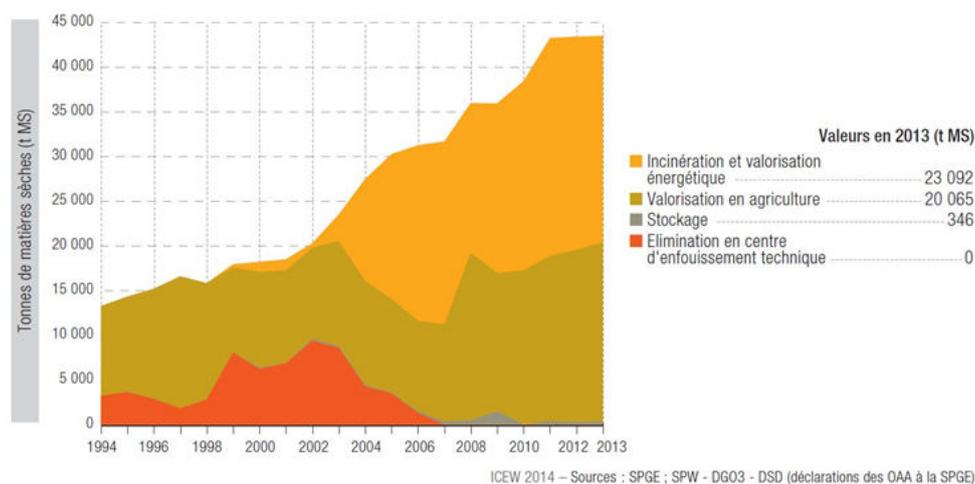


Figure 9 : Gestion des boues de stations d'épuration collectives en Wallonie (SPGE)

2.3.3. Voies prometteuses

Ces nouveaux procédés de valorisation sont généralement de types thermochimiques et regroupent notamment la pyrolyse et la gazéification.

2.3.3.1. La pyrolyse (thermolyse)

Ce procédé repose sur la décomposition de la matière organique en présence de chaleur (500 à 900 °C) en absence d'oxygène (Rumphorst, 1994). Contrairement à l'incinération et à la gazéification, il n'y a pas de réaction d'oxydation (combustion) de la matière, mais seulement une décomposition de celle-ci, ce qui permet de réduire notablement le volume de fumées engendrées et de produire moins d'éléments volatils nuisibles. Cette décomposition thermique génère deux sous-produits dans des proportions qui varient avec les conditions opératoires du procédé et la composition du produit à traiter :

- Un résidu carboné, nommé "char", qui contient la matière minérale du produit traité ainsi qu'une partie du carbone, appelée carbone fixe. Dans ce résidu vont se concentrer les métaux lourds (excepté le mercure et le cadmium). Ce résidu pourra ensuite être utilisé comme remblai (Caballero, 1997);
- Un gaz de thermolyse ou huile de pyrolyse, constitué d'une fraction condensable (vapeur d'eau et goudron volatil) et d'une fraction non condensable constituée principalement des éléments CH₄, CO, H₂ et CO₂. Ce gaz est combustible et permet de valoriser l'énergie contenue dans les boues.

2.3.3.2. La gazéification

La gazéification se différencie de la pyrolyse par le fait que le carbone est totalement converti en gaz, à des températures pouvant aller de 800 à 2000 °C, sans production de phases liquide ou solide, et seulement la genèse de cendres comme sous-produits. La gazéification est un procédé endothermique et nécessite donc un apport de chaleur important. Celui-ci est en

général apporté par combustion partielle du matériau initial avec de l'air ou de l'oxygène. Le gaz obtenu est valorisable, par exemple via des unités de co-génération.

3. État de l'art

Après avoir décrit les aspects purement techniques du procédé d'épuration des eaux usées et la production de boue, un accent est porté sur les différents mécanismes conduisant à la bonne compréhension des phénomènes étudiés.

3.1. Conditionnement par coagulation/floculation préalable à la déshydratation mécanique

3.1.1. Charge de surface des floes de boue et présence de substances polymériques extracellulaires

Dans les procédés biologiques de traitement des eaux et des boues correspondantes, les microorganismes se développent dans des agrégats biologiques tels que les biofilms et les floes. Les agrégats biologiques résultent de l'accumulation des microorganismes, des EPS (extracellular polymeric substances), de cations multivalents et des constituants solubles (Wingender, 1999). Les bactéries représentent 5 à 20% de la partie organique de la boue, tandis que les EPS sont la fraction la plus importante ayant une contribution de près de 70% de la boue (Nielsen, 1999).

Plusieurs auteurs ont étudié les floes de boues de station d'épuration. Ils ont proposé des représentations qui illustrent globalement la structure des floes avec ses divers composants. C'est le cas du modèle de la Figure 10, (Keiding, 1997).

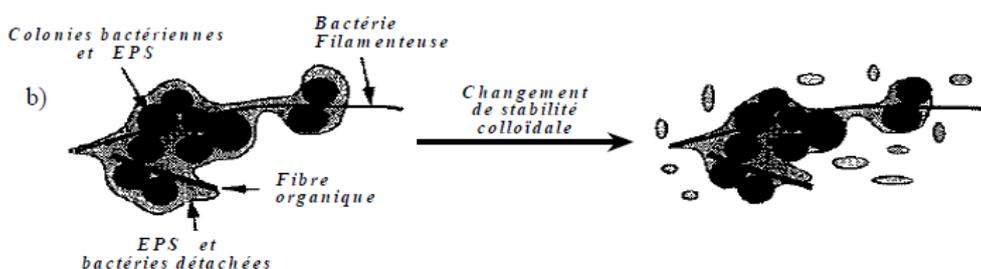


Figure 10 : Modèle schématique décrivant l'organisation du floe de boue activée (Keiding, 1997)

Ce modèle considère que les bactéries filamenteuses et les fibres organiques servent de squelette rigide aux agrégats. Les EPS s'agglutinent et entourent les cellules en donnant une stabilité colloïdale aux floes de boues. Une perturbation de la stabilité colloïdale de ces floes provoque un relargage des EPS vers l'extérieur, tandis que les colonies bactériennes et les structures fibreuses placées à l'intérieur du floe restent intactes, comme l'illustre la figure précédente.

D'une manière générale, Il est montré que les boues d'épuration sont globalement chargées négativement (Elmitwalli, 2001). Cette tendance négative est liée à la présence des substances

polymères extracellulaires dans les boues. En effet, les EPS sont à l'origine de la présence de nombreux groupes fonctionnels dans les floccs, en particulier des groupes amines, hydroxyles et carboxyles auxquels s'adsorbent ou se lient des molécules d'eau (hydratation) (Flemming, 2001; Tenney, 1965). Cela provoque la dissociation et l'ionisation de ces groupes fonctionnels. C'est donc ce phénomène d'ionisation des groupes fonctionnels des EPS qui est à l'origine de la charge négative des boues (Cloete, 1988; Jia, 1996).

Avant l'étape de déshydratation mécanique, il est nécessaire de rompre la stabilité des particules colloïdales présentes dans la suspension de boue liquide. Cette agrégation des particules colloïdales se fait par ajout d'un ou de plusieurs réactifs chimiques, chargés positivement, réduisant les forces inter-particulaires à l'origine de la stabilité de la suspension. Une agitation conjointe permet d'optimiser la mise en contact de ces particules par collision, provoquant ainsi leur agrégation (Lefebvre, 1990).

Dans le domaine du traitement de l'eau et des boues, la coagulation correspond au phénomène de déstabilisation de la suspension, tandis que la floculation désigne l'agglomération des particules déstabilisées. Les mécanismes associés à ces deux phénomènes sont précisés dans les paragraphes ci-dessous.

3.1.2. Coagulation : phase “péricinétique”

Le phénomène de coagulation fait référence au processus de déstabilisation d'une suspension colloïdale par ajout d'un coagulant. Le mécanisme mis en œuvre s'explique par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) (Derjaguin, 1940; Verwey, 1947). Cette théorie suggère que la stabilité d'une suspension colloïdale est le fruit de l'équilibre des interactions s'exerçant sur les particules qu'elle contient (Everett, 1951). L'énergie d'interaction existant entre deux particules chargées correspond à la somme des forces d'attraction et de répulsion (Figure 11).

Les forces d'attraction sont en l'occurrence les forces de Van der Waals (Dickinson, 1991). Les forces de répulsion ne dépendent que de l'extension de la double couche ionique induite par leur charge de surface effective. En effet, afin de compenser la charge portée par une particule, et de conserver la neutralité électrique de la suspension, un arrangement spécifique des ions et contre-ions se met en place autour des particules. On parle de modèle de la double couche électrique ou modèle de Stern-Gouy-Chapman. Ce modèle décrit la distribution des ions en deux couches distinctes au voisinage d'une particule (Hunter, 1971). La couche interne, au contact de la particule est appelée couche de Stern. Il s'agit d'une couche associée à la particule, composée de contre-ions adsorbés à la surface de celle-ci. La couche externe, ou couche diffuse, d'épaisseur plus importante, est composée de contre-ions et co-ions (Figure 12). La distribution des charges dans cette couche dépend des interactions électrostatiques existant à la surface de la particule et des mécanismes de diffusions (liés à l'agitation thermique du milieu). Cette seconde couche est directement liée à l'équilibre ionique qui se crée au sein de la suspension et qui détermine l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance de la particule. Par conséquent, ce dernier diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la particule, jusqu'à s'annuler dans le milieu continu

(soluté). Les forces de répulsion sont générées par l'interpénétration des doubles couches respectives de deux particules en approche.

La possibilité d'une coagulation dépend de l'importance relative des forces d'attraction et de répulsion (Adamczyk, 2003). Celle-ci dépend de la distance séparant les deux particules concernées. En effet, le potentiel d'attraction diminue avec la distance suivant une loi de puissance, tandis que le potentiel de répulsion dû à la double couche ionique diminue comme une exponentielle décroissante. Ainsi, lorsque deux particules ne sont pas très éloignées, ce sont les interactions répulsives qui prédominent. À l'inverse, lorsque la force ionique de la solution augmente, l'épaisseur de la couche diffuse diminue, on parle de compression de la double couche. Si la concentration de coagulant est suffisante, les forces de répulsion diminuent, tandis que les forces d'attractions deviennent prépondérantes. Ainsi, la barrière énergétique diminue et les particules s'agrègent.

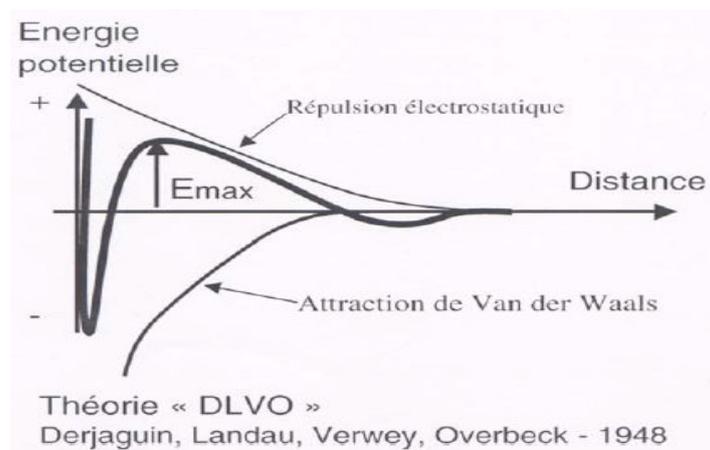


Figure 11 : Attraction et répulsion entre deux particules : théorie DLVO

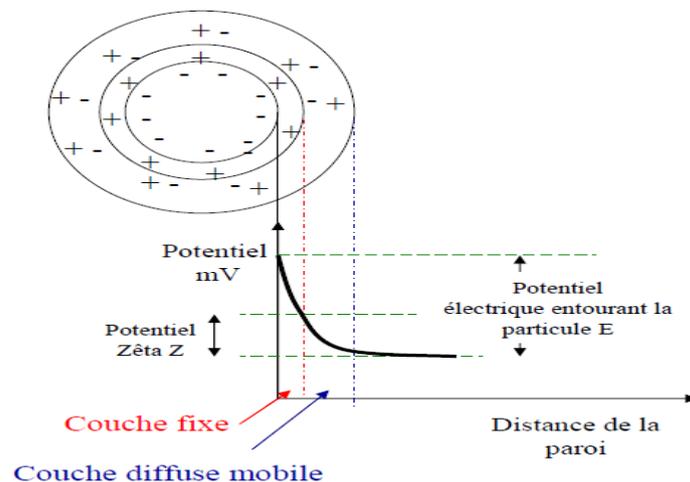


Figure 12 : Modèle de la double couche électrique (Stern-Gouy-Chapman)

En traitement de l'eau et des boues, on se réfère à deux mécanismes de coagulation: la **Coagulation par Ennoiement** (du colloïde dans un précipité) et la **Coagulation par Neutralisation de Charge** (théorie de la double couche) Dans le premier cas, la coagulation se fait par l'intermédiaire d'un sel métallique hydrolysable. Les particules en suspension s'adsorbent sur les hydroxydes précipités (la charge cationique provient des ions positifs),

produisant des floes de tailles importantes. La concentration critique de coagulation, qui correspond à la concentration à partir de laquelle on observe les premiers effets d'agrégation, est très peu dépendante de la concentration particulaire. De plus, ce type de mécanisme permet d'éviter la "restabilisation" de la suspension, même lorsque le sel est ajouté en excès (Stumm, 1968).

Quant à la Coagulation par Neutralisation de Charge, elle est liée à la fois à une concentration optimale d'agrégation et à une concentration de restabilisation. Ces deux valeurs sont fortement influencées par la concentration en particules de la suspension. Enfin, en présence d'excès de coagulant, la charge de surface des particules s'inverse, ce qui provoque le phénomène de restabilisation.

En pratique, une large gamme de coagulants, classée en deux catégories, est utilisée pour la déstabilisation des particules colloïdales (Degrémont 2005) :

- **Les coagulants minéraux** : qui sont des sels métalliques simples (FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 ...) et les sels métalliques polymérisés, à l'exemple du polychlorure d'aluminium (PAC) et du water aluminium chloride (WAC).

Dans cette première catégorie, la charge cationique est apportée par les ions Fe^{3+} ou Al^{3+} qui vont former au contact de la suspension des hydroxydes de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ou d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Les principaux avantages de ces coagulants sont une universalité d'application et un faible prix d'achat.

- **Les coagulants organiques** : parmi lesquels; on distingue notamment les polyamines, les polyDADMAC (polychlorure de diallyldiméthylammonium), les EpiDMA (epichlorhydrine diméthylamine), les résines dicyandiamides et les résines mélamines-formaldéhydes.

Dans cette seconde catégorie, la charge cationique est apportée par une fonction ammonium quaternaire (NR_4^+) fixée sur une longue chaîne polymérique (Figure 13). Les avantages de cette deuxième série sont: un faible dosage et une quantité de boue produite plus faible qu'avec un coagulant minéral (pas de production d'hydroxydes).

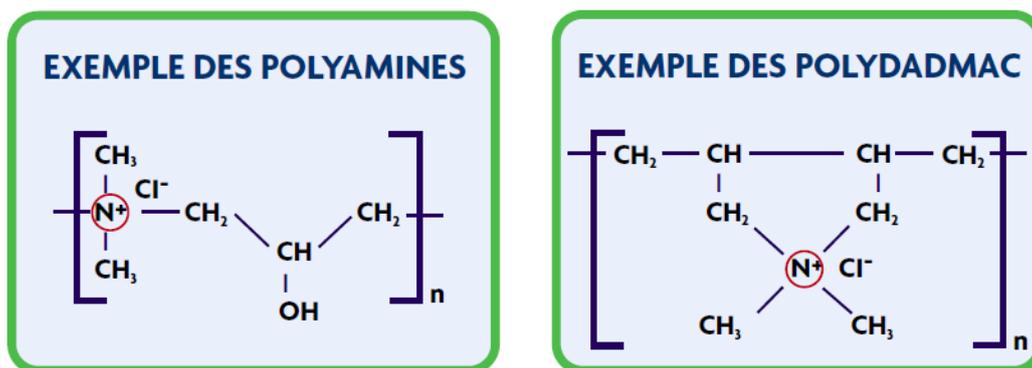


Figure 13 : Exemples de coagulants organiques utilisés pour le traitement des eaux/boue (fascicule technique traitements physico-chimiques des boues, SNF)

Enfin, il existe des mélanges de réactifs capables de rassembler en un seul produit les avantages des coagulants minéraux et ceux des coagulants organiques. Le coagulant minéral utilisé pour réaliser ces mélanges est souvent un sel d'aluminium polymérisé, tel que celui qui sera utilisé dans ce travail.

3.1.3. Flocculation : phase “orthocinétique”

La flocculation permet d’augmenter la taille des particules coagulées par l’établissement d’une liaison chimique inter-particulaire engendrant la formation d’un floc.

Dans ce mécanisme, l’agrégation des particules est gouvernée à la fois par la charge et la conformation du flocculant en solution, et est directement liée aux propriétés de masse et de charges de celui-ci. Il en résulte deux mécanismes conjoints; le pontage entre les particules colloïdales et la neutralisation des charges de celles-ci. Le premier a un rôle prédominant lors de l’emploi de flocculant faiblement chargé (La Mer, 1964) et le second, lorsque les particules à agréger et le flocculant utilisés sont de charges opposées (Gregory, 1973). Ces mécanismes peuvent intervenir de façon singulière ou simultanée.

Le pontage inter-particulaire est le résultat de l’adsorption du flocculant à la surface des particules via des liaisons hydrogènes ou des liaisons électrostatiques. Le flocculant utilisé porte autant de fonctions pouvant potentiellement interagir avec les particules colloïdales que le nombre de monomères dont il est composé.

Ce mécanisme est uniquement dépendant de la taille du polymère utilisé et non de sa charge. Il est d’autant plus efficace pour les polymères à hauts poids moléculaires (Besra, 2002; Hogg, 1999) et linéaires (Dickinson, 1991), la longueur de la chaîne déterminant le nombre de particules auxquelles le flocculant s’adsorbe. Lorsque les chaînes du flocculant s’adsorbent sur la particule, elles forment à la surface des queues, des trains et des boucles (Figure 14). Les queues sont les bouts libres des chaînes, les trains désignent les portions des chaînes à plat sur la surface, et les boucles les portions des chaînes situées entre deux monomères en contact avec la surface.

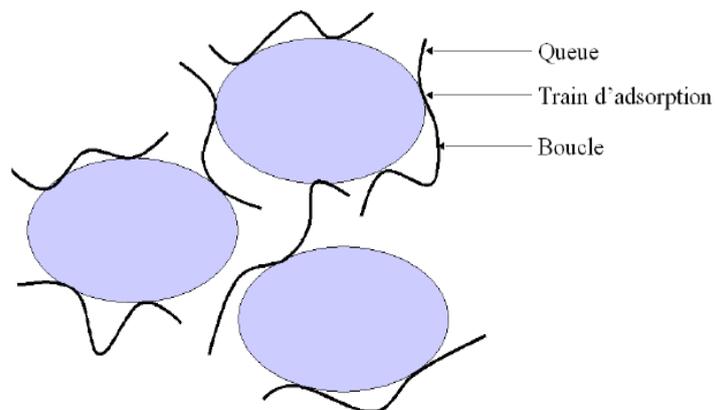


Figure 14 : Adsorption de chaînes polymériques à la surface de particules générant l'agrégation par pontage (Bolto, 2007; Dihang, 2007)

La flocculation par neutralisation de charges se fait par l’intermédiaire d’interactions électrostatiques entre les segments de flocculant chargés et la surface des particules de charge opposée. Ce processus est peu dépendant des variations de longueur de la chaîne du polymère. Par contre, la charge, le pH et la force ionique de la suspension, jouent un rôle essentiel dans ce type d’agrégation. La concentration optimale de flocculation correspond à la concentration pour laquelle on observe une neutralisation globale de la charge de la surface de la particule.

Au-delà de cette concentration, l'excès de polymère induit une inversion de charge des particules, ce qui restabilise la suspension (Gregory, 1973). Ce processus ne permet pas une neutralisation charge à charge des groupements fonctionnels de la particule, mais tend plutôt à une neutralisation globale de sa charge de surface, on parle de Neutralisation par Patch. La particule présente alors une surface hétérogène, montrant des régions fortement chargées en raison de la présence du floculant et d'autres présentant un déficit de charges (Gregory, 1973; Gregory, 1976; Mabire, 1984). Il apparaît de fortes interactions électrostatiques entre région de charge opposée sur les particules de la suspension (Mabire, 1984). La Figure 15 schématise ces phénomènes.

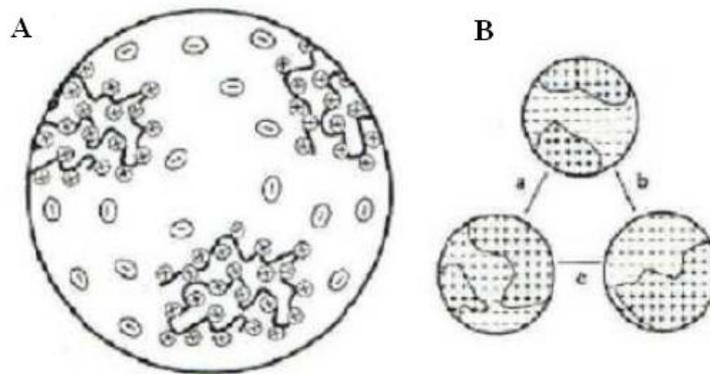


Figure 15 : Adsorption de chaînes de polymères cationiques sur une surface fortement chargée négativement (A) et interactions inter-particulaires induites (B): a et b : répulsions; c : attraction (Mabire, 1984)

Dans le cas des boues d'épuration, les floculants les plus fréquemment utilisés sont organiques, de type polymère à haut poids moléculaire, également appelé polyélectrolyte. On distingue :

- Les floculants anioniques, qui apportent dans le milieu des charges anioniques (-) et vont pouvoir capter les particules minérales;
- Les floculants cationiques, qui apportent dans le milieu des charges cationiques (+), pour capter les particules organiques.

La Figure 16 montre des exemples de floculants organiques de type polyacrylamide.

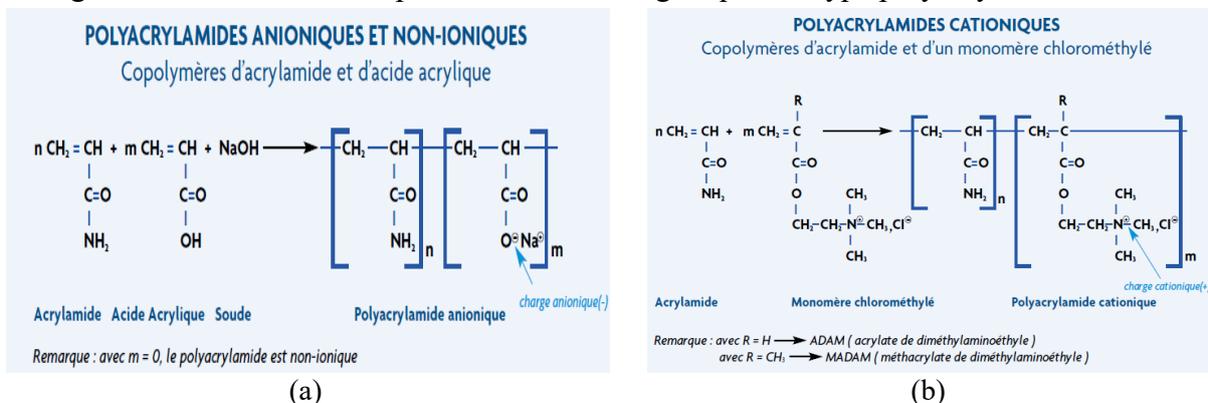


Figure 16 : Exemples de floculants organiques de type polyacrylamide anionique (a) et cationique (b) utilisés pour le traitement des eaux/boue (Fascicule technique traitements physico-chimiques des boues, SNF)

La combinaison d'un sel minéral (d'aluminium ou de fer) et d'un floculant cationique permet de créer un réactif rassemblant les propriétés double de coagulant et de floculant. En effet, le coagulant minéral, de par sa charge positive neutralise les particules comme expliqué plus haut tandis que le floculant cationique, de masse moléculaire plus importante et grâce à sa charge positive également, tend à rassembler les agrégats formés par le coagulant minéral pour créer un floc plus gros et plus facilement filtrable. Cette association coagulant/floculant se situe au cœur de ce travail de recherche.

3.1.4. Conditions d'agitation

La stratégie pour obtenir des conditions optimales de coagulation/floculation fait intervenir les notions de temps de contact (t , s) et de gradient de vitesse (G , s^{-1}), pour ne citer que ceux-là. Ces conditions d'agitation doivent fournir suffisamment d'énergie pour disperser les réactifs de conditionnement. Dans la pratique, le mélange doit être, dans un premier temps, assez puissant (flash mixing) afin de disperser les réactifs et permettre un bon contact avec la suspension de boue. Ensuite, il doit être suffisamment doux pour permettre une bonne croissance de floccs formés.

3.1.5. Chimie du polychlorure d'aluminium (PACl ou PAX)

Comme il vient d'être sus-expliqué, l'agglomération des colloïdes floculés par le biais d'électrolytes à polycations dans un milieu réactionnel, fait intervenir deux phases :

- Une phase péricinétique, où la collision des particules est réalisée sous l'effet de phénomènes diffusionnels;
- Une phase orthocinétique, où l'on accélère la floculation par une agitation modérée de façon à favoriser la mise en contact des particules contiguës, conduisant à la formation de floccs décantables.

Le polychlorure d'aluminium, utilisé comme coagulant, occupe une place centrale dans ce travail, qui vise à établir son influence sur les performances de la déshydratation mécanique et du séchage des boues. Le choix porté par ce coagulant a été orienté par les travaux de Peeters et al. (Peeters, 2011), portant sur le traitement des boues dans un système Centridry® combinant déshydratation et séchage. Ces travaux mettent en avant l'impact positif du PAX, via une réduction du caractère "collant" des boues.

Ces dernières décennies, l'application du polychlorure d'aluminium pré-hydrolysé comme agent de coagulation a considérablement augmenté, particulièrement en Chine, au Japon, en Russie, mais aussi en Europe occidentale (Wang, 2010a). Ce coagulant, qui sera labélisé sous l'appellation de (PAX, PAX-14 ou PACl) dans la suite de ce document, est largement étudié en raison de sa haute performance dans le processus de coagulation (Lin, 2008a; Sogaard, 2002; Wang, 2010a; Yan, 2008a). En comparaison avec les sels d'aluminium conventionnels tels que $AlCl_3$ et $Al_2(SO_4)_3$, le PAX peut atteindre une plus grande efficacité dans l'étape de coagulation, fruit de la formation d'espèces supérieures hautement réactives lorsqu'il est ajouté à une suspension liquide. Ce sel d'aluminium polymérisé de formule moléculaire $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ou "**polycation Al_{13}** ", fait partie des coagulants les plus efficaces

dans le domaine de la potabilisation de l'eau et de l'épuration, car présentant une densité de charge positive particulièrement élevée (Gao, 2005; Lin, 2008b; Wu, 2007).

Ce polycation, formé d'une structure cristalline connue sous le label de **Keggin cristal**, est constitué d'un tétraèdre autour duquel le centre est occupé par l'aluminium et forme des liaisons avec quatre atomes d'oxygène. Le complexe $\text{Al}(\text{O})_4$ ainsi constitué est greffé au centre de la structure. L'ion Al central du complexe $\text{Al}(\text{O})_4$ est entouré de 12 atomes d'aluminium suivant une coordinence octaédrique avec des hydroxydes de pontage et les molécules d'eau (Figure 17). Un modèle moléculaire plus détaillé est illustré sur la Figure 18 (Casey, 2006; Lin, 2008a, 2009; Liu, 2003; Saukkoriipi, 2010; Wang, 1999).

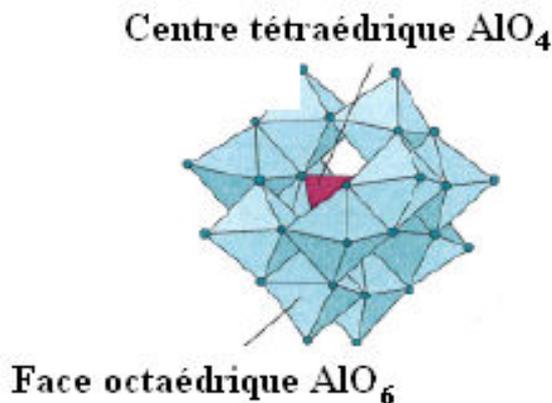


Figure 17 : Représentation de la structure cristal Keggin $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$

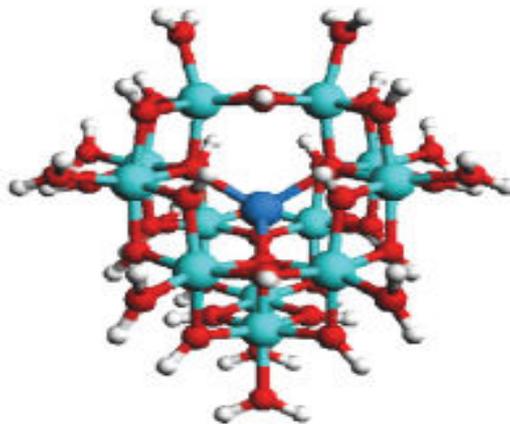


Figure 18 : Modèle utilisé de la structure Keggin de $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. L'aluminium du complexe central $\text{Al}(\text{O})_4$ est représenté en bleu foncé, les autres atomes d'aluminium sont en bleu clair. L'atome oxygène est en rouge, et l'hydrogène en blanc (Peeters, 2011; Saukkoriipi, 2010)

3.1.6. Comportement de l'Aluminium dans une suspension liquide

Lorsque l'aluminium est ajouté en solution, à pH acide, il a un effet remarquable sur les propriétés des molécules d'eau environnantes (Saukkoriipi, 2010). Les molécules d'eau les plus proches des ions Al^{3+} forment avec celui-ci des liaisons de forte affinité suivant une coordinence octaédrique pour constituer le complexe aluminium hexahydraté $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

En augmentant le pH, les premières étapes de l'hydrolyse conduisent à la formation des espèces $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$. La suite du titrage aboutit à la formation du trihydroxyde $\text{Al}(\text{HO})_3$ qui précipite, et pour des pH plus fortement basiques à sa redissolution en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ de coordinance tétraédrique. Les courbes de titrage à pH acide s'expliquent par l'existence de polycations. L'hydrolyse de l'aluminium conduit d'abord à la formation de dimères puis de trimères, la suite de la polymérisation engendre la formation des polycations, à l'exemple du complexe $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ou "polycation Al_{13} " (Casey, 2006; Saukkoriipi, 2010).

Les sels d'aluminium commerciaux sont généralement caractérisés par leur teneur en aluminium, exprimée en pourcentage d' Al_2O_3 (représentative de la matière active contenue), et par le nombre de ligands (r) ou simplement par son coefficient de basicité (B), selon les équations (Éq. 1) et (Éq. 2).

$$r = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Al}]} \quad (\text{Éq. 1})$$

$$B = \frac{r}{3} \times 100\% \quad (\text{Éq. 2})$$

$[\text{OH}^-]$ représente la quantité d'ions OH^- ajoutées lors du titrage (Duan, 2003; Edzwald, 2000). Le nombre de ligands r est considéré comme une mesure du degré de polymérisation des ions OH^- (Sogaard, 2002). La valeur de r varie entre 0 et 2.5, tandis que B est compris entre 0 et 85%.

Les molécules de PAX trouvées dans le commerce sont disponibles avec une basicité B variant entre 15 et 80%. De façon générale, plus la valeur de B est haute, plus grande sera la fraction du polycation Al_{13} formé, lorsqu'il est ajouté dans de l'eau (Edzwald, 2000).

3.2. Théorie de la filtration

La filtration d'une suspension de boue se compose de deux étapes: la filtration et la compression. La phase de filtration est gouvernée par des pressions hydrauliques: les particules solides se déposent sur le média filtrant formant ainsi un gâteau de boue. La phase de compression intervient lorsque le gâteau a rempli la totalité de la chambre de filtration. Il se produit un mouvement de parois ou de membranes dû à la pression appliquée, provoquant ainsi un écrasement du gâteau de filtration et l'exfiltration du liquide épuré. Ce processus peut être mené soit à débit de filtrat constant, soit à pression constante (cas considéré dans cette étude).

Les lois régissant le phénomène de filtration sont tirées des relations établies par Darcy (1856) afin de relier le débit du liquide à travers un milieu poreux à la chute de pression responsable de l'écoulement (Éq. 3) :

$$u_L = \frac{\alpha}{\mu_L} \left(-\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right) = \frac{1}{r\mu_L} \left(-\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right) \quad (\text{Éq. 3})$$

u_L : vitesse de filtration [ms^{-1}];
 ΔP : perte de charge [Pa];
 ΔZ : épaisseur du milieu poreux [m];
 α : perméabilité du milieu poreux ou constante de Darcy [m^2];
 r : résistance du milieu poreux [m^{-2}];
 μ_L : viscosité dynamique du liquide [Pa.s ou NS/ m^2].

Lors du passage d'une suspension floculée à travers un milieu filtrant, le fluide pénètre à travers la porosité tandis que les particules solides sont arrêtées. En s'enchevêtrant, ces dernières finissent par former un second milieu filtrant pour les autres particules qui se déposent de manière continue sous forme de gâteau, dont l'épaisseur augmentera au fur et à mesure de l'écoulement de la suspension. La Figure 19 reprend de manière schématique la description de ce phénomène.

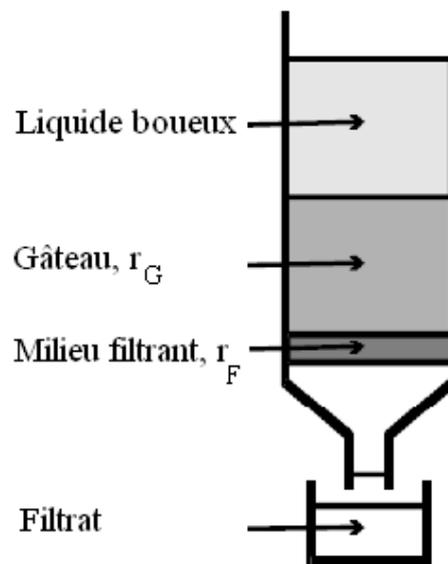


Figure 19 : Filtration avec formation de gâteau sur support

La relation de Darcy est appliquée sur les deux milieux poreux ainsi constitués (la membrane filtrante et le gâteau de filtration)

▪ **Côté membrane** (Éq. 4) :

$$u_L = \frac{1}{r_F \mu_L} \left(-\frac{\Delta P_F}{\Delta Z_F} \right) \quad (\text{Éq. 4})$$

u_L : vitesse de filtration [ms^{-1}];
 ΔP_F : perte de charge sur le filtre [Pa];
 Z_F : épaisseur du filtre [m];
 r_F : résistance volumique du filtre [m^{-2}];
 μ_L : viscosité dynamique du liquide [Pa.s].

- **Côté gâteau** (Éq. 5) :

$$u_L = \frac{1}{r_G \mu_L} \left(-\frac{\Delta P_G}{\Delta Z_G} \right) \quad (\text{Éq. 5})$$

u_L : vitesse de filtration [ms^{-1}];

ΔP_G : perte de charge dans le gâteau [Pa];

Z_G : épaisseur du gâteau [m];

r_G : résistance volumique du gâteau [m^{-2}];

μ_L : viscosité dynamique du liquide [Pa.s].

En couplant (Éq. 4) et (Éq. 5), l'addition des pertes de charges permet d'obtenir la perte de charge exercée sur la totalité du filtre (gâteau et média filtrant) :

$$u_L r_F \mu_L \Delta Z_F = -\Delta P_F \quad (\text{Éq. 6})$$

$$u_L r_G \mu_L \Delta Z_G = -\Delta P_G \quad (\text{Éq. 7})$$

$$u_L r_F \mu_L \Delta Z_F + u_L r_G \mu_L \Delta Z_G = -\Delta P_G - \Delta P_F = -\Delta P \quad (\text{Éq. 8})$$

Le couplage a donc permis de retrouver la forme générale de l'équation de Darcy (Éq. 9) :

$$u_L = \frac{1}{\mu_L} \left(-\frac{\Delta P}{r_G \Delta Z_G + r_F \Delta Z_F} \right) \quad (\text{Éq. 9})$$

Cette équation peut être reliée à l'accumulation de filtrat au cours du temps (bilan sur le fluide) (Éq. 10) :

$$\frac{dV_L}{dt} = A \times u_L \quad (\text{Éq. 10})$$

V_L : volume de filtrat [m^3];

A : surface du tissu filtrant [m^2].

Le volume du gâteau V_G est relié à l'épaisseur Z_G par (Éq. 11) :

$$V_G = A Z_G \quad (\text{Éq. 11})$$

Si de plus, le gâteau est considéré comme étant incompressible, c'est-à-dire que son volume évolue proportionnellement au volume de filtrat, on a (Éq. 12) :

$$\frac{V_G}{V_L} = K_G = \text{constante} \quad (\text{Éq. 12})$$

L'équation différentielle décrivant le processus de filtration devient (Éq. 13) :

$$\frac{dV_L}{dt} = \frac{A^2}{\mu_L} \left(-\frac{\Delta P}{r_G K_G V_L + A r_F \Delta Z_F} \right) \quad (\text{Éq. 13})$$

$$dt = \frac{\mu_L r_G K_G}{A^2 (-\Delta P)} V_L dV_L + \frac{\mu_L r_F \Delta Z_F}{A (-\Delta P)} dV_L$$

Lors d'une filtration à pression constante, le volume de filtrat V_L évolue de manière quadratique durant la période de filtration, tandis que la perte de charge reste constante. Par

intégration, l'équation différentielle (Éq. 13) devient : (Éq. 14). Les différentes configurations sont annexées aux images de la Figure 20.

$$\frac{t}{V_L} = \frac{\mu_L \cdot \text{RSF} \cdot C}{2A^2(-\Delta P)} V_L + \frac{\mu_L r_F \Delta Z_F}{A(-\Delta P)} \quad (\text{Éq. 14})$$

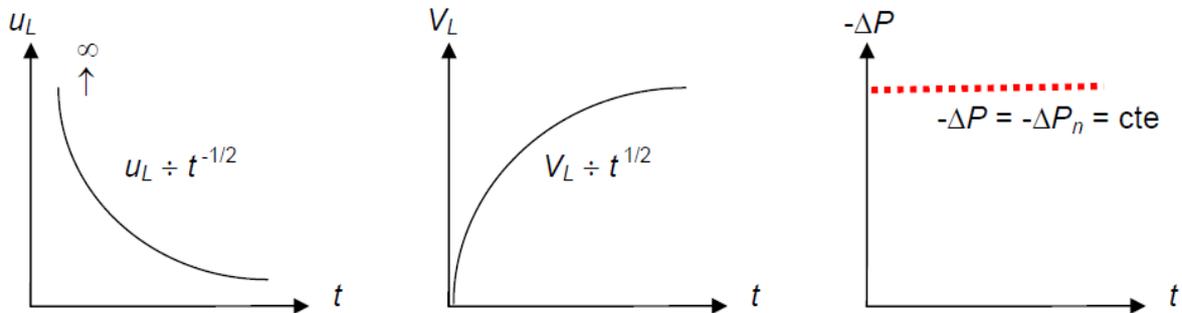


Figure 20 : Filtration à pression constante : les différents cas possibles
(note de cours M. CRINE, Génie chimique de l'environnement, Chapitre III)

Dans la pratique, Il s'avère plus intéressant d'analyser des configurations de types linéaires car plus faciles à représenter graphiquement. En divisant les deux membres de l'équation précédente par V_L , on obtient : (Éq. 15).

$$\frac{t}{V_L} = \frac{\mu_L \cdot \text{RSF} \cdot C}{2A^2(-\Delta P)} V_L + \frac{\mu_L r_F \Delta Z_F}{A(-\Delta P)} \quad (\text{Éq. 15})$$

- A: Surface du tissu filtrant [m^2] ($3,85 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$);
- V_L : Volume de filtrat collecté [m^3];
- r_F : Résistance du filtre [m^{-1}];
- RSF: Résistance spécifique à la filtration [m/kg];
- (ΔP) : Différence de pression [Pa] ($P = 5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$);
- μ_L : Viscosité de l'eau [Ns/m^2] ($0,0001 \text{ Ns}/\text{m}^2$);
- C: Teneur massique de MS du gâteau de filtration [$\text{kg}_{\text{MS}}/\text{m}^3$] de filtrat;
- $C = \frac{m_c}{V_L}$ m_c étant la masse du gâteau sec en [kg].

Cette représentation est appelée **droite de Carman** et servira à caractériser la filtrabilité de la boue. La pente de la droite de Carman renseigne sur les caractéristiques du gâteau de filtration tandis que l'ordonnée à l'origine correspond à l'influence de la membrane filtrante.

En toute rigueur, l'équation (Éq. 15) a un domaine de validité dans la mesure où les hypothèses dont elle découle sont relatives à des matériaux incompressibles et à un média filtrant de résistance hydraulique constante (Meeten, 2000). Toutefois, elle reste encore largement utilisée pour caractériser la filtrabilité d'une boue.

3.2.1. Facteurs impactant la déshydratation mécanique des boues

L'efficacité de la déshydratation mécanique peut être influencée voire altérée par plusieurs paramètres: les uns faisant partie des constituants de la boue elle-même, les autres étant des

facteurs extrinsèques (comme par exemple l'ajout de polymère à la suspension). Ce paragraphe se focalise sur deux d'entre eux.

3.2.1.1. Les substances polymériques extracellulaires (EPS)

Comme mentionné à la section §3.1.1 (de ce chapitre), les EPS (extracellular polymeric substances) représentent la fraction la plus importante des boues d'épuration. Ces macromolécules sont bien connues pour provoquer la détérioration de la déshydratation. En effet, leur présence favorise la rétention de l'eau dans les boues (Sutherland, 2001). La pression osmotique est définie comme étant l'intensité des interactions entre les particules d'EPS et les bactéries (Bowen, 1996). Cette pression s'oppose aux forces de compression appliquées aux boues de STEP. Ainsi, une diminution de la pression osmotique liée aux EPS permet une augmentation de la siccité après déshydratation (Jean, 1999). Autrement dit, une diminution de la proportion d'EPS dans les boues conduirait à une augmentation de leur siccité après déshydratation (Mikkelsen, 2002). Dans la pratique, il n'existe aucun traitement préliminaire pouvant minimiser la quantité d'EPS dans les boues d'épuration, car ces biomolécules font partie intégrante de la structure de la boue.

Néanmoins, les EPS ne sont pas le seul facteur impactant la déshydratation des boues de stations d'épuration. Le conditionnement y joue également un rôle inéluctable, dans la mesure où la concentration en réactifs introduits lors de l'étape de coagulation/floculation détermine la taille des floccs et leur résistance au cisaillement.

3.2.1.2. Impact du conditionnement sur la structure des floccs et leur résistance au cisaillement

Le conditionnement permet la création des floccs de boues qui seront ensuite déshydratées pour produire un gâteau de filtration (Marinetti, 2010). Cependant, l'efficacité de la déshydratation peut être limitée par deux paramètres: la concentration en réactifs chimiques injectés lors de la phase de cette phase (Ayol, 2005; Örmeci, 2006) et la force de cisaillement appliquée (Dentel, 2000).

De nombreux auteurs ont montré que les forces de cisaillements associées au conditionnement jouent un rôle important sur l'efficacité du processus ultérieur de déshydratation (Chu, 2004; Novak, 1989, 1990). La dose optimale de polymère correspondant à l'efficacité maximale de déshydratation dépend donc des contraintes de cisaillement, ainsi que de la neutralisation des charges exposées par les floccs. Toute augmentation prononcée de la vitesse de cisaillement a pour effet d'éroder les floccs et d'exposer de nouvelles charges négatives. Ces dernières étant à l'origine d'une forte pression osmotique ayant pour effet de piéger les molécules d'eau au sein des agrégats (Abu-Orf, 1997). Ce qui a pour conséquence d'altérer la phase de filtration. La réponse des boues au cisaillement (Örmeci, 2007) ainsi que la structure des floccs (en particulier la taille) diffèrent en fonction de la dose de produits chimiques (Wu, 2002; Zhao, 2003). Trois cas de figures sont envisageables :

Lorsque la concentration de polymère correspond à la dose optimale, on observe une désagrégation suivie d'une réagrégation des floccs, car il subsiste du polymère disponible en

suspension (Örmeci, 2007). C'est pour cette concentration que les floccs sont les plus résistants au cisaillement (Wang, 2011). En effet, la charge des agrégats est neutralisée et un maximum de liens est formé avec le polymère cationique, ce qui ne laisse libre qu'un minimum de sites de fixation (Dentel, 1995) et permet de ce fait la formation d'une matrice rigide (Wang, 2011). On observe pour cette concentration une viscosité minimale du filtrat, correspondant à un minimum de temps de filtration (Abu-Orf, 1999). On en déduit que l'efficacité d'une déshydratation optimale est contrôlée à la fois par la concentration de polymère et la résistance au cisaillement. Autrement dit, il est nécessaire que la dose de polymère produise une matrice suffisamment rigide pour que les floccs soient résistants au cisaillement, mais de taille limitée de telle enseigne qu'ils ne se cassent sous l'action des forces de cisaillement. Ceci permettra d'augmenter les performances de la déshydratation et l'obtention d'un gâteau de filtration de haute siccité (Novak, 1988).

Pour une dose inférieure à la dose optimale, il n'y a pas de refloculation car il y a trop peu de polymère pour former une matrice rigide autour des agrégats (Örmeci, 2007). Ce qui se traduit par des taux de siccités insatisfaisants en sortie de filtration, liés à une altération de la filtrabilité de la boue.

Enfin, lorsque la dose est supérieure à la dose optimale, on observe une désagrégation suivie d'une réagrégation tant que l'excès de polymère n'est pas consommé (Örmeci, 2007). Il s'en suit une augmentation de la viscosité de la suspension (Örmeci, 2005) due à l'augmentation du nombre de liaisons entre les particules. Les particules se trouvent totalement isolées de la solution par le polymère, la solution colloïdale redevient stable, et il n'y a plus de réaction de coagulation/floculation. Aussi, cet excès de polymère entraînera des floccs qui produiront inévitablement un gâteau très humide pouvant être difficilement manipulable. De plus, le surdosage de polymère est responsable de l'érosion et du colmatage du tissu filtrant.

3.3. Caractérisation hydro-texturale de la boue déshydratée

Diverses études mettent en évidence, sans pour autant en comprendre les mécanismes associés, les liens existant entre les propriétés hydro-texturales du gâteau déshydraté et le comportement au séchage. Dans le contexte de cette thèse, l'utilisation d'outils de caractérisation est essentielle pour tenter de mieux appréhender les relations entre conditionnement, déshydratation et séchage. Ces outils ont trait à la caractérisation de l'état de l'eau dans la boue d'une part, et des propriétés texturales/rhéologiques, d'autre part.

En effet, durant la déshydratation et le séchage, la consistance de la boue évolue suivant son degré de siccité. Pour des siccités inférieures à 10%, la boue est dans un état liquide, elle devient pâteuse lorsque le taux de siccité est compris en général entre 10 et 25% et enfin, l'état solide est atteint pour des siccités supérieures (Ferrasse, 2000; Spinosa, 2008).

Le comportement solide se caractérise par plusieurs états: la boue est "pompable" jusqu'à 50% de siccité, entre 55 et 60% elle mue dans un état extrêmement visqueux et collant. Cet état visqueux est appelé phase plastique ou collante ("glue phase"). Enfin, l'état granulaire est presque observable au-delà des 60% en matières sèches. La Figure 21 illustre ces phénomènes.

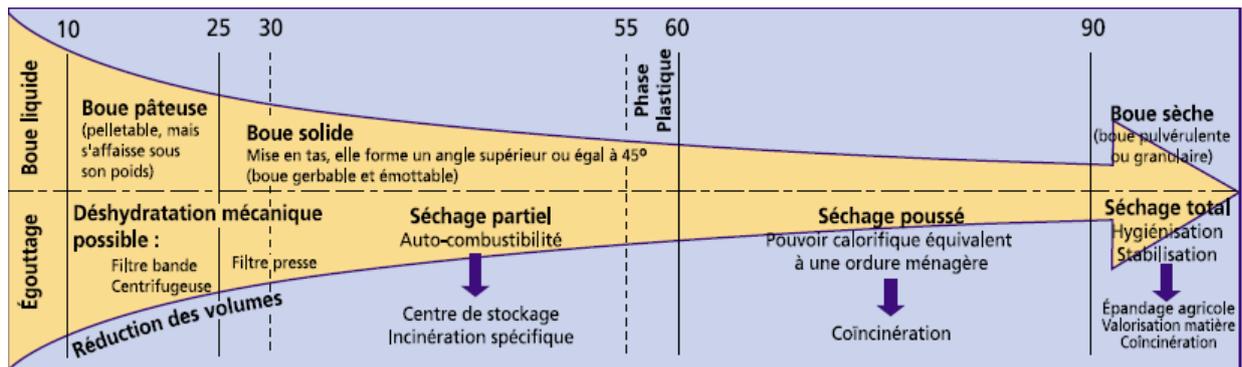


Figure 21 : Évolution morphologique de la boue en rapport avec son taux de siccité (ADEME, 2000)

Les performances d'une opération de séchage (siccité atteinte, consommation énergétique...) sont liées aux caractéristiques rhéologiques de la boue (Kudra, 2003), cependant tous les mécanismes ne sont pas complètement élucidés. Il est bien connu que la phase collante peut engendrer des dysfonctionnements au sein des sécheurs indirects. Actuellement, la solution technique adoptée pour éviter la phase collante lors du séchage, consiste à recycler une partie du matériau séché ("back mixing") en tête de l'installation, de manière à ce que la siccité après mélange avec le produit humide, excède les 60%. Divers travaux ont également montré l'influence de la rigidité de la boue humide soumise à une extrusion en lit sur la cinétique du séchage (Li, 2014; Léonard, 2011). Une boue de faible texture va avoir tendance à former un lit peu perméable à l'air, ralentissant les transferts de chaleur et de matière. Le back mixing ou l'ajout d'un autre agent texturant peut s'avérer efficace. Ainsi, afin d'améliorer les performances de séchage, il est nécessaire de caractériser les propriétés texturales de la boue, en lien avec les traitements en amont.

3.3.1. Caractérisation de la texture

L'élimination de l'eau dans l'échantillon de boue implique des contraintes mécaniques pouvant modifier la conformation du matériau. La boue déshydratée étant un fluide non Newtonien dont les propriétés mécaniques peuvent être décrites selon les théories de rhéologie classiques (Baudez, 2001). Les principales grandeurs rhéologiques associées aux comportements mécaniques des boues sont les suivantes :

- La contrainte notée ' τ ' est une grandeur qui témoigne de la force que l'on applique à un échantillon sur une surface donnée, elle s'exprime en Pascal [Pa];
- La déformation notée ' σ ' correspond au pourcentage de la hauteur déformée de l'échantillon après qu'il ait subi une contrainte;
- Le module d'Young noté ' E ' est le rapport entre la contrainte et la déformation. Il correspond au module d'élasticité de l'échantillon et est représenté par la pente de la courbe contrainte/déformation (τ/σ).

Les principales méthodes instrumentales pour caractériser les propriétés mécaniques d'un échantillon de boue déshydratée sont: la **Pénétrométrie** encore appelée **Texturométrie**, et l'utilisation des **Rhéomètres classiques**. Dans ce travail, le choix est porté sur la mesure par pénétrométrie.

Bien que l'analyse de la texture par pénétrométrie ait été au départ développée pour le domaine agroalimentaire (Friedman, 1963), elle peut également être applicable pour la caractérisation des propriétés texturales de boues d'épuration. En effet, des études préliminaires ayant trait à l'impact du chaulage de la boue déshydratée ont montré l'intérêt de cette mesure dans l'amélioration des conditions de stockage.

L'outil de pénétrométrie exerce un cycle de compression/relaxation d'effort sur le matériau. Un cycle de compression nécessite dans un premier temps une tare de l'appareil de mesures. La sonde fixée à la transverse est mise en mouvement, puis descend lentement à une vitesse constante jusqu'à son premier contact avec le matériau placé sur le support de l'installation.

Après avoir pénétré la boue au taux de déformation souhaité, la sonde remonte tout doucement, induisant ainsi une phase de relaxation de l'échantillon. La vitesse de pénétration est variable d'une étude à l'autre, allant de 1 à 10 mm/s (Walker, 2001).

Les résultats de la mesure par pénétrométrie sont retranscrits sous forme de courbes représentant la force exercée par l'échantillon sur la sonde en fonction de la profondeur parcourue par le bras mobile (Force/Profondeur de pénétration) ou en fonction du temps du test (Force/Temps). Les Figure 22 et Figure 23 fournissent des exemples de représentations graphiques obtenues sur un échantillon de boue déshydratée.

Les paramètres généralement relevés sur la courbe de compression/relaxation et qui peuvent être mis en relation avec le taux de siccité de la boue sont: des valeurs de force maximale positive, d'aire positive sous la courbe, de force maximale négative et d'aire négative sous la courbe.

La force maximale positive (F_{max} , N), correspond à la force nécessaire pour obtenir la déformation ou à la profondeur maximale imposée et parcourue par la sonde en contact avec l'échantillon. Elle est généralement assimilée à un paramètre de fermeté du produit. L'aire positive (A_+ , mJ ou Nmm) sous la courbe, correspond au travail de la sonde pour effectuer le test de compression sur le produit, et est plutôt assimilée à un paramètre de consistance (cohésion). La force minimale négative (F_{min} , N), quand elle est collectée, correspond à un paramètre d'adhésivité, plus cette force est négative, plus le produit est adhésif. L'aire négative (A_- , mJ ou Nmm) sous la courbe (non présente dans l'exemple donné) correspondant au travail de retrait de la sonde de l'échantillon (c'est le travail nécessaire pour décoller l'échantillon de la sonde de mesures), elle est assimilée à un paramètre d'adhésivité, de collant ou d'indice de viscosité. Plus cette surface est importante, plus le matériau résiste au retrait de la sonde et la retient dans celui-ci. Certains de ces paramètres ne sont pas légendés sur les graphiques ci-avant, une courbe plus détaillée sera fournie au Chapitre II du présent document.

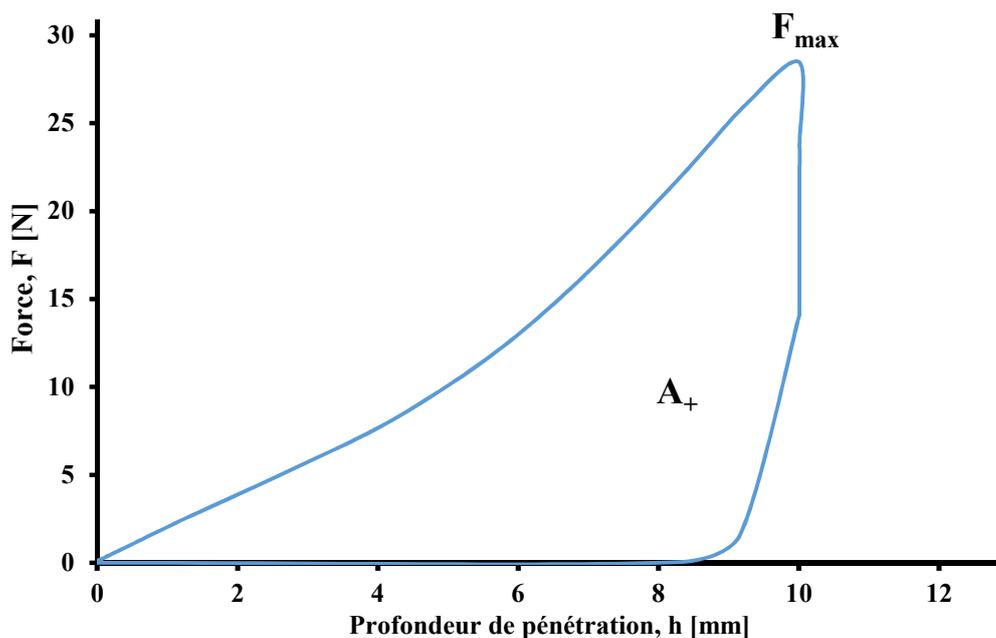


Figure 22 : Exemple de courbe Force/Déplacement issue de la mesure pénétrométrique sur un échantillon de boue déshydratée

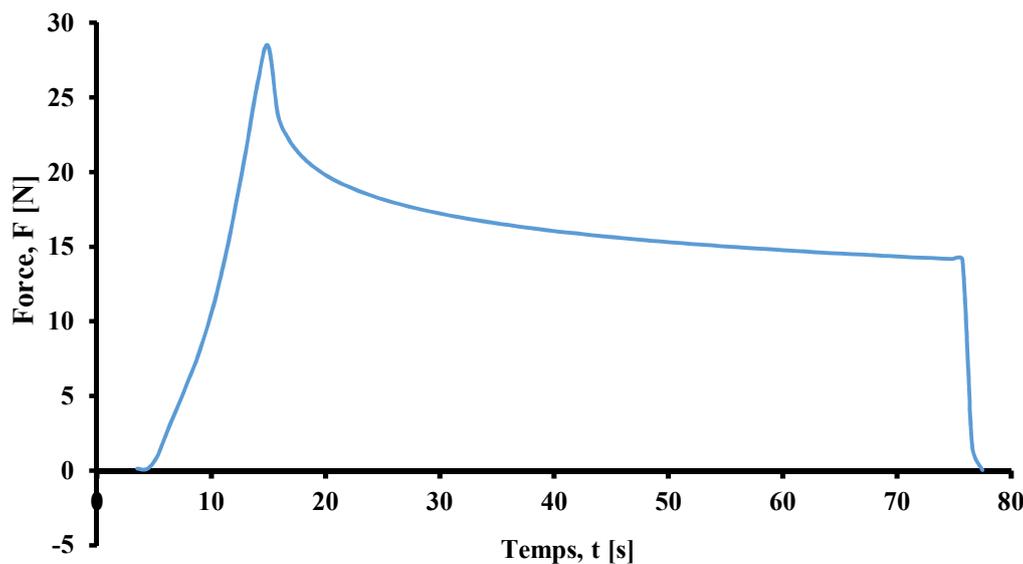


Figure 23 : Exemple de courbe Force/Temps issue de la mesure pénétrométrique sur un échantillon de boue déshydratée

3.3.2. Les formes d'eau dans les boues d'épuration

Dans un matériau humide, on peut distinguer principalement deux types d'eau en fonction des interactions eau/solide et de la quantité d'eau présente: l'eau libre et l'eau liée. D'autres sous-catégories existent selon les auteurs et les méthodes utilisées pour caractériser les différentes formes d'eau. Une classification basée sur des tests dilatométriques est proposée par Vesilind et Martel (Vesilind, 1990). L'eau libre est celle qui peut être éliminée par simple décantation gravitaire tandis que l'eau vicinale est celle qui est retenue en surface des particules solides

par des liaisons hydrogènes, son extraction passe par un traitement thermique. Enfin, l'eau d'hydratation est celle qui est chimiquement liée aux floes et qui nécessite une importante dépense énergétique pour être retirée.

Smollen et al. (Smollen, 1990) utilisent un séchage à basse température pour distinguer les différentes catégories d'eau dans une boue déshydratée. L'eau quantifiée de libre est celle qui a pu être éliminée par déshydratation mécanique. Lors du séchage, les auteurs constatent qu'une certaine quantité d'eau appelée "eau immobilisée" est expulsée à une vitesse constante. L'eau qui subsiste est de l'eau liée physiquement et chimiquement.

3.3.2.1. L'activité de l'eau dans un matériau

L'eau libre contenue dans un matériau humide se comporte comme de l'eau pure. Elle développe une tension de vapeur saturante égale à celle de l'eau pure à la même température. Physiquement, l'eau non liée se comporte comme si elle formait un film extérieur au solide, sans interaction avec celui-ci. Par contre, l'eau liée va développer une tension de vapeur saturante inférieure à celle de l'eau pure à la même température. L'activité de l'eau vaut 1 dans le cas de l'eau libre et est inférieure à 1 dans le second cas. Les matériaux solides contenant une fraction d'eau liée sont appelés matériaux hygroscopiques.

L'activité de l'eau peut être définie comme étant le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau d'un produit humide par la pression à saturation de l'eau pure à la même température. Elle correspond aussi à l'humidité relative pour l'air humide (contenant de la vapeur d'eau). On parle alors "d'humidité relative d'équilibre" (Éq. 16).

$$a_w = \frac{P_v}{P_{\text{sat}}(T)} = \frac{HR}{100} \quad (\text{Éq. 16})$$

P_v : pression de vapeur d'eau à la surface du produit;

$P_{\text{sat}}(T)$: pression de vapeur d'eau dans l'air saturé;

HR : humidité relative en [%].

L'équilibre dans le mélange solide/eau, se traduit par une teneur en eau appelée teneur d'équilibre, notée $X_{\text{éq}}$. Dans le domaine du séchage, cet équilibre, obtenu à température constante, est représenté sous la forme d'un diagramme (a_w ; $X_{\text{éq}}$) communément appelé Isotherme de sorption.

3.3.2.2. Isothermes de sorption

L'isotherme de sorption représente la relation entre la teneur en eau d'un produit et l'humidité relative. Elle est donc définie par le tracé à une température donnée de la courbe d'équilibre de l'humidité du solide en fonction de l'humidité relative de l'air au contact du solide humide. La courbe des isothermes de sorption permet de rendre compte du comportement hygroscopique du matériau.

Selon que l'on atteigne l'équilibre par prise ou perte de solvant, on obtient respectivement une isotherme d'adsorption ou de désorption. Ces deux représentations graphiques présentent souvent une hystérésis plus ou moins importante selon le matériau (Daguenet, 1985).

L'importance des courbes de sorption est double: d'une part, elles permettent de connaître la teneur en eau finale d'un produit ($X_{\text{éq}}$) exposé à des conditions de séchage définies (température et humidité). D'autre part, elles renseignent sur les conditions limites lors du processus de modélisation, particulièrement lorsque les matériaux sont fortement hygroscopiques (Coumans, 2000).

☞ **Forme et modèles des isothermes de sorption**

L'intérêt de représenter les modèles de sorption réside sur le fait qu'ils permettent une interprétation physique du phénomène de sorption dans la limite des hypothèses employées. Les isothermes de sorption présentent en général trois zones, chacune correspondant à un mode de fixation particulier de l'eau sur le produit (Figure 24) :

- Zone 1 : dans cette première zone, il y a formation d'une monocouche moléculaire à la surface du produit sous l'effet des forces de Van Der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à la formation d'une monocouche recouvrant toute la surface externe du produit. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules d'eau et la surface. Le passage à la zone suivante s'effectue lorsque toute la surface est saturée.
- Zone 2 : dans cette zone, l'isotherme est une fonction presque linéaire, il y a formation d'une deuxième couche de molécules, puis d'autres encore: l'adsorption est donc multicouche. L'énergie de liaison est plus faible que pour la première couche.
- Zone 3 : enfin, sur cette dernière zone, la pente de la courbe augmente asymptotiquement. L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide, et l'énergie de liaison est très faible.

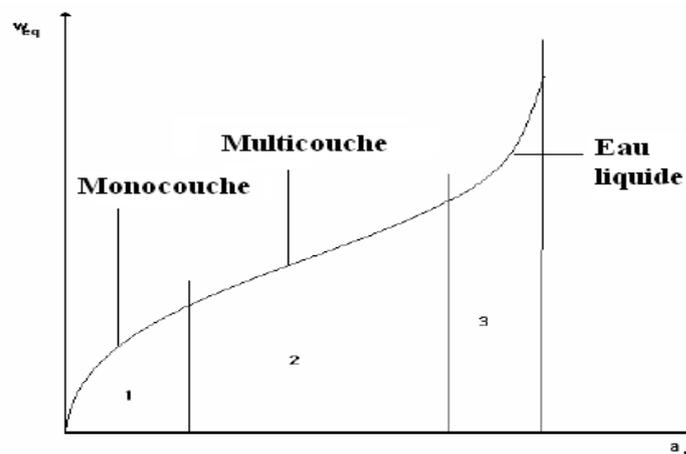


Figure 24 : Isotherme de sorption de forme sigmoïdale (type II)

Cette description très générale des isothermes de sorption a été reprise de manière plus précise par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), qui a établi six types différents d'isothermes correspondant chacun à un type différent d'interaction et de porosité. Toutefois, dans le cas des boues de station d'épuration, on ne rencontre que deux types :

- Type I : le milieu ne contient que des micropores saturés par de faibles valeurs de pression, il ne se produit ensuite aucune sorption pour des valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores;
- Type II : le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption/désorption multimoléculaire: épaissement progressif de la couche adsorbée.

Finalement, de nombreux modèles ont été développés pour la prédiction de la dépendance entre l'humidité à l'équilibre ($X_{\text{éq}}$), l'activité de l'eau (a_w) et la température (T) (Chen, 1989). Ces modèles peuvent être physiques, empiriques ou semi-empiriques. Les plus couramment utilisés dans le cas des boues de station d'épuration sont repris dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Modèles d'isothermes couramment utilisés

Type de Modèle	Formulation de l'équation $X_{\text{éq}} = f(\text{HR})$	Paramètres du modèle	Validité [%]
GAB (Guggenheim-Anderson-Boer)	$X_{\text{éq}} = \frac{X_m C_G KHR}{(1 - KHR)(1 + (C_G - 1)KHR)}$	$X_m = X_{m0} \exp\left(\frac{X_{m1}}{RT}\right)$ $K = k_0 \exp\left(\frac{H_c - H_n}{RT}\right)$	10<HR<90
OSWIN	$X_{\text{éq}} = A \left(\frac{\text{HR}}{1 - \text{HR}}\right)^B$	-	10<HR<90
SMITH	$X_{\text{éq}} = A - B \ln(1 - \text{HR})$	-	50<HR<95

3.4. La théorie du séchage thermique

Pour atteindre des taux de siccité de l'ordre de 80 à 90%, en plus de l'élimination de l'eau par déshydratation, il est nécessaire de sécher le produit. Ce paragraphe expose les connaissances scientifiques de bases pour atteindre cet objectif, en mettant particulièrement l'accent sur le séchage convectif, qui s'inscrit au cœur même de ce travail.

3.4.1. La teneur en eau

Pour un produit de masse totale m contenant une masse d'eau m_e , on définit les grandeurs suivantes :

La masse sèche $m_s = m - m_e$

La teneur en eau sur base sèche par la relation : (Éq. 17).

$$X = \frac{m_e}{m_s} \quad (\text{Éq. 17})$$

La teneur en eau en base humide : (Éq. 18).

$$X_h = \frac{m_e}{m} \quad (\text{Éq. 18})$$

Les deux grandeurs sont finalement liées par les relations :

$$X = \frac{X_h}{1-X_h} \quad \text{et} \quad X_h = \frac{X}{1+X}$$

3.4.2. La cinétique de séchage convectif sous conditions constantes

À partir d'une courbe de perte de masse en fonction du temps (Figure 25), il est possible d'accéder à la vitesse de séchage par simple opération de dérivée. Traditionnellement, la vitesse de séchage (N, kg/s) est représentée en fonction de la teneur en humidité du produit sur base sèche (X, kg_{eau}/kg_{MS}) comme illustré sur la Figure 26.

Pour étudier les mécanismes associés à la cinétique de séchage, il est nécessaire de passer de la vitesse au flux de séchage. On obtient la courbe dite de Krischer (Kemp, 2001), qui représente l'évolution du flux de séchage (F, kg/(m².s)) en fonction de la teneur en eau sur base sèche (X, kg_{eau}/kg_{MS}).

Dans le cas où le matériau est parfaitement rigide et ne subit aucune modification de sa surface (retrait volumique), le flux de séchage F est obtenu directement par dérivation de la courbe de perte de masse. Il est alors égal à la vitesse de séchage N (kg/s), à une constante près (Éq. 19).

$$F = \frac{m_s}{A_0} \left(-\frac{dW}{dt} \right) = \frac{1}{A_0} \left(-\frac{dm}{dt} \right) = \frac{1}{A_0} N \quad (\text{Éq. 19})$$

Par contre, dans le cas où le matériau humide subit un retrait, il est nécessaire de connaître la surface externe (A(X), mm²) de l'échantillon pour tracer la courbe de séchage du flux matériel (Éq. 20).

$$F = \frac{1}{A(W)} N \quad (\text{Éq. 20})$$

Dans la suite de ce travail, la surface externe (A(X), mm²) de l'échantillon sera suivie par microtomographie à rayons X. Cette technique sera décrite au Chapitre II de ce rapport de thèse.

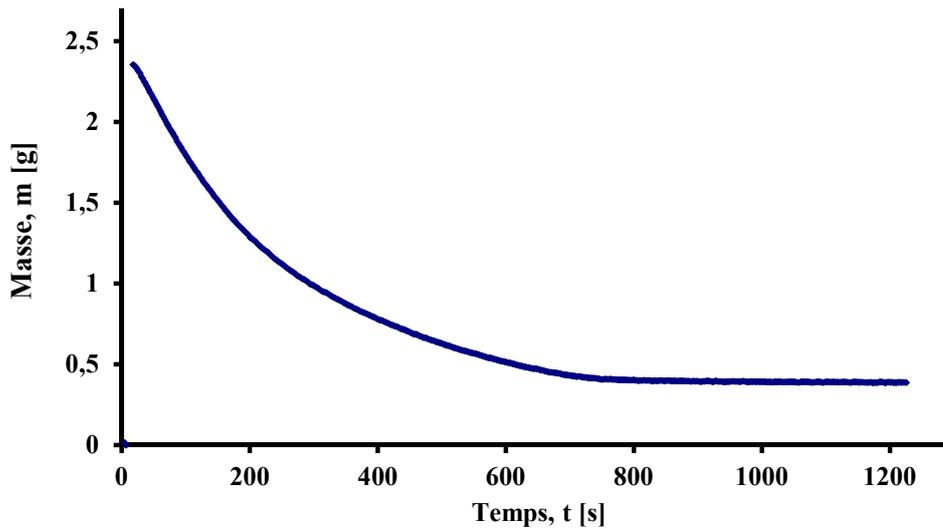


Figure 25 : Exemple de courbe de perte de masse au cours du temps

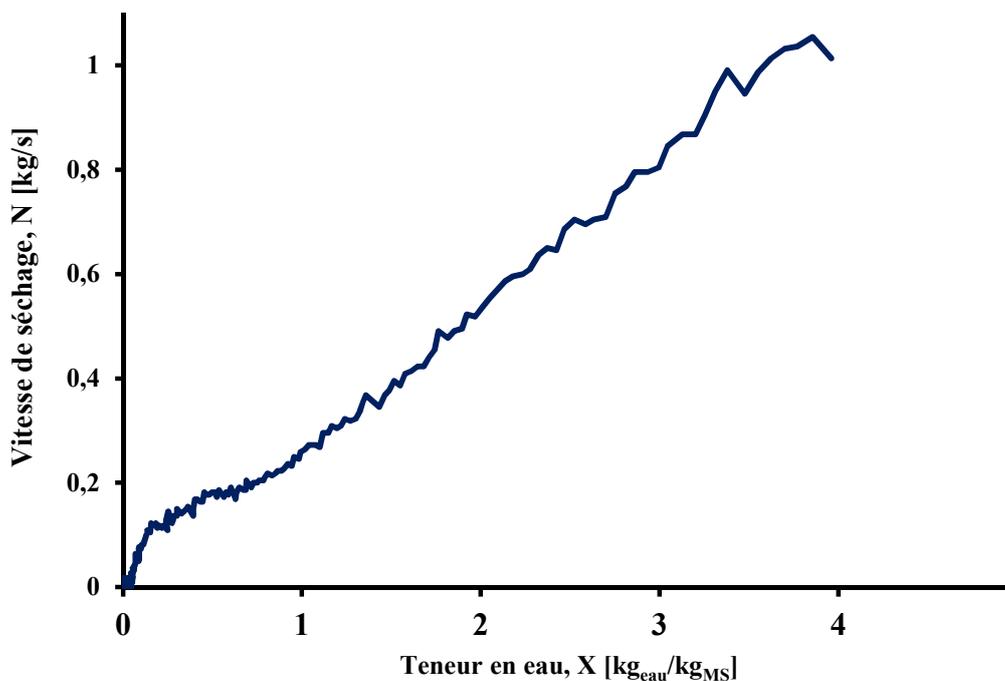


Figure 26 : Courbe de vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau sur base sèche

3.4.2.1. Analyse de la représentation de “Krischer”

La courbe de “**Krischer**” est intéressante dans la mesure où elle permet d’étudier le comportement du matériau vis-à-vis de l’opération de séchage.

Une courbe de séchage typique dite de Krischer est présentée sur la Figure 27. Elle se caractérise par une première zone (AB) qui matérialise le fait que l’échantillon est plus froid que sa température d’équilibre avec le milieu environnant. Suit une période (BC) à flux constante et enfin, vient une zone à flux décroissant (CD). L’analyse des différentes phases de

cette courbe va permettre de mieux comprendre les mécanismes contrôlant la cinétique de séchage et leur relation avec l'humidité du solide.

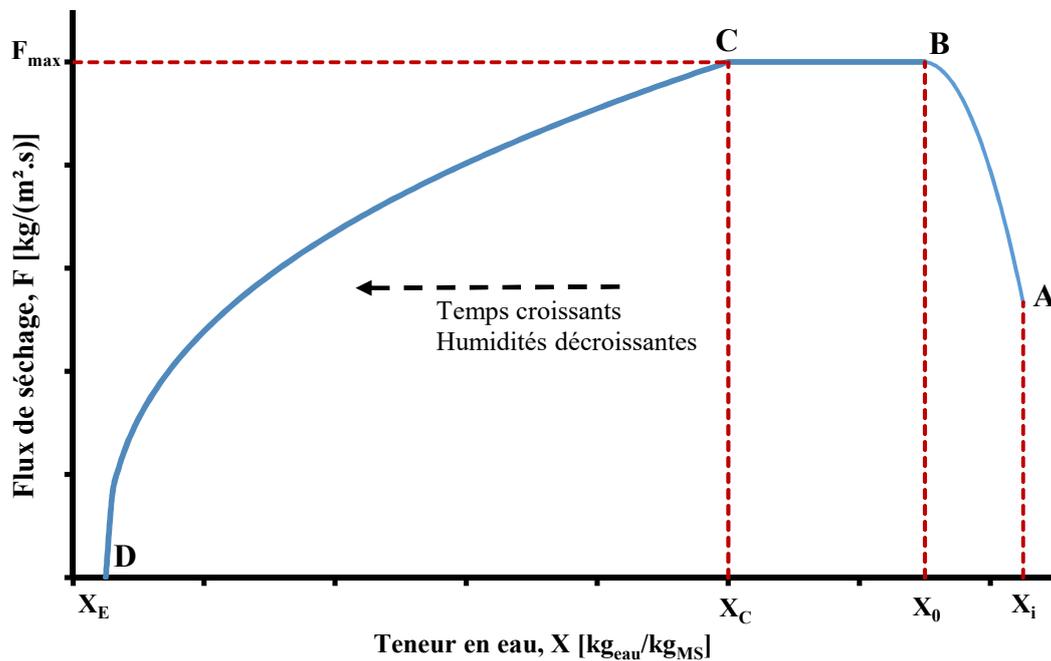


Figure 27 : Courbe théorique de Krischer

☞ La phase de mise à température

Cette portion AB de la courbe de Krischer correspond à la phase de mise à température du matériau à sécher jusqu'à atteindre la température humide correspondant à l'environnement séchant. Autrement dit, la quantité de chaleur apportée durant cette période contribue à élever la température du produit tout en évaporant une certaine quantité de solvant. Cette période est généralement très courte vis-à-vis du temps de séchage global.

☞ La phase à vitesse ou flux constant

La deuxième phase (portion BC) correspond à l'évacuation de l'eau à flux constant. Elle est dite isenthalpique lorsque la chaleur par convection est entièrement utilisée pour la vaporisation de l'eau. Lorsqu'une partie de la chaleur est échangée par radiation ou par conduction, le terme isenthalpique ne s'applique plus. Cette phase est caractérisée sur la courbe de Krischer par un plateau. On note " F_{max} " le flux de séchage pendant cette période. L'évaporation du solvant est considérée comme s'effectuant à la surface du matériau et que la surface est recouverte d'une pellicule d'eau continue. L'eau extraite est libre et la surface conserve la température humide, introduite dans la première phase. Cette phase perdure tant que la surface de l'échantillon est alimentée de manière suffisante en eau venant de l'intérieur du solide. Le flux de chaleur demeure lui aussi constant pendant toute la durée de cette période.

Les résistances au transfert sont presque uniquement concentrées dans la couche limite. La vitesse de séchage dépend donc uniquement des conditions externes telles que: l'humidité de l'air, sa température sèche, la vitesse de l'agent séchant, ainsi que de la surface exposée au

séchage et à la pression. Toutefois, l'état de la surface peut avoir une importance: le flux peut être plus important pour une surface rugueuse que pour une surface plane (Geankoplis, 1993). Cette phase s'achève lorsque le matériau atteint une humidité moyenne (X_c) **appelée humidité critique**: c'est la valeur d'humidité qui correspond à la limite du domaine hygroscopique.

☞ La phase de ralentissement du flux de séchage

En-deçà de X_c , les forces capillaires ne sont plus suffisantes pour évacuer l'eau vers la surface du produit. C'est donc le début de la phase de ralentissement. La vitesse de séchage n'est plus maintenue constante et commence donc à décroître. Les propriétés physiques du matériau à sécher influent de plus en plus sur le déroulement du séchage. Les mécanismes de déplacement mis en œuvre pendant cette période (sous l'effet des forces de capillarité tout au long des parois des pores) sont: l'évaporation et la condensation. Ces mécanismes reposent sur l'idée d'une diffusion de l'eau sous forme gazeuse à travers les pores du solide et d'une immobilisation par adsorption: c'est le mécanisme de condensation. Cette phase matérialise la fin du séchage, le solide atteint alors une **humidité à l'équilibre, notée X_E** .

3.4.3. Le phénomène de retrait volumique

Le suivi de l'évolution de la structure d'un matériau au cours de l'opération de séchage est abordé en mesurant le retrait volumique. Les éléments constitutifs du matériau se contractent et se resserrent les uns contre les autres sous l'effet de forces internes. Ce paramètre se définit comme un rapport de volumes contenant la même quantité de matériau anhydre. Plus simplement, le retrait traduit l'évolution du volume de l'échantillon en fonction de sa teneur en eau, normé sur leur valeur initiale. La formule donnant accès au retrait subi par l'échantillon lors de son séchage est définie par l'équation (Éq. 21).

$$R_v = \frac{V_s - V_0}{V_0} \quad (\text{Éq. 21})$$

R_v : représente le retrait volumique subi par l'échantillon [%];

V_s : le volume de l'échantillon saturé;

V_0 : le volume de l'échantillon anhydre.

Plusieurs types de retrait peuvent être rencontrés (Kneule, 1964) lors du séchage de matériaux déformables. Lorsque le matériau peut se contracter librement, le retrait est dit **libre**. Par contre, si la contraction est entravée par des forces extérieures, on parle de retrait **contrarié**. Kneule fait également mention du retrait total ou **idéal**, qui apparaît lorsque le volume d'eau évaporée correspond exactement à la diminution de volume du matériau. La fonction retrait volumique est donc une courbe affine de la teneur en eau. Si de plus, la rétraction est identique dans les trois dimensions de l'espace, le retrait est qualifié d'**isotrope**.

Plusieurs auteurs ont décrit les mécanismes de retrait dans les gels et plusieurs approches ont été proposées :

- **Approche macroscopique** : (Kneule, 1964) assimile le matériau à sécher à des éléments solides séparés par des couches d'eau d'épaisseur variable. La cohésion de la structure solide sous l'effet des forces intermoléculaires est d'autant plus grande que les éléments sont plus proches. Au cours de l'opération de séchage, les couches qui séparent les éléments deviennent plus fines, entraînant la diminution de volume.
- **Approche capillaire** : (Brinker, 1990) attribue aux forces capillaires le retrait des matériaux déformables poreux. Selon sa théorie, ce retrait s'effectue en trois temps :
 - Au début du séchage, une pellicule de liquide se forme à la surface du corps à sécher. Elle est évacuée par l'agent de transport après évaporation. À ce stade, le départ de l'eau occasionne seulement une diminution du volume du produit, si bien que l'interface liquide/gaz (ménisque) reste horizontale;
 - Lorsque la rigidité du système augmente, le front liquide pénètre à l'intérieur du pore. La minimisation de l'énergie interne du système pore/liquide se traduit par la formation de ménisques, afin de limiter la surface solide en contact avec l'air. Ceci entraîne l'apparition d'une tension dans le liquide par l'intermédiaire des forces capillaires;
 - Au cours du séchage, la structure finie par s'opposer à cette compression, le retrait cesse et les ménisques progressent dans les pores. Il se crée des contraintes susceptibles d'endommager le matériau.
- **Approche colloïdale** : dans ce dernier cas, le retrait est dû à des forces de répulsion mises en jeu dans la théorie de la double couche électronique.

Dans le cas des boues d'épuration, il semblerait que le retrait est principalement dû aux forces capillaires. En effet, lors du séchage, le phénomène prépondérant qui se produit est une évacuation de l'eau sans tenir compte des réactions chimiques ou des forces osmotiques.

3.5. Relations entre conditionnement, déshydratation et séchage

Depuis quelques années, un certain nombre d'auteurs s'intéressent à l'identification des relations entre conditionnement, déshydratation et comportement au séchage des boues résiduelles. Bongiovanni (1998) a étudié l'effet du conditionnement d'une boue de bentonite par l'association en série d'une déshydratation mécanique et d'un séchage convectif. L'auteur montre dans ses travaux que la phase de déshydratation est améliorée en présence de la dose croissante de coagulant, tout en fixant la concentration de flocculant. Par contre, il constate que la cinétique de séchage du produit déshydraté reste inchangée. Ainsi, des modifications de structures lors de la phase de conditionnement/filtration n'altèrent pas la réponse du matériau vis-à-vis de l'étape de séchage. L'étude de boues synthétiques de type bentonite résulte d'importants problèmes de répétabilité des résultats identifiés avec les boues réelles.

Ces observations sont en accord avec celles obtenues par Vaxelaire et al. (1999) sur des suspensions de boues flocculées par des polymères cationiques puis déshydratées par filtration, avant d'être séchées. Les résultats montrent clairement une influence de la dose de produit de conditionnement sur les performances de l'étape de déshydratation, mais reste sans conséquence sur les cinétiques de séchages mesurées. Dans la continuité des travaux de Vaxelaire et al., Bazzouai et al. (2011) ont étudié le conditionnement de boue brute en lien

avec la déshydratation et le séchage. Quatre types de flocculants se différenciant par leur degré de réticulation ont été employés. Les conclusions de leur travail s'apparentent à celles déjà observées: elles montrent d'une part que la résistance spécifique à la filtration diminue lorsque la dose de flocculant augmente, traduisant ainsi une amélioration de la filtrabilité de la boue. D'autre part, aucune influence de polyélectrolyte ne semble être notée sur l'étape de séchage. Toutefois, aucun effet de surdosage de polymères ne semble être révélé quel que soit le flocculant utilisé. Pire, les doses d'injection des flocculants linéaires sont les mêmes que celles utilisées pour faire flocculer les boues par les macromolécules de formes plus évoluées (ramifiées et réticulées).

D'autres auteurs se sont aussi penchés sur cette question qui, à priori semble cruciale dans ce domaine de recherche. Ainsi, Peeters et al. (2013) ont étudié l'effet du conditionnement (polychlorure d'aluminium couplé au flocculant) sur la déshydratation et le séchage. Un accent particulier a été focalisé sur la phase visqueuse et collante apparaissant durant le séchage. L'étude a montré que l'addition de coagulant combiné à du flocculant pouvait réduire significativement la phase collante, facilitant l'étape de séchage ultérieure.

L'influence de la phase de conditionnement sur la texture est jusqu'à ce jour peu regardée. Quelques auteurs ont tenté d'étudier les propriétés texturales de la boue en relation avec son comportement au séchage. Certains travaux s'intéressent notamment à l'effet du chaulage de la boue conditionnée pour l'amélioration de l'étape de séchage: c'est le cas de Huron et al. (2010). Les auteurs se sont intéressés aux effets de texture de la boue en lien avec le comportement au séchage, en déterminant notamment, l'effet structurant ou non de l'addition de chaux sur les propriétés de cohésion et d'adhésivité de la boue, par des essais de pénétrométrie. Les résultats montrent d'une part que, l'ajout de la chaux permettrait d'augmenter la cohésion du matériau et donc de son caractère structurant. D'autre part, l'addition de chaux a un effet bénéfique sur la cinétique de séchage du matériau (Figure 28). De plus, l'effet positif de ce conditionnement est plus accentué dans le cas d'un pré-chaulage. Ceci serait lié à une augmentation la perméabilité du lit de boue en présence de chaux et par conséquent, une augmentation de la surface d'échange disponible pour les mécanismes de transfert de matière et de chaleur, tandis qu'une augmentation de l'adhésivité à tendance à ralentir le transport interne de l'eau (Huron, 2010).

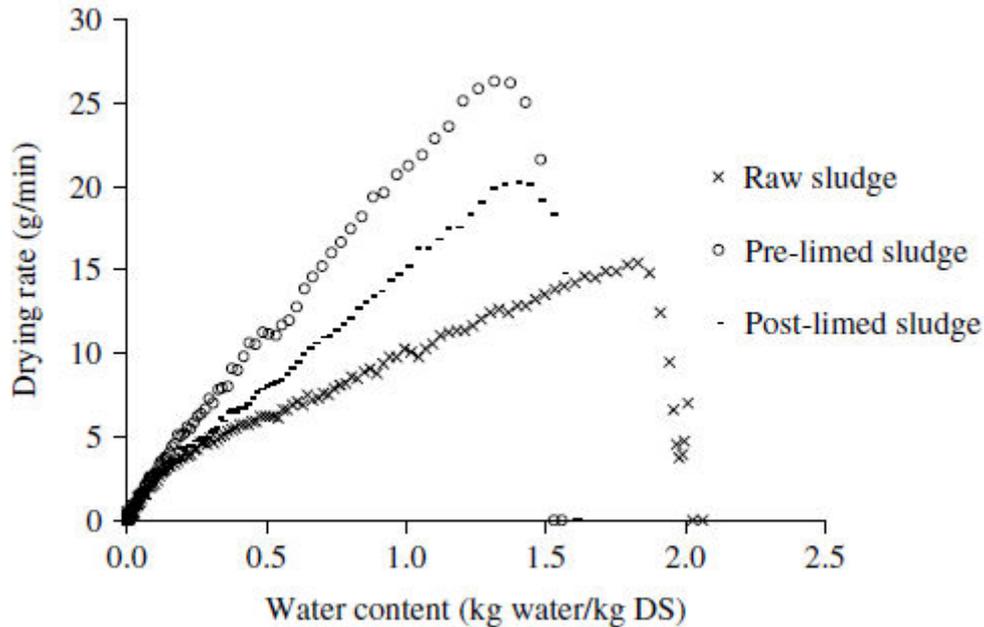


Figure 28 : Effet du chaulage sur le comportement au séchage d'une boue résiduaire (Huron, 2010)

Dans le même ordre d'idée, Li et al. (2012) ont étudié l'influence du chaulage sur les propriétés d'adhésion et de cohésion de la boue afin de caractériser non seulement la phase plastique d'une part, mais aussi d'examiner cette influence sur la cinétique de séchage. À cet effet, la boue est étalée sur une plaque métallique et séchée, pour différents niveaux de siccité au cours du traitement thermique. Une fois que le matériau à sécher a atteint la siccité désirée, la plaque est retournée de sorte que la surface métallique en adhérence avec l'échantillon à caractériser se retrouve dans une position à 180°. Puis, la boue est raclée à l'aide d'un mobile, censé simuler le processus de "raclage" utilisé dans les équipements de séchage. Enfin, on mesure la masse résiduelle restée accrochée à la surface plane. Celle-ci est considérée comme étant la masse finale de la phase plastique de boue (Figure 29/a). Ainsi, les auteurs montrent que durant le séchage beaucoup de matières restent accrochées à la surface métallique pour un traitement non alcalin, dans la région des teneurs en eau comprise entre 45 et 65% (phase plastique). Lorsque la chaux hydratée est ajoutée au conditionnement, très peu de substances boueuses se trouvent collées à la surface plane, et donc aux parois du sécheur. Le prétraitement par chaulage améliore donc la cohésion de la boue en diminuant fortement la quantité d'eau piégée, et réduit considérablement la masse de matériau dans la zone plastique (Figure 29/b).

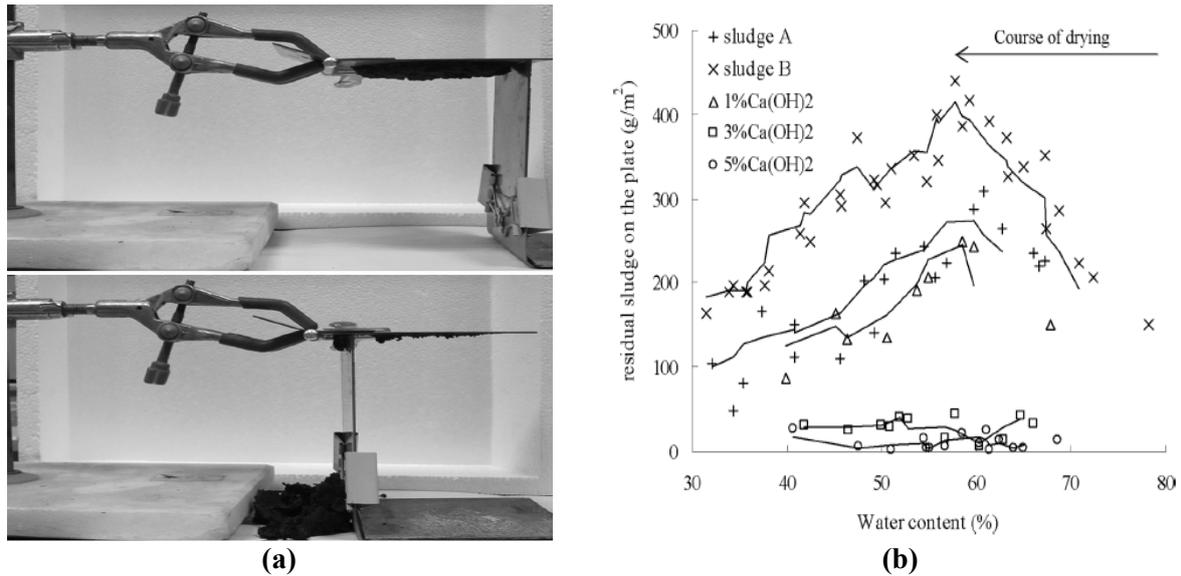


Figure 29 : Cartographie de la phase plastique et effet du traitement alcalin sur une boue d'épuration (Li, 2012)
 (a)-dispositif expérimental; (b)-résultats obtenus

L'étude montre également l'importance du traitement chimique sur la rentabilité de l'étape de séchage (Figure 30). Pour un séchage du matériau brut sans conditionnement, la durée de l'opération est de l'ordre 150 minutes, celle-ci chute d'environ 33% lorsque le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 5% est utilisé pour conditionner le produit brut.

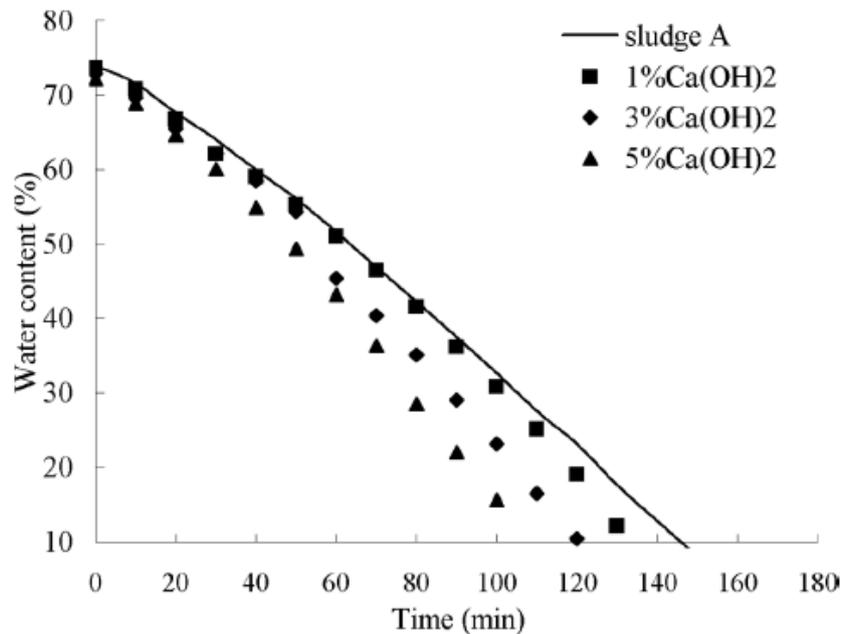


Figure 30 : Effet du conditionnement en CaO sur la réduction du temps de séchage d'une boue résiduaire (Li, 2012)

Léonard et al. (2011) ont examiné l'importance des conditions de mélange durant le post-chaulage de boues en vue de leur séchage. À cet effet, ils réalisèrent des essais de pénétrométrie sur trois échantillons de boue. La boue est pénétrée sur une profondeur de 30 mm et la force associée à une certaine déformation du matériau est mesurée. Une tendance plutôt claire s'y dégage: plus la cohésion du produit est élevée, plus le temps de séchage s'en

trouve réduit (Figure 31). L'augmentation de la cohésion de la boue a donc une répercussion plutôt positive sur la cinétique de séchage.

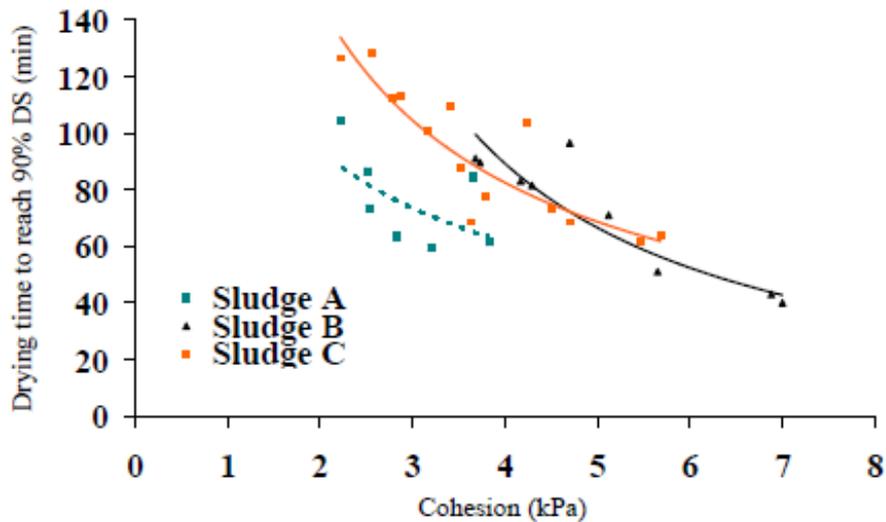


Figure 31 : Évolution du temps de séchage en fonction de la cohésion de la boue (Léonard, 2011)

D'autres auteurs ne sont pas restés insensibles à la problématique d'utilisation de matériaux texturants pour le renforcement de la rigidité de la boue durant le séchage. C'est le cas de Li et al. (2014), qui ont étudié l'effet de l'ajout de sciure de bois de chêne à une boue de station d'épuration. Les auteurs montrent que l'addition des quantités croissantes de sciure de bois à une boue déshydratée a un impact bénéfique sur l'amélioration des vitesses de séchage. L'étude expose clairement que l'amplitude du flux de séchage est plus importante pour la boue combinée à la sciure au détriment d'une boue non mélangée à l'agent texturant. La sciure de bois augmente donc les propriétés de texture de la boue durant le séchage convectif: c'est finalement un bon moyen pour renforcer la cohésion des matériaux plastiques difficilement séchage comme la boue d'épuration. Certainement dans le même ordre d'idée, Zi Lin et al. (2015) ont utilisé la paille de riz pour augmenter les propriétés de texture de la boue durant le processus de séchage. Les auteurs observent qu'en associant cette paille à de la boue déshydratée, la mixture ainsi formée pouvait améliorer la cinétique de séchage. Ceci serait dû au fait que cet aditif jouerait sans nul doute, le rôle de produit texturant et augmenterait de ce fait les caractéristiques texturales de la boue lors du séchage.

Toutes ces études montrent que la compréhension des relations existant entre filtration, propriétés hydro-texturales du gâteau déshydraté et comportement au séchage représente encore un challenge ambitieux. Dans ce contexte, cette thèse a pour objectif d'investiguer l'impact du conditionnement chimique appliqué aux boues liquides sur les performances globales de déshydratation et de séchage.

4. Synthèse

Ce premier chapitre a permis de mettre en avant plusieurs points clés précieux pour l'étude envisagée. Tout d'abord, il montre que lors du traitement des eaux résiduaires, il se produit un transfert de pollution de la phase liquide vers une phase plus concentrée; les boues. La gestion de ce sous-produit de l'épuration s'avère essentielle, car associée à une réglementation environnementale plutôt sévère. Par conséquent, de nombreux travaux se sont focalisés autour du concept de la réduction de cette production de boues et/ou de leur valorisation. Les boues liquides soutirées des extracteurs (décanteurs) vont être structurées sous la forme de floccs après une étape de traitement chimique. Une phase aval de déshydratation par filtration ou par centrifugation permet d'obtenir un gâteau de déshydratation ou un culot de centrifugation selon le cas, qui contient encore une grande quantité de fluide. Une opération de séchage en aval s'avère intéressante ou essentielle en vue d'une valorisation agricole ou énergétique des boues.

La caractérisation des propriétés hydro-texturales (isotherme de sorption et analyse par pénétrométrie) est essentielle pour la compréhension des liens entre les diverses étapes de traitement. L'établissement des relations entre conditionnement, déshydratation, texture et séchage des boues demeure un enjeu environnemental majeur.

5. Objectifs des travaux de recherche

Les boues résiduaires, au même titre que les eaux usées rejetées, font de nos jours, partie intégrante du système à épurer. À ce titre, au niveau de la station d'épuration, le traitement final de boues est leur déshydratation mécanique et/ou leur séchage thermique, après une étape de conditionnement de la suspension par des réactifs chimiques, dans le but d'augmenter la siccité du produit. Industriellement, on essaie généralement d'extraire un maximum d'eau lors de la phase de déshydratation mécanique. En effet, la consommation énergétique associée à l'élimination de l'eau est nettement moins importante par voie mécanique que par séchage thermique. Le niveau de siccité obtenu après déshydratation par filtration est tributaire du choix et du dosage des réactifs lors de la phase de coagulation/floculation. Cependant, les relations entre ces étapes de conditionnement et de filtration, et l'opération de séchage en aval sont mal maîtrisées. Pour répondre à ce manque de connaissance, la problématique de ce travail peut se résumer comme suit :

- Étudier l'influence de l'étape du protocole de coagulation/floculation (conditionnement) sur les performances de la déshydratation mécanique et les propriétés hydro-texturales du gâteau filtré;
- Étudier l'impact de l'étape de conditionnement sur le comportement au séchage de la boue déshydratée.

Concrètement, pour examiner l'influence du conditionnement sur l'efficacité de la déshydratation, différents protocoles de coagulation/floculation impliquant l'utilisation du polychlorure d'aluminium (PAX-14) comme coagulant, couplé à des floculants cationiques de

natures différentes seront testés. L'emploi du PAX-14, inspiré par le travail de thèse de Bart Peeter (2011), se justifie dans ce travail, pour sa capacité à améliorer considérablement l'étape de capture des solides contrairement aux sels d'aluminium conventionnels, liée notamment à une densité de charge positive particulièrement élevée.

In fine, l'objectif ultime est de parvenir à optimiser la filière conditionnement/déshydratation/séchage des boues.

6. Références bibliographiques

- Abu-Orf, M. M., Dentel., S.K. (1997). Polymer dose assessment using the streaming current detector. *Water Environment Research* **69**, 1075-1085.
- Abu-Orf, M. M., Dentel., S.K. (1999). Rheology as tool for polymer dose assessment and control. *Journal of Environmental Engineering* **125**, 1133-1141.
- Adamczyk, Z. (2003). Particle adsorption and deposition: role of electrostatic interactions. *Advances in Colloid and Interface Science* **100-102**, 267-347.
- ADEME, C. (2000). "Les procédés de séchages dans l'industrie," ADEME Editions, Angers, France.
- Arlabosse, P., Ferrasse, J.H., Lecomte, D., Crine, M., Dumont, Y., Léonard, A. (2012). Efficient sludge thermal processing: From drying to thermal valorisation. In "Modern Drying Technology" (E. Tsoatas, Mujumdar, A.S., ed.), Vol. 4, pp. 295-329. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Hoboken.
- Ayol, A., Dentel, S.K. (2005). Enzymatic treatment effects on dewaterability of anaerobically digested biosolids-II: Laboratory characterizations of drainability and filterability. *Process Biochemistry* **40**, 2435-2442.
- Baudez, J.-C. (2001). Rhéologie et physico-chimie des boues résiduelles pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage, Thèse de doctorat, École Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts, Paris, France.
- Bazzaoui, R., Fraikin, L., Gros Lambert, S., Salmon, T., Crine, M., Léonard, A. (2011). Impact of sludge conditioning on mechanical dewatering and convective drying. In "European Drying Conference-EuroDrying'2011", Palma. Balearic Island, Spain.
- Besra, L., Sengupta, D.K., Roy, S.K., Ay, P. (2002). Polymer adsorption: its correlation with flocculation and dewatering of kaolin suspension in the presence and absence of surfactants. *International Journal of Mineral Processing* **66**, 183-202.
- Bolto, B., Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment-Review. *Water Research* **41**, 2301-2324.
- Bongiovanni, J.-M. (1998). Traitement des boues résiduelles par l'association en série d'une déshydratation mécanique et d'un séchage thermique, Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, Pau, France.

- Bowen, W. R., Williams, P. (1996). The osmotic pressure of electrostatically stabilized colloidal dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science* **184**, 241-250.
- Brinker, C. J., Scherer, G.W. (1990). "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," 1/Ed. Academic Press Limited, San Diego.
- Caballero, J. A., Front, R., Marcilla, A., Conesa, J.A. (1997). Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **40-41**, 433-450.
- Casey, W. H. (2006). Large aqueous aluminum hydroxide molecules. *Chemical Reviews* **106**, 1-16.
- Chen, C. C., Morey, R.V. (1989). Comparison of four EMC/ERH equations. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* **32**, 983-990.
- Chu, C. P., Lee, D.J., Peng, X.F. (2004). Structure of conditioned sludge flocs. *Water Research* **38**, 2125-2134.
- Cloete, T. E., Steyn, P.L. (1988). A combined membrane filter-immunofluorescent technique for the in situ identification and enumeration of *Acinetobacter* in activated sludge. *Water Research* **22**, 961-969.
- Coumans, W. J. (2000). Models for drying kinetics based on drying curves of slabs. *Chemical Engineering and Processing* **39**, 53-68.
- Daguenet, M. (1985). "Les Séchoirs Solaires: théorie et pratique," Publication de l'UNESCO, Paris, France.
- Degrémont (1989). "Mémento technique de l'eau," Lavoisier, Paris, France.
- Dentel, S. K., Abu-Orf, M.M. (1995). Laboratory and full-scale studies of liquid stream viscosity and streaming current for characterization and monitoring of dewaterability. *Water Research* **29**, 2663-2672.
- Dentel, S. K., Abu-Orf, M.M., Walker, C.A. (2000). Optimization of slurry flocculation and dewatering based on electrokinetic and rheological phenomena. *Chemical Engineering Journal* **80**, 65-72.
- Derjaguin, B. (1940). On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols. *Transactions of the Faraday Society* **35**, 203-215.
- DGRNE (1999). Production annuelle des boues de stations d'épuration urbaines ou mixtes.
- Dickinson, E., Eriksson, L. (1991). Particle flocculation by adsorbing polymers. *Advances in Colloid and Interface Science* **34**, 1-29.

- Dihang, M. D. (2007). Mécanismes de coagulation et de floculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- Duan, J., Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advanced Colloides Interface Science* **100-102**, 475-502.
- Edzwald, J. K., Pernitsky, D.J., Parmenter, W.L. (2000). Polyaluminum coagulants for drinking water treatment: chemistry and selection. In "Chemical Water and Wastewater Treatment VI (Proceedings of the 9th Gothenburg Symposium, Istanbul, Turkey)" (H. H. Hahn, Hoffmann, E., Odegaard, H., ed.), pp. 3-14. Springer, Berlin, Germany.
- Elmitwalli, T. A., Soellner, J., De Keizer, A., Bruning, H., Lettinga, G. (2001). Biodegradability and change of physical characteristics of particles anaerobic digestion of domestic sewage. *Water Research* **35**, 1311-1317.
- Européenne, C. d. l. U. (1991). Directive N° 1991/271/CE du 21/05/91 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires.
- européenne, C. d. l. U. (1999). Directive N° 1999/31/CE du 26/04/99 concernant la mise en décharge des déchets.
- Everett, D. H. (1951). Electrostatic forces in chemistry. *Journal of the Royal Institute of Chemistry* **75**, 25-27.
- Ferrasse, J.-H. (2000). Développement d'outils expérimentaux pour le dimensionnement de procédés de séchage conductif avec agitation: application à des boues de stations d'épuration urbaines, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- Flemming, H. C., Wingender, J. (2001). Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs)-Part I: structural and ecological aspects. *Water Science and Technology* **43**, 1-8.
- Friedman, H. H., Whitney, J.E., Szczesniak, A.S. (1963). The Texturometer: a new instrument for objective texture measurement. *Journal of Food Science* **28**, 390-396.
- Gao, B.-Y., Chu, Y.-B., Yue, Q.-Y., Wang, B.-J., Wang, S.-G. (2005). Characterization and coagulation of a polyaluminum chloride (PAC) coagulant with high Al₁₃ content. *Journal of Environmental Management* **76**, 143-147.
- Geankoplis, C. J. (1993). "Transport processes and unit operations," 3/Ed. Prentice-Hall PTR, New Jersey.
- Gomez Palacios, J. M., Ruiz de Apodaca, A., Rebello, C., Azcarate, J. (2002). European policy on biodegradable waste: a management perspective. *Water Science and Technology* **46**, 311-318.
- Gregory, J. (1973). Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers. *Journal of Colloid And Interface Science* **42**, 448-456.

- Gregory, J. (1976). The effect of cationic polymers on the colloidal stability of latex particles. *Journal of Colloid And Interface Science* **55**, 35-44.
- Hogg, R. (1999). The role of polymer adsorption kinetics in flocculation. *Journal of Colloids and Surfaces A* **146**, 253-263.
- Hunter, R. J., Wright, H.J.L. (1971). The dependence of electrokinetic potential on concentration of electrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science* **37**, 564-580.
- Huron, Y., Salmon, T., Crine, M., Blandin, G., Léonard, A. (2010). Effect of liming on the convective drying of urban residual sludges. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **5**, 909-914.
- Jean, D. S., Lee, D.J. (1999). Effects of salinity on expression dewatering of waste activated sludge. *Journal of Colloid and Interface Science* **184**, 241-250.
- Jia, X. S., Furumai, H., Fang, H.H.P. (1996). Yields of biomass and extracellular polymers in four anaerobic sludges. *Environmental Technology* **17**, 283-291.
- Keiding, K., Nielsen, P.H. (1997). Desorption of organic macromolecules from activated sludges: effect of ionic composition *Water Research* **31**, 1665-1672.
- Kelessidis, A., Stasinakis, A.S. (2012). Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Management* **32**, 1186-1195.
- Kemp, I. C., Fyrh, B.C., Laurent, S., Roques, M.A., Groenewold, C.E., Tsotsas, E., Sereno, A.A., Bonazzi, C., Bimbenet, J.J., Kind, J.J. (2001). Methods for processing experimental drying kinetics data. *Drying Technology* **19**, 15-34.
- Kneule, F. (1964). "Le séchage," Eyrolles, Paris.
- Koller, E. (2009). "Traitement des pollutions industrielles: eau, air, déchets, sols, boues," 2/Ed. Dunod.
- Kudra, T. (2003). Sticky region in drying-Definition and identification. *Drying Technology* **21**, 1457-1469.
- La Mer, V. K. (1964). Coagulation symposium-Introduction. *Journal of Colloid Science* **19**, 291.
- Lefebvre, E., Legube, B. (1990). Iron(III) coagulation of humic substances extracted from surface waters: effect of pH and humic substances concentration. *Water Research* **24**, 591-606.
- Léonard, A., Royer, S., Blandin, G., Salmon, T., Fraikin, L., Crine, M. (2011). Importance of mixing conditions during sludge liming prior to their convective drying. In "European Drying Conference, EuroDrying'2011", Palma. Balearic Island.

- Léonard, A. (2003). Étude du séchage convectif de boues de station d'épuration-Suivi de la texture par microtomographie à rayons X. These de doctorat, Université de Liège, Liège, Belgique.
- Li, H., Zou, S., LI, C. (2012). Liming pretreatment reduces sludges build-up on the dryer wall during thermal drying. *Drying Technology* **30**, 1563-1569.
- Li, J., Bennamoun, L., Fraikin, L., Salmon, T., Toye, D., Schreinemachers, R., Léonard, A. (2014). Analysis of the shrinkage effect on mass transfer during convective drying of sawdust/sludge mixtures. *Drying Technology* **32**, 1706-1717.
- Lin, J. L., Chin, C.-J. M., Huang, C., Pan, J.R., Wang, D. (2008a). Coagulation behavior of Al₁₃ aggregates. *Water Research* **42**, 4281-4290.
- Lin, J. L., Huang, C., Chin, C.-J. M., Pan, J.R. (2009). The origin of Al(OH)₃-rich and Al₁₃-aggregate flocs composition in PACl coagulant. *Water Research* **43**, 4285-4295.
- Lin, J. L., Huang, C., Pan, J.R., Wang, D. (2008b). Effect of Al(III) speciation on coagulation of highly turbid water. *Chemosphere* **72**, 189-196.
- Liu, H.-J., Qu, J.-H., Hu, C.-Z., Zhang, S.-J. (2003). Characteristics of nanosized polyaluminum chloride coagulant prepared by electrolysis process. *Colloids and Surfaces A Physicochemical Engineering Aspects* **216**, 139-147.
- Mabire, F., Audebert R., Quivoron C. (1984). Flocculation properties of some water-soluble cationic copolymers toward silica suspensions: a semiquantitative interpretation of the role of molecular weight and cationicity through a "patchwork" model. *Journal of Colloid And Interface Science* **97**, 120-136.
- Marinetti, M., Dentel, S.K., Malpei, F., Bonomo, L. (2010). Assessment of rheological methods for a correlation to sludge filterability. *Water Research* **44**, 5398-5406.
- McDonald, S. (1994). Side-by-side pilot testing of centrifuge and belt filter press dewatering equipment on anaerobically digested biosolids and storage/treatment lagoon biosolids. In "WEFTEC", Chicago.
- Meeten, G. H. (2000). Septum and filtration properties of rigid and deformable particle suspensions. *Chemical Engineering Science* **55**, 1755-1767.
- Mikkelsen, L. H., Keiding, K. (2002). Physico-chemical characteristics of full scale sludges with implications to dewatering. *Water Research* **36**, 2451-2462.
- Mininni, G., Blanch, A.R., Lucena, F., Berselli, S. (2015). EU policy on sewage sludge utilization and perspectives on new approaches of sludge management. *Environment Science and Pollution Research* **22**, 7361-7374.
- Nielsen, P. H., Jahn, A., Palmgren, R. (1999). "Microbial extracellular polymeric substances," Springer International, New York.

- Novak, J. T., Bandak, N. (1989). Chemical conditioning and the resistance of sludges to shear. *Journal of Water Pollution Control Federal* **61**, 327-332.
- Novak, J. T., Lynch, N.P. (1990). The effect of shear on conditioning: chemical requirements during mechanical sludge dewatering. *Water Science and Technology* **22**, 117-124.
- Novak, J. T., Predenville, J.F., Sherrard, J.H. (1988). Mixing intensity and polymer performance in sludge dewatering. *Journal of Environmental Engineering* **114**, 190-198.
- Örmeci, B. (2007). Optimization of a full-scale dewatering operation based on the rheological characteristics of wastewater sludge. *Water Research* **41**, 1243-1252.
- Örmeci, B., Abu-Orf, M.M. (2005). Protocol to measure network strength of sludges and its implications for dewatering. *Journal of Environmental Engineering* **131**, 80-85.
- Örmeci, B., Abu-Orf, M.M. (2006). Using torque rheology for the identification of the optimum polymer dose and the best performing polymer. *Journal of Residuals Science and Technology* **3**, 227-232.
- OTV, I. C. (1997). "Traiter et Valoriser les Boues," Lavoisier TEC & DOC, Ligugé, France.
- Peeters, B. (2011). Effect of activated sludge composition on its dewaterability and sticky phase, These de doctorat, KU Leuven, Leuven, Belgium.
- Peeters, B., Dewil, R., Vernimmen, L., Van den Bogaert, B., Smets, I.Y. (2013). Addition of polyaluminiumchloride (PACl) to waste activated sludge to mitigate the negative effects of its sticky phase in dewatering-drying operations. *Water Research* **47**, 3600-3609.
- Rumphorst, M. P., Ringel, H.D. (1994). Pyrolysis of sewage sludge and use of pyrolysis coke. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **28**, 137-155.
- Saukkoriipi, J. (2010). Theoretical study of the hydrolysis of aluminum complexes, series Acta, University of Oulu, Finland.
- Smollen, M., Kafaar, A. (1990). Evaluation of municipal sludge drying and dewatering with respect to sludge volume reduction. *Water Science and Technology* **22**, 153-161.
- Sogaard, E. G. (2002). Production of the coagulation agent PAX-14. Contents of polyaluminium chloride compounds. In "Chemical Water and Wastewater Treatment VII (Proceedings of the 10th Gothenburg Symposium, Gothenburg, Sweden)" (H. H. Hahn, Hoffmann, E., Odegaard, H., ed.), pp. 3-16. Springer, Berlin, Germany.
- Spinosa, L. (2001). Evolution of sewage regulations in Europe. *Water Science and Technology* **44**, 1-8.
- Spinosa, L., Leschber, R. (2008). Developments in sludge characterization in Europe. In "European Conference on Sludge Management", Liège, Belgium.

- Stumm, W., O'Melia, C.R. (1968). Stoichiometry of coagulation. *Journal American Water Works Association* **60**, 514-539.
- Suh, Y. J., Roussaux, P. (2002). An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios. *Resources Conservation and Recycling* **35**, 191-200.
- Sutherland, I. W. (2001). The biofilm matrix-an immobilized but dynamic environment. *Trends in Microbiology* **9**, 222-227.
- Tenney, M. W., Stumm, W. (1965). Chemical flocculation of microorganisms in biological waste treatment. *Journal Water Pollution Control Federal* **37**, 1370-1388.
- Vaxelaire, J., Bongiovanni, J.-M., Puiggali, J.R. (1999). Mechanical dewatering and thermal drying of residual sludge. *Environmental Technology* **20**, 29-36.
- Verwey, E. J. W. (1947). Theory of stability of lyophobic colloids. *Journal of Physical and Colloid Chemistry* **51**, 631-636.
- Vesilind, P. A., Martel, C.J. (1990). Freezing of water and wastewater sludges. *Journal of Environmental Engineering* **116**, 854-862.
- Walker, T. L., Threlfall, R.T., Lamikanra, G.L., Leong, S. (2001). Density separation, storage, shelf life and sensory evaluation of «fry» muscadine grapes. *Hort Science* **36**, 941-945.
- Wang, M., Muhammed, M. (1999). Novel synthesis of Al₁₃-cluster based alumina materials. *Nanostructured Materials* **11**, 1219-1229.
- Wang, Y., Gao, B.-Y., Xu, X.-M., Xu, W.-Y. (2010a). The effect of total hardness and ionic strength on the coagulation performance and kinetics of aluminum salts to remove humic acid. *Chemical Engineering Journal* **160**, 150-156.
- Wang, Y. L., Dentel, S.K., Mahmudov, R. (2011). Transformation between flocs and aggregates in the conditioned sludge suspensions during a rotational test using a torque rheometer. *Powder Technology* **208**, 189-194.
- Wingender, J., Neu, T.R., Flemming, H.C. (1999). "Microbial extracellular polymeric substances," Springer/Ed., Berlin Heidelberg.
- Wu, R. M., Lee, D.J., Waite, T.D., Guan, J. (2002). Multilevel structure of sludge flocs. *Journal of Colloid and Interface Science* **252**, 383-392.
- Wu, X., Ge, X., Wang, D., Tang, H. (2007). Distinct coagulation mechanism and model between alum and high Al₁₃-PACl. *Colloids and Surfaces A Physicochemical Engineering* **305**, 89-96.
- Yan, M., Wang, D., Ni, J., Qu, J., Chow, C.W.K., Liu, H. (2008a). Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics. *Water Research* **42**, 3361-3370.

Zhao, Y. Q. (2003). Correlations between floc physical properties and optimum polymer dosage in alum sludge conditioning and dewatering. *Chemical Engineering Journal* **92**, 227-235.

Zi Lin, C., Xiao Qian, M., Xu, Q., Zhao Sheng, Y. (2015). Drying kinetics and characteristics of sewage sludge/rice straw mixture. *Drying Technology* **33**, 1500-1509.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Ce travail est consacré à l'étude de l'influence de la coagulation/floculation par la combinaison du couple polychlorure d'aluminium/polymère cationique, sur la phase de déshydratation mécanique de boues, d'une part, et de séchage convectif, d'autre part. Ce chapitre présente les produits et réactifs utilisés, ainsi que les outils expérimentaux et les méthodes d'analyse associées.

1. Produits et réactifs

Dans cette section, sont présentés les produits indispensables à la réalisation de l'étude.

1.1. Boues liquides

Les échantillons de boues utilisés dans le cadre de ce travail proviennent de l'une des stations d'épuration gérée par l'Association Intercommunale pour le Démergement et l'épuration (AIDE) des communes de la Province de Liège. Les informations y relatives sont tirées du site internet (www.aide.be).

La station d'épuration des Grosses-Battes, localisée au Sud de la ville de Liège (Belgique) possède une capacité nominale de traitement de 59041 Équivalents Habitants (ÉH). Le système d'épuration mis en œuvre est un procédé biologique dit à "boues activées" à très faible charge avec élimination du carbone, de l'azote et du phosphore par voie biologique. Elle comprend une étape de prétraitement constituée de deux dégrilleurs automatisés, de deux dessableurs-déshuileurs. Puis, viennent les bassins d'aération et les quatre décanteurs. La station comprend également un système de purge de boues en excès vers deux tables d'égouttage montées directement sur filtres à bandes, qui assurent après floculation, la déshydratation mécanique des boues, jusqu'à des siccités pouvant atteindre les 20%. Pour la conduite des expériences, les boues liquides ont été prélevées après l'étape d'épaississement. La siccité moyenne observable dépasse rarement les 1%.

1.2. Le coagulant

Le polychlorure d'aluminium (PAX-14) est le coagulant employé dans ce travail. Il se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre et contient environ 7.2% d'aluminium en matière active. Ce réactif, déjà décrit au Chapitre I (Cf. §3.1.5 Chapitre I), est utilisé non seulement pour sa grande efficacité dans la phase de capture des solides par rapport aux sels d'aluminium conventionnels (Wang, 2004), mais aussi pour son aptitude à réduire de façon significative l'état collant de la boue parfois rencontré, et pouvant causer des difficultés durant le séchage (Peeters, 2013). En effet, ce sel métallique polymérisé fournit, lorsqu'il est introduit dans un milieu réactionnel un polycation hautement réactif (Al_{13}) à fort pouvoir déstabilisant.

Les principales caractéristiques de ce produit (Kemira, Rotterdam, Pays-Bas) sont précisées dans le Tableau 7. Dans cette thèse, il sera testé en combinaison avec différents types de polymère pour tenter d'améliorer l'étape de conditionnement et les performances de déshydratation/séchage.

Tableau 7 : Caractéristiques du polychlorure d'aluminium (PAX-14) (KEMIRA, Rotterdam)

Informations chimiques	
Aluminium [%]	7.2±0.3
Aluminium [mol/L]	3.5±0.1
Densité [g/cm ³]	1.31
Basicité [%]	26±6
Nombre de ligands [OH/Al]	0.8

1.3. Les flocculants

Les polyélectrolytes utilisés dans le cadre de cette thèse sont des polymères cationiques (flocculants) fournis sous la forme d'émulsion. Ces polymères organiques occupent de nos jours une place de choix dans le traitement de l'eau et des boues. Ils peuvent être dosés à moindre quantité que leurs homologues inorganiques (Dentel, 2001a). En outre, dans un souci de développement durable, ces flocculants cationiques viennent à point nommé, car facilement biodégradables et sont en général obtenus à coût économique raisonnable. L'architecture des polymères peut se résumer en trois grandes familles: linéaire, ramifiée et réticulée (Figure 32). Grosso modo, la forme linéaire correspond à l'agencement d'une chaîne de monomères reliés par des liaisons covalentes, la structure ramifiée est une chaîne linéaire à laquelle sont greffées d'autres chaînes en cours de polymérisation et enfin, l'architecture réticulée fait référence à un filet en trois dimensions.



Figure 32 : Différenciation architecturale des polymères (Document technique SNF)

Pour le suivi des analyses, il a été sélectionné quatre polymères cationiques de forte densité de charge, mais se différenciant par leur poids moléculaire et leur degré de réticulation. Les caractéristiques de ces derniers, d'après les informations recueillies par la Société Nouvelle Floerger (SNF, Andrézieux-Bouthéon, France) fournisseur agréé, sont consignées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques des flocculants (SNF)

Code flocculant [-]	Poids moléculaire (PM) 10 ^{6*} [Da]	Densité de charge [%]	Structure [-]
640 LH	2-4	60	Linéaire
640 CT	6-9	60	Linéaire
640 MEB	Haut ^a	60	Ramifiée
640 HIB	Très haut ^a	60	Réticulée

^aValeurs précises de PM non communiquées par le fournisseur

1.3.1. Préparation du flocculant

La solution de polymère est préparée à 1 g/L de produit commercial. Ce conditionnement fait partie de ceux préconisés par le fabricant français. La mise en solution de l'émulsion est réalisée dans de l'eau distillée sous forte agitation avant son utilisation. Afin d'éviter des phénomènes de polymérisation mais aussi de garantir son efficacité, la préparation et l'utilisation du polymère est journalière.

1.4. La coagulation/floculation

Le processus de floculation de la boue est réalisé dans un dispositif connu sous le nom de Jar-test (Flocculateur Jar Test Standard, Bioblock Scientific 82993). Avant l'ajout du coagulant (PAX-14) qui est réalisé sans dilution, la suspension de boue liquide (600 mL) est homogénéisée pendant 1 minute sous agitation rapide, fixée à 120 tours par minutes (tr/min). Sous ces mêmes conditions, la concentration requise de coagulant est ajoutée à la boue liquide; ce qui garantit un bon mélange du réactif et de la suspension. Ensuite, la quantité de polyélectrolyte (flocculant) nécessaire à la floculation de la boue est introduite et l'agitation est maintenue pendant 1 minute à la même vitesse de rotation.

Au terme de cette première étape, l'agitation est poursuivie pendant 3 minutes à une vitesse de rotation réduite à 40 tr/min. La Figure 33 résume de manière succincte les conditions opératoires du protocole de Jar-test.

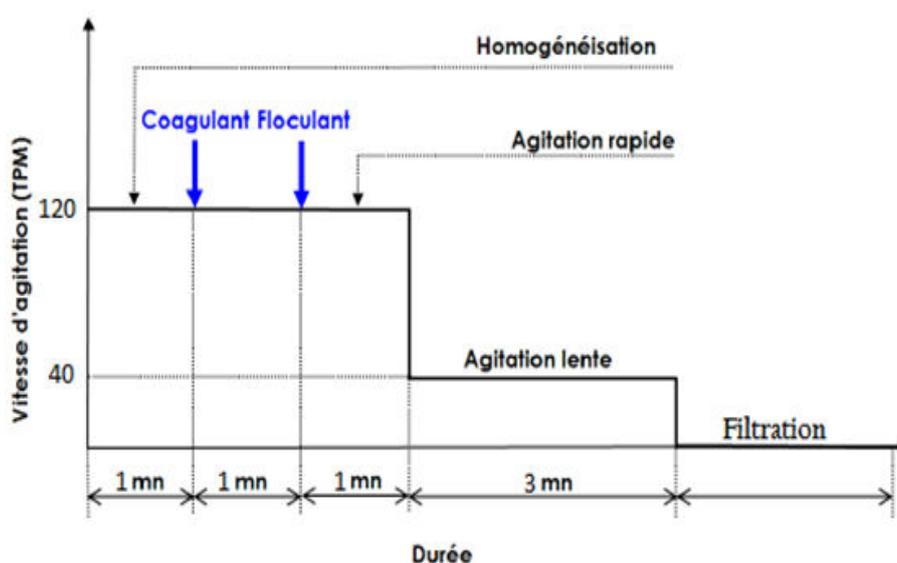


Figure 33 : Floculation en Jar-test de la suspension de boues liquides

1.5. CST-métrie

Le temps de succion capillaire (CST, Capillary Suction Time) correspond au temps mis par l'eau libre contenue dans la boue, pour parcourir une distance fixée dans un papier filtre. Le CST est une méthode simple et rapide permettant d'évaluer la capacité d'une boue à libérer son eau libre, et donc sa filtrabilité potentielle (Dieudé-Fauvel, 2011; Vesilind, 1988). Il permet notamment d'évaluer la dose optimale de polyélectrolyte à mettre en œuvre. Lorsque

la dose de polymère est optimale, la valeur numérique du CST sera minimale. Par contre, si le flocculant est en excès, du fait de son caractère visqueux, il aura tendance à augmenter la valeur du CST (Christenson, 1993; Dentel, 2001b).

Cette mesure est réalisée à l'aide d'un CST-mètre de marque Triton type 130 Multi-CST (Triton Electronics Ltd). L'appareil, dont le schéma est repris à l'**annexe I**, comprend un réservoir cylindrique de quelques mL, relié à un compteur électronique par le biais de deux électrodes (R_1 et R_2). La boue pré-conditionnée et égouttée est placée dans le cône d'injection de l'appareil de mesures. Après initialisation et activation du compteur, l'eau migre à travers le papier filtre (type Whatman# 17) et atteint la première sonde R_1 , ce qui déclenche le chronomètre au temps t_1 , lorsque l'eau atteint la seconde électrode R_2 , le chronomètre s'arrête. Par simple lecture, la valeur du CST en secondes est connue. Une moyenne est réalisée sur les trois mesures effectuées.

2. Caractérisation de la suspension de boue liquide

Dans cette section, les méthodes de détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon brut sont présentées.

2.1. Teneur en matières sèches ou siccité (MS)

Pour obtenir la teneur en matières sèches, une quantité connue de l'échantillon de boue (liquide, déshydratée, ...) est placée dans une capsule en aluminium pré-tarée et mise à sécher à 105 °C dans une étuve jusqu'à stabilisation de la masse, soit pendant environ 24 heures, pour obtenir la masse du résidu sec (Eaton, 2005). Connaissant la masse initiale et la masse finale après étuvage, la teneur en matières sèches est calculée (Éq. 22). Les matières sèches incluent les matières en suspension et les sels dissous. Pour chaque échantillon trois analyses sont effectuées et les résultats sont moyennés.

$$\text{Siccité [\%]} = \frac{M_2}{M_1} \times 100 \quad (\text{Éq. 22})$$

M_1 : masse de la boue humide avant étuvage [g];

M_2 : masse de la boue séchée à 105° C [g].

2.2. Teneur en matières volatiles (MV)

La détermination des Matières Volatiles est réalisée à partir du résidu sec obtenu lors du calcul de la teneur en MS. Les échantillons secs sont broyés puis calcinés dans un four à moufle à 550 °C pendant 2 heures. Connaissant la masse initiale et la masse finale, par différence la teneur en matières volatiles rapportées aux matières sèches est calculée. Le taux de MV donne une indication sur le caractère organique de la boue. La formule donnant le taux des MV est établie comme suit : (Éq. 23).

$$\text{MV [\%]} = \left(1 - \frac{M_3}{M_2}\right) \times 100 \quad (\text{Éq. 23})$$

M_2 : masse de la boue séchée à 105° C [g];

M_3 : masse de la boue séchée à 550° C [g].

3. Déshydratation mécanique par filtration sous pression constante

Comme mentionné au Chapitre I, l'étape de déshydratation a pour but d'extraire une partie importante de l'eau contenue dans la boue par voie mécanique, de manière à augmenter sa siccité. Cette partie s'attèle à décrire la toile filtrante indispensable à la mise en œuvre de cette étape, ainsi que l'outil de filtration mécanique utilisé et la procédure y relative.

3.1. Toile filtrante

Une grande variété de toiles filtrantes est disponible sur le marché. Ces toiles sont commercialisées notamment par la société SION Filter (Liège, Belgique). Des tests préliminaires ont été réalisés sur quatre modèles de tissus filtrants de la gamme "Lainyl", afin de sélectionner celui qui correspondrait au mieux à la fiabilité des expériences. Ces toiles se différencient par la taille de leurs mailles et par la perméabilité correspondante (exprimée sous la forme d'un flux de filtrat) :

- Lainyl C4/D/6 FiCa : F10 - Perméabilité 10 L/dm²/min
- Lainyl MC4/S5/5 Ca : F25 - Perméabilité 25 L/dm²/min
- Lainyl M4/S8/2 Ca : F80 - Perméabilité 80 L/dm²/min;
- Lainyl M9/S5/11 Ca : F250 - Perméabilité 250 L/dm²/min.

Le choix s'est finalement porté sur la toile filtrante en polypropylène de référence: **Lainyl C4/D/6 FiCa** de perméabilité 10 L/dm²/min, sur la base des essais décrits au Chapitre III.

3.2. Cellule de filtration/compression

En laboratoire, l'opération de déshydratation mécanique est réalisée dans une cellule de filtration/compression normalisée (AFNOR, 1979; NBN EN 14701-2, 2006). Ce type de cellule permet de traiter jusqu'à 650 mL de suspension sous une pression variant entre 0.5 à 8 bar.

La cellule de filtration/compression, en acier inoxydable et de forme cylindrique, est reprise sur la Figure 34. Elle est composée de quatre parties distinctes: le piston, le socle, le corps de la cellule et le couvercle. Le piston est composé d'une tige guide et d'une extrémité cylindrique de 70 mm de diamètre et de 40 mm de hauteur pourvue d'une vis de purge. Le socle comprend une partie amovible perforée permettant l'écoulement du filtrat. Le tissu filtrant (Gamme Lainyl dans cette étude) est disposé sur cette partie amovible. Le corps de la cellule est un cylindre creux dont le diamètre intérieur et la hauteur valent respectivement 70 et 270 mm. Le couvercle possède deux orifices; le premier, au centre, est destiné au guidage du piston et le second orifice est une entrée pour l'injection de l'air sous pression. La fixation du corps au socle d'une part, et du couvercle au corps d'autre part, est assurée par deux fois quatre vis. L'étanchéité entre le corps et le couvercle d'une part, le corps et le socle d'autre part, est garantie par deux joints en papier. Au niveau du piston, des O-rings disposés dans le

trou central du couvercle empêchent les fuites d'air. Un manomètre permet la régulation de la pression d'entrée de l'air dans la cellule. L'air comprimé permettant la mise à pression du dispositif est fourni par le réseau du bâtiment.

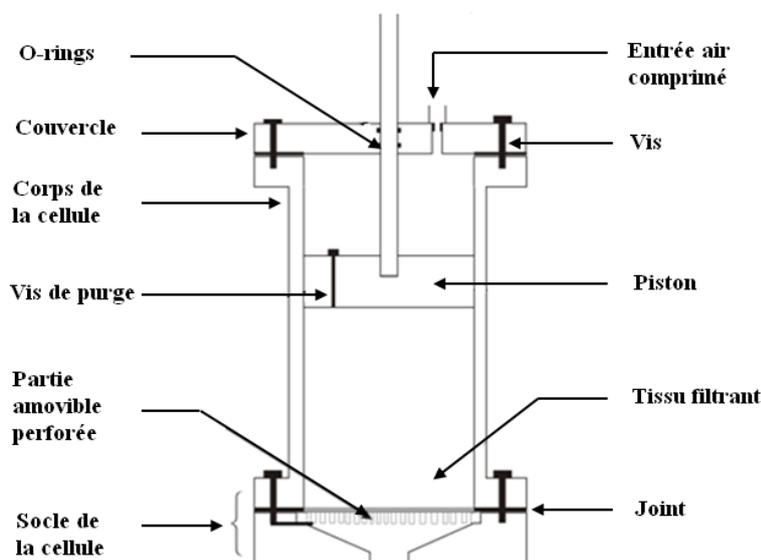


Figure 34 : Cellule de filtration sous pression normalisée (Léonard., 2003)

3.2.1. Mise en œuvre de l'opération de déshydratation

Après la mise en place du filtre, le corps de la cellule est fixé hermétiquement au socle. Ensuite, la suspension de boue est transférée dans la cellule de filtration immédiatement après l'étape de coagulation/floculation de la boue. Le piston est introduit dans la cellule jusqu'au niveau de la solution, la vis de purge permettant l'expulsion de l'air pendant la descente du piston est placée après constatation de l'expulsion de quelques gouttelettes d'eau pour favoriser le dégazage du milieu liquide ainsi constitué. Après l'insertion de la vis de purge, le couvercle est mis en place et la pression adéquate fixée dans notre cas à 5 bar, est appliquée. Pendant la mise en place du piston, un certain volume de filtrat s'écoule par drainage libre sous l'effet de la gravité. Il s'agit du volume d'égouttage.

La masse de filtrat récolté dans un bêcher placé sur une balance de précision, est pesée (balance BP 100-précision 0.01 g, Sartorius, Allemagne) et enregistrée toutes les 10 secondes dans un ordinateur auquel la balance est reliée (liaison RS 232-Logiciel Software Wedge, Sartorius). La durée de tous les essais est fixée arbitrairement à 1.5 heure, ce qui permet une comparaison rationnelle des différents essais. Cette durée de filtration permet d'atteindre la stabilisation du volume de filtrat collecté.

3.3. Critères d'évaluation de la qualité de la filtration

L'influence du choix et du dosage de réactifs lors de l'étape de conditionnement sera évaluée sur deux aspects différents. D'une part, à partir du suivi expérimental du processus de déshydratation, il est aisé de calculer les paramètres caractéristiques de la filtration tels que: la résistance spécifique à la filtration (RSF) et la siccité du gâteau filtré. Ces grandeurs fournissent des informations sur les performances de la déshydratation. D'autre part, la

texture de la boue et son caractère hygroscopique seront caractérisés via des essais de pénétrométrie et de détermination des isothermes de désorption à l'eau.

3.3.1. Détermination de la Résistance spécifique à la filtration (RSF)

Comme indiqué au Chapitre I (Cf. §3.2), la courbe obtenue en représentant t/V en fonction de V (le volume d'égouttage étant soustrait) comporte généralement une partie linéaire, correspondant à la phase de filtration (droite de Carman), suivie par une seconde phase durant laquelle la pente augmente asymptotiquement (Figure 35). Cette seconde partie de la courbe correspond à la phase de compression, ou encore à la phase de consolidation du gâteau de filtration. Le volume de liquide qui serait atteint à l'asymptote permet de calculer la siccité obtenue en fin de filtration.

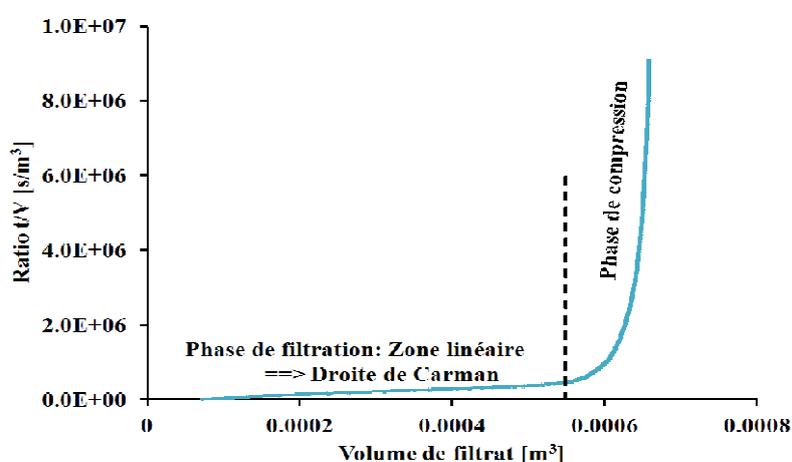


Figure 35 : Courbe expérimentale t/V versus V obtenue lors d'un processus de déshydratation à pression constante

L'application de l'équation (Éq. 15) présentée au Chapitre I permet de déterminer la résistance spécifique à la filtration (RSF) à partir de la pente de la "droite" de Carman (In-Joong, 2003; Lee, 2001) et de la résistance du filtre R_F à partir de l'ordonnée à l'origine, utilisée comme support pour calculer la résistance R_F .

Pour approcher la valeur de la RSF avec une précision admissible, il faut déterminer avec exactitude la fin de la zone linéaire et donc, tenir compte du volume de fin de filtration. Ce volume (V_L) peut être obtenu via l'ajustement paramétrique d'une droite, le calcul de l'erreur quadratique moyenne, EQM (Éq. 24) et du coefficient de corrélation, R^2 (Éq. 25) via le logiciel MATLAB 6.1 (Léonard, 2003). La Figure 36 montre le type de courbe obtenu.

$$EQM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - x_i)^2}{n - q}} \quad (\text{Éq. 24})$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Éq. 25})$$

X_i : Valeurs observées;

x - : Moyennes des valeurs observées;
 y_i : Valeurs obtenues par ajustement;
 n : Nombres d'observations;
 q : Nombre de paramètres du modèle.

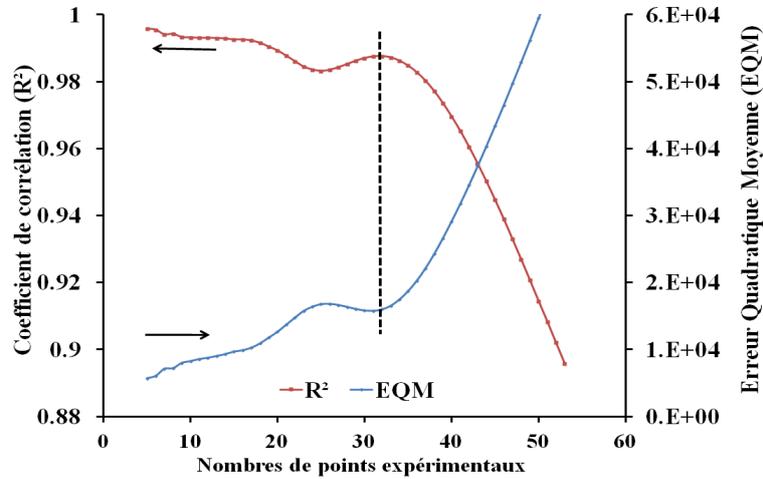


Figure 36: Évolution de R^2 et de l'EQM en fonction du nombre de points expérimentaux considérés pour l'ajustement de la droite de Carman

3.3.2. Siccité du gâteau de filtration

La siccité (MS, %) est la teneur en matières sèches atteinte par le gâteau en fin de filtration. La durée de filtration fixée à 1,5 h permet de se rapprocher de la siccité limite qui serait obtenue pour un volume de filtrat à un temps infini, comme indiqué par l'allure asymptotique de la Figure 37, représentant le volume de filtrat en fonction du temps. Sur la représentation de Carman, l'asymptote correspondante est verticale et est obtenue en fin de phase de compression.

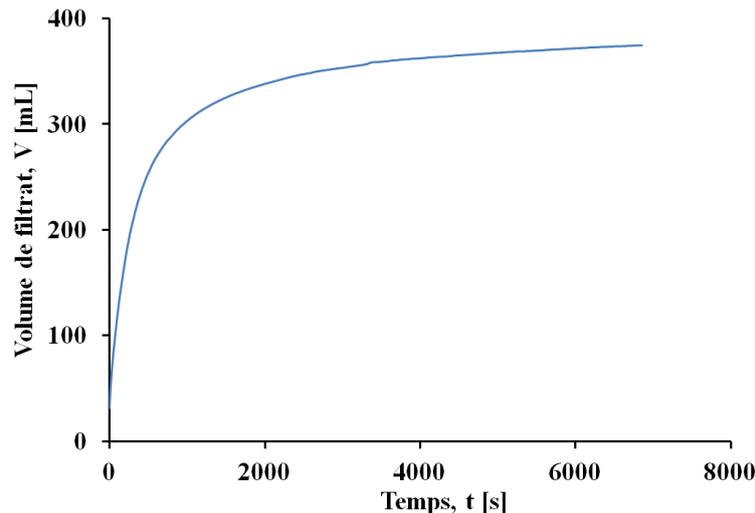


Figure 37 : Courbe expérimentale $V=f(t)$ obtenue lors d'un processus de déshydratation à pression constante

4. Détermination des isothermes de désorption à l'eau par la méthode dynamique

Après avoir obtenu les gâteaux de filtration, les échantillons extraits dudit gâteau vont subir plusieurs types de caractérisation. Cette partie est consacrée à la détermination des courbes de sorption.

Il existe de nombreuses méthodes pour la détermination expérimentale des isothermes de sorption à l'eau. Les plus utilisées font références aux méthodes gravimétriques, basées sur la mesure de la perte de masse de l'échantillon au cours du temps. Ainsi, on place l'échantillon dans des conditions de pression relative en vapeur d'eau fixée et on mesure la perte de masse de l'échantillon au cours du temps, jusqu'à ce que l'on atteigne un palier dont la détermination est fonction des critères d'équilibre fixés d'une part, et d'autre part, de la précision de mesure de la masse de l'échantillon.

Les méthodes gravimétriques se distinguent par leur caractère statique, comme lors de l'emploi de solutions salines saturées, ou dynamique, nécessitant l'usage d'un système automatisé à l'exemple de celui utilisé dans ce travail. Il s'agit du DVS (Dynamic Vapor Sorption), commercialisé par la société Surface Measurement Systems (Londres, Angleterre). Le recours à une voie dynamique réduit considérablement la quantité de travail et le temps d'acquisition nécessaires pour obtenir les courbes de sorption (Amadou, 2007; Arlabosse, 2003; Hill, 2009; Vaxelaire, 2001).

4.1. Description du dispositif expérimental

Le DVS destiné à déterminer les courbes de désorption à l'eau est constitué d'une microbalance de type Cahn placée dans une enceinte régulée thermiquement. La Figure 38 présente le schéma de l'installation, ainsi qu'une image de cet outil.

Sur un côté de la balance, on place une référence, et de l'autre on place l'échantillon de boue à analyser. La référence et l'échantillon de boue déshydratée sont posés sur des petits creusets en aluminium. Les deux côtés de la balance sont balayés par un flux de gaz constitué par le mélange d'un flux de gaz sec (ici de l'azote) et d'un flux de gaz saturé en vapeur d'eau dans les proportions souhaitées, obtenues et régulées à l'aide de fluxmètres de précision. Des sondes combinées d'humidité et de température sont situées juste en-dessous des nacelles contenant l'échantillon et la référence, afin de permettre une vérification de l'humidité relative (HR) et de la température. Enfin, la tête de la microbalance est balayée par un flux constant de gaz sec afin d'éviter les problèmes de dérive ou d'instabilité de la mesure de la masse générée par une accumulation d'humidité à cet endroit.

Dans le protocole de mesures, on définit les paliers d'humidités relatives que l'on souhaite analyser en désorption et on fixe la température d'analyse. On définit également le critère d'équilibre, soit la valeur dm/dt en-dessous de laquelle on estime être à l'équilibre, le temps minimal et maximal passé sur un palier. On suit ainsi la variation de la masse de l'échantillon jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint selon les critères fixés.

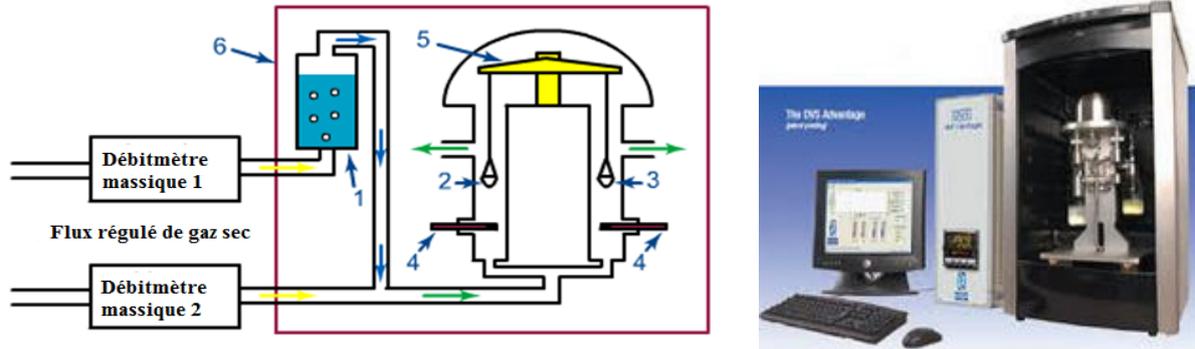


Figure 38 : Schéma et image illustratifs du principe de fonctionnement du DVS
 1. Humidificateur; 2. Creuset porte-échantillon; 3. Creuset de référence; 4. Sondes de température et d'humidité; 5. Microbalance; 6. Enceinte thermostatée

4.2. Principe de la méthode

Toutes les expériences ont été réalisées à une température fixée à 40 °C. Un protocole de mesures est créé afin de définir les différents paliers d'humidité relative à analyser. Le critère d'équilibre est défini par la valeur dm/dt en-dessous de laquelle on estime être à l'équilibre. Les paliers d'humidité à analyser sont compris entre 90 et 0% d'HR, par palier de 10%. Les durées minimales et maximales par palier sont également définies.

La tare s'effectue en plaçant le creuset en aluminium dans l'œillet de l'appareil. Il faut se placer à 90% d'humidité relative pour éliminer l'électricité statique susceptible de perturber la ligne de base. Une dernière étape consiste à introduire une quantité d'environ 25 mg de l'échantillon de boue déshydratée. Après fermeture de la chambre de l'outil, le démarrage de la manipulation et l'enregistrement des données d'acquisition via un ordinateur connecté à l'appareil, permettent d'obtenir les courbes de désorption désirées.

5. Étude du séchage convectif

5.1. Mise en forme de l'échantillon

Pour réaliser les expériences de séchage, il est indispensable de donner une forme reproductible aux échantillons à sécher. En accord avec certains dispositifs industriels, une mise en forme par extrusion a été utilisée. Il s'agit d'un simple presse-bouchon, illustré sur la (Figure 39). Les échantillons obtenus ont un diamètre nominal de 15 mm et sont coupés à une longueur de 15 mm.



Figure 39 : Outil de mise en forme des échantillons

5.2. Description de l'outil de séchage

Le séchoir utilisé est un micro-séchoir de type convectif adapté au séchage des échantillons dont la masse n'excède pas les 5 g (Figure 40). Une image de ce dispositif et de ses composants est disponible à l'annexe II.

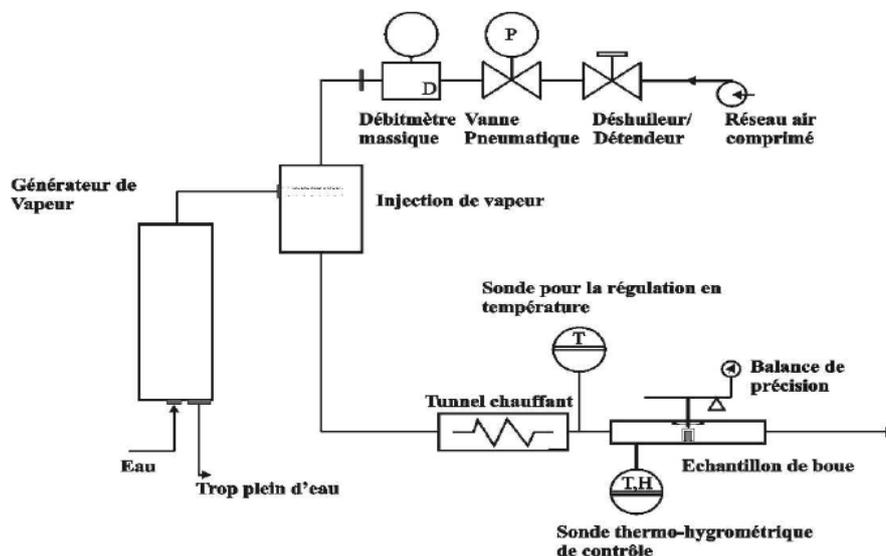


Figure 40 : Schéma du micro-séchoir convectif (Léonard, 2003)

L'air utilisé pour le processus de séchage est fourni par le réseau d'air comprimé du laboratoire. À l'entrée du système, cet air peut successivement être déshuilé puis détendu dans un bloc régulateur de pression (Wilkerson Co., USA).

Ensuite, la vitesse de l'air fixée à une valeur de consigne de 1 m/s (régulateur Staticor ST 48, Coreci SA, France), est régulée par le biais d'une vanne pneumatique (vanne de régulation à positionneur digital type 7040, Schubert & Salzer, Allemagne) reliée à un débitmètre massique (débitmètre D-6250-HGB-CC-AV-45-0-Air-MF, Manger & Wittman, Allemagne, débit maximal: 400 LN/min).

Une dernière étape consiste à amener l'air à une température de consigne (130 °C) par passage à travers un panel de résistances électriques (Réchauffeur électrique 3x2000 watts commandé par un contrôleur de puissance Wattcor 301 de Coreci SA, France couplé à un régulateur Staticor ST48, longueur 1.1 m, température maximale: 200 °C).

Cet air conditionné est enfin envoyé dans la chambre de séchage du micro-séchoir dans laquelle l'échantillon de boue est déposé sur un support (Figure 41) fixée à une balance de précision (modèle BP 100 de Sartorius, Allemagne, précision: 0.001 g). Le support est conçu de façon à ce que le séchage ait lieu sur toute la surface externe de l'échantillon. Enfin, la balance est elle-même reliée à un ordinateur par une connexion de type RS-232. Le programme permettant l'acquisition des données de pesées (toutes les 5 secondes) est connu sous le label de "Software Wedge for Windows".

Une sonde de type thermo-hygro-mètre (Testo SA, Belgique) est placée en amont de la chambre de séchage afin de contrôler la température et l'humidité de l'air.

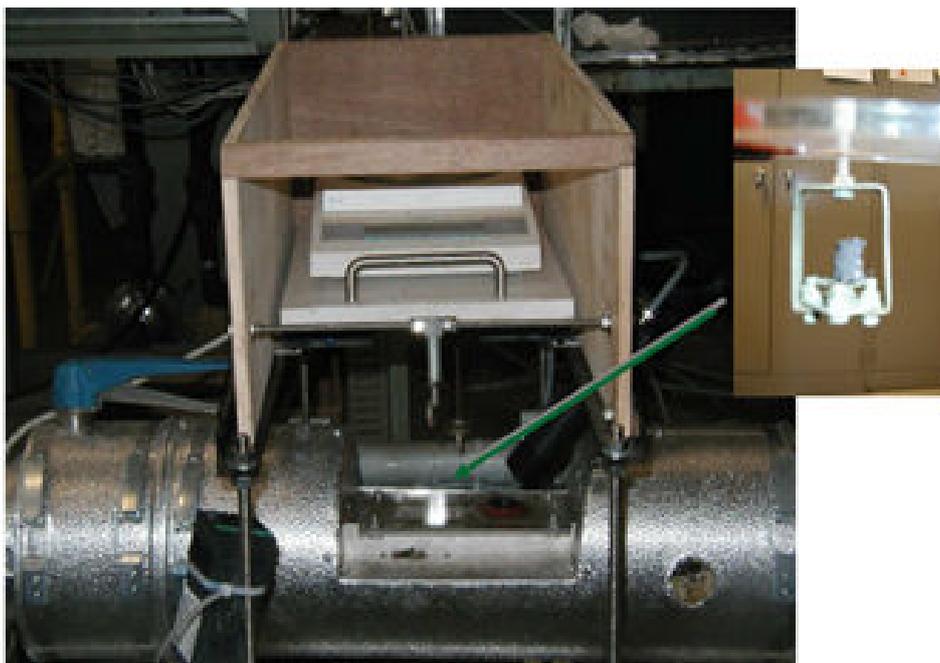


Figure 41 : Chambre de séchage du micro-sécheur convectif et son porte échantillon

5.2.1. Fixation des conditions opératoires

Pour tous les essais, les mêmes conditions opératoires ont été adoptées: la température et la vitesse superficielle de l'air ont été respectivement fixées à 130 °C et 1 m/s. L'humidité quant à elle, est maintenue autour de $0.005 \text{ kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{air sec}}$ via séchage de l'air au niveau du compresseur. Ces conditions (excepté l'humidité ambiante) permettent de se rapprocher de celles généralement rencontrées dans les installations industrielles de type sécheur à bandes.

5.2.2. Traitement des résultats

Les données collectées lors du suivi de la perte de masse au cours du temps sont exploitées de manière à tracer les courbes présentées au Chapitre I, c'est-à-dire la vitesse (ou le flux de séchage) en fonction de la teneur en eau sur base sèche. Pour ce faire, une routine a été encodée dans MATLAB permettant le filtrage des données et leur dérivation.

5.2.3. Microtomographie à rayons X

Comme introduit au Chapitre I, l'utilisation de la microtomographie se justifie par la nécessité de connaître la surface d'échange de l'échantillon de boue, et son évolution, afin de tracer les courbes de Krischer. Cette surface évolue au cours de l'opération de séchage suite au phénomène de retrait.

5.2.4. Notions théoriques

Cette méthode non destructive permet de visualiser l'intérieur d'un objet. Le principe fondamental de celle-ci est l'existence pour chaque matière d'un coefficient d'atténuation linéaire des rayons X (μ), qui dépend de son numéro atomique (Z) et de sa densité (ρ), ainsi

que de l'énergie du rayon incident (E), a et b étant des constantes. Le coefficient d'atténuation linéaire est donné par la relation liant μ et ρ (Éq. 26).

$$\mu = \rho \left(a + \frac{b \cdot Z^{3.8}}{E^{3.2}} \right) \quad (\text{Éq. 26})$$

Le principe de la méthode est basé sur l'irradiation d'une section d'un échantillon sous différents angles (Figure 42). À chaque angle correspond un profil d'intensité suite à l'atténuation des rayons X traversant la matière.

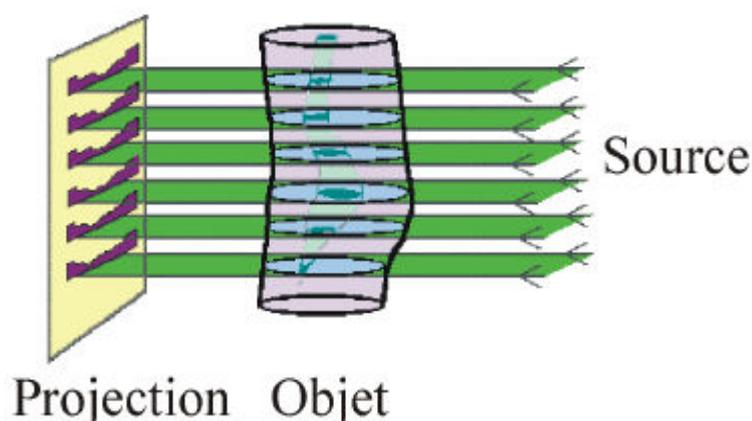


Figure 42 : Projections parallèles d'un objet à différentes hauteurs (Skyscan, 2000)

Pour chaque rayon incident, l'intensité transmise est une fonction de la somme des coefficients d'atténuation de chaque point se trouvant sur la trajectoire de ces rayons. Pour une source monochromatique, cette intensité est donnée par l'équation (Éq. 27), où x et y représentent les coordonnées dans le plan de l'image, et z la direction du rayon X.

$$I(x, y) = I_0 \cdot \exp[-\mu(x, y, z) dz] \quad (\text{Éq. 27})$$

Le profil d'intensité ou de projection se calcule par le rassemblement d'intégrales de ligne, c'est-à-dire l'intégrale du coefficient d'atténuation le long d'un rayon (Éq. 28).

$$p(x, y) = -\mu(x, y, z) dz \quad (\text{Éq. 28})$$

L'équation liant l'intégrale de ligne et l'intensité transmise est donc : (Éq. 29).

$$p(x, y) = -\ln \frac{I(x, y)}{I_0} \quad (\text{Éq. 29})$$

Les coefficients d'atténuation correspondant à chaque point de l'objet peuvent être recalculés à partir des valeurs obtenues pour chaque angle. On peut donc reconstruire une image 2D à partir de ces profils: on obtient ainsi une carte de densité. Cette opération est connue sous le nom de reconstruction. Le traitement de reconstruction des images est réalisé à l'aide des logiciels fournis avec la machine (Skyscan et NRecon). La qualité de l'image finale dépend du nombre de données obtenues et augmente avec le nombre de projections (Figure 43). Le

logiciel MATLAB est ensuite utilisé pour l'analyse des images obtenues par microtomographie et leur transformation en données mathématiques utilisables pour le tracé de la représentation de Krischer.

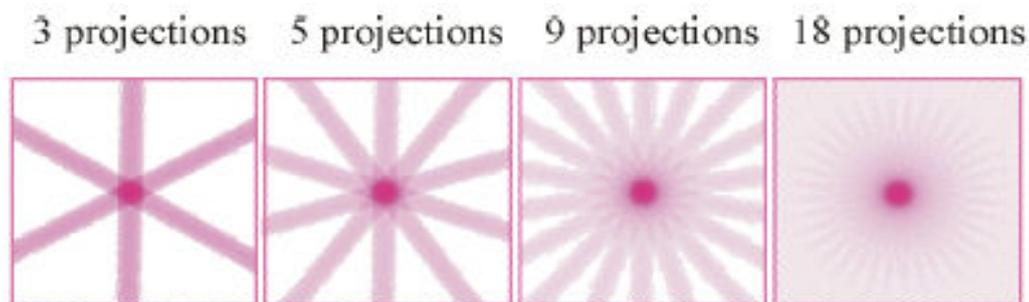
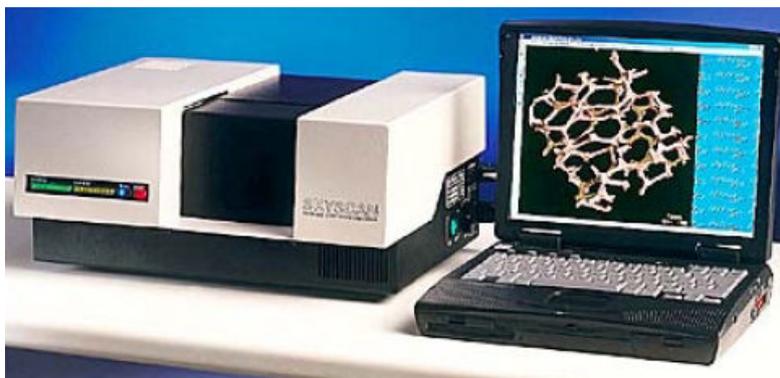


Figure 43 : Effet de l'augmentation du nombre de projections sur la qualité de la reconstruction d'un objet circulaire (Skyscan, 2000)

Le microtomographe utilisé dans le cadre de ce travail est le modèle "1074 Portable X-ray micro-CT scanner" (Bruker micro-CT, Kontich, Belgique). La source de rayons X possède une puissance maximale de 40 kV sous 1000 μ A. Une caméra CCD 8-bits de 768 \times 576 pixels fait office de détecteur, la source et le détecteur sont fixes. L'objet à scanner est déposé sur un support qui permet la rotation et le déplacement vertical. La Figure 44 illustre une photo de cet outil.



**Figure 44 : Microtomographe "1074 Portable X-ray micro-CT scanner" (Skyscan, 2000)
Configuration de la machine : aspects pratiques**

Les paramètres d'acquisition ont été déterminés de manière à obtenir un compromis entre qualité de l'image et durée de la mesure. Avec l'appareil utilisé, le paramètre essentiel est le nombre de projections que l'appareil va enregistrer, suivant l'incrément de la rotation. L'incrément minimal est de 0.9° (ce qui correspond à 200 projections) et peut être fixé au maximum à 27° par pas de 0.9°. Dans ce travail, l'incrément est fixé à 3.6°, ce qui correspond à 52 projections pour une durée totale d'acquisition de 2 minutes. Les images obtenues après reconstruction ont un pixel d'une taille fixée à 41 μ m.

Pour effectuer une mesure par microtomographie, il est indispensable d'interrompre le séchage et de transférer l'échantillon de boue dans le microtomographe, puis de reprendre le séchage de l'échantillon. Cet exercice a pour but de déterminer la hauteur et le diamètre équivalent de l'échantillon. L'échantillon est pesé avant et après chaque scan, ce qui permet

de contrôler la masse perdue au cours de chaque mesure. Des études antérieures ont montré que des arrêts successifs de cette manœuvre n'engendraient aucun impact sur la cinétique de séchage (Léonard, 2002). Ainsi, on prévoit dix (10) passages au microtomographe par séchage. Autrement dit, pour chaque point du plan d'expériences, un séchage continu et un séchage avec interruption permettent d'obtenir les informations complètes d'un échantillon donné. En effet, le séchage continu donne accès à la courbe de perte de masse tandis que le séchage avec interruption permet de calculer la surface d'échange de l'échantillon. Ces données couplées sont indispensables pour accéder à l'évolution du flux de séchage.

5.2.5. Protocole d'analyse des images

Dans le cadre de cette étude, la méthode d'analyse d'images est utilisée pour obtenir les informations quantitatives sur l'évolution de la forme et de la taille des échantillons afin de calculer la surface d'échange et de tracer la représentation de Krischer. Pour ce faire, il faut au préalable déterminer la hauteur moyenne, puis le diamètre équivalent des échantillons.

5.2.5.1. Hauteur moyenne et diamètre équivalent

Pour chaque passage au tomographe, on enregistre des radiographies de l'échantillon sous différents angles. La Figure 45 présente les radiographies d'un échantillon mouillé et d'un extrudat sec. Le traitement de ces images par le logiciel MATLAB permet d'obtenir une hauteur moyenne (h_{moy}) qui est fonction de la teneur en eau. Les lignes de codes pour l'analyse d'images sous MATLAB sont consignées dans l'**annexe III**. h_{moy} est obtenue en multipliant le nombre de coupes transversales par l'épaisseur de chaque coupe.

Enfin, à l'aide de ce même programme, l'analyse des coupes transversales (Figure 46) permet d'obtenir un diamètre équivalent (d_{eq}) pour chacune d'entre elles. Le diamètre équivalent correspond à la moyenne arithmétique de ces valeurs. Pour chaque interruption du séchage correspondant à une teneur en eau moyenne, on obtient le diamètre équivalent et la hauteur moyenne. La méthode est inspirée des travaux de la thèse de doctorat d'Angélique Léonard (Léonard, 2003).

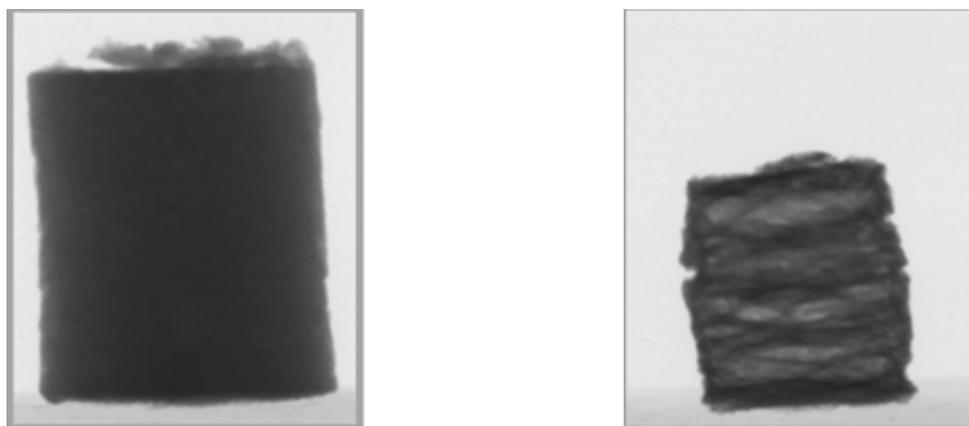


Figure 45 : Radiographie d'un échantillon humide et d'un échantillon totalement sec

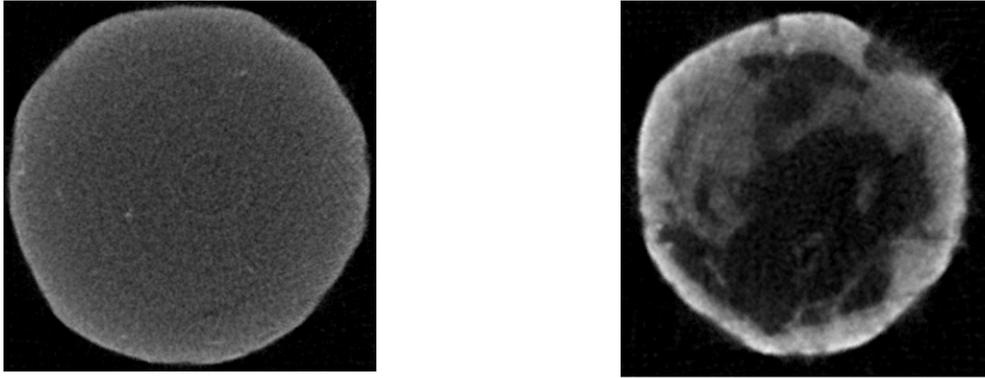


Figure 46 : Coupe transversale (cross section) d'un extrudat humide et d'un extrudat totalement sec

5.2.5.2. Surface d'échange

Pour chaque interruption du séchage, le diamètre équivalent moyen (d_{eq} , mm) et la hauteur moyenne (h , mm) déterminés précédemment sont utilisés pour calculer la surface d'échange de l'échantillon. Dans le cadre de cette étude, l'échantillon de boue déshydratée est considéré comme étant un cylindre parfait dont la surface est entièrement en contact avec l'agent séchant. La surface de l'extrudat prend en compte l'aire latérale du solide et celle donnée par les deux bases.

Il devient donc facile de corrélérer la surface d'échange de l'échantillon (A , mm^2) et la teneur en eau (X , kg_{eau}/kg_{MS}). La Figure 47 montre un exemple de courbe liant l'évolution de A en fonction de X . Finalement, la courbe de Krischer (F , $kg/(m^2.s)$) en fonction de la teneur en eau (X , kg_{eau}/kg_{MS}) est obtenue en divisant la vitesse de séchage (N , kg/s) par la surface d'échange. La Figure 48 montre un exemple de courbe de Krischer obtenue par nos soins, sur une boue de la station d'épuration des Grosses-Battes (Liège, Belgique).

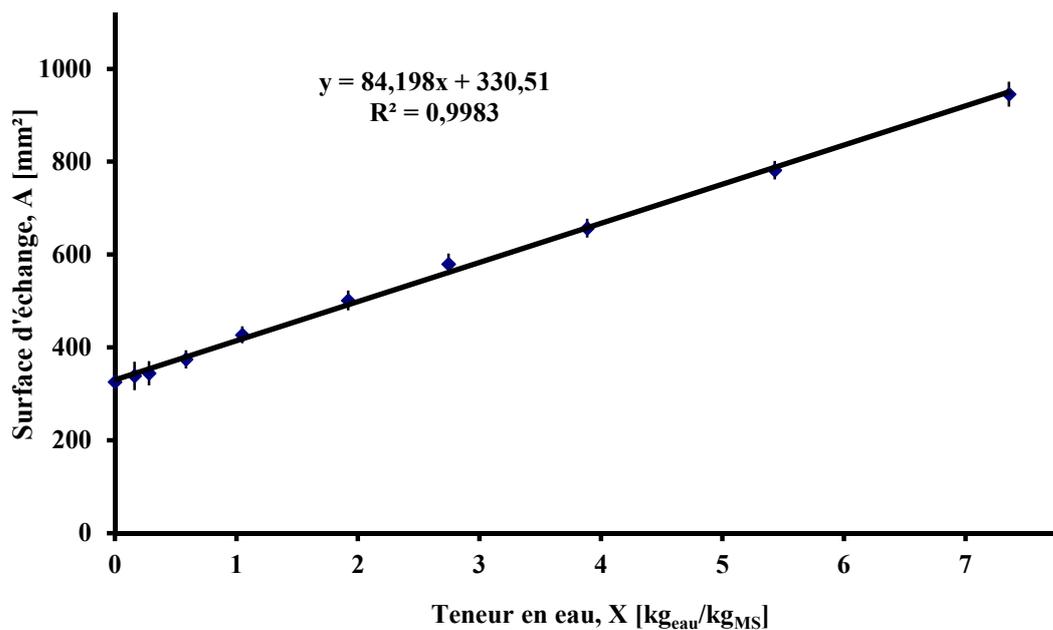


Figure 47 : Surface d'échange en fonction de l'humidité X de l'échantillon (Boue des Grosses-Battes, Liège, Belgique)

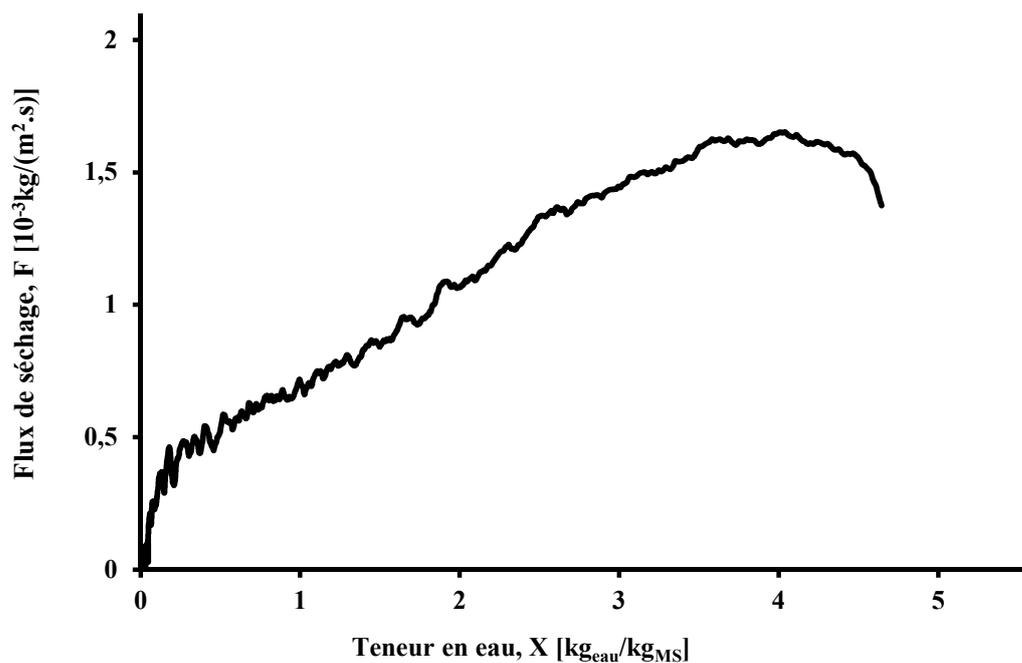


Figure 48 : Courbe de Krischer d'un échantillon de boue des Grosses-Battes

5.2.6. Courbes de retrait volumique

La courbe de retrait (Figure 49) décrit l'évolution du volume normé par la valeur du volume initial (V/V_0 , [-]) en fonction de sa teneur en eau sur base sèche (X/X_0 , [-]). Elle est obtenue suivant la même méthode que celle décrite pour la détermination des courbes de surfaces.

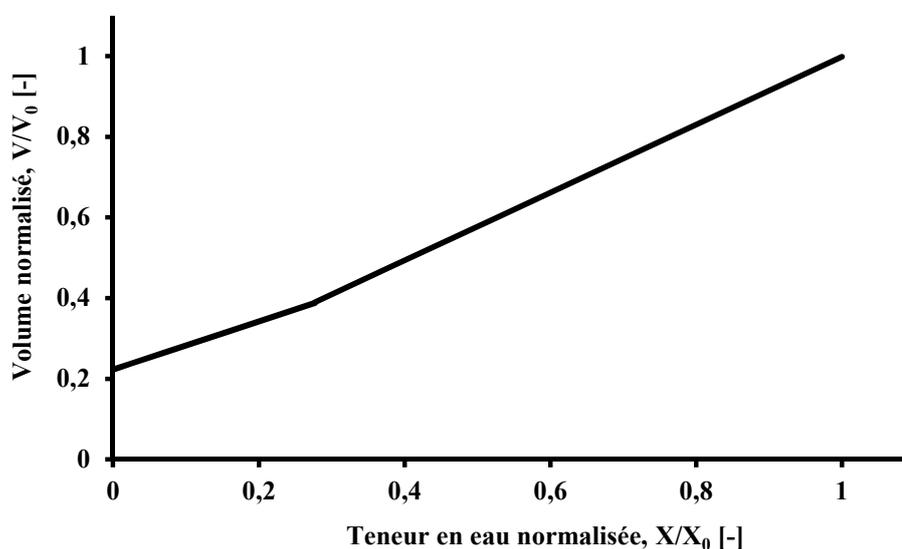


Figure 49 : Courbe de retrait volumique d'un échantillon de boue des Grosses-Battes

6. Caractérisation texturale de la boue déshydratée

Afin de répondre à l'un des objectifs fixé par ce travail, deux tests d'évaluation de la texture ont été mis en œuvre. Le but final étant de mettre en évidence l'effet de chaque type de

conditionnement (en rapport avec la siccité du produit) sur les propriétés texturales de la boue déshydratée. Les équipements de mesures et la procédure adoptée pour chaque type d'instrument sont présentés ci-dessous.

6.1. Test de pénétrométrie

Le pénétromètre utilisé pour la caractérisation instrumentale de la texture est une machine de traction universelle (pénétromètre LS1) commercialisée par l'entreprise (AMETEK Lloyd Instruments, West Sussex, Angleterre). Ce capteur de force est équipé d'une sonde de géométrie sphérique de 30 mm de diamètre. Le choix de cette géométrie a été étudié lors des essais préliminaires pour deux types de configuration (conique et sphérique). Les principales caractéristiques de celles-ci sont résumées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Caractéristiques des sondes du pénétromètre

Sonde conique		Sonde sphérique	
	Matériau : quartz	Matériau : polystyrène	
	Angle : $\alpha = 30^\circ$	Diamètre : $\varnothing = 30$ mm	
	Reproductibilité de la mesure : faible	Reproductibilité de la mesure : élevée	

Une photo de l'instrument, lors de la réalisation d'un essai de pénétrométrie, est représentée sur la Figure 50.

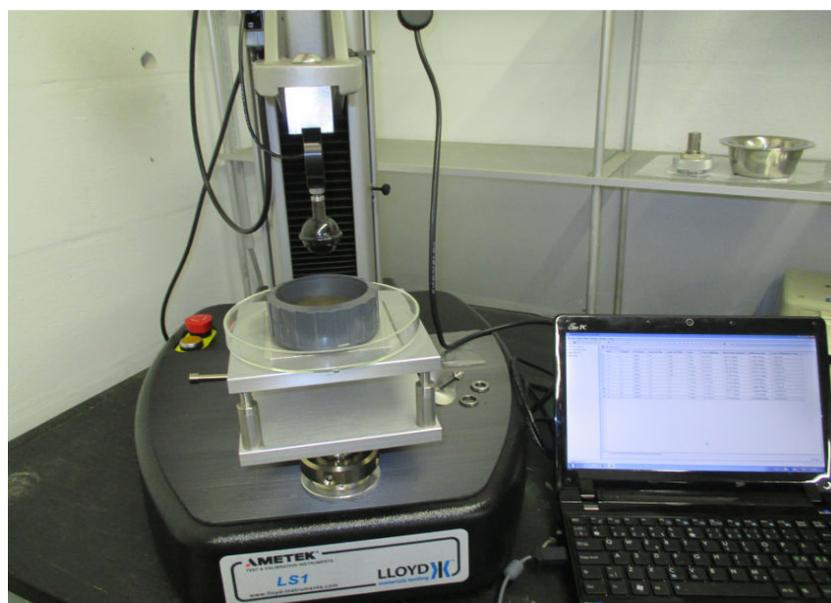


Figure 50 : Texturomètre utilisé pour la détermination propriétés mécaniques (AMETEK Lloyd Instrument UK, précision 0,5%)

Le principe de fonctionnement du pénétromètre consiste à appliquer une force de compression à l'aide d'un capteur de force de 5 Newton (N). L'échantillon de boue à caractériser est placé au pied de la machine sur un plateau cylindrique de 12,7 mm de diamètre et est pénétrée (la

boue) sur une profondeur de 10 mm, à une vitesse constante fixée à 1 mm/min. La valeur de la vitesse de compression est extraite de la méthode décrite par les travaux de Fiszman et al. (1999).

Une mesure dure environ trois minutes et est caractérisée par un cycle correspondant à une phase de charge (compression) et une phase de décharge (décompression ou relaxation) sur l'échantillon de boue déshydratée. À l'issue des mesures, les paramètres (non exhaustifs) qui découlent de la courbe Force= f(Profondeur) sont rappelés comme suit :

- La force maximale à la compression, correspond au point où la sonde est à la profondeur maximale de pénétration, F_{\max} (N);
- L'aire positive sous la courbe des valeurs de forces jusqu'à F_{\max} , notée A_+ , correspondant au travail de pénétration de la sonde dans le matériau, A (mJ ou Nmm);
- La force minimale à la relaxation est la force liée à l'adhésivité du produit F_{\min} (N);
- L'aire négative sous la courbe des valeurs de forces à partir de F_{\min} , notée A_- ; correspondant au travail de retrait de la sonde du produit, A (mJ ou Nmm);

Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante. Trois répétitions ont été réalisées pour chaque gâteau de filtration et les résultats moyennés. La Figure 51 présente le profil textural obtenu. Il met en exergue les grandeurs rhéologiques susmentionnées.

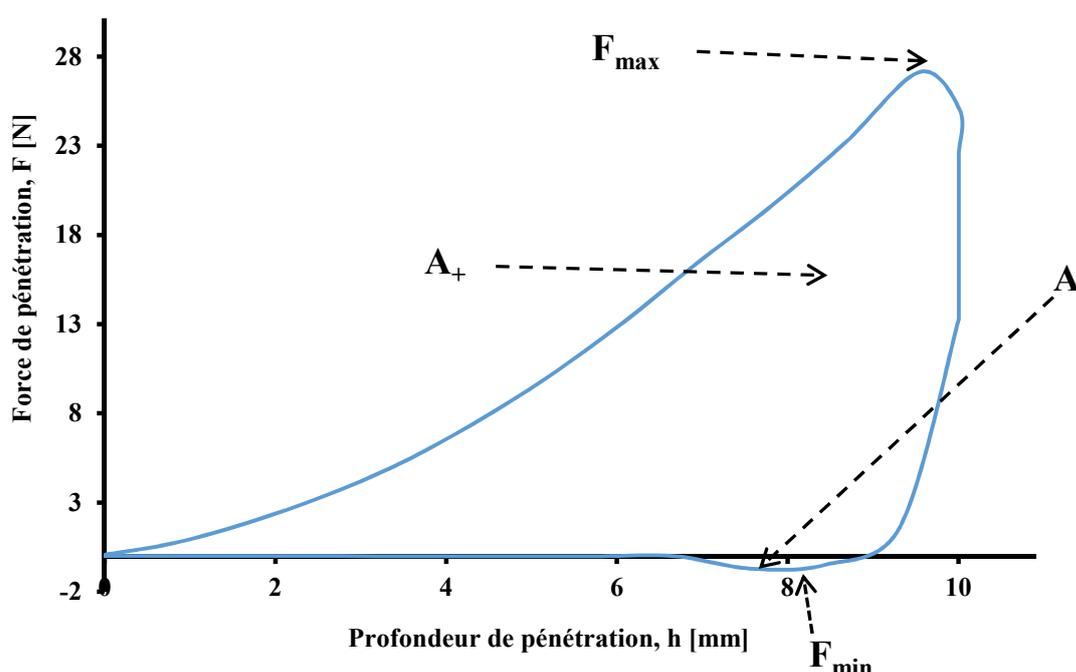


Figure 51 : Profil de compression/relaxation de la boue déshydratée (Grosses-Battes, Liège), montrant les différentes grandeurs texturales collectées

6.2. La mesure du caractère collant (shear test machine)

Au cours de son séchage, la boue passe par plusieurs états physiques qui dépendent du taux de siccité. Parmi ces états, on note notamment une phase visqueuse et collante autour de 40 à 60% de matières sèches. Cette phase dite "collante" est à l'origine de nombreux dysfonctionnements des installations de séchage. Dans le but de caractériser ladite zone, et

inspirés des travaux de Bart Peeters (Peeters, 2011), une installation a été conçue au sein même du groupe PEPs. La Figure 52 illustre de manière schématique le dispositif expérimental.

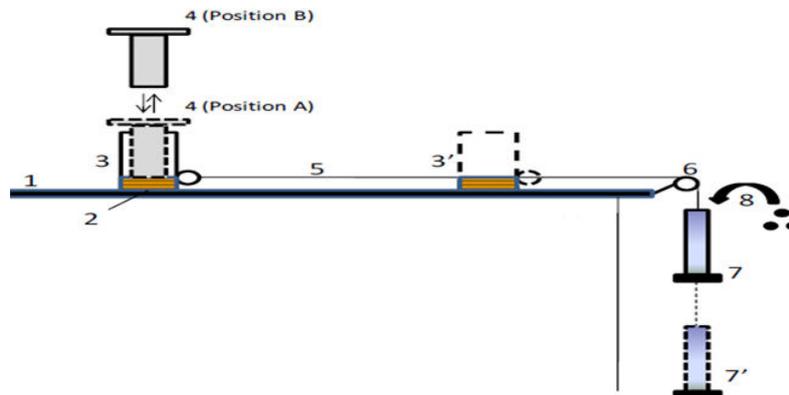


Figure 52 : Dispositif du test de la mesure du collant (Shear test machine) (Peeters, 2011)

1. Table de l'installation; 2. Boue déshydratée; 3&3'. Cylindre en acier contenant la boue en position initiale et finale; 4 Cylindre de pré-consolidation de la boue; 5 Câble; 6 Roulette de direction du câble; 7&7' Récipient contenant la masse de liquide permettant le glissement du mobile (position initiale et finale); 8 Écoulement de la masse d'eau permettant le glissement du cylindre/boue (activée par la pompe)

Concrètement, la boue déshydratée (2) est introduite dans le creux du cylindre en acier (3) en contact avec la surface en verre de la table de l'installation (1). Ce cylindre ouvert est caractérisé par un diamètre interne, d'une hauteur et d'une épaisseur respectivement de 5.5 cm, 10 cm et 2.5 mm. Sa masse totale vaut 388 g.

La consolidation du gâteau est réalisée pendant 1 min à l'aide d'un massif cylindrique ($m=2.1$ kg, $\varnothing_{int}=5.3$ cm) (pièce 4), de tel enseigne qu'une contrainte normale est appliquée ($\tau \sim 9.1$ kPa), qui appuie la boue à la surface du dispositif, induisant ainsi son adhérence. Ensuite, le massif cylindrique au contact de la boue est retiré du cylindre interne. À partir de ce moment, une pompe (8) active l'écoulement dans le récipient (7) de la masse d'eau qui permettra de favoriser le glissement du cylindre contenant la boue (sens $3 \rightarrow 3'$), jusqu'à atteindre la marque d'arrêt ($3'$). Le dispositif est muni d'un contacteur qui permet l'arrêt automatique de la pompe, lorsque le glissement de la boue en adhérence avec la surface, commence. Par simple pesée, le poids total du récipient ($7'$) est mesuré, ce qui permet par la suite de calculer la contrainte de cisaillement (τ) associée au glissement du cylindre contenant la boue filtrée (Éq. 30). Trois répliques sont réalisées sur chaque essai et les résultats sont moyennés.

$$\tau = \frac{m \times g}{A} \quad (\text{Éq. 30})$$

τ : La contrainte appliquée [Pa ou N/m²];

m : La masse total de eau/récipient permettant le glissement de la boue [kg];

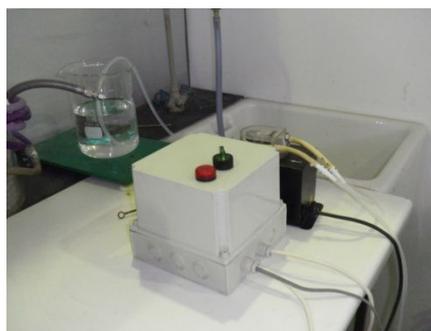
g : La constante de gravité $9.81 \times [m/s^2]$;

A : La surface du cylindre contenant la boue $2.38 \times 10^{-3} [m^2]$.

Sur la Figure 53, sont présentés les différents composants de la machine avec plus de détails.



Dispositif du test de "collabilité"



Pompe d'alimentation de la quantité d'eau permettant le glissement de la boue



Jonction pompe/cylindre contenant la boue



Massif de consolidation de la boue et son instrument de mise en forme

Figure 53 : Images des principaux composants de la mesure du collant

Lors de la mise en œuvre des essais, le dispositif expérimental montre une répétabilité de la mesure durant le test à vide, c'est-à-dire lorsque la boue n'est pas introduite dans le creux du cylindre. Par contre, lorsque l'échantillon est placé dans le cylindre de mesures, on obtient des résultats très disparates: la mesure ne semble pas répétable. C'est la raison pour laquelle, ils ne seront pas pris en compte dans la partie dédiée à l'analyse des résultats.

7. Stratégie expérimentale

Après avoir décrit le matériel et les méthodes associées ainsi que les produits indispensables à la réalisation de l'étude, ce paragraphe présente le plan d'expériences et les outils statistiques qui seront explorés.

7.1. Utilisation de la méthode des plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences est fréquemment utilisée pour analyser un procédé complexe dont plusieurs variables encore appelées facteurs sont mises en jeu. Elle offre de nombreux avantages non exhaustifs, parmi lesquels: la diminution du nombre d'essais, la détection des interactions entre les différents facteurs et une meilleure précision des résultats. Il s'agira ici, de rechercher les facteurs influents, en fixant trois niveaux limites pour chaque facteur (-1; 0; +1) et à étudier les interactions qui s'y dégagent.

Dans ce travail, un plan à deux variables est étudié. Les bases de l'étude sont les suivantes :

- Facteur 1 : l'influence de la dose de coagulant;
- Facteur 2 : l'influence de la concentration de flocculant.

Pour représenter les essais, il convient de symboliser par -1 le niveau bas de chaque facteur et +1 celui lié au niveau haut. Le niveau 0 est généralement attribué au point central. Celui-ci sera répliqué 4 fois afin de vérifier la répétabilité de la mesure. Le choix des niveaux -1 et +1 ont été posés sur la base des essais décrits dans le chapitre suivant. La Figure 54 reprend sous la forme d'une matrice simple le design utilisé. Ce plan matriciel sera testé pour les quatre protocoles de conditionnement, et interprété au niveau déshydratation et séchage.

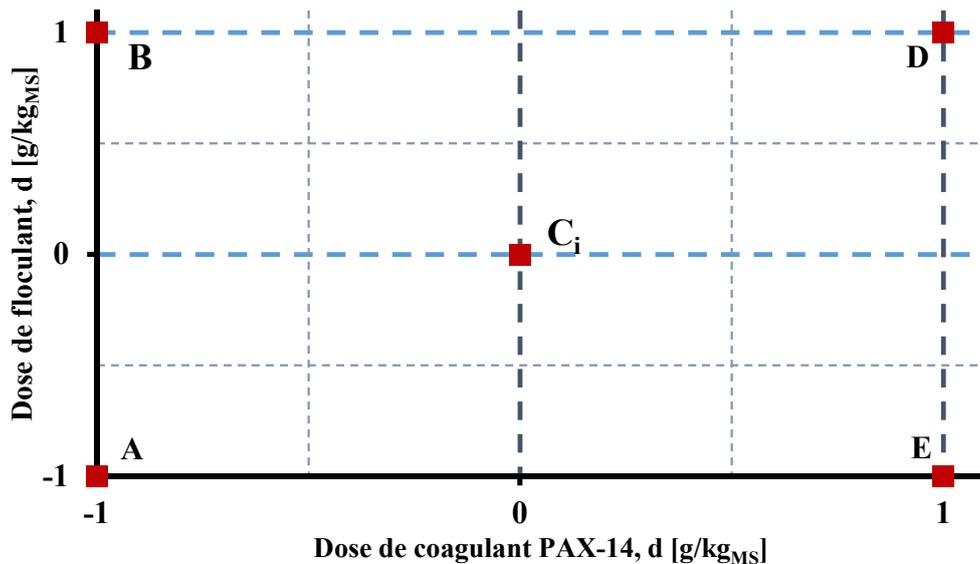


Figure 54 : Représentation géométrique de la stratégie expérimentale

Compte tenu du fait que le plan expérimental se compose de 5 points de base (et 4 répliques au point central), il s'avère presque impossible de traiter tous les points durant le même jour car, une expérience complète (filtration/déshydratation et séchage) dure environ une journée complète. De plus, le produit à traiter étant très fermentescible, il est nécessaire de recourir à une procédure d'échantillonnage qui limite l'activité biologique de la suspension tout en garantissant des résultats répétables. Une méthode d'échantillonnage a été adoptée sur la base des conclusions décrites au Chapitre III (Cf. §1.2). Celles-ci stipulent qu'une boue après prélèvement en station peut être conservée durant 5 jours calendaires sans qu'elle ne subisse véritablement de dégradations de ses propriétés, et doit être systématiquement renouvelée (la boue brute) chaque semaine pour la poursuite des essais.

Partant de ce principe, la méthode d'échantillonnage utilisée est basée sur deux prélèvements consécutifs sur une période de 15 jours, afin de traiter tous les points du plan expérimental. Le Tableau 10 réprécise la méthode utilisée pour atteindre cet objectif.

Tableau 10 : Calendrier expérimental relatif à l'étude de chaque type de conditionnement

Semaine 1					Semaine 2				
J ₀	J ₁	J ₂	J ₃	J ₄	J ₀	J ₁	J ₂	J ₃	J ₄
MS boue brute/CST	C ₁	A/B	B/A	C ₂	MS boue brute/CST	C ₃	D/E	E/D	C ₄

Concrètement, le premier jour (J_0) sert à déterminer le taux de matières sèches de la boue brute ainsi que le dosage “optimum” de flocculant par la méthode du CST, tout de suite après échantillonnage. Le reste de la matière est conservée sous agitation à 25°C pour le lendemain. À cette température, les conditions de stockage de l'échantillon brut sont assez proches de la réalité rencontrée dans les installations industrielles, surtout au niveau des STEPs de petites tailles.

Les expériences sont ensuite randomisées sur deux semaines consécutives à partir de (J_2), avec la contrainte selon laquelle deux expériences C_i (à $J_{1&4}$) sont positionnées respectivement en début et à la fin de leurs homologues A/B ou D/E. Les essais C_1 , C_2 , C_3 et C_4 étant les répliques effectuées au point central du plan expérimental. Le test de CST et le dosage de la MS de l'échantillon brut sont réévalués la semaine suivante, une telle procédure permet de vérifier les caractéristiques de la boue d'une semaine à l'autre.

7.2. Analyses statistiques des données

Les données sont traitées par une analyse de la variance (ANOVA). L'objectif d'une ANOVA étant de tester l'égalité des moyennes (ou des variances) d'une variable quantitative de plusieurs groupes. Les différents groupes statistiques sont différenciés par le test LSD (Least Significant Difference) de Fisher-Sénécor (F). Il repose sur le calcul préalable du carré moyen expérimental (S_e^2) et le carré moyen dû à l'ajustement (S_r^2). Chaque carré moyen donne une information relative à la précision de la variable correspondante.

L'hypothèse formulée ou le modèle (effet du conditionnement, paramètres étudiés, sur les réponses MS, vitesse, temps de séchage...) est acceptée ou rejetée sur la base de la discussion de la valeur de F au seuil de 5%. On obtient la fonction F ($1-\alpha$, ν_1 , ν_2), où ($1-\alpha$) est le seuil de significativité (intervalle de confiance) du test, ν_1 et ν_2 sont respectivement le nombre de degrés de liberté associé à S_e^2 et S_r^2 . Les paramètres de variance mentionnés précédemment sont calculés de la façon suivante :

$$S_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{p_i} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2}{(\sum_{i=1}^n p_i - n)} \quad (\text{Éq. 31})$$

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{Y}_i - \hat{Y}_1)^2}{n - q} \quad (\text{Éq. 32})$$

i correspond à un choix particulier parmi n valeurs des variables indépendantes; j est le numéro de la réplique Y_{ij} , p_i étant le nombre total de replicates; le dénominateur ($\sum_{i=1}^n p_i - n$) correspond au nombre de degrés de liberté ν ; \bar{Y}_i et \hat{Y}_1 sont les valeurs expérimentales et ajustées du modèle; le $\sum_{i=1}^n p_i$ terme est égal au nombre total d'expériences, tandis que n et q sont respectivement le nombre de points expérimentaux et q le nombre de constantes utilisées pour calculer les \hat{Y}_1 . Finalement, la variable de distribution de Fischer-Sénécor est établie en utilisant l'équation (Éq. 33), qui est le rapport entre les deux variances.

$$F = \frac{S_e^2}{S_r^2} \quad (\text{Éq. 33})$$

8. Synthèse

Dans le Chapitre II du présent document, l'ensemble des outils expérimentaux et la stratégie expérimentale qui sera adoptée ont été décrits. L'objectif étant de mettre en évidence les principales technologies utilisées comme support de référence, pour mettre en avant la contribution de chaque couple de réactifs dans l'élaboration des performances du double procédé de déshydratation et de séchage. Quatre polymères cationiques (floculants) de diverses conformations ont été sélectionnés pour accompagner le polychlorure d'aluminium dans la phase fondamentale de conditionnement de boues liquides. La microtomographie, technique non destructive, est utilisée pour le suivi du retrait, information essentielle pour l'étude de la cinétique de séchage.

Un autre aspect de ce chapitre a été de présenter les dispositifs expérimentaux permettant la caractérisation hydro-texturale de la boue: détermination des isothermes de désorption par voie dynamique et tests de pénétrométrie.

Afin de déterminer de façon rigoureuse l'influence des différents types de conditionnement évoqués sur l'efficacité des étapes de déshydratation et de séchage, un plan d'expériences a été établi. Enfin, une analyse statistique des données obtenues permettra de déterminer le caractère significatif ou non, des différents protocoles étudiés.

9. Références bibliographiques

- AFNOR, T 97-001 (2007). Tests on sludge, Determination of properties related to thickening capacity.
- Amadou, H. (2007). Modélisation du séchage solaire sous serre des boues de stations d'épuration urbaines, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.
- Arlabosse, P., Rodier, E., Ferrasse, J.H., Chavez, S., Lecomte, D. (2003). Comparison between static and dynamic methods for sorption isotherm measurements. *Drying Technology* **21**, 479-497.
- Christenson, J. R., Sorenson, P.B., Christenson, G.L., Hansen, J.A. (1993). Mechanisms for overdosing in sludge conditioning. *Journal of Environment* **119**, 159-171.
- Dentel, S. K. (2001a). Conditioning. In "Sludge into Biosolids" (L. Spinosa, Vesilind, P.A., ed.), pp. 389. IWA, London.
- Dentel, S. K. (2001b). Conditioning, thickening and dewatering: research update/research needs. *Water Science and Technology* **44**, 9-18.
- Dieudé-Fauvel, E., Dentel, S.K. (2011). Sludge conditioning: impact of polymers on floc structure. *Journal of Residual Science and Technology* **8**, 101-108.
- Eaton, A. D., Greenberg, L.S.C., Franson, M.H., Association, A.P.H. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA-AWWA-WEF, Washington.

- Fiszman, S. M., Lluch, M.A., Salvador, A. (1999). Effect of addition of gelatine on microstructure of acidic milk gels and yoghurt and on their rheological properties. *International Dairy Journal* **9**, 895-901.
- Hill, C. A. S., Norton, A., Newman, G. (2009). The water vapor sorption behavior of natural fibers. *Journal of Applied Polymer Science* **112**, 1524-1537.
- In-Joong, K., Chung-Hak, L., Kyu-Jin, K. (2003). Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system. *Water Research* **37**, 1192-1197.
- Lee, C. H., Liu, J.C. (2001). Sludge dewaterability and floc structure in dual polymer conditioning. *Advances in Environmental Research* **5**, 129-136.
- Léonard, A., Blacher, S., Marchot, P., Crine, M. (2002). Use of X-ray microtomography to follow the convective heat drying of wastewater sludges, *Drying Technol.* **20** (2002) 1053-1069. *Drying Technology* **20**, 1053-1069.
- Léonard., A. (2003). Étude du séchage convectif de boues de station d'épuration-Suivi de la texture par microtomographie à rayons X, Thèse de doctorat, Université de Liège, Liège, Belgique.
- NBN, EN 14701-2 (2006). Caractérisation des boues-Propriétés en filtration-Partie 2: Détermination de la résistance spécifique à la filtration, Institut belge de normalisation (IBN).
- Peeters, B., Dewil, R., Van Impe, J.-F., Vernimmen, L., Smets, I.Y. (2011). Using a shear test-based lab protocol to map the sticky phase of activated sludge. *Environment Engineering Science* **28**, 81-85.
- Peeters, B., Dewil, R., Vernimmen, L., Van den Bogaert, B., Smets, I.Y. (2013). Addition of polyaluminiumchloride (PACl) to waste activated sludge to mitigate the negative effects of its sticky phase in dewatering-drying operations. *Water Research* **47**, 3600-3609.
- Vaxelaire, J. (2001). Moisture sorption characteristics of waste activated sludge. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **76**, 377-382.
- Vesilind, P. A. (1988). Capillary suction time as a fundamental measure of sludge dewaterability. *Journal of Water Pollution Control Federal* **60**, 215-220.
- Wang, D., Sun, W., Xu, Y., Tang, H., Gregory, J. (2004). Speciation stability of inorganic polymer flocculant-PACl. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* **243**, 1-10.

Chapitre III : Conditionnement et déshydratation: analyse des résultats

Ce troisième chapitre présente les résultats acquis lors de l'étape de filtration ainsi que la caractérisation hydro-texturale du gâteau déshydraté. Pour pouvoir étudier l'influence du type de conditionnement sur la filtration, il est nécessaire d'examiner non seulement le choix du type de tissu filtrant à utiliser, mais aussi d'adopter une procédure d'échantillonnage fiable et appropriée au bio-solide étudié (boue). C'est ce premier aspect qui va tout d'abord être clarifié.

1. Établissement des protocoles expérimentaux

1.1. Sélection de la toile filtrante

Afin d'étudier l'impact de l'étape de coagulation/floculation sur la déshydratation mécanique, des essais préliminaires relatifs au choix du type de matériau filtrant à utiliser par la suite ont été réalisés. Comme indiqué au Chapitre II, quatre tissus filtrants dont les perméabilités sont respectivement de 10; 25; 80; et 250 L/dm²/min ont été testés en cellule de filtration/compression, afin de choisir celui qui serait le mieux adapté aux expériences. Le Tableau 11 réprécise les principales caractéristiques des toiles filtrantes.

Tableau 11 : Les différents matériaux filtrants

Dénomination [-]	Référence Lainyl [-]	Débit de passage [L/dm ² /min]
F10	C4/D/6 FiCa	10
F25	MC4/S5/5 Ca	25
F80	M4/S8/2 Ca	80
F250	M9/S5/11 Ca	250

Pour tous les essais réalisés durant le même jour calendaire, les boues ont été conditionnées selon une procédure fixe :

- Utilisation d'un polymère cationique (Zétag 7587 fourni par Clarflok, Ambresin, Belgique). Le choix de ce polymère réside sur le fait qu'il est largement utilisé par les gestionnaires de station d'épuration et est assez représentatif des floculants qui seront étudiés par la suite;
- Injection de la solution de polymère (dose minimale de 2.5 g/kg_{MS}, afin d'obtenir des floes relativement fins mais mécaniquement stables et décantables) à 600 mL de suspension de boue liquide;
- Agitation rapide à 120 tr/min (tours par minute) pendant 1 minute, puis durant 3 minutes à 40 tr/min.

Après l'étape de floculation, les essais de déshydratation sont réalisés dans la cellule de filtration/compression (§3.2 Chapitre II) sous une différence de pression fixée à 5 bar. La

Figure 55 présente les courbes t/V en fonction du volume V de filtrat, obtenues pour chaque toile filtrante testée.

L'allure générale des courbes montre une première phase qui correspond à la phase de filtration proprement dite (avec formation des premières couches de gâteau) suivie d'une seconde période matérialisant la phase de compression.

À l'instant initial, une légère quantité d'eau (inférieure à 0.001 m^3) s'écoule très rapidement lorsque le tissu filtrant F10 est utilisé. Cet écoulement n'est accompagné d'aucune particule colloïdale. Ce qui signifie que la quasi-totalité des particules en suspension constituant la boue est retenue par le matériau filtrant, comme le montre l'image (a) de la Figure 56 (filtrat limpide).

En revanche, lorsqu'on utilise les filtres F25, F80 et F250, la masse de filtrat récoltée avant la mise en place du piston s'élève très rapidement pour atteindre des valeurs dépassant les 0.002 m^3 (filtre F250). Cette quantité d'eau emporte avec elle un taux très élevé de particules solides. Ceci est clairement observable sur les images (a), (b) et (c) de la Figure 57. Le média filtrant n'arrive donc pas à retenir de façon efficace les particules solides. Cela peut s'expliquer par la perméabilité de la toile, jugée trop importante et ne permettant pas une rétention des floes formés. D'autres particules (floes fins...) vont cependant pénétrer dans les interstices de la toile et provoquer le bouchage des pores de celle-ci, au fur et à mesure que des couches de gâteau sont formées, les premières constituant finalement une barrière pour les suivantes. C'est le phénomène dit de colmatage. Un exemple de la conséquence de ce phénomène sur une toile filtrante est présenté à l'**annexe IV**.

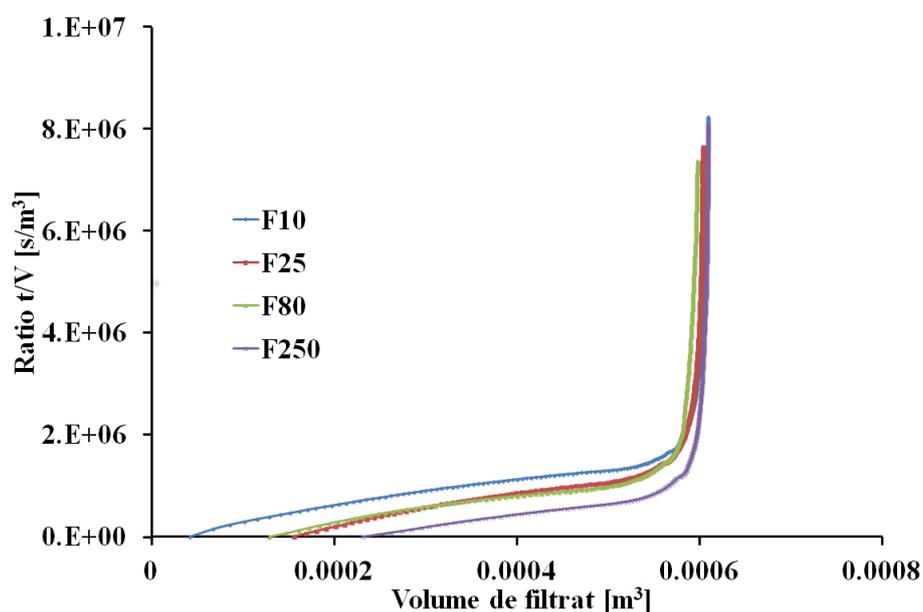


Figure 55 : Courbes de filtration/compression obtenues pour une suspension de boue conditionnée à $2.5 \text{ g/kg}_{\text{MS}}$, puis filtrée à 5 bar en utilisant les membranes F10; F25; F80 et F250



Figure 56 : Aspect du filtrat (a) et qualité de la toile après décollage du gâteau (b) en référence à l'utilisation de la membrane filtrante F10

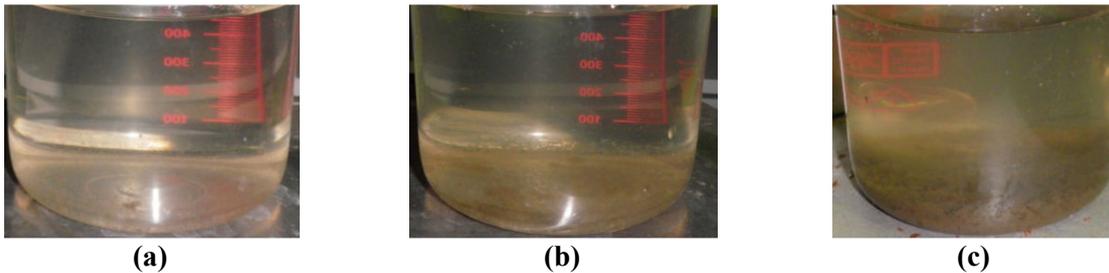


Figure 57 : Aspect du filtrat obtenu en utilisant les membranes filtrantes (a):F25; (b): F80 et (c): F250

Lors du processus de déshydratation d'une suspension de boue liquide, d'autres paramètres intéressants sont susceptibles d'apporter des informations complémentaires. Sont consignés dans le Tableau 12, aussi bien les paramètres quantitatifs extraits de la courbe t/V en fonction de V , que l'aspect qualitatif (détachement du gâteau de la toile) obtenus lors de l'utilisation des membranes filtrantes F10; F25; F80 et F250.

Tableau 12 : Évaluation des paramètres de filtration

Tissus filtrants [-]	Siccité du gâteau [%]	Facilité de détachement du gâteau de la toile [-]	RSF 10^{14} * [m/kg]
F10	19.22	Bonne	1.26
F25	18.46	Moyenne	1.74
F80	17.90	Mauvaise	1.28
F250	16.75	Mauvaise	1.02

L'analyse du Tableau 12 montre d'une part, que la siccité du gâteau de filtration diminue progressivement lorsqu'on passe du filtre F10 au filtre F250. De plus, il indique que le détachement du gâteau de la toile après filtration se fait de manière aisée et propre pour les filtres F10 et F 25. En se basant sur l'image (b) annexée à la Figure 56 et de la note attribuée à la colonne 3 du tableau précédent, le filtre noté F10 présente de biens meilleurs résultats.

D'autre part, l'évaluation de la résistance spécifique à la filtration renseigne aussi sur la qualité de la filtration. Les valeurs de RSF calculées montrent un même ordre de grandeur pour toutes les expériences effectuées. Ces valeurs correspondent à celles généralement observées dans la littérature (Degremont, 1989; Léonard, 2003).

Au regard des résultats portant notamment sur: la siccité de la boue après déshydratation, la qualité du filtrat obtenu, mais aussi la facilité de détachement du gâteau de boue de la toile, la

membrane filtrante F10 de référence **Lainyl C4/D/6 FiCa** et de perméabilité **10 L/dm²/min**, sera utilisée pour la poursuite des expériences.

Le choix du tissu filtrant n'est pas le seul facteur à prendre en compte dans un souci d'optimisation du procédé. La stabilité du matériau d'étude y joue également un rôle capital, dans la mesure où, étant considérée comme un matériau vivant, la boue peut rapidement évoluer après son prélèvement à la station d'épuration. En tenant compte du nombre d'expériences réalisées en laboratoire, qui nécessite souvent d'utiliser un matériel biologique aux propriétés presque invariables afin de garantir des résultats répétables, la stabilité de la boue est donc un autre aspect essentiel.

C'est la raison pour laquelle, l'impact de la durée de stockage des échantillons de boues liquides sur l'étape de déshydratation mécanique et son comportement au séchage, est étudié à la section suivante.

1.2. Impact de la durée de stockage de la boue sur la déshydratation et le séchage

L'étude de l'impact du stockage a été menée à partir des échantillons de boues provenant de la station d'épuration des Grosses-Battes (Liège, Belgique). Une boue stockée est susceptible de subir des modifications biologiques au cours du temps. Deux types d'expériences ont été réalisés. L'un noté "**W**", effectué sur deux semaines consécutives avec une séquence d'un test par début de semaine entre les différents essais. Ils sont symbolisés par les lettres (Wa, Wb et Wc) dans la suite de ce travail. L'autre noté "**D**", suit la séquence d'un essai par jour, durant cinq jours ouvrables (Dd0; Dd1; Dd2; Dd3 et Dd4). Après prélèvement à la station, la boue liquide est stockée dans des bacs maintenus sous agitation et à température ambiante (25 ± 2°C). Comme déjà mentionné, cette température a été adoptée afin de s'approcher des conditions généralement rencontrées à l'échelle industrielle. Un couvercle muni d'un orifice dans sa partie centrale à travers lequel l'axe du moteur de l'agitateur est immergé à la suspension brute, assure la protection du dispositif contre toute contamination avec le milieu extérieur.

Les techniques d'analyses décrites au chapitre précédent ont été mises à profit pour différencier les deux types d'expériences. Il s'agit principalement de la déshydratation mécanique de boues par le biais de la cellule de filtration/compression standardisée, et des essais de séchage convectif associés aux mesures par tomographie à rayons X (cet aspect est traité au Chapitre IV).

Les résultats de cette étude indiquent qu'une augmentation de la durée de stockage des échantillons de boues, au-delà de 5 jours calendaires, conduit à des changements significatifs sur le comportement aval de la déshydratation mécanique et du séchage convectif, altérant vraisemblablement la répétabilité des expériences. Par conséquent, après échantillonnage, les boues liquides doivent être traitées le plus rapidement possible afin d'obtenir des résultats répétables. Cette répétabilité servira ensuite de matrice pour la conception d'un plan d'expériences fiable. Un renouvellement hebdomadaire de l'échantillonnage est donc recommandé pour la poursuite des essais.

Les résultats de cette partie sont présentés sous la forme d'un article scientifique accepté pour publication par la revue *Desalination and Water Treatment*, **Sludge dewatering and drying: about the difficulty of making experiments with a none stabilized material**, Pambou *et al.*, 57 (2015) 13841-13856, DOI : [10.1080/19443994.2015.1060534](https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1060534).

1.2.1. Article intégral



Sludge dewatering and drying: about the difficulty of making experiments with a non-stabilized material

Y.B. Pambou*, L. Fraikin, T. Salmon, M. Crine, A. Léonard

Laboratory of Chemical Engineering, Department of Applied Chemistry, University of Liège, B6c Sart Tilman, 4000 Liège, Belgium, Tel. +3243663515; Fax: +3243662818; email: yoon-bert.pambou@student.ulg.ac.be (Y.B. Pambou), Tel. +3243663519; Fax: +3243662818; emails: laurent.fraikin@ulg.ac.be (L. Fraikin), t.salmon@ulg.ac.be (T. Salmon), Tel. +3243663559; Fax: +3243662818; email: m.crine@ulg.ac.be (M. Crine), Tel. +324366354436; Fax: +3243662818; email: a.leonard@ulg.ac.be (A. Léonard)

Received 20 February 2014; Accepted 5 June 2015

ABSTRACT

Due to increasing amounts of wastewater bio-sludges produced worldwide, a lot of research has been carried out to optimize their treatment in view of reducing their high water content. Large efforts have been made on bio-sludge conditioning prior to mechanical dewatering. Research about drying is more recent but becomes more and more important in order to produce pellets that can safely be used in agriculture or that can be incinerated to recover energy. The consequences of the dewatering step especially, the nature and dosage of the polymer used for conditioning, on further drying still need to be investigated. However, such studies require making a large number of experiments at the laboratory scale, which needs to use a liquid bio-sludge with constant properties in order to get relevant results. Within this context, this article emphasizes the difficulty of making experiments with an organic material, by showing dewatering and drying results obtained during two series of tests. The experiments were conducted with bio-sludge collected after thickening in a local wastewater treatment plant. During the first test series "W," experiments, i.e. conditioning, dewatering and drying, were performed on three samples with one week apart, using the same initial bio-sludge. For the second series "D," trials were done each day during a working week. The Zetag 7587 conditioner was used to evaluate bio-sludge flocculation behaviors. The dewatering was made using a normalized filtration-expression cell. Drying experiments were carried out in a convective micro-dryer. The results indicate that an increase in storage duration leads to changes in bio-sludge dewatering and drying behaviors, leading to poor repeatability of experiments. Consequently, any experimental design must be completed in a limited time span to obtain relevant results. About shrinkage response which develops during drying, a two-zone linear model was developed. It was observed that the first part of the curve was almost similar for all experiments, whereas the second part reached progressively to lower volumes with increasing storage duration. In future works, the impact of other polyelectrolytes' type and dosage at the laboratory scale on the dewatering and drying processes will be investigated more deeply.

Keywords: Wastewater bio-sludge treatment; Bio-sludge flocculation; Dewatering; Convective drying; X-ray microtomography

*Corresponding author.

1. Introduction

According to the directive of the Council of European Communities concerning urban wastewater treatment [1], municipalities will have to face with growing amounts of wastewater bio-sludge, because of the multiplication of the number of wastewater treatment plants. This production is expected to double in the European Union during the next 10 years [2]. At the same time, the directive on waste landfill [3] has planned the progressive reduction of bio-sludge disposal in dump sites until 2016 [4,5]. At the present time, two major issues are used for bio-sludge disposal: energy valorization through incineration and agriculture valorization through landspreading [5].

Excess bio-sludge which is produced by the biological treatment of wastewater still contains more than 99% of water at the bottom of thickeners. A further mechanical dewatering step is essential prior to drying. However, bio-sludge is a colloidal system in which small bio-sludge particles form a stable suspension in water, making them very difficult to be separated from the water phase. The poor bio-sludge dewaterability is in great extent related to the presence of extracellular polymeric substances (EPS) which induce a negative surface charge of the bio-sludge flocs [6], bio-sludge solids composition [7] and its rheological properties. This complex process can also be influenced by external factors such as the choice of the dewatering equipment type and driving force (gravity, pressure and vacuum) [8].

To enhance bio-sludge dewaterability, the addition of chemical conditioners such as flocculants and/or coagulants is often necessary to help the bio-sludge particles to agglomerate into larger settleable flocs prior to solid–water separation, usually by mechanical dewatering device. Depending on the dewatering technique, the so-called bio-sludge cake reaches around 15–35% of dry solids content (DS), which represents the total solids captured after water removal. Thermal drying can then be used to remove totally or partially the remaining water, depending on bio-sludge final use. This obviously reduces the mass and volume of waste and, consequently, the cost for storage, handling, and transport. The removal of water to such a low level also increases drastically the lower calorific value, transforming the bio-sludge into an acceptable combustible [9].

Even though the conditioning and dewatering steps are known to have an impact on bio-sludge drying behavior, practically no study can be found about the role of the flocculants' nature and dosage. Before studying experimentally the influence of polymer's type and dosage on dewatering performances and

subsequent drying behavior, it is necessary to assess the bio-sludge variability with storage duration because bio-sludge is a highly fermentable material whose properties and composition can rapidly change. Few studies have been performed on the impact of the storage duration of non-conditioned liquid bio-sludge. Raynaud et al. [10] showed that good repeatability could be obtained for three successive days when liquid bio-sludge, beforehand concentrated and diluted to the desired concentration, was stored at 4°C. Some groups focused on the stability of dewatered bio-sludge samples directly collected in a wastewater treatment plant, with regard to their drying behavior or associated gaseous emissions. Fraikin et al. [11] clearly showed the impact of both the storage duration and the temperature on bio-sludge convective drying properties. Ferrasse et al. [12] focused on indirect agitated drying. They showed that experiments remained repeatable up to 8 or 9 d, but disregarded the results of the first two days.

Within this context, the aim of the present work is to illustrate the impact of non-conditioned liquid bio-sludge storage duration on its dewatering and drying behavior, prior to the realization of larger experimental campaigns. The method to be used consists in determining the adequate polymer dosage in the flocculation step and then repeating dewatering and drying tests with this same polymer concentration on the same wastewater bio-sludge after different periods of bio-sludge storage. Although most of the research (not all) at the laboratory scale showed that bio-sludge samples have to be stored at 4°C prior to starting the dewatering tests, this procedure can be questionable because the bio-sludge storage temperature maybe selected according to industrial purposes. For example, Bruus et al. [13] have studied the effects of anaerobic bio-sludge storage prior to dewatering. These authors stored their bio-sludge samples at room temperature before starting any experimental tests. For this reason, it can be argued that 4°C is not the only temperature that has to be taken into account with implication to improving the dewatering and drying process. In this work, it was decided to keep the bio-sludge samples at room temperature in order to stay as close as possible to industrial reality.

In fact, at the industrial scale, there are several possibilities concerning bio-sludge storage. Within large WWTPs, the bio-sludge is collected at the bottom of thickeners. The dewatering process is performed just after the conditioning of the thickened bio-sludge. In that case, no real storage is done but a rather continuous treatment can be done with bio-sludge properties remaining quite stable. Conversely, in some

small-/medium-size WWTPs, a continuous treatment would not be economically relevant. In that case, the thickened bio-sludge is stored in an aerated tank for several production days (up to 4). Then the whole batch is conditioned and dewatered.

2. Materials and methods

2.1. Bio-sludge samples

The study was performed on activated bio-sludge samples collected after thickening from the wastewater treatment plant of the Grosses-Battes, located close to the University of Liège (Belgium). This plant is designed for treatment of domestic wastewater from a part of the city of Liège in an amount of 59,041 PE (population equivalent). Operating on the principle of activated bio-sludge, the plant has removal of total organic carbon, nitrogen as well as phosphorous by biological process. After transportation to the laboratory, the bio-sludge samples were stored at room temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$ in open vessels under continuous gentle stirring. At this temperature, the industrial purpose can be well simulated.

2.2. Evaluation of raw bio-sludge characteristics (Standard Methods)

Before bio-sludge was used in the flocculation step, its characteristics in terms of dry solids (DS) and volatile solids (VS) content were determined at the beginning of each experiment, according to standard methods [14]. Precisely, the DS and VS content of raw bio-sludge were, respectively, determined by drying repetitively the wet material at 105°C until mass stabilization (usually 24 h), then by calcinating the dried residue at 550°C for 2 h, and weighing. Three replicated tests were carried out to evaluate the reliability of the experiments. Finally, the DS and VS content of raw bio-sludge as percent (%) were estimated according to, respectively, (Eqs. (1) and (2)).

$$\text{DS} = \frac{W_d - W_p}{W_s - W_p} \times 100 \quad (1)$$

where DS is the total solids content of the control sample (%); W_d is the total weight of the control including the weighting dish (g), after drying at 105°C ; W_p is the tare weight of the weighting dish (g); W_s is the weight of control, before drying (g).

$$\text{VS} = \left(1 - \frac{W_q - W_r}{W_t - W_r}\right) \times 100 \quad (2)$$

where VS is the volatile solids content of the sample (%); W_q is the total weight of the dried sample including the weighting dish (g), after calcination at 550°C ; W_r is the tare weight of the weighting dish (g); W_t is the total weight of the dried residue obtained at 105°C including the weighting dish (g).

2.3. Bio-sludge conditioning

Zetag 7587 provided in powder form (Ciba, Belgium) was used to evaluate bio-sludge flocculation behavior. This polymer was chosen for its large use in wastewater treatments. A diluted polymer solution (1 g/L) was prepared the day before its use. A classical Jar test device (Floctest, Bioblock Scientific 82993) was used to mix the polymer with the bio-sludge. Samples of 600 mL of bio-sludge were put in a beaker of 800 mL. The polymer was added rapidly in the stirred vessel while the bio-sludge was quite intensely stirred (120 rpm for 1 min) to promote polymer dispersion. After this period, the rotation speed was reduced and the bio-sludge was gently stirred at 40 rpm for 3 min to promote floc growth.

For easiness and quickness, the Jar test method was used to determine good dosage requirements for chemical-added polymer. The setup consists in six axial mixing bladed paddles that are operated by a single motor, so mixing conditions are the same in the six beakers, and each one was filled with 600 mL of the raw bio-sludge sample. A range from 2 to 12 g/kg_{DS} of polymer doses was tested. Visual observations were used to evaluate the effectiveness of the dosage such as more stable and larger floc particles, faster settling and better clarity of the supernatant. Using this method, the best polymer dosage was found close to 8 g/kg_{DS}.

2.4. Bio-sludge dewatering

After conditioning, the dewatering process was realized using a normalized filtration-expression cell (AFNOR 1979). The cell was a 270-mm-deep cylindrical stainless steel chamber with an internal diameter of 70 mm (Fig. 1). A perforated disk was located at the bottom of the cylinder in order to support the filter medium. Filter medium was polypropylene material with permeability of 8 L/dm²/min and a thickness of 0.70 mm. The flocculated bio-sludge was poured with the supernatant into the filtration cell. Then, the pressure on the piston was applied and controlled by pressurized air; it was fixed at 5 bars.

When filtration cell device is filled by the flocculated bio-sludge, a certain amount of the supernatant flows by gravity: this volume of water is called the

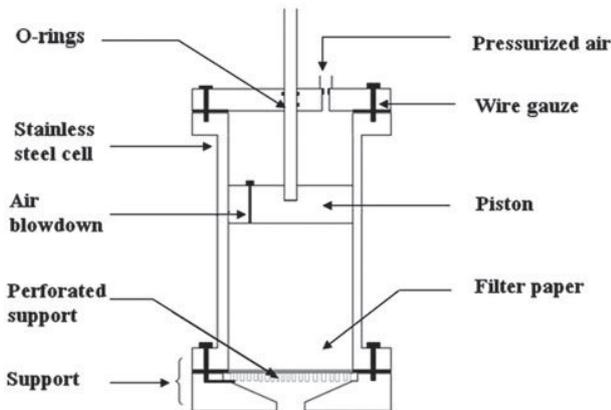


Fig. 1. Filtration-expression cell.

gravity drainage volume. This amount of water is in principle not taken into account to estimate the total volume of filtrate, because at this stage, no pressure is still applied to the bio-sludge sample (the gravity drainage volume will be subtracted from the total volume of filtrate at the end of the experiment). The mass of the collected filtrate was recorded every 10 s on the personal computer linked to a precision balance device. The filtration was stopped after a time fixed at 1 h for all experiments.

The data obtained during the dewatering process were plotted using time divided by filtrate volume (t/V) as the ordinate and filtrate volume as the abscissa (Fig. 2). In theory, mechanical dewatering under a constant pressure drop can be divided into two successive steps: filtration and expression stages. The filtration phase is characterized by the linear part and it corresponds to cake formation due to the accumulation of the solid particles on the surface of a filter medium. The second part represents the

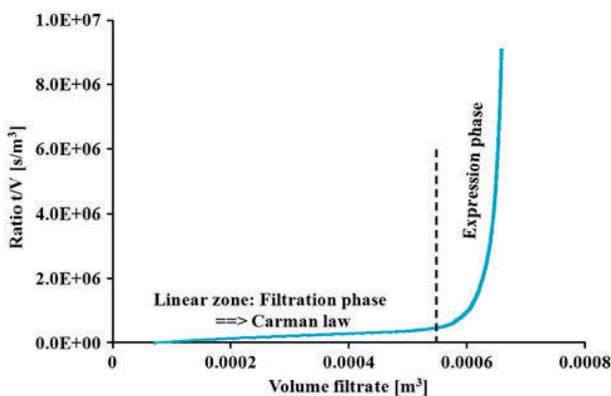


Fig. 2. Typical dewatering curve showing filtration and compression stages.

expression phase. It describes the removal of water by cake squeezing [15]. During the filtration phase, the ability of forming the cake to let the water go through is commonly characterized by the specific resistance to filtration (SRF) [15]. This parameter is classically calculated by the slope of the straight line portion of the graph according to Carman's equation (Eq. (3)), based on Darcy's law [16].

The end of the filtration phase can be obtained by linear fitting adjustment. To do so, the mean square error (MSE) (Eq. (4)) and the correlation coefficient R^2 (Eq. (5)) were calculated; then, the fitted curve was determined using a defined program in Matlab software. A straight line was adjusted initially on the first five data points, and then the following points were added one by one. The end of the linear part corresponds to the experimental point from which MSE increases and R^2 coefficient drops [17]. Fig. 3 shows the evolution of the two parameters (MSE and R^2) as a function of the experimental points and the transition between the two area parts, indicated by the black line in the figure.

$$\frac{t}{V} = \mu \cdot \text{SRF} \frac{C}{2\text{PA}^2} V + \frac{\mu \cdot R_f}{\text{PA}} \quad (3)$$

$$\text{MSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - x_i)^2}{n - q}} \quad (4)$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (5)$$

where x_i is the visualized values; \bar{x}_i is the mean of visualized values; \bar{y}_i is the fitting values, n is the number of observations, q is the modeling parameter number.

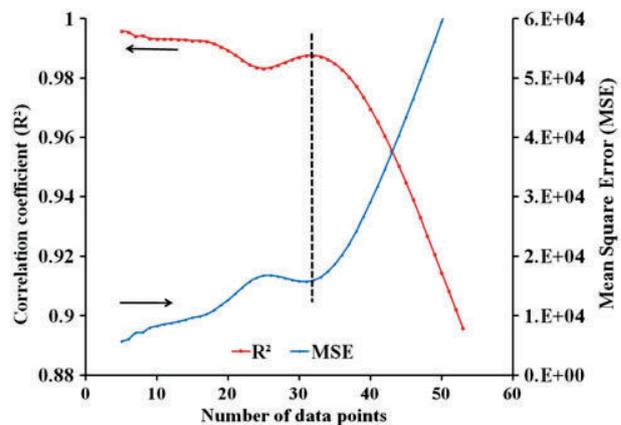


Fig. 3. Evolution of the two parameters (R^2 , MSE) as a function of the considered experimental points for fitting Carman's equation.

Before drying, bio-sludge cakes obtained after mechanical dewatering were extruded through a circular die of 14 mm of diameter and cut at a height of 14 mm, yielding cylindrical samples with a mass of approximately 2.5 g, as used in several industrial belt dryers.

2.5. Convective drying rig

Convective drying experiments (Fig. 4) were carried out in a so-called convective “micro-dryer,” specially designed for handling small extruded samples with a mass between 0.5 and 5 g. The micro-dryer is a classical convective rig controlled in relative humidity, temperature and air velocity, which has already been described in detail in a previous study [18].

Drying curves representing the drying rate ($\text{kg}_{\text{dry air}}/\text{s}$) vs. the water content on a dry basis X ($\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{dry solids}}$) are obtained from these mass curves vs. time data. Dividing the drying rate by the external exchange area yields the so-called Krischer’s curves commonly used to study drying, i.e. the drying flux ($\text{kg}_{\text{dry air}}/\text{m}^2 \text{s}$) vs. water content ($\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{dry solids}}$) depicted in Fig. 5. In accordance with the convective drying theory, three periods can be identified [19,20]:

- The first period, or the preheating period (AB), represents a period of adaptation of the sample to the drying conditions. During this period, the solid temperature and the drying rate increase considerably.

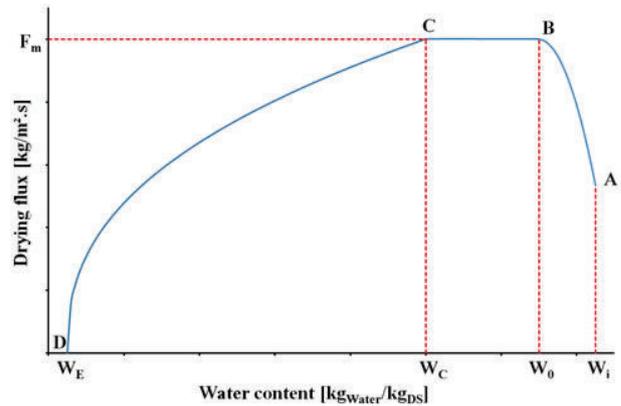


Fig. 5. Typical drying rate curve (Krischer’s curve).

- The second period (BC) is called the constant drying flux rate. During this period, the supplied heat serves essentially to the evaporation of the product water. As explained by Deng et al. [20], the evaporated water in this period is free water.
- The third period (CD) is the long-falling drying rate period, ending with stabilization in moisture content at an equilibrium value corresponding to the end of drying. In this period, the energy serves to evaporate the product water and to increase its temperature.

Results reported in this study refer to the following operating conditions: temperature of 130°C, superficial velocity of 1 m/s, and the absolute humidity of the air fixed at 0.005 $\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{dry air}}$.

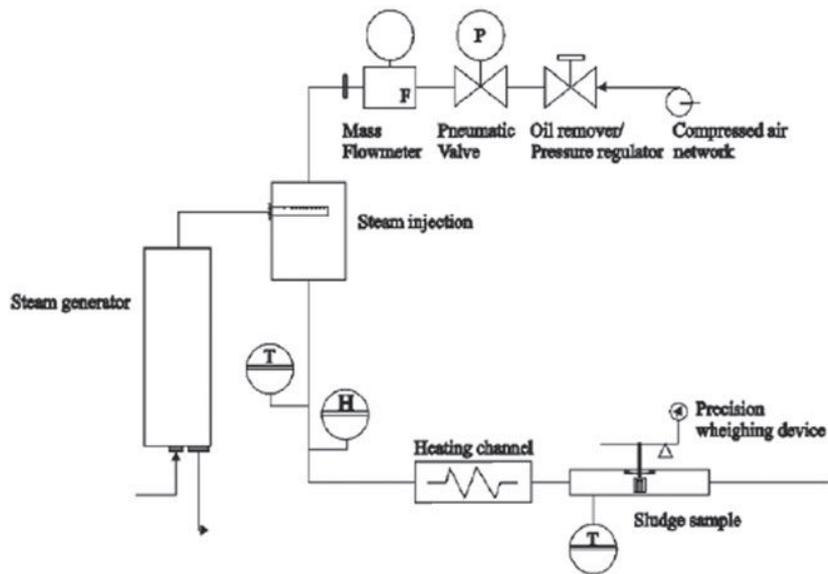


Fig. 4. Detailed scheme of the convective micro-dryer.

2.6. X-ray microtomography

To determine Krischer's curve, it is necessary to know the exchange surface developed by the bio-sludge sample, assumed to be the external sample surface. Following a method developed inside the laboratory [21,22], it was evaluated using X-ray microtomography, acting as a medical scanner. This method allows the determination of shrinkage curves from series of 2D cross section images of the sample. This results in a reduction in the effective surface exchange in the course of time. The X-ray microtomographic device used in this study was a "Skyscan-1074 X-ray scanner." The X-ray source operates at 40 kV and 1 mA. The detector is a 2D, 768 × 576-pixel, and 8-bit X-ray camera giving images with a pixel size of 41 μm. The following sequence was repeated several times during a drying experiment: drying interruption–tomographic analysis–drying resumption. These interruptions have been proved to not have impact on the drying kinetics [18].

2.7. Mathematical model and statistical analysis

An analysis of variances was used for graphical treatment of the data to obtain the evolution of the normalized sample volume V/V_0 vs. the normalized water content X/X_0 . Statistical tests were performed using Matlab software version 6.0; only shrinkage response was evaluated.

The goodness of fit of the model predictions to experimental values was evaluated under the condition of the root mean square error (RMSE) and the mean sum of square of errors (MSE) were used as criteria for accuracy of fitting. Then statistical significance was checked by dividing RMSE under MSE (RMSE/MSE); this variance ratio is called Fischer's *F*-test. Model terms were selected or rejected based on the *F* value that does not exceed a certain theoretical value (F^*). This value was obtained using the desirability function $\text{Finv}(1 - \alpha, v_1, v_2)$ available in Matlab software, where $(1 - \alpha)$ is the confidence interval (CI) of the test, v_1 and v_2 are the number of degrees of freedom which represent the number of data points associated with, respectively, RMSE and MSE.

Some of these measures can be described as follows:

(a) Root mean square errors (RMSE)

It is signifying the noise in the data [23,24].

$$\text{RMSE} = S_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{p_i} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2}{(\sum_{i=1}^n p_i - n)} \quad (6)$$

(b) Mean sum of squares of errors (MSE)

It is defined like the mean square of the deviations between the experimental and calculated parameter levels [25].

$$\text{MSE} = S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2}{n - q} \quad (7)$$

where i represents to a particular selection of n independent variables; j is the number of replicates Y_{ij} ; p_i is the total number of replicates; the term $(\sum_{i=1}^n p_i - n)$ is the number of degrees of freedom v ; \bar{Y}_i and \hat{Y}_i refer to experimental and calculated volume levels, respectively ($Y = V/V_0$); N represents the number of experimental data points and q stands for the number of constants used to calculate \hat{Y}_i .

(c) Fischer's equation (*F*-test)

$$F = \frac{\text{RMSE}}{\text{MSE}} \quad (8)$$

2.8. Experimental design

To evaluate the stability period of bio-sludge samples during storage, two types of experiments were performed. The experiments consist in performing the same conditioning, dewatering, and drying experiments on bio-sludge from the same WWTP but with different storage durations, in order to evaluate the effect of bio-sludge aging.

The Experiment "W" uses a sequence of one trial per beginning week. The first trial was done the day after the sampling to allow the bio-sludge sample to adapt to its new environment. This experiment was performed on three samples (a, b, and c) with one week apart, as shown in Table 1. This method allows comparing the variability of the sample for two successive weeks. Experiment "D" uses a sequence of one trial per day for one week, as illustrated on the same table. This experiment was performed on one sample (d). Because each trial needed a full day to completion, this constraint imposes that additional replicates were not performed on the same sample. Furthermore, the renewal of the sample for Experiment "W" provided more leanings.

In this article, the name of each sample is composed by one capital letter, one lowercase letter, and a number remembering, respectively, the name of the experiment, the name of the sample, and the number of storage days.

Table 1
Experimental design for the two experiments

	Monday	Tuesday	Wednesday	Thursday	Friday
Week <i>i</i>	Sampling a	Wa1	–	–	–
Week <i>i</i> + 1	–	Wa8/ sampling b	Wb1	–	–
Week <i>i</i> + 2	–	Wa15	Wb8/ sampling c	Wc1	–
Week <i>i</i> + 3	–	–	Wb15	Wc8	–
Week <i>i</i> + 4	–	–	–	Wc15	–
Week <i>n</i>	Sampling d/ Dd0	Dd1	Dd2	Dd3	Dd4

Table 2
Activated bio-sludge characteristics

Trials	Raw bio-sludge characteristics		Dewatering step ^a	
	Dry solids (%)	Volatile solids (%)	DS of dewatered cake (%)	SRF10 ¹³ (m/kg)
Wa1	1.04 ± 0.03	64.81 ± 0.49	16.67	3.16
Wa8	0.97 ± 0.01	62.47 ± 0.37	15.05	5.12
Wa15	0.88 ± 0.01	59.63 ± 0.52	14.17	6.13
Wb1	0.74 ± 0.01	64.56 ± 0.24	15.55	3.02
Wb8	0.68 ± 0.01	61.42 ± 0.75	14.19	4.92
Wb15	0.65 ± 0.02	58.71 ± 0.14	13.22	5.35
Wc1	0.78 ± 0.01	63.39 ± 0.43	17.44	3.35
Wc8	0.71 ± 0.65	60.65 ± 0.22	16.88	4.70
Wc15	0.65 ± 0.01	59.07 ± 0.65	14.92	7.17
Dd0	0.77 ± 0.01	66.30 ± 0.35	15.47	1.58
Dd1	0.77 ± 0.01	66.24 ± 0.03	14.68	1.35
Dd2	0.77 ± 0.01	66.19 ± 0.12	14.31	1.28
Dd3	0.76 ± 0.13	66.07 ± 0.72	14.69	1.07
Dd4	0.75 ± 0.01	66.19 ± 0.82	14.58	1.08

^aStandard deviation cannot be established for the SRF and DS values; only one dewatering test was performed per day and provided a single dewatered cake, which extrudate samples will be tested in convective drying rig at the same day.

3. Results and discussion

In order to observe the influence of storage aging on activated bio-sludge, some bio-sludge parameters including DS and VS content of raw bio-sludge, SRF, DS values of dewatered cake are shown in Table 2.

3.1. Impact of storage duration on the bio-sludge physical characteristics

In Experiment “W,” the DS data of raw bio-sludge decreased when the storage time increased and dropped to their lowest at 15 d after storage, displayed on column 2 of Table 2. The percentage of dry solids content loss between the first and fifteenth day is around 15% for all trials (see Wa, Wb, and Wc for details).

Looking at the first day of storage for Wa1, Wb1, and Wc1 samples, we can see that the sample of trial Wa1 is more concentrated than those obtained for Wb1 and Wc1. This could be explained by the fact

that bio-sludge samples were not collected at the same period of time. Indeed, human activity and meteorological terms may vary from one week to another, which is likely to influence the bio-sludge quality in terms of dry solids content. The analysis of VS values is also shown in this table in column 3. For all trials, it can be seen that the VS values decrease slightly after 8 and 15 d of storage from 63 to around 59%.

Concerning Experiment “D,” the DS values (Dd0, Dd1, Dd2, Dd3, and Dd4) are slightly stable from the first to the third day of the storage, with a light decrease in its values at the end of storage. About VS data, they were shown to be quite stable than those obtained in Experiment “W” but slightly higher.

Thus, storage in the case of Experiment “W” resulted in a reduction in the volatile solids content. This could be considered as an aerobic digestion process because of exposure to the continuous aeration and weathering effects during the long period of storage, up to 15 d. On the contrary, the VS values of

Experiment “D” remained almost constant. Based on these data, it can be concluded that a period of storage less than one week did not change significantly the characteristics of the raw material, indicating that no detectable aerobic digestion occurred during this short period of storage.

Usually, a bio-sludge containing less volatile solids content is easier to dewater [26], but it is not the only parameter which has to be taken into account. In fact, the dewaterability of activated bio-sludge can also be related to the particle size distributions of the flocs, EPS, and floc strength. According to Eriksson et al. [27], floc strength has been regarded as a key parameter, since flocs with poor strength easily deflocculate and thus decrease the dewaterability of the bio-sludge. A long period of storage is known to cause a deflocculation of the bio-sludge [28], but the key processes responsible for the change in floc strength are not well known. Finally, for this first approach, it is worthy to conclude that reducing storage time can have a beneficial impact on the next bio-sludge dewatering process, in terms of raw bio-sludge homogeneity.

3.2. Impact of storage duration on the dewatering process

The effect of storage duration on the dry solids content of dewatered bio-sludge is illustrated in column 4 of Table 2.

In the “W” series, the DS of the dewatered cake loses about 1% per week, implying that long bio-sludge storage has a negative impact on dry solids content of dewatered cake.

For the “D” series, performed on one trial per day, the DS values of the dewatered cake slightly decreased from 15.47 to 14.58% at the end of the experiment (Dd4). Nevertheless, an inexplicable value at the Dd2 sample was shown, maybe due to an experimental error. This result shows that reducing bio-sludge storage duration can avoid a decrease in dry solids content of bio-sludge after the dewatering stage.

In order to evaluate the sampling method on bio-sludge storage in terms of dewaterability, Fig. 6 presents the dewatering curves obtained for Experiment “W.” As discussed above, the dewatering kinetics of the different experiments could be divided in a fast filtration stage and a slow expression phase. The

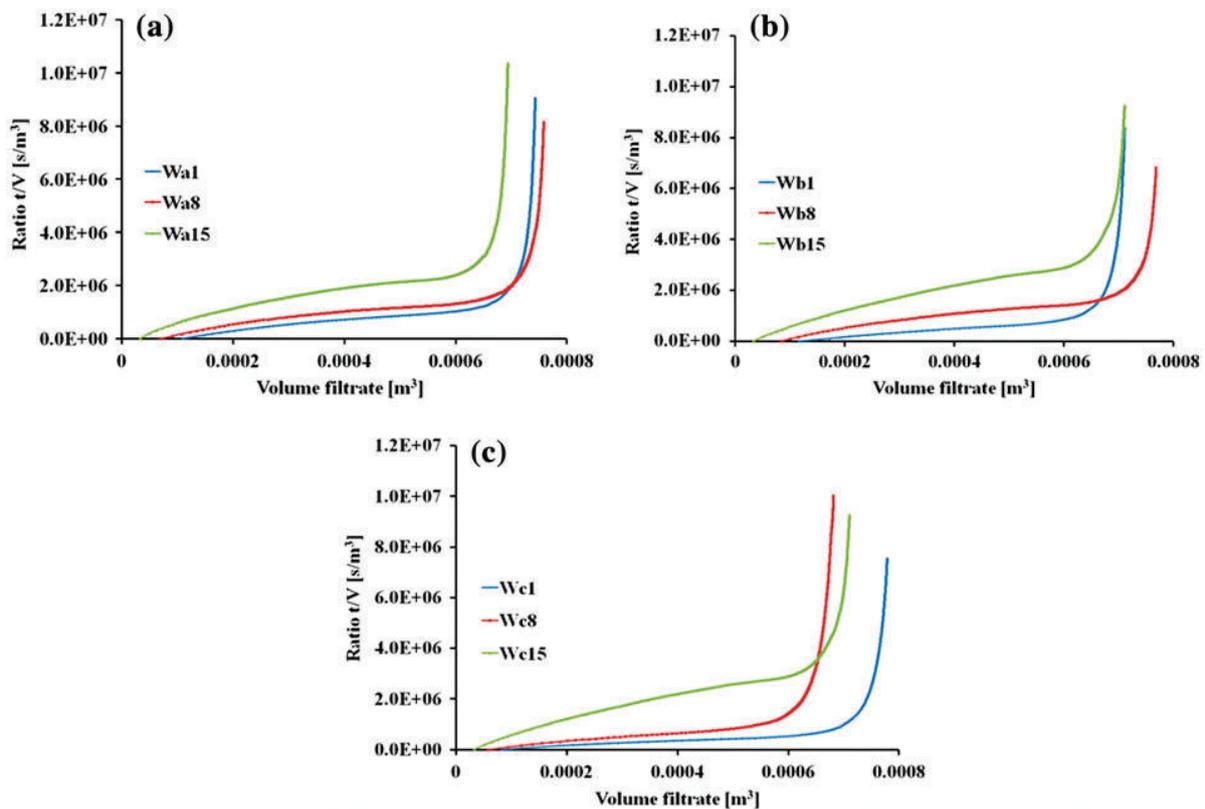


Fig. 6. Experiment “W” dewatering curves (a–c): were successively performed within 1 week of interval storage period.

dewatering behavior changed during storage as can be seen in that figure, mainly marked during the filtration stage with an increased value of the curve slope of the linear part from the first to the fifteenth day of storage. The general trend of curves of t/V vs. V results in a deviation from W1 to W15 curves. This deviation shows that the long storage of the bio-sludge (up to 15 d) changes the properties of the material: the phenomenon can be due to a bacterial degradation in which organic solids are decomposed into stable substances. Moreover, as we will see later, the SRF values calculated from the data provided by this figure (Table 2) tend to increase during storage, indicating a deterioration of the bio-sludge dewaterability.

Concerning Experiment “D” depicted in Fig. 7, dewatering behavior seems to be repeatable from the first to the last day of the test, with an increase in the kinetic expression phase at the end of the trials Dd0 and Dd4. However, it is noticed that there is also a slight shift at the beginning of these filtration curves, corresponding to the difference observed at the end of the expression phase. This difference can be explained by the fact that the initial volume of the filtrate after the correction of drainage gravity volume can vary, depending on the start time of applied pressure and the time step of computer data acquisition system. This leads to a value of initial filtrate volume which is two times higher for the tests Dd0 and Dd4 than it is for the other trials. This method finds its first limit, as the flocculated bio-sludge should be thickened by gravity drainage before its introduction into the filtration-expression cell device. Nevertheless, these dewatering curves all overlap (at the filtration stage) and

can be plotted along a master curve. This behavior (one master curve at filtration step) shows that the filtration stage does not seem to be affected by storage duration under a limited storage time. And then, the bio-sludge material can be well used to properly design an adequate experimental design.

After noticing that the bio-sludge daily behavior seems to be similar for the samples of Experiment “D,” it was interesting to know whether bio-sludge sampled at different periods of time could have similar behavior. Fig. 8 shows the different trials of all samples after one day of storage. As can be seen on the dewatering curves, the reproducibility seems to be reached at the filtration stage: all curves were almost overlapped. Consequently, bio-sludge samples can be stored for one working week. The following week, renewal of bio-sludge can produce a rather analogous behavior. Obviously, this assumption should always be verified.

After the dewatering tests, the SRF was calculated. The different values of this parameter according to the experimental trials are also given in the fourth column of Table 2. For Experiment “W,” the SRF values increased by a factor of two from the first to the fifteenth day of storage. It seems that storage duration reduces the yield of the dewatering process by increasing the SRF values. This result can be correlated with statements concerning the dry matter content of the dewatered cake: The more the DS values of the dewatered cake decrease with storage time, the poorer the bio-sludge filterability can be observed. The increase in SRF values can be attributed to the changes in the properties of the bio-sludge through chemical and microbiological processes during the long period

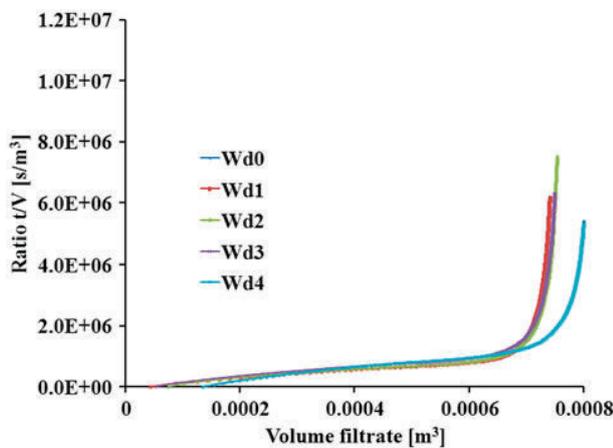


Fig. 7. Experiment “D” dewatering curves.

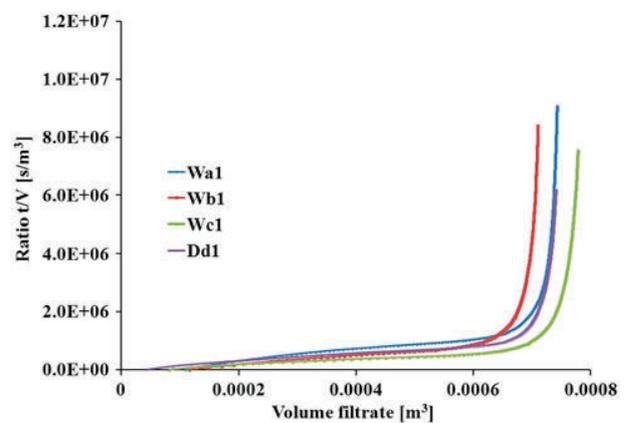


Fig. 8. Experiment “W” and “D” dewatering curves, at the first day of storage.

of storage. These changes strongly affect dewaterability, so the bio-sludge becomes much more difficult to dewater [28,29].

Concerning Experiment “D,” the deviation of SRF values is lower during bio-sludge storage even if a slow decrease was observed. Data were lower than those obtained for Experiment “W,” leading to a possible enhancement of bio-sludge dewaterability.

The high SRF values in the case of Experiment “W” can be explained by the changes in bio-sludge characteristics after a long period of storage as a result of bacterial degradation of organic matter and hydrolysis of exopolymers releasing colloidal particles [13]. These phenomena seemed to be responsible for reduced bio-sludge dewaterability.

Nevertheless, the importance of the use of SRF to express the ease of bio-sludge dewatering performance should be used with caution and remains controversial, as it can be difficult to achieve experimentally. Several reasons can be advanced: first, the so-called linear part of t/V vs. V (Carman’s law curve) is really not linear; as we can see in Fig. 6. Consequently, the SRF value might be difficult to assess accurately. Similar limitations concerning SRF evaluation using t/V vs. V dewatering curves were also observed by previous works [8,30]. Second, the detection of the filtration phase mainly depends on the number of points used to calculate the MSE as we have explained in the Materials and Methods section. These two reasons increase the difficulty to determine the exact numerical value of this parameter.

3.3. Impact of bio-sludge storage duration on the convective drying behavior

For convective drying experiments, two cylinder samples were cut, thanks to a pipe-shaped blade from the dewatered cake. Each sample was used to perform one specific experimental test: the first one was dried continuously to record mass loss, while the second one was removed several times from the dryer for tomographic investigation. Fig. 9 shows the mass loss of samples vs. time obtained, respectively, during drying at 1, 8, and 15 d of storage for the “W” series and drying curves at 0, 1, 2, 3, and 4 d of storage for the “D” series.

For the two series of experiments, classical drying curves are obtained showing the decrease in the mass of the sample plotted against the drying time. The images in Fig. 9 clearly show the impact of storage duration on the drying kinetics: For Experiment “W,” the change in mass loss vs. time shows significant discrepancies after a long period of storage (see

Fig. 9(a–c)), while within 5 d, the results can be considered as repeatable; all the curves were superimposed as can be seen in Fig. 9(d). It seems that, during the first 5 d, storage time does not affect the drying curve.

These results are partially in agreement with those obtained by Ferrasse et al. [12] studying another drying technique. These authors found that during indirect agitated drying of bio-sludge stored at 4°C, the results are different during the two first days after sampling and then remained the same until one week after sampling. It must be noticed that these tests were directly realized on bio-sludge dewatered within the wastewater treatment plant.

Convective drying results are usually expressed using Krischer’s curve, i.e. the drying flux vs. the water content [17]. Fig. 10 shows Krischer’s curves corresponding to the two series of experiments, based on surface evolution obtained using X-ray microtomography. As can be seen, regular patterns of drying rate curves are the same for the two types of experiments.

For the “W” series, poor repeatability is confirmed, with large differences during the falling drying flux period at 1, 8, and 15 d of storage (Fig. 10(a–c)). Accordingly, it can be emphasized that the old age of bio-sludge has, finally, a negative consequence on drying behavior. This phenomenon should be attributed to aerobic digestion processes occurring within a long storage time. On the contrary, good repeatability materialized by a single drying rate curve was obtained for the drying experiments after a weekly storage, as depicted in Fig. 10(d). This aspect should therefore be taken into account for establishing an appropriate experimental design.

Fig. 10 also indicates that, the maximum drying rate for sludge cake provided by Experiment “W” peaked around 1.7×10^{-3} kg/m² s globally for the three replicates of “W” (when the trial Wb15 was not considered), whereas the drying rate was found close to 1.5×10^{-3} kg/m² s for Experiment “D”. This comparison shows that the drying rate of “W” bio-sludge is slightly more important than the one observed for bio-sludge from Experiment “D”. This is not in agreement with Fraikin et al. [11] and Ferrasse et al. [12]. In their studies, these authors observed that the drying flux increased with reducing storage time, but their works were conducted on dewatered bio-sludge stored at 4°C, not on raw material.

Nevertheless, the difference observed above can be considered to be not significant and could be explained by the fact that the two samples were produced at an interval of 6 months, with possible changes in sludge quality. This highlights the difficulty in working with such a complex and versatile material.

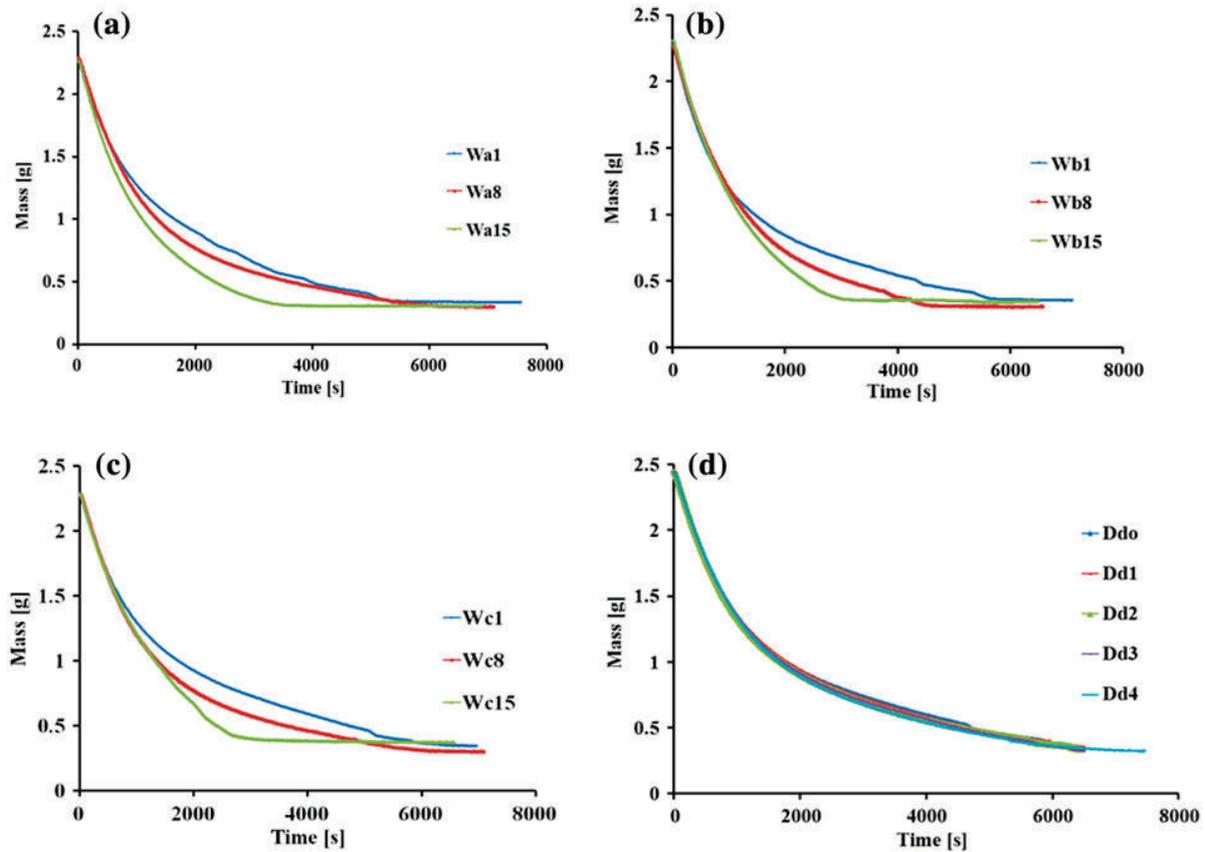


Fig. 9. Mass loss curves for the experimental design (a–c): Mass loss curves at 1, 8, and 15 d of storage ((b) and (c) as the replicates) (d): Mass loss curves at 1, 2, 3, 4, and 5 d of storage.

3.4. Shrinkage behavior during the drying process

During drying, the texture of the material evolves, including cracks/voids development. In order to get the drying flux and the final dimensions of the sampling bio-sludge after the end of drying experiments, intermittent drying experiments were done. To do so, the sample was temporarily removed of the micro-dryer every five minutes, for X-ray microtomography scanning for three minutes. Fig. 11 shows some scanning images of bio-sludge cake in the case of the Experiment “D” test after 5 d of storage. The first image located on the left side was a radiography of the initial wet sample, and the last right one was the corresponding image at the end of drying.

The wet cake sample is cylindrical in shape and uniform in interior density. When the sample was completely dry, volume shrinkage occurred simultaneously with crack development during drying.

These cross section images illustrate the decrease in the sample volume when its water content is progressively falling down. At approximately

$X = 2.350 \text{ kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{DS}}$, the initial cracks that survived continued to develop in both width and length. No preferable orientation was noted for the cracks to be developed on the cake surface.

Comprehensive drying analysis should incorporate both volume shrinkage and a little bit of crack development, for better performance prediction of bio-sludge drying. Disregarding these parameters would inevitably incorrectly estimate the drying rate.

Fig. 12 shows the different shrinkage curves obtained and the corresponding fitting curves obtained using the X-ray microtomography method. These curves represent the evolution of the normalized sample volume V/V_0 vs. the normalized water content X/X_0 .

For all trials, the sample’s volume decreases linearly with decreasing moisture content until a X/X_0 threshold value of around 0.3. Below this value, a break in slope materializing the beginning of the second period of shrinkage can be seen, indicated by the straight red line.

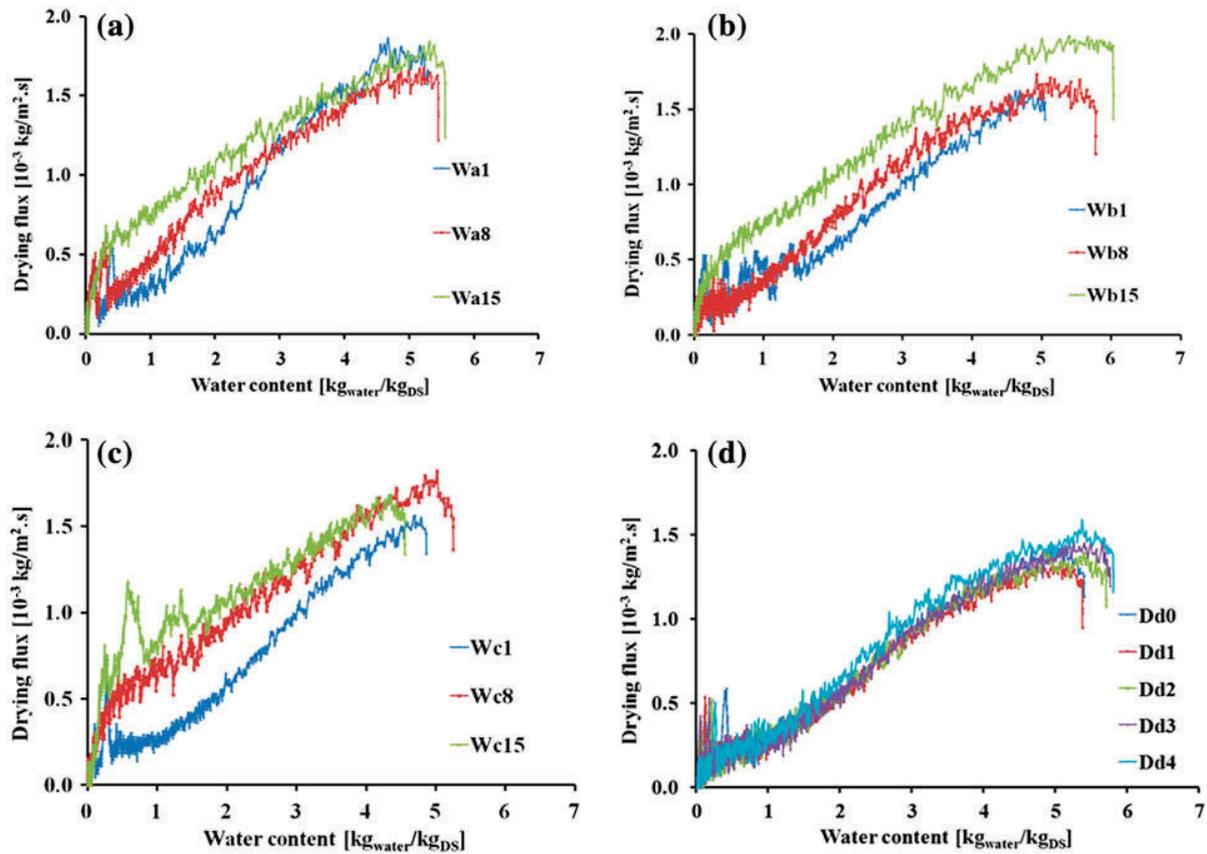


Fig. 10. Krischer's curves for the experimental design (a–c): Krischer's curves during drying at 1, 8, and 15 d of storage ((b) and (c) as the replicates) (d): Krischer's curves during drying at 1, 2, 3, 4, and 5 d of storage.

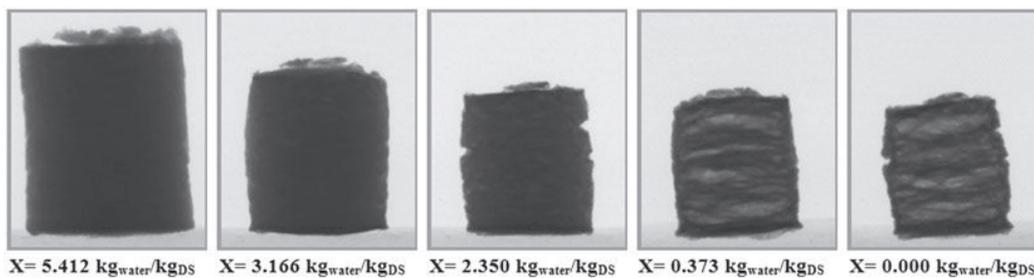


Fig. 11. Scanning images of crack development during drying (experiment "D").

According to this figure (Fig. 12), the first phase of the shrinkage curve is similar for all experiments. In the second phase, it seems that the storage time has an impact on the process, regarding the final volume of the bio-sludge that decreases progressively with increasing storage duration. Nevertheless, this phenomenon was not observed in the two cases Wa and Dd4, maybe due to an experimental error.

However, the results can be considered as repeatable, considering the number of trials showing a deviation of the second part of shrinkage curves to lower volumes during storage. This result is probably due to the evolution of intrinsic bio-sludge properties (such as viscosity, elasticity, etc.) during storage. Most probably, the "ideal" shrinkage stops earlier due to a change in the bio-sludge matrix mobility.

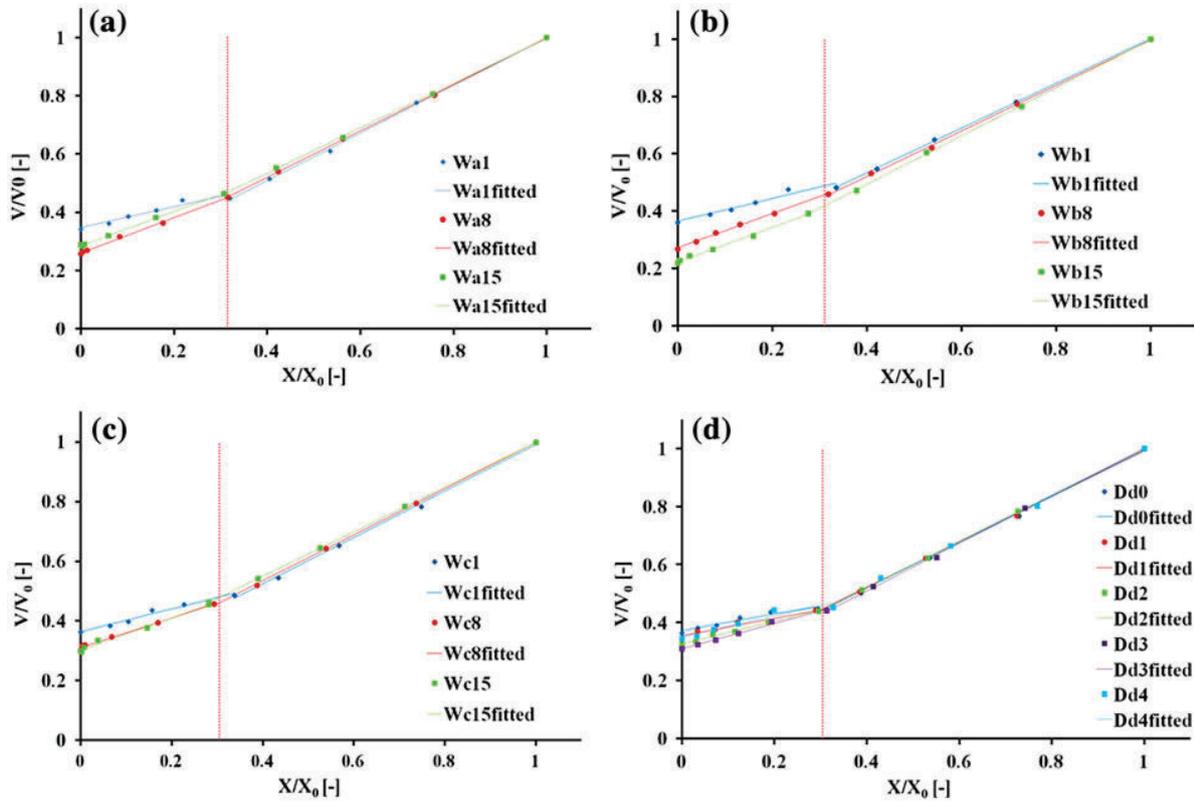


Fig. 12. Shrinkage volume vs. normalized moisture content (a–c): shrinkage volume for experiment “W” (d): shrinkage volume for experiment “D”.

To explain the observations mentioned above, it must be recalled that the bio-sludge sample contains two phases: solid and liquid water. During the first period, the volume shrinkage of the sample can be easily correlated with the quantity of evaporated water. The texture of the solid material does not hamper on the shrinkage process. During the second period, the structure of solid stiffens and then influences on the shrinkage phenomenon [31,32]. This phenomenon is essentially due to the properties of the material; water is replaced by air and porosity is created. Contrary to what was observed by Léonard et al. [32], during the second phase, a slowdown of shrinkage rather than definitive constant value appears.

To describe the shrinkage phenomenon that occurs during the drying process, linear models were selected. Thus, a first linear model based on the set of data points was tested. It has been rejected according to the bad shape of the shrinkage curves obtained. Inspired by the studies of Léonard et al. [32], a second model with two straight lines fitting was used. The mathematical modeling is given by the following forms:

$$\left. \begin{aligned} V/V_0 &= a_1 X/X_0 + b_1; & c < X/X_0 < 1 \\ V/V_0 &= a_2 X/X_0 + b_2; & X/X_0 < c \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

where V/V_0 and X/X_0 are, respectively, the response and independent variables of the model, a_1 and b_1 represent the slope and ordinate parameters for the first part of the curve, and finally, a_2 and b_2 are the constants of the second part of the shrinkage curve equation. The value of c was identified by the method (Eq. (9)).

Table 3 shows the values of model coefficients and the corresponding statistical parameter F . The experimental value of the Fischer number was found to be inferior to the critical one $F < F^*$ (IC = 95%; $\nu_1 = 5$; $\nu_2 = 50$; $F^* = 2.4$). The model can be validated according to the method. Fig. 12 illustrates the adequacy between the calculated (called W or D/Fitted in the figure) and experimental values to describe shrinkage response in the experimental region investigated.

Table 4 displays the average water content and the volume of the sample at the break point $((V/V_0)_{\text{threshold}}; (X/X_0)_{\text{threshold}})$ and also gives the final normalized volume obtained at the end of drying.

Table 3
Fitting parameters of the shrinkage model

Fitting values	Wa1	Wa8	Wa15	Wb1	Wb8	Wb15	Wc1	Wc8	Wc15	Dd0	Dd1	Dd2	Dd3	Dd4
a_1	0.817	0.798	0.771	0.779	0.794	0.841	0.778	0.774	0.747	0.789	0.786	0.799	0.819	0.798
b_1	0.183	0.201	0.226	0.223	0.203	0.157	0.214	0.225	0.252	0.203	0.208	0.201	0.182	0.199
a_2	0.358	0.602	0.587	0.397	0.596	0.599	0.384	0.499	0.535	0.284	0.301	0.397	0.433	0.356
b_2	0.348	0.261	0.286	0.365	0.272	0.223	0.364	0.310	0.303	0.372	0.354	0.326	0.309	0.351
F^a	1.4	0.7	0.6	0.7	0.2	0.1	0.4	0.2	0.6	0.5	1.2	0.4	0.7	2.2

^a F : Corresponding statistical parameter of the model; a and b were, respectively, the slope and ordinate number of the linear model equation.

Table 4
Break point characteristic and final shrinkage volume after drying

	$\overline{W_a}$			$\overline{W_b}$			$\overline{W_c}$			$\overline{D_d}$				
$(X/X_0)_{\text{threshold}}$	0.314			0.310			0.304			0.304				
$(V/V_0)_{\text{threshold}}$	0.455			0.445			0.466			0.444				
Days of storage	1	8	15	1	8	15	1	8	15	0	1	2	3	4
$(V/V_0)_{\text{final}}$	0.342	0.257	0.288	0.360	0.268	0.218	0.362	0.301	0.297	0.364	0.346	0.322	0.308	0.343

The values of break point coordinates were calculated by the average of the three trials of Experiment "W" and the five trials of Experiment "D".

The model (Eq. (9)) fitted on all experimental points is shown in Fig. 13. The first part of the curve (on the right) shows that the model can be considered good to describe shrinkage curves; all experimental points are almost superimposed. Under the break point, a slight dispersion of data points around the model was noticed, explained by the effect of storage duration. At this stage, it seems difficult to discriminate the two types of experiments, in terms of shrinkage behavior during storage.

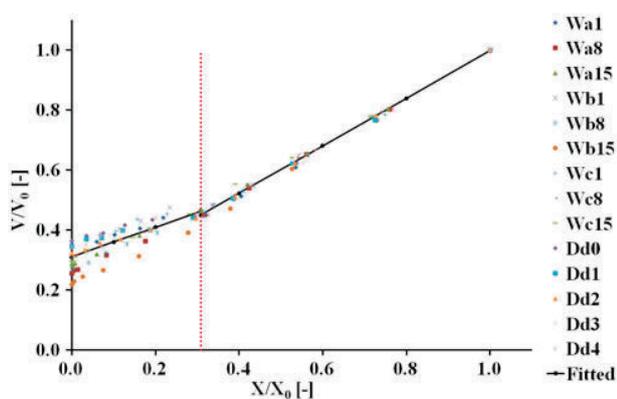


Fig. 13. Shrinkage volume vs. normalized moisture content for the experimental design.

4. Conclusions

This first encouraging work was an attempt to put in evidence the impact of bio-sludge storage duration on both its dewatering and drying behaviors because bio-sludge is a complex living material in which its variability plays an important role. Two types of experiments were done: the first one for two successive weeks with a sequence of one trial at the beginning of each week (a, b and c) and the other for five working days with a sequence of one trial per day (see Table 1).

The dewatering process of the conditioned bio-sludge was experimentally studied using a normalized filtration-expression cell. Results indicated that from a storage time longer than a week, an increase in the SRF was observed, and, consequently, worse bio-sludge filterability was also observed.

Concerning convective drying, a good repeatability was observed for the drying curves obtained for five successive days from the collect day, whereas for bio-sludge stored for more than one week, different drying behaviors were obtained. In the case of the used polymer, it is advisable to use a bio-sludge sample for five days and to consider a weekly renewal.

During the drying process, shrinkage phenomenon was also observed in the bio-sludge samples. To characterize this shrinkage response, a linear model with two straight lines was developed. It was observed that the first part of the curve was almost

similar for all experiments, whereas the second part decreased progressively to lower volumes with increasing storage duration. This observation should be studied more to discriminate the two kinds of storage experiment behavior.

In future works, the impact of other polyelectrolytes' type and dosage at the laboratory scale, on the dewatering and drying processes will be investigated more deeply. Before each experimental design, the stability of the liquid bio-sludge will be evaluated using the approach presented in this work. Then, it should be recommended to evaluate the impact of storage duration on bio-sludge response prior to any study involving liquid bio-sludge.

Acknowledgements

The authors thank Ciba Belgium Company for providing the Zetag 7587 flocculant. L. Fraikin is thankful to FRS-FNRS for its postdoctoral fellow positions (FRFC project 2.4596.12).

Nomenclature

A	— filter section (m^2)
C	— ratio of mass of solid deposited by volume of the collected filtrate (kg m^{-3})
CST	— capillary suction time (s)
DS	— dry solids content (%)
i	— particular selection of n independent variables
j	— number of replicate Y_{ij}
n	— number of observations
N	— number of experimental data points and q stands for the number of constants used to calculate \hat{Y}_i
Pa	— applied pressure (Pa)
p_i	— total number of replicates
R_f	— resistance of the filter medium (m^{-1})
SRF	— specific resistance to filtration (m kg^{-1})
t	— time (s)
μ	— liquid viscosity (Pa s)
V	— volume of the filtrate (m^3)
V_0	— initial volume of the filtrate (m^3)
VS	— volatile solids content (%)
W_d	— total weight of the control including the weighting dish, after drying at 105°C (g)
W_p	— tare weight of the weighting dish (g)
W_q	— total weight of the dried sample including the weighting dish, after calcination at 550°C (g)
W_r	— tare weight of the weighting dish (g)
W_s	— weight of control, before drying (g)
W_t	— total weight of the dried residue obtained at 105°C including the weighting dish (g)
WWTP	— wastewater treatment plant
X	— dry basis water content ($\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{DS}}$)
X_0	— initial dry water content ($\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{DS}}$)

x_i	— visualized values
\bar{x}_i	— mean of visualized values
\bar{Y}_i	— fitting values
\bar{Y}_i, \hat{Y}_i	— experimental and calculated volume levels, respectively

References

- [1] C.d.l. Européenne, Directive 1991/271/EC du 21 mai relative au Traitement des Eaux Urbaines Résiduaires (European Board, Directive 1991/271/EC from 21 May, relative to Urban Residual Wastewater Treatment), 1991.
- [2] Infinity Communication, Traiter et Valoriser les Boues (recycling and treating sludge), Lavoisier TEC & DOC, Ligugé, 1997.
- [3] C.d.l.U. Européenne, Directive 1999/31/EC du 26 avril relative à la Mise en Décharge des Déchets (European Board, Directive 1999/31/EC from 26 April, relative to landfill of waste dump sites), 1999.
- [4] A.P.E. Sud-Aquitain, Surveillance Écologique des Sols par les Bioindicateurs, Aquitain (A.P.E. Sud-Aquitain, Ecological Monitoring Soil by Bioindicators, Aquitain), 2000.
- [5] C. Arthur Andersen, Examen de la Situation de la Filière de Recyclage Agricole des Boues d'Épuration Urbaines en Europe et dans divers autres Pays du Monde (Review of the State of Agricultural Recycling Filière of Urban Sludge Treatment of Europe and various other countries from Monde), Ademe ed., Environment Agency and Energy Management, Angers, 1999.
- [6] L.H. Mikkelsen, K. Keiding, Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering, *Water Res.* 36 (2002) 2451–2462.
- [7] C.F. Forster, Sludge surfaces and their relation to the rheology of sewage sludge suspensions, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 32 (1982) 799–807.
- [8] R. Konnur, S. Raha, J. Tanwar, S. Phanikant, P. Pradip, P.C. Kapur, Data analysis and modeling of constant pressure batch dewatering of fine particle suspensions, *Dry. Technol.* 26 (2008) 1044–1059.
- [9] P. Arlabosse, J.H. Ferrasse, D. Lecomte, M. Crine, Y. Dumont, A. Léonard, Efficient sludge thermal processing: From drying to thermal valorisation, in: E. Tsotsas, A.S. Mujumdar (Ed.), *Modern Drying Technology*, vol. 4, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Hoboken, 2012, pp. 295–329 (Chapter 8).
- [10] M. Raynaud, J. Vaxelaire, P. Heritier, J.C. Baudez, Activated sludge dewatering in a filtration compression cell: Deviations in comparison to the classical theory, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 5 (2010) 785–790.
- [11] L. Fraikin, T. Salmon, B. Herbreteau, J.-P. Levasseur, F. Nicol, M. Crine, A. Léonard, Impact of storage duration on the gaseous emissions during convective drying of urban residual sludges, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 1172–1176.
- [12] J.H. Ferrasse, P. Arlabosse, D. Lecomte, Heat, momentum, and mass transfer measurements in indirect agitated sludge dryer, *Dry. Technol.* 20 (2002) 749–769.
- [13] J.H. Bruus, J.R. Christensen, H. Rasmussen, Anaerobic storage of activated sludge: Effects on conditioning and dewatering performance, *Water Sci. Technol.* 28 (1993) 109–116.

- [14] A.D. Eaton, L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, M.H. Franson, A.P.H. Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, twenty first ed., APHA-AWWA-WEF, Washington, DC, 2005.
- [15] J. Vaxelaire, J. Olivier, Conditioning for municipal sludge dewatering, from filtration compression cell tests to belt press, *Dry. Technol.* 24 (2006) 1225–1233.
- [16] D. Mihoubi, J. Vaxelaire, F. Zagrouba, A. Bellagi, Mechanical dewatering of suspension, *Desalination* 158 (2003) 259–265.
- [17] A. Léonard, Étude du séchage convectif de boues de station d'épuration-Suivi de la texture par microtomographie à rayons X (Study convective drying of sewage-sludge Monitoring texture by X-ray microtomography), Faculté des Sciences Appliquées, Liège, 2003.
- [18] A. Leonard, S. Blacher, P. Marchot, M. Crine, Use of X-ray microtomography to follow the convective heat drying of wastewater sludges, *Dry. Technol.* 20 (2002) 1053–1069.
- [19] L. Bennamoun, M. Crine, A. Léonard, Convective drying of wastewater sludge: Introduction of shrinkage effect in mathematical modeling, *Dry. Technol.* 31 (2013) 643–654.
- [20] W. Deng, X. Li, J. Yan, F. Wang, Y. Chi, K. Cen, Moisture distribution in sludges based on different testing methods, *J. Environ. Sci.* 23 (2011) 875–880.
- [21] A. Léonard, S. Blacher, P. Marchot, J. P. Pirard, Measurement of shrinkage and cracks associated to convective drying of soft materials by X-ray microtomography, *Dry. Technol.* 22 (2004) 1695–1708.
- [22] A. Leonard, S. Blacher, P. Marchot, J.P. Pirard, M. Crine, Image analysis of X-ray microtomograms of soft materials during convective drying, *J. Microsc.* 212 (2003) 197–204.
- [23] V. Demir, T. Gunhan, A.K. Yagcioglu, A. Degirmencioglu, Mathematical modeling and the determination of some quality parameters of air-dried bay leaves, *Biosyst. Eng.* 88 (2004) 325–335.
- [24] Z. Wang, J. Sun, X. Liao, F. Chen, G. Zhao, J. Wu, Mathematical modeling on hot air drying of thin layer apple pomace, *Food Res. Int.* 40 (2007) 39–46.
- [25] A. Iguaz, M.B. San Martín, J.I. Maté, T. Fernández and P. Vírveda, Modelling effective moisture diffusivity of rough rice (*Lido cultivar*) at low drying temperatures, *J. Food Eng.* 59 (2003) 253–258.
- [26] J. Monod, *Mémento Technique de l'Eau*, Lavoisier, Rueil-Malmaison, 1989.
- [27] L. Eriksson, I. Steen, M. Tendaj, Evaluation of sludge properties at an activated sludge plant, *Water Sci. Technol.* 25 (1992) 251–265.
- [28] H. Rasmussen, J.H. Bruus, K. Keiding, Per Halkjær Nielsen, Observations on dewaterability and physical, chemical and microbiological changes in anaerobically stored activated sludge from a nutrient removal plant, *Water Res.* 28 (1994) 417–425.
- [29] J.T. Novak, G.L. Goodman, A. Pariroo, J.C. Huang, The blinding of sludges during filtration, *J. Water Pollut. Control Fed.* 60 (1988) 206–214.
- [30] M. Raynaud, J. Vaxelaire, P. Heritier, J.C. Baudez, Activated sludge dewatering in a filtration compression cell: Deviations in comparison to the classical theory, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 5 (2010) 785–790.
- [31] J. Vaxelaire, J.R. Puiggali, Analysis of the drying of residual sludge: From the experiment to the simulation of a belt dryer, *Dry. Technol.* 20 (2002) 989–1008.
- [32] A. Léonard, S. Blacher, R. Pirard, P. Marchot, J.P. Pirard, M. Crine, Multiscale texture characterization of wastewater sludges dried in a convective rig, *Dry. Technol.* 21 (2003) 1507–1526.

1.3. Fixation des niveaux des plans d'expériences

La matrice expérimentale établie au paragraphe §7.1 du Chapitre II a été utilisée comme support, afin d'étudier l'effet des différents types de conditionnement sur le comportement de la boue à la déshydratation et au séchage. Le choix du dosage à mettre en œuvre pour chaque couple de réactifs est décrit dans cette section.

1.3.1. Détermination du dosage optimal de flocculant par la méthode du temps de succion capillaire (CST)

L'effet des réactifs de conditionnement sur la suspension de boue est étudié à l'aide de la mesure du CST. Les premières expériences menées ont permis de comparer les doses de flocculant à introduire sur ce type de suspension afin d'avoir un indice de CST minimal, reflet d'une meilleure propension à la déshydratation (Vesilind, 1988). Différentes doses de flocculant sont ajoutées à l'effluent standard et pour chaque dose, une mesure de CST est réalisée.

Au départ, une trop faible dose de réactif (flocculant) limite la flocculation de la suspension et donc le drainage du filtrat à travers le papier filtre, d'où une valeur de CST élevée. En revanche, une trop forte dose confère à la suspension une plus forte viscosité du fait de l'excès de flocculant en solution (Christenson, 1993; Dentel, 2001), finalement l'écoulement du filtrat à travers le papier filtre s'en trouve réduit. La Figure 58 présente les résultats de CST obtenus sur les échantillons de boue liquides, pour les quatre couples de réactifs utilisés. Les ajouts de flocculants sont toujours relatifs à la quantité de matière active.

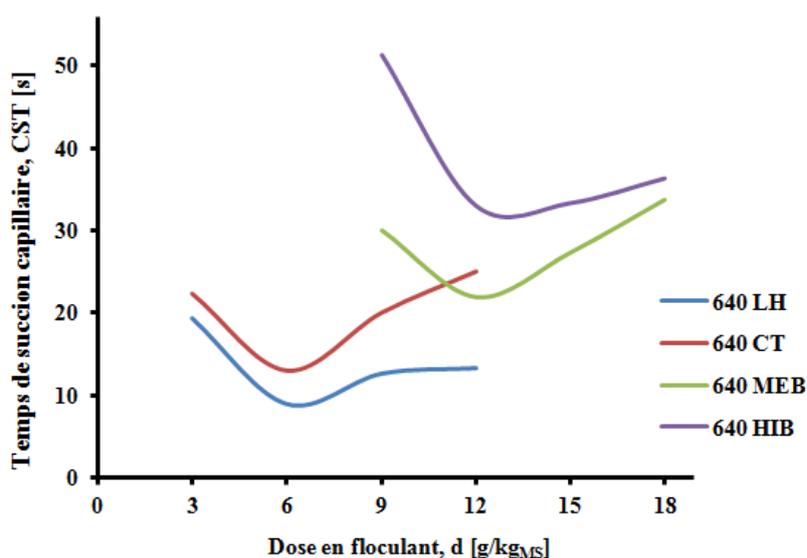


Figure 58 : Valeur du paramètre CST en fonction de la dose de flocculant utilisé

La valeur minimale de CST indique la concentration nécessaire à une déshydratation "optimale". On constate que la dose requise pour une action avec un produit ramifié/réticulé est double de celle d'un flocculant linéaire. Les deux polymères 640 LH et 640 CT ont une action optimale pour une dose proche de **6 g/kg_{MS}** alors que pour les deux autres formes, elle se situe à **12 g/kg_{MS}** pour le produit ramifié 640 MEB et est comprise entre 12 et 15 g/kg_{MS}

pour la structure réticulée. Certains auteurs (Mamais, 2008) rapportent qu'il n'existe pas une dose de floculant optimale mais plutôt un intervalle sur lequel les performances sont quasi identiques. Ce constat oriente notre choix à la concentration de **12 g/kg_{MS}** pour ce qui concerne la dose "optimale" du polymère 640 HIB. Ce qui permettra une comparaison plus aisée des résultats obtenus sur ces deux derniers cas.

1.3.2. Choix du dosage de coagulant

À partir des informations rapportées par la littérature (Clermont, 2015; Mamais, 2011; Peeters, 2011), qui montrent que l'activité du polychlorure d'aluminium (en combinaison avec un polymère cationique) n'est plus observable au-delà d'une concentration en matière active (ici l'aluminium) de 8 g/kg_{MS}, une investigation couvrant une région autour de cette valeur limite, a été menée. Celle-ci est réalisée en fixant à chaque fois la dose de floculant conformément à l'exploration menée à la section précédente, tout en faisant varier le dosage de coagulant. On obtient plusieurs couples de séquences (coagulant/floculant), consignés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Méthode de détermination de la dose de référence de PAX-14, à mettre en œuvre

Réactifs de floculation	Quantité de matière active par kilogramme de matières sèches [g/kg _{MS}]			
	1	1	1	1
Coagulant (PAX-14)	4	4	4	4
	8	8	8	8
	9	9	9	9
	9	9	9	9
Floculants (LH/CT)	3	6	9	12
Floculants (MEB/HIB)	9	12	15	18

Chaque paire de réactifs est testée en Jar-test afin de détecter la présence ou non d'une floculation. Ces expériences permettent de constater visuellement que les couples de réactifs impliquant des doses de PAX-14 supérieures à 8 g/kg_{MS} ne conduisent pas à la création de floes. En revanche, pour des concentrations de PAX-14 inférieures à la valeur critique, une agglomération des particules est perceptible, comme rapporté par la littérature. La dose de référence de PAX-14 a donc été considérée comme étant proche de la moitié de cette valeur limite, pour être sûr de déstabiliser la suspension colloïdale. Le polychlorure d'aluminium sera donc utilisé pour la suite de l'étude à un taux de référence de 4g/kg_{MS}.

1.3.3. Mise en place des plans d'expériences

Pour étudier l'influence du conditionnement sur l'étape de filtration/séchage, le domaine expérimental se compose de cinq (5) points disposés sous la forme d'un rectangle dont le centre est occupé par le point central (C_i) et les sommets par les quatre autres points (A, B, D et E). Le point central, pris comme référence de l'étude, correspond à la dose de référence de PAX-14 et à l'optimum de dosage de floculant, déterminé par les essais de CST. Les autres points du plan expérimental correspondent à la moitié et au double de ces ajouts optimaux,

excepté pour le coagulant où l'ajout minimal est nul (0). Le point central (C_i) sera répliqué quatre fois afin de vérifier de la répétabilité des essais. Pour tous les couples de réactifs de conditionnement, la construction du plan d'expériences est résumée dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Descriptif du plan d'expériences relatif au co-conditionnement

Réactifs	Points expérimentaux [-]				
	A	B	C_i	D	E
Coagulant (PAX-14)	0	0	4	8	8
Floculants linéaires	3	6	6	12	3
Coagulant (PAX-14)	0	0	4	8	8
Floculants ramifiés/réticulés	6	12	12	24	6

2. Conditionnement avec des floculants linéaires

Dans cette partie, il est question de regarder l'influence de la longueur de la chaîne des floculants linéaires sur l'étape de déshydratation mécanique. Deux polymères (précédemment décrits au chapitre Matériels et Méthodes) sont étudiés: le premier (640 LH) a un poids moléculaire inférieur au second (640 CT) (Cf. §1.3 du Chapitre II). Pour chacun de ces floculants, en co-conditionnement avec le polychlorure d'aluminium, il va être évalué l'impact de ces coproduits sur la phase de déshydratation de la suspension de boue. La Figure 59 rappelle le design expérimental élaboré.

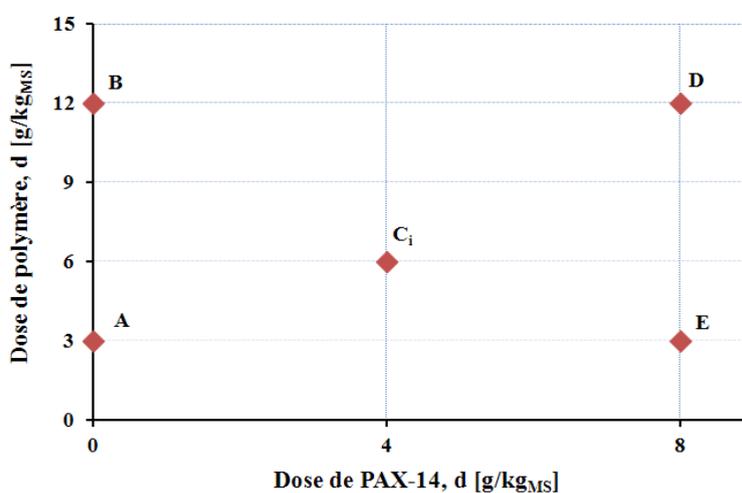


Figure 59 : Plan expérimental impliquant les floculants linéaires, complexés au PAX-14

2.1. Conditionnement au PAX-14/640 LH

À titre illustratif, la Figure 60 présente quelques images photographiques des suspensions floculées. Elle montre d'une part, que pour un échantillon de boue non floculée, la suspension est homogène et aucune séparation liquide/solide n'est observable (image 6_a). Lorsqu'on ajoute à la suspension une quantité connue de floculant, des agrégats sont formés (image 6_b).

D'autre part, on constate que la taille des flocs augmente lorsque le polymère se trouve combiné au coagulant (images 6_c et 6_d). Au-delà de 8 g/kg_{MS} de PAX-14, le coagulant semble être en excès et la suspension n'est plus réellement formée d'agrégats totalement consolidés, mais a plutôt l'aspect d'un amas volumineux (images 6_e et 6_f).

Ces résultats restent plutôt qualitatifs, dans la mesure où une analyse granulométrique aurait dû être réalisée pour renforcer ces constatations visuelles. Toutefois, ils semblent être en accord avec les données publiées dans une thèse de doctorat réalisée à la KU Leuven (Peeters, 2011).



6_a Échantillon brut



6_b (0; 3 g/kg_{MS})



6_c (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})



6_d (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})



6_e (10 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})

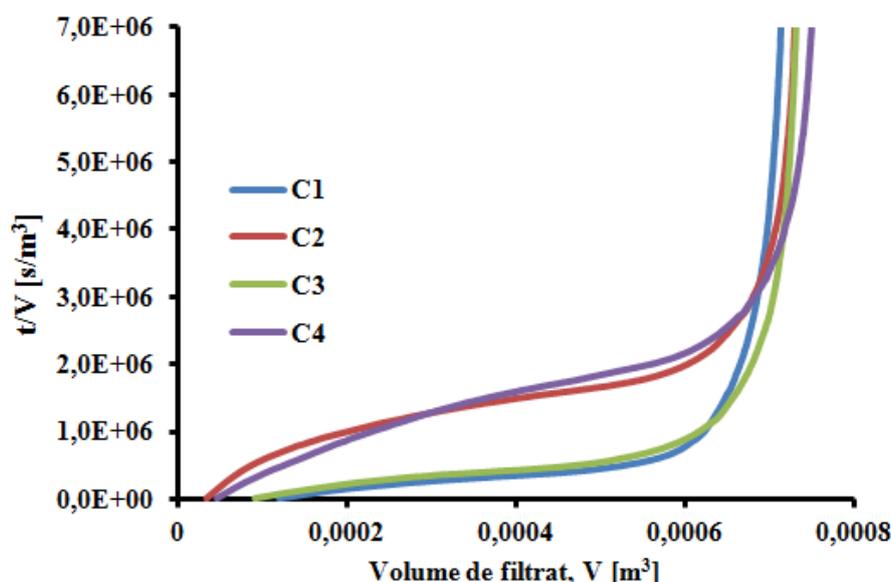


6_f (11 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})

Figure 60 : Influence du conditionnement au PAX-14/640 LH sur l'aspect visuel des flocs de boues activées
*X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)

La suspension de boue floculée est ensuite filtrée pendant 1,5 heures à une différence de pression maintenue constante (5 bar), jusqu'à l'obtention de la siccité correspondante. La durée de filtration fixée arbitrairement, permet de s'assurer de la fin de l'expérience pour tous les essais réalisés, et donc de mieux apprécier la comparaison des résultats.

Afin de calculer les résistances spécifiques à la filtration, les courbes de filtration/compression sont transcrites en courbes t/V en fonction du volume V de filtrat. La Figure 61 présente le type de représentation obtenu pour les quatre répliques effectuées au point central (C_1 , C_2 , C_3 et C_4). On peut remarquer sur cette figure que la répétabilité de l'opération n'est pas tout à fait atteinte: les paires de répliques (C_1 et C_3) et (C_2 et C_4) sont proches deux à deux mais différentes d'une paire à l'autre. Ils correspondent aux essais réalisés respectivement en début et en fin de chaque semaine et à une semaine d'intervalle, indiquant tout de même une légère évolution de la boue durant le dernier essai hebdomadaire.



**Figure 61 : Courbe de filtration/compression : Répétabilité au point central
Conditionnement au PAX-14/640 LH**

Dans le Tableau 15, sont consignées les conditions opératoires en termes de dosage en réactifs de conditionnement pour tous les points du plan expérimental ainsi que tous les paramètres de filtration obtenus. Le volume d'égouttage a été soustrait pour le traitement des données.

Il faut également noter qu'afin d'obtenir une hauteur de gâteau permettant la mise en forme d'échantillons adaptés au sécheur, deux suspensions floculées de 600 mL chacune sont introduites dans le système de filtration, après égouttage partiel. Un bilan de matière comparatif rigoureux n'est pas possible vu que la quantité de liquide entrante n'est pas forcément similaire à chaque fois. Par contre, l'ensemble de la structure floculée est intégralement soumise à la filtration.

Tableau 15 : Influence du couple PAX-14/640 LH sur les caractéristiques de l'étape de filtration

Essais [-]	Dose de flocculant [g/kg _{MS}]	Dose de PAX-14 [g/kg _{MS}]	Siccité après 1.5h [%]	Volume de filtrat [mL]	RSF 10 ^{13*} [m/kg]
A	3	0	13.21±0.12	711	2.57
B	12	0	14.86±0.03	700	1.02
D	12	8	21.40±0.40	780	16.1
E	3	8	17.30±0.20	750	7.46
C ₁	6	4	17.30±0.20	659	4.71
C ₂	6	4	17.72±0.01	761	6.67
C ₃	6	4	17.30±0.20	655	4.6
C ₄	6	4	14.70±0.30	761	3.11

L'évolution des différents paramètres de filtration montre qu'en absence de coagulant (essais A et B), la siccité du gâteau de filtration varie entre 13 et 15%. Lorsque le PAX-14 est introduit conjointement à la dose de polymère, cette concentration en matières sèches augmente considérablement jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de 21%, dans le cas de l'essai D. L'augmentation de la siccité en présence du polychlorure d'aluminium s'accompagne globalement d'une augmentation du volume de filtrat recueilli, traduisant une libération plus importante des molécules d'eau contenues dans les floes de boues.

On constate également que la répétabilité de la mesure, en termes de volume de filtrat est partiellement satisfaisante, dans la mesure où le volume de filtrat correspondant au couple de répliques (C₁, C₃) et (C₂, C₄) se recouvre deux à deux, plutôt que de donner un volume constant. Ce qui est en lien avec la mesure du test de répétabilité donné par la courbe t/V en fonction du volume V de filtrat. De plus, la procédure d'égouttage utilisée ne permet pas de s'assurer que la même quantité de surnageant est initialement introduite, induisant des différences au niveau du volume de filtrat recueilli.

Les valeurs de siccité au point central après 1,5h de filtration montrent que 3 répliques sur 4 aboutissent à un même taux de matières sèches (environ 17.4%). Par contre, la siccité en C₄ est faible par rapport aux trois autres répliques, ce qui pourrait être lié à un début d'altération du dernier échantillon traité pendant la durée de stockage.

Enfin, les RSF calculées pour les boues traitées sans ajout de coagulant présentent des valeurs plus faibles que celles des essais ayant subi le traitement au PAX-14 couplé à la quantité de polymère. En revanche, elles sont du même ordre de grandeur que celles observées par plusieurs auteurs (Léonard, 2003; Mikkelsen, 2002; Wu, 1982). Au niveau répétabilité des essais au point central, on constate des valeurs de RSF plus ou moins proches pour les essais C₁, C₃ et dans une certaine mesure l'essai C₄. L'échantillon C₂ présente la valeur la plus haute.

L'importance de la résistance spécifique à la filtration comme paramètre clé pour juger de la filtrabilité d'une boue déshydratée a fait l'objet de nombreuses recherches. Elles s'accordent toutes à l'idée selon laquelle une boue est d'autant plus filtrable que la valeur de sa RSF est faible (Dieudé-Fauvel, 2011; Vesilind, 1988). Pourtant cette assertion n'est pas du tout partagée par certains auteurs. En effet, des travaux complémentaires (Konnur, 2008; Raynaud, 2010) ont montré que la représentation graphique de $t/V = f(V)$ n'admet pas nécessairement une partie linéaire. La détermination de la RSF reste alors très controversée et difficile à

évaluer d'un point de vue pratique, car son calcul dépend fortement de la pente donnée par cette "droite". Il est alors difficile d'apporter une conclusion sur l'influence de ce paramètre pour rendre compte de la filtrabilité des boues. De plus, il s'avère très difficile de déterminer le point de transition entre la phase de filtration proprement dite et la compression. C'est pourquoi le paramètre retenu pour évaluer l'efficacité du conditionnement sur le procédé de filtration de la boue est le taux de matières sèches. À l'échelle industrielle, celui-ci est le seul à être pris en compte (Vaxelaire, 2006).

Après avoir constaté que le polychlorure d'aluminium a inéluctablement un rôle crucial dans l'amélioration du procédé de filtration, lorsqu'il se trouve combiné au 640 LH, il devient intéressant de tester l'efficacité d'un autre flocculant de même nature (polymère à chaîne linéaire), et dont le poids moléculaire est plus élevé.

2.2. Conditionnement au PAX-14/640 CT

Pour étudier l'influence du couple PAX-14/640 CT sur la déshydratation, les mêmes protocoles de filtration appliqués au conditionnement précédent vont être utilisés. Le Tableau 16 montre les paramètres de filtration obtenus.

Tableau 16 : Influence du couple PAX-14/640 CT sur les caractéristiques de l'étape de filtration

Essais [-]	Dose de flocculant [g/kg _{MS}]	Dose de PAX-14 [g/kg _{MS}]	Siccité après 1.5h [%]	Volume de filtrat [mL]	RSF 10 ^{13*} [m/kg]
A	3	0	15.96±0.01	724.4	0.59
B	12	0	14.66±0.33	691.8	1.49
D	12	8	21.40±0.30	773.5	11.3
E	3	8	20.60±0.10	772.4	6.63
C ₁	6	4	17.00±0.10	654.5	1.19
C ₂	6	4	17.54±0.29	729.8	3.40
C ₃	6	4	17.80±0.20	671.4	1.53
C ₄	6	4	16.40±0.20	749.5	4.65

Pour les raisons énoncées à la partie précédente (RSF paramètre peu fiable et quantité de surnageant introduit différent d'un essai à l'autre), l'analyse des résultats se focalise sur la siccité après filtration (colonne 4). On observe que le taux de matières sèches de la boue déshydratée est de l'ordre de 16% lorsque seul le polyélectrolyte (flocculant) est utilisé pour faire flocculer la suspension de boue. Lorsque le sel d'aluminium polymérisé (PAX-14) est additionné à la dose de polymère 640 CT, on assiste à une augmentation de la siccité après 1,5h, allant de 17% pour les essais menés au point central jusqu'à 21% dans le cas impliquant des fortes doses de coagulant et de flocculant. Ce qui confirme que le couplage du polychlorure d'aluminium avec un polymère à chaîne linéaire a un effet bénéfique sur les performances de la filtration.

2.3. Comparaison des conditionnements au PAX-14/640 LH et PAX-14/640 CT

Après avoir mis en exergue les avantages du polychlorure d'aluminium dans l'amélioration de l'étape de déshydratation des boues, la Figure 62 compare la siccité obtenue lors de l'emploi des deux polymères linéaires.

Dans la majorité des cas, il semble que les performances des deux conditionnements sur la phase de concentration des solides sont presque équivalentes. Cependant, il apparaît que pour l'essai noté E, la floculation par le couple PAX-14/640 CT donne de bien meilleurs résultats: le taux de matières sèches s'élève de 17 (PAX-14/640 LH) à 20% lorsque la boue est conditionnée avec le polymère linéaire au poids moléculaire le plus élevé, couplé à la dose de PAX-14. La même tendance est observable dans le cas d'un des essais au polymère seul (essai A).

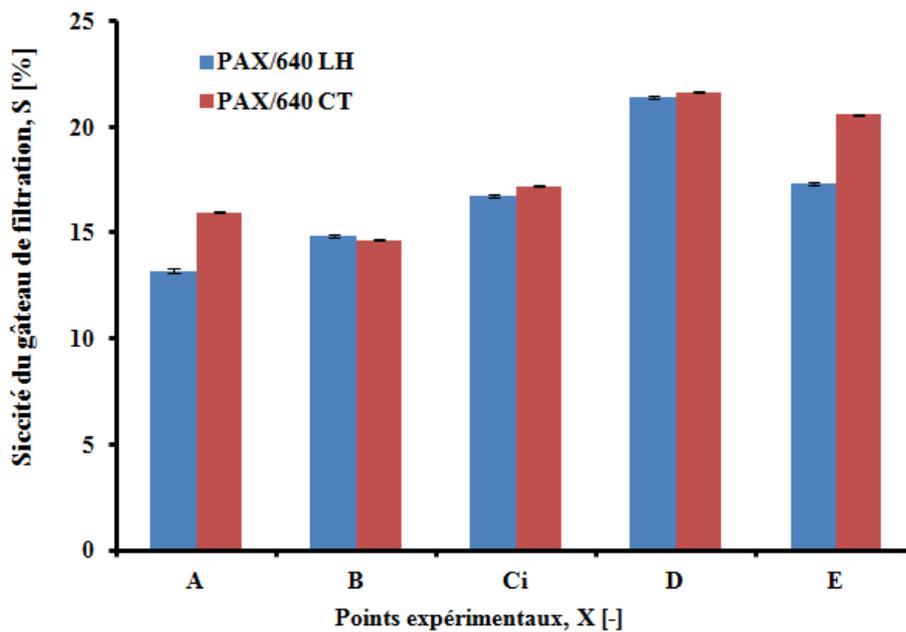


Figure 62 : Évolution de la siccité de la boue déshydratée pour deux types de conditionnement (PAX-14/640 LH Vs PAX-14/640 CT)

A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); Ci (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});

D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})

*X (dose de PAX-14; dose de polymère)

3. Conditionnement avec des polymères branchés

Dans cette partie, les résultats de filtration obtenus pour deux derniers types de conditionnement sont présentés. Ce qui permettra in fine, d'explorer toutes les formes de réticulation généralement rencontrées dans la littérature. La design expérimental y associé, est présenté à la Figure 63.

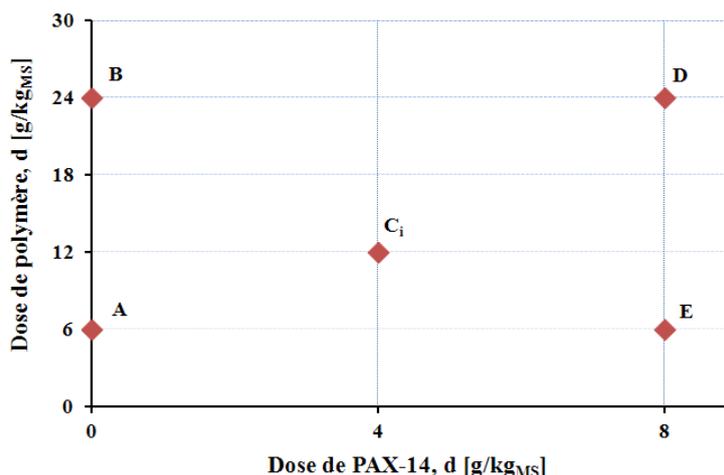


Figure 63 : Plan expérimental impliquant les flocculants branchés, complexés au PAX-14

3.1. Conditionnement aux PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB

Comme mentionné en préambule, la filtration induite par deux autres flocculants de conformation non linéaire toujours co-conditionnés au polychlorure d'aluminium (PAX-14) va être étudiée.

Tout d'abord, ces polymères peuvent être divisés en deux groupes. Le 640 MEB est un polymère de structure ramifiée et permettant en général d'obtenir des agrégats de tailles suffisamment importantes pour être facilement décantables. Le second groupe comprend des polyélectrolytes de conformation réticulée, c'est-à-dire structurée sous la forme d'un réseau tridimensionnel, c'est le cas du 640 HIB (Cf. §1.3 du Chapitre II). Ces deux structures se différencient des deux macromolécules précédemment étudiées par la nécessité d'un dosage plus important, conférant à la suspension flocculée une forte résistance au cisaillement. La Figure 64 montre l'évolution de la siccité des gâteaux de filtration, après flocculation de la suspension par les couples PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB.

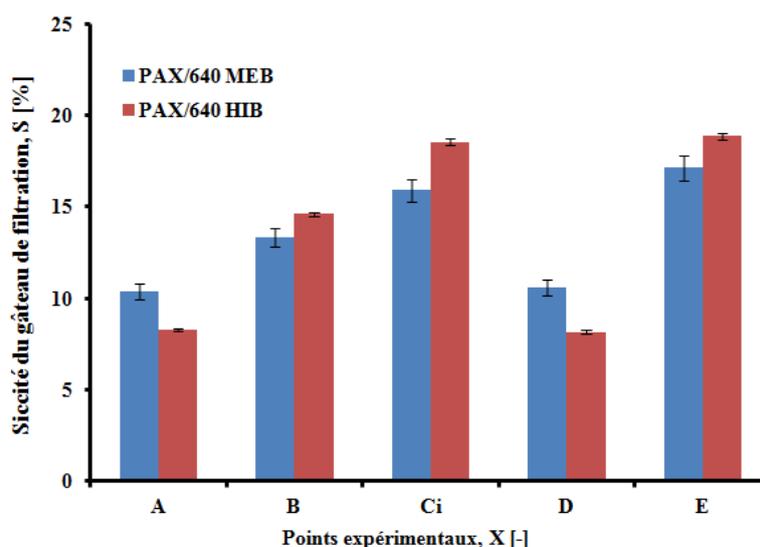


Figure 64 : Évolution de la siccité de la boue déshydratée pour les conditionnements aux PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB

A (0; 6 g/kg_{MS}); B (0; 24 g/kg_{MS}); C_i (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS});
D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS}). *X (dose de PAX-14; dose de polymère)

En absence de PAX-14, le taux de siccité varie respectivement de 11 à 13% pour les boues conditionnées au 640 MEB et de 8 à 14% pour un traitement au 640 HIB. Lorsque le PAX-14 est préalablement ajouté à la suspension, la siccité augmente progressivement pour atteindre les 16% dans le cas du PAX-14/640 MEB et 18% pour le second cas. Ce résultat suggère que la forme réticulée produit des performances plus grandes en déshydratation que la structure ramifiée. Ce qui n'est pas surprenant, vu que cette dernière conférerait aux floes formés une résistance mécanique plus accrue. Cependant, on observe que le taux de matières sèches est très faible pour les essais A et D, une réduction d'un facteur d'environ 40% par rapport aux essais C_i et E est observée. Cette diminution de la siccité s'explique par les phénomènes de sous et de surdosage souvent rencontrés lorsque la dose de polymère est en-dessous ou au-dessus d'une certaine valeur. Ces deux phénomènes sont connus pour avoir un effet négatif sur la qualité de la filtration. De plus, cela suggère aussi que les niveaux de siccité atteints en cas de sous/surdosage sont tributaires de la conformation du polymère utilisé, dans la mesure où, l'emploi des flocculants linéaires n'a pas permis d'observer ces phénomènes (Cf. §2.3).

En cas de surdosage de polymère, on assiste à une restabilisation des particules colloïdales contenues dans la boue due au fait que le polymère se comprime sur la particule et qu'il n'y a plus suffisamment de sites de fixation disponibles pour la formation des ponts interparticulaires. Ce phénomène conduit donc à une dégradation de la qualité de la filtration et engendre des surcoûts accrus de traitement.

Au contraire, si l'adsorption à la surface des particules est trop faible, correspondant à un sous-dosage de polymère, le défaut de floculation dégrade la qualité de la déshydratation.

Au regard de ce qui précède, on constate que la quantité du/ou des réactifs impliqués dans la réaction de précipitation des colloïdes est un facteur essentiel. Dans le cas d'un sous-dosage, les agrégats sont de très petites tailles et une certaine quantité de boue passe à travers les pores du tissu filtrant pour se retrouver dans le liquide épuré tandis qu'une autre colmate la toile. Le gâteau de filtration est donc mal consolidé. Dans le second cas, la filtration est fortement ralentie en raison du colmatage de la toile filtrante par les adjuvants de floculation eux-mêmes. La Figure 65 illustre dans le cas du conditionnement au PAX-14/640 HIB un ralentissement de la cinétique de déshydratation au point D, en lien avec des mauvaises conditions de floculation. Les images de la Figure 66 montrent l'aspect des gâteaux obtenus lors de ces phénomènes de sous ou surdosage.

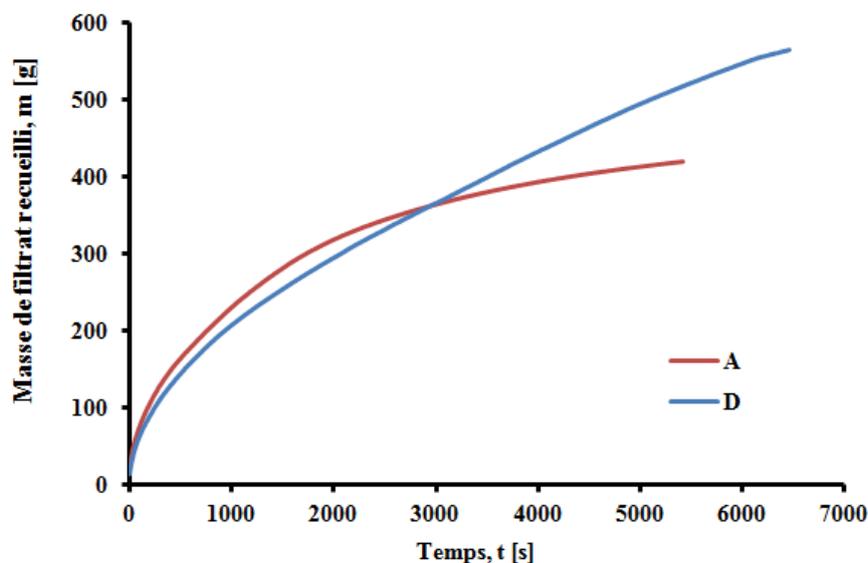
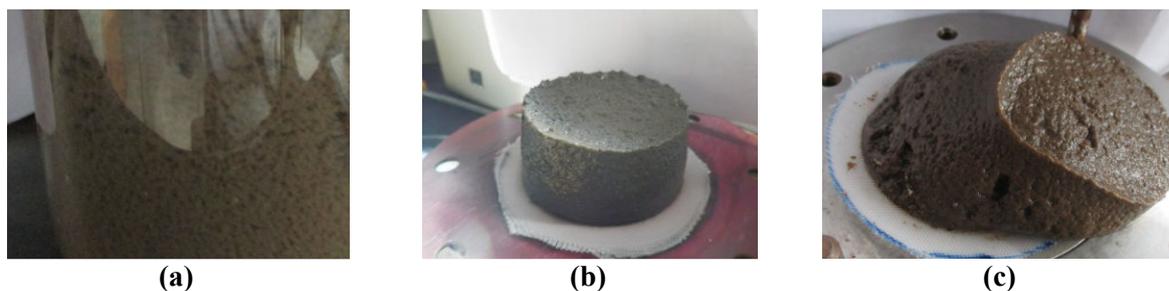


Figure 65 : Évolution de la masse de filtrat au cours du temps ($t/V=f(V)$) :
 Cas du conditionnement au PAX-14/640 HIB-essais A et D
 A (0; 6 g/kg_{MS}) et D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 HIB)



(a) agrégats essai A; (b)- sous-dosage de polymère essai A et (c)- surdosage de polymère, essai D
 (conditionnement au PAX-14/640 HIB)

4. Isothermes de désorption

Comme défini au Chapitre I du tapuscrit, l'isotherme de sorption est une courbe qui représente l'évolution de la teneur en eau d'équilibre du produit ($X_{\text{éq}}$, kg_{eau}/kg_{MS}) en fonction de l'humidité relative de l'air (HR, %) entourant le matériau.

Les courbes de désorption ont été établies pour les échantillons de boues déshydratées provenant de deux types de conditionnements: le conditionnement au PAX-14/640 CT et celui au PAX-14/640 HIB. Le choix porté sur ces deux protocoles relève d'un compromis qui tient compte du planning de gestion de l'outil expérimental et les expériences de mesures de l'isotherme qui doivent se faire immédiatement après les tests de filtration. Ce qui permet de s'affranchir des modifications de la texture des échantillons, notamment après un stockage prolongé.

4.1. Conditionnement au PAX-14/640 CT

Sur la Figure 67, sont reportées les isothermes de désorption à 40 °C provenant du même gâteau de filtration du conditionnement au PAX-14/640 CT, obtenues au point central. L'essai noté C₂ étant réalisé quatre jours après son homologue C₁. La figure montre d'une part que la mesure semble reproductible, et d'autre part que la boue n'a pas trop évolué entre les deux essais, elle a donc conservé ses caractéristiques structurales du point de vue de sa teneur en eau liée. Ce qui revient à dire qu'une boue déshydratée peut se conserver à 4 °C pendant une période assez courte (4 jours) sans en subir des modifications de sa texture durant le stockage. S'agissant de la Figure 68, celle-ci présente les courbes de désorption pour trois gâteaux de filtration, à la même température. Ces gâteaux ont été choisis pour la mesure de l'isotherme afin d'étudier la plage de concentration couvrant la dose minimale et maximale de PAX-14 tout en incluant le point central. L'analyse de ces courbes permet de constater que celles-ci ont la même allure et possèdent une forme de type II, conformément à la classification de BDDT (Brunauer, 1940). (Amadou, 2007; Bongiovanni, 1998; Brunauer, 1940; Léonard., 2003; Vaxelaire, 2002), ont observé le même type d'isothermes sur des boues résiduaire urbaines.

Pour les humidités relatives situées en-dessous de 70%, la variation de la quantité d'eau liée est faible, lorsque l'humidité (HR) tend vers les 90%, la courbe prend l'allure d'une asymptote verticale. On note également qu'il y a une petite influence de la quantité de réactifs chimiques sur les courbes de désorption. Précédemment, il a été observé par Bongiovanni (1998) que ni la dose ni le type de flocculant n'a d'influence sur l'isotherme de désorption. Dans ce travail, il reste difficile de se prononcer sur une réelle différence des boues au niveau hygroscopicité. Il semble toutefois que la quantité d'eau liée est moins importante pour l'essai sans ajout de PAX-14 (essai A).

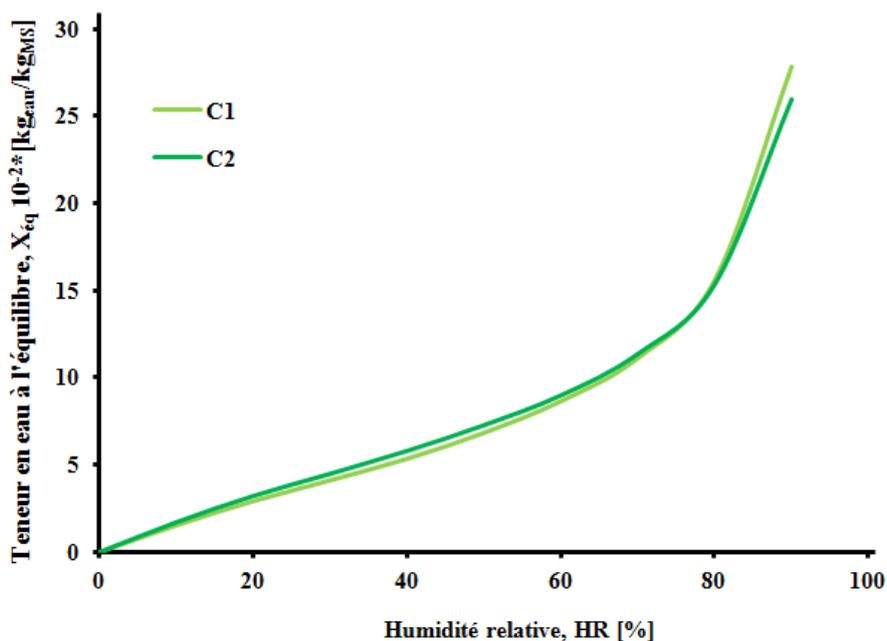


Figure 67 : Isothermes de désorption à 40 °C pour deux échantillons de boue issus du même gâteau de filtration du conditionnement au PAX-14/640 CT
Essai de répétabilité au point central (C_i)

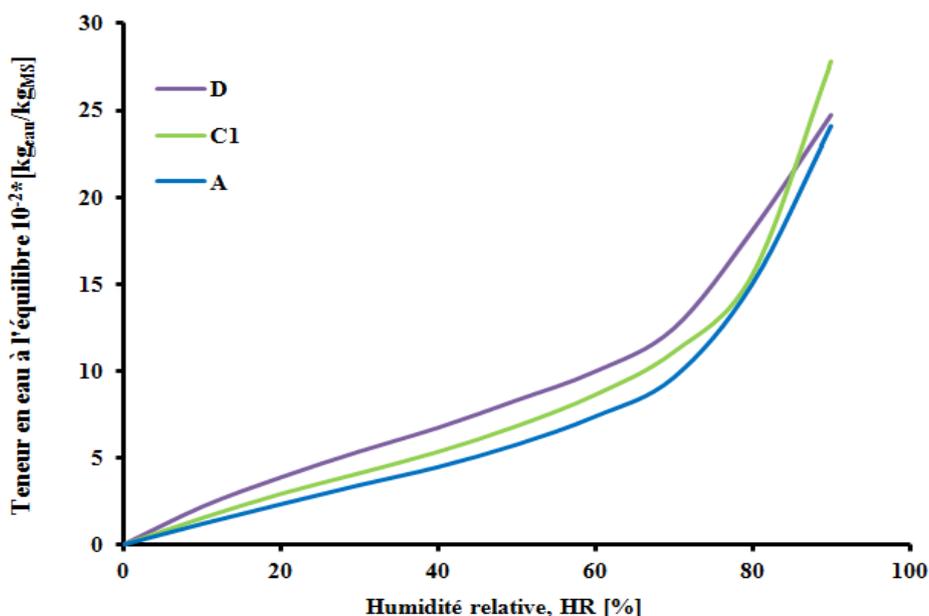


Figure 68 : Isothermes de désorption à 40 °C pour trois échantillons de boues déshydratées du conditionnement au PAX-14/640 CT
 A (0; 3 g/kg_{MS}); C₁ (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS}); D (8 g/kg_{MS}; 12g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 CT)

4.2. Conditionnement au PAX-14/640 HIB

Pour mieux comprendre le phénomène observé dans le cas du PAX-14/640 CT, avec une teneur en eau liée plus faible pour les échantillons conditionnés sans PAX-14, la même étude a été réalisée sur des échantillons de boues liquides conditionnées cette fois-ci par le couple PAX-14/640 HIB. Les résultats sont présentés sur les Figure 69 et Figure 70.

Les deux homologues du gâteau de filtration obtenues au point central sont presque identiques (Figure 69). Le test de répétabilité peut être considéré comme satisfaisant. La boue conserve donc ses caractéristiques hydriques durant la période de stockage à quatre jours d'intervalle.

La Figure 70 compare les isothermes de trois conditionnements. Il faut noter que pour les humidités supérieures à 80%, les essais issus de A et de D ne sont pas représentés. Ces échantillons étant très saturés après filtration, il n'a pas été possible de stabiliser le système de mesures à une humidité relative de 90%, ce point a donc été retiré de la figure. Malgré des différences entre les courbes, il est comme précédemment difficile de se prononcer quant à l'effet du conditionnement sur le caractère hygroscopique des boues. Des tests supplémentaires, dépassant le cadre de cette thèse, seraient nécessaires pour aller plus loin dans les observations et les interprétations.

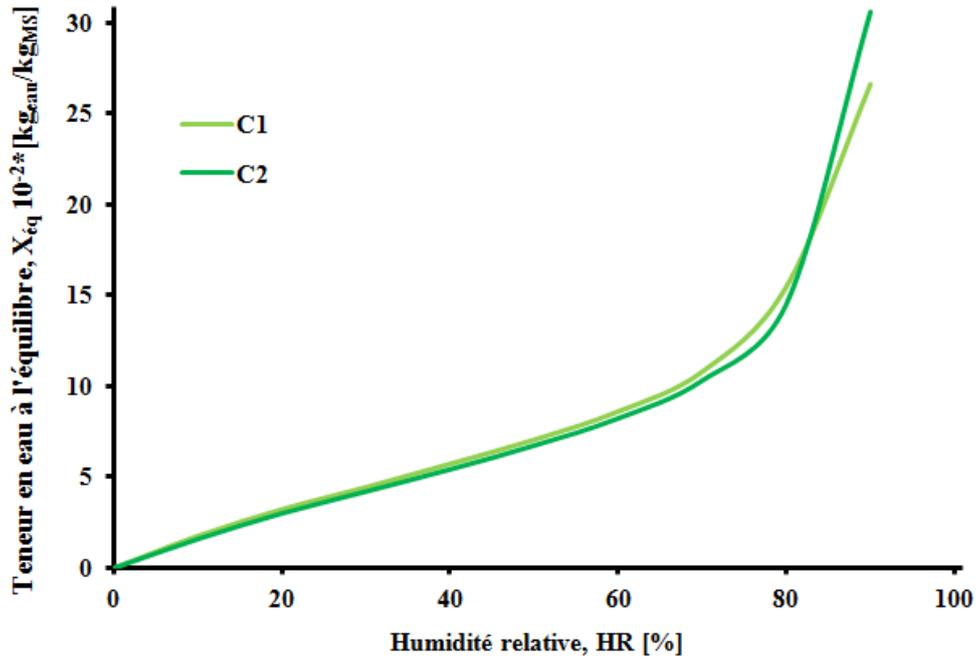


Figure 69 : Isothermes de désorption à 40 °C pour deux échantillons de boue issus du même gâteau de filtration du conditionnement au PAX-14/640 HIB
Essai de répétabilité au point central (C_i)

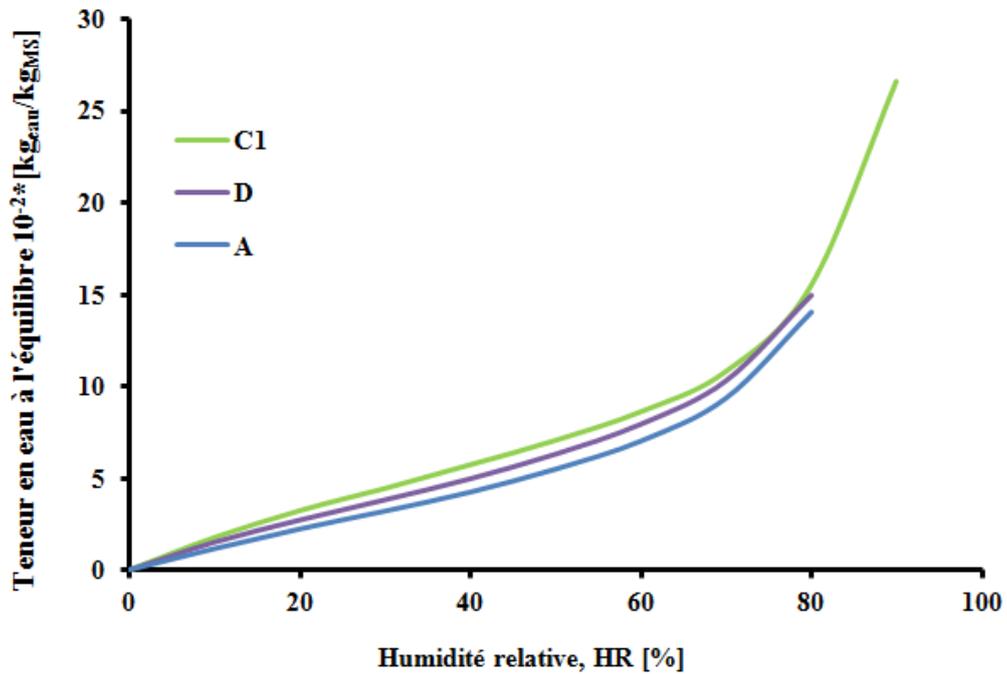


Figure 70 : Isothermes de désorption à 40 °C pour trois échantillons de boues déshydratées du conditionnement au PAX-14/640 HIB
A (0; 6 g/kg_{MS}); C₁ (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS})
*X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 HIB)

4.3. Modélisation des isothermes de désorption

Les expressions mathématiques répertoriées au paragraphe §3.3.2.2 du Chapitre I, ont été testées pour modéliser les courbes de désorption. La comparaison de l'adéquation de chaque corrélation pour décrire les résultats expérimentaux est réalisée sur la base de la valeur de l'Erreur Quadratique Moyenne (EQM). On constate que ce paramètre est chaque fois plus faible pour la représentation de GAB, sauf pour l'essai C₂ du conditionnement au PAX-14/640 CT. (Tableau 17). Pour chaque modèle (GAB et OSWIN), les paramètres de l'équation sont déterminés par minimisation de l'EQM entre les courbes expérimentales et théoriques. La méthode utilisant le Solveur du programme Microsoft Excel a été utilisée. Le Calcul de l'EQM est rappelé par l'équation ci-après :

$$EQM = \frac{1}{N - q} \sum_{i=1}^N (X_{\text{éqCal}} - X_{\text{éqExp}})^2$$

Tableau 17 : Représentation des modèles de GAB et d'OSWIN pour la caractérisation des isothermes, et estimation des différents paramètres associés au modèle

		Modèle de GAB				Modèle d'OSWIN		
		Paramètres du modèle				Paramètres du modèle		
	Essais	$10^{-2} \cdot X_m$	C_G	K	EQM	A	B	EQM
PAX-14/ 640 CT	A (0;3)	3.9±0.8	3.9±2.6	0.94±0.06	0.29	5.8±0.7	0.68±0.05	0.34
	C ₁ (4;6)	3.9±0.6	7.1±3.2	0.96±0.04	0.31	6.6±0.2	0.65±0.02	0.37
	C ₂ (4;6)	4.2±0.7	8.1±4.3	0.93±0.05	0.38	7.1±0.2	0.59±0.03	0.32
	D (8;12)	5.6±1.2	6.2±4.6	0.87±0.07	0.43	8.3±0.4	0.51±0.05	0.60
PAX-14/ 640 HIB	A (0;6)	3.4±0.3	4.9±1.4	0.96±0.02	0.11	5.5±0.2	0.67±0.03	0.17
	C ₁ (4;12)	4.4±0.7	7.0±3.7	0.91±0.05	0.24	7.0±0.3	0.57±0.04	0.25
	C ₂ (4;12)	4.4±0.7	6.1±2.9	0.89±0.05	0.21	6.6±0.2	0.56±0.03	0.22
	D (8;24)	3.9±0.4	5.8±1.6	0.94±0.02	0.12	6.3±0.2	0.62±0.03	0.16

Sur la Figure 71, sont représentées les courbes de désorption expérimentales (au niveau des points centraux), des modèles de GAB et d'OSWIN. Dans les deux cas, cette figure permet de constater que les deux formulations décrivent de façon satisfaisante la courbe de sorption expérimentale (toutes les courbes sont imbriquées parfaitement les unes des autres). Il est donc très difficile de dissocier ces deux modèles pour la caractérisation de l'isotherme de la boue des Grosses-battes.

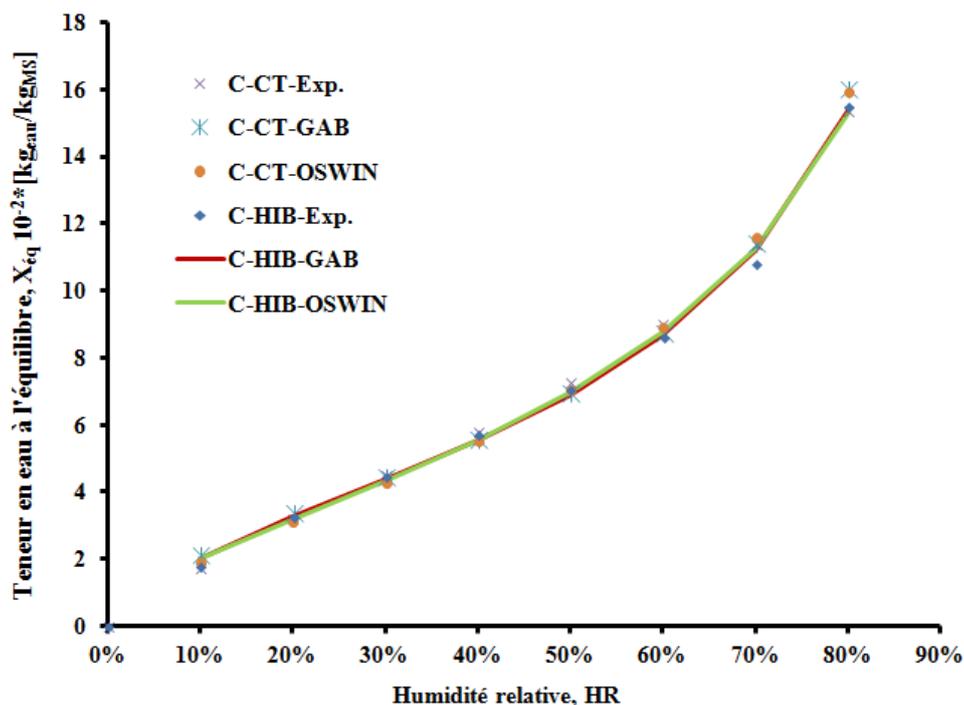


Figure 71 : Courbes de désorption expérimentales obtenues au point central (C_i) et celles fournies par l'ajustement des équations de GAB et d'OSWIN

Toutefois, en se basant sur la valeur de l'EQM la plus faible du tableau précédent, mais aussi sur le fait que la représentation de GAB est d'origine physique (théorique) alors que celle d'OSWIN est plutôt empirique, l'équation de GAB pourrait légèrement être favorisée.

Le modèle de GAB sera alors retenu pour caractériser les courbes de sorption à partir des boues conditionnées par la combinaison du complexe formé entre le polychlorure d'aluminium et l'agent de floculation. Le choix (en terme de modèle utilisé, les paramètres d'ajustement seront discutés par la suite) porté sur ce modèle est en accord avec celui employé dans la plupart des études de caractérisation des isothermes de la boue d'épuration (Arlabosse, 2003; Vaxelaire, 2000). Sont repris sur la Figure 72 et le Tableau 18, les informations associées à ce modèle.

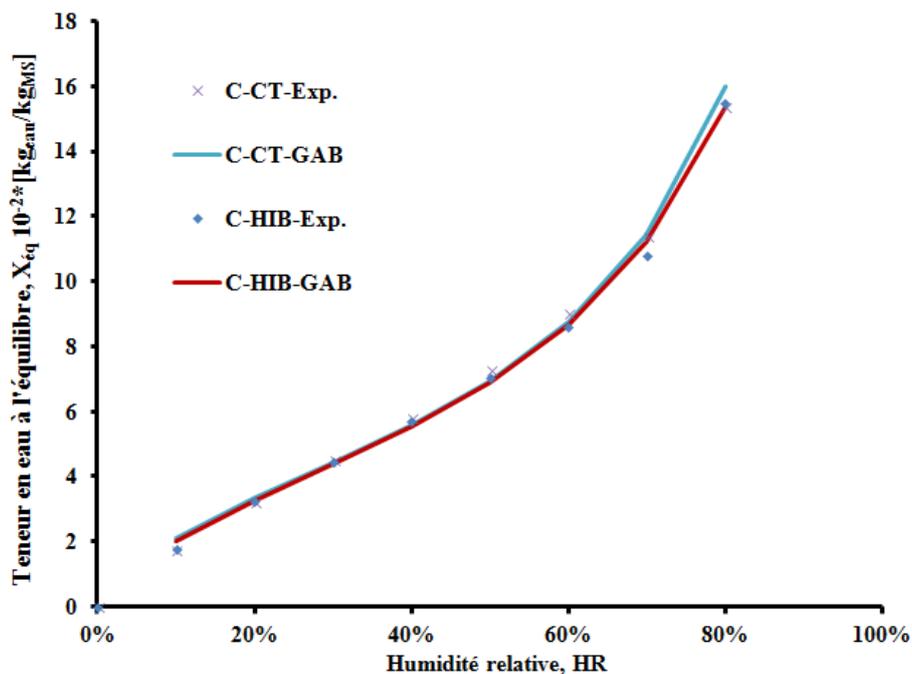


Figure 72 : Courbes de désorption expérimentales obtenues au point central (C_i) et celles simulées par le modèle de GAB

Tableau 18 : Caractérisation des isothermes par le modèle de GAB et estimation des différents paramètres d'ajustement

		Modèle de GAB			
		Paramètres du modèle			
	Essais	$10^{-2} \cdot X_m$	C_G	K	EQM
PAX-14/ 640 CT	A (0;3)	3.9±0.8	3.9±2.6	0.94±0.06	0.29
	C ₁ (4;6)	3.9±0.6	7.1±3.2	0.96±0.04	0.31
	C ₂ (4;6)	4.2±0.7	8.1±4.3	0.93±0.05	0.38
	D (8;12)	5.6±1.2	6.2±4.6	0.87±0.07	0.43
PAX-14/ 640 HIB	A (0;6)	3.4±0.3	4.9±1.4	0.96±0.02	0.11
	C ₁ (4;12)	4.4±0.7	7.0±3.7	0.91±0.05	0.24
	C ₂ (4;12)	4.4±0.7	6.1±2.9	0.89±0.05	0.21
	D (8;24)	3.9±0.4	5.8±1.6	0.94±0.02	0.12

Finalement, dans ce tableau, sont confinées les valeurs des paramètres de l'équation de GAB avec leurs limites de confiance à 95%, ainsi que l'EQM relatif aux différentes isothermes établies sur les gâteaux de filtration des protocoles aux PAX-14/640 CT et PAX-14/640 HIB. On rappelle que X_m est la teneur en eau à saturation de la monocouche, C_G est la constante de GAB caractérisant l'énergie d'interaction entre l'eau et le produit (chaleur de sorption de la monocouche) et K est un facteur correctif des propriétés des multicouches.

Quel que soit le type de traitement appliqué (dose de réactifs), on constate d'une part que X_m augmente avec l'ajout des réactifs chimiques, sauf pour l'essai D du conditionnement au PAX-14/640 HIB. Ce résultat laisse suggérer que l'effet du surdosage de polymère (D-HIB) a une incidence sur la valeur de cette grandeur. Pour les paramètres C_G et K, on remarque que ceux-ci ne sont pas dépendants de X_m . Par contre, les valeurs de K sont globalement de même ordre de grandeur.

Globalement, les valeurs (X_m , C_G et K) calculées, restent assez proches de celles observées par Arlabosse et al. (Arlabosse, 2003) dans une étude relative à la comparaison de la méthode DVS et celle des solutions salines saturées, pour la caractérisation des isothermes de désorption des boues résiduaires. Les mêmes auteurs (Arlabosse, 2003) ont aussi conclu que les paramètres C_G et K ne dépendent pas de la teneur en eau de la monocouche. En revanche, la valeur de la grandeur caractérisant l'interaction entre le solvant et la boue est différente de celle observée par Vaxelaire et al. ($T= 45\text{ °C}$, $X_m=0.035$ $C=22.8$ et $K= 0.86$) (Vaxelaire, 2000) aux conditions de températures proches de celles adoptées par cette étude ($T= 40\text{ °C}$) alors que les paramètres X_m et K sont du même ordre de grandeur.

5. Caractérisation texturale des gâteaux de filtration

Cette section est destinée à la présentation des résultats des propriétés mécaniques obtenues sur les boues déshydratées, préalablement conditionnées par les quatre types de protocoles de coagulation/floculation définis tout au long de ce travail. L'objectif est de tenter d'une part, de mettre en évidence des liens existentiels entre le conditionnement et la texture, et d'autre part, entre la texture et le comportement en séchage du produit déshydraté.

5.1. Répétabilité de la mesure

Pour tous les essais de pénétrométrie, trois mesures ont été effectuées sur l'échantillon de boue déshydratée, afin d'évaluer la répétabilité du test. La Figure 73 présente deux exemples d'essais (en A et en C) pour les échantillons du conditionnement au PAX-14/640 LH. Bien qu'ayant la même allure, on constate que les courbes issues du même gâteau de filtration ne se superposent pas. Le test de répétabilité n'est donc pas satisfaisant. Par contre, pour tous les essais considérés, l'essai numéro 2 semble décrire au mieux la moyenne des trois mesures. Il a été décidé d'utiliser ce dernier pour comparer les graphiques issus de chaque type de conditionnement. Autrement dit, dans la suite de ce travail, la courbe moyenne de chaque essai sera représentée par le test numéro 2 (courbe en rouge).

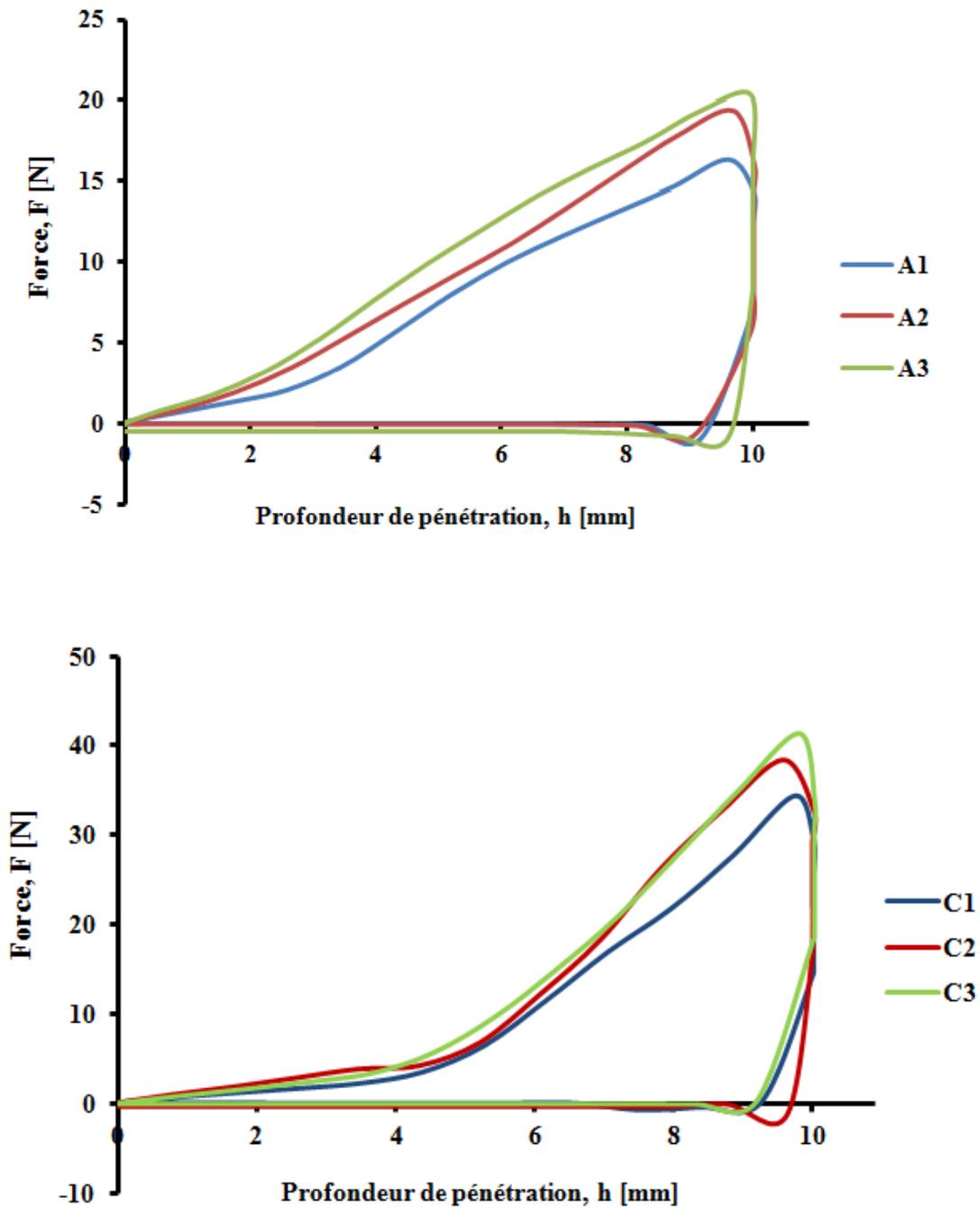


Figure 73 : Évolution du profil textural de la boue déshydratée après un conditionnement au PAX-14/640 LH : essai de répétabilité en A_i (0; 6 g/kg_{MS}) et en C_i (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS})
*X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)

5.2. Conditionnement au PAX-14/640 LH

Les résultats des tests de pénétrométrie réalisés sur les échantillons déshydratés au conditionnement PAX-14/640 LH sont illustrés sur la Figure 74, par la courbe donnant la variation de la force en fonction de la profondeur de pénétration.

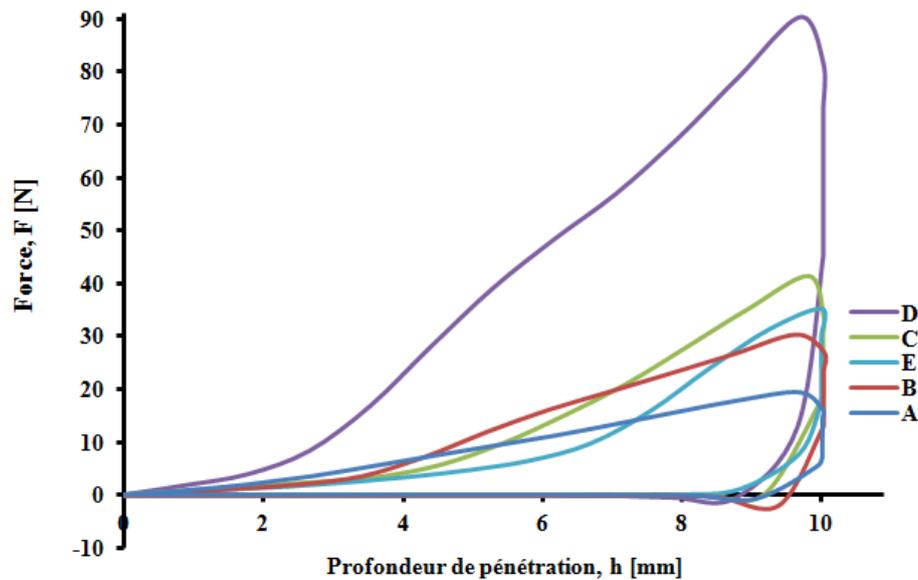


Figure 74 : Évolution du profil textural (courbe $f(h)=F$) de la boue déshydratée après un conditionnement au PAX-14/640 LH
A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});
D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)

Ces courbes envisagent trois zones: la première d'allure ascendante, représente l'effort de compression exercé sur l'échantillon; la deuxième d'allure descendante, est relative à la relaxation de l'échantillon de boue. Enfin, l'apparition de la troisième zone (partie négative) est liée à l'adhésivité du matériau lors de la phase de retrait de la sonde de mesures.

La force maximale de pénétration augmente avec l'addition au PAX-14. Pour les échantillons flocculés au polymère seul (A et B), on note des pics de force maximale de pénétration (F_{max}) n'excédant pas les 30 N. Lorsque le PAX-14 est ajouté préalablement à la quantité requise de polymère, la F_{max} augmente de 35 N pour l'échantillon E pour atteindre une amplitude de l'ordre de 90 N pour l'essai D. Ce qui traduit une augmentation des propriétés de fermeté du produit dues à la présence conjointe du coagulant et du polymère.

Toutefois, la courbe issue de l'échantillon D présente un travail de compression (A_+) plus accru et légèrement différent de celui obtenu en C et en E. Ceci est en lien avec la rigidité très prononcée, qui sera observée au cours du séchage de cet échantillon, mise en lumière par l'analyse des courbes de retrait (Cf. §2.5.1 Chapitre IV).

Comme signalé au Chapitre I, l'évolution du profil textural peut également être représentée par la variation de la force de pénétration en fonction de la durée de l'expérience (Figure 75). Les cinq courbes correspondant chacune aux échantillons déshydratés (A, B, C, D et E) ont la même allure. Comme dans le cas des graphiques précédents, on remarque une augmentation progressive de F au cours du temps, pour atteindre la valeur maximale (phase de compression), ensuite les courbes décroissent (phase de relaxation) jusqu'à atteindre un deuxième point seuil où la force de pénétration diminue rapidement, puis s'annule (rupture de pente, à $t < 80s$), matérialisant la fin du test et donc le détachement de l'échantillon de la sonde de mesures.

Pour les essais sans ajout de PAX-14, on remarque une fois de plus que les courbes de A et de B sont en-dessous de celles caractérisant le double traitement au PAX-14 combiné à la dose de polymère LH (C, D, E). Les propriétés de fermeté de la boue déshydratée se trouvent donc renforcées en présence du coagulant. Par contre, on note que les courbes des échantillons C et E sont relativement proches l'une de l'autre, alors que dans la représentation précédente (Force/Profondeur de pénétration) celles-ci se distinguaient clairement. Il semblerait que les informations recueillies, en termes d'écart entre les différentes courbes, soient plus précises sur le modèle représenté par la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration. Par la suite, il ne sera plus présenté qu'un seul type de courbe (Force/Profondeur de pénétration).

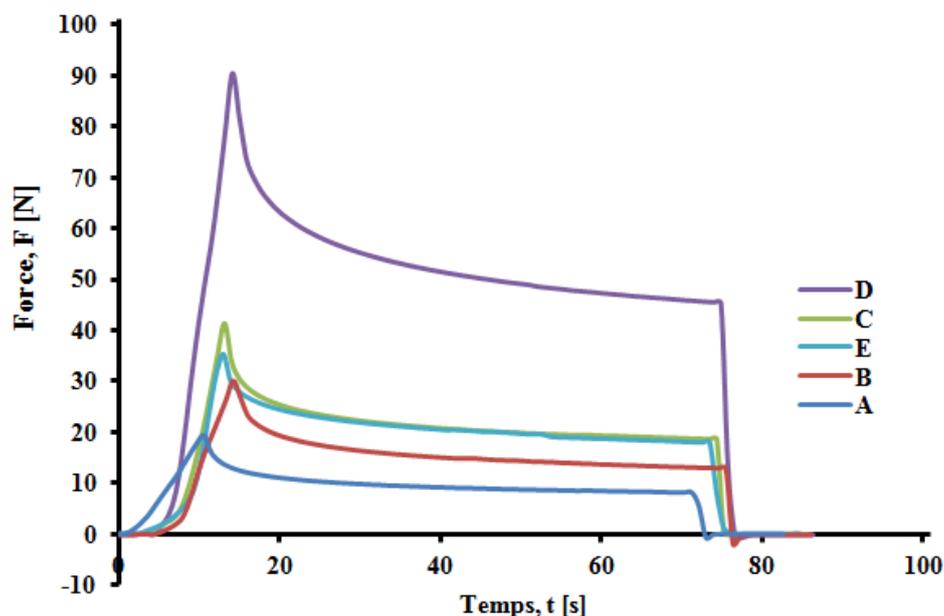


Figure 75 : Évolution du profil textural (courbe $f(t)=F$) de la boue déshydratée après un conditionnement au PAX-14/640 LH
 A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)

5.3. Conditionnement au PAX-14 en association avec les flocculants 640 CT, 640 MEB et 640 HIB

Pour les trois autres types de conditionnement (PAX-14/640 CT, PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB), les différents tests de pénétrométrie sont présentés sur les Figure 76, Figure 77 et Figure 78.

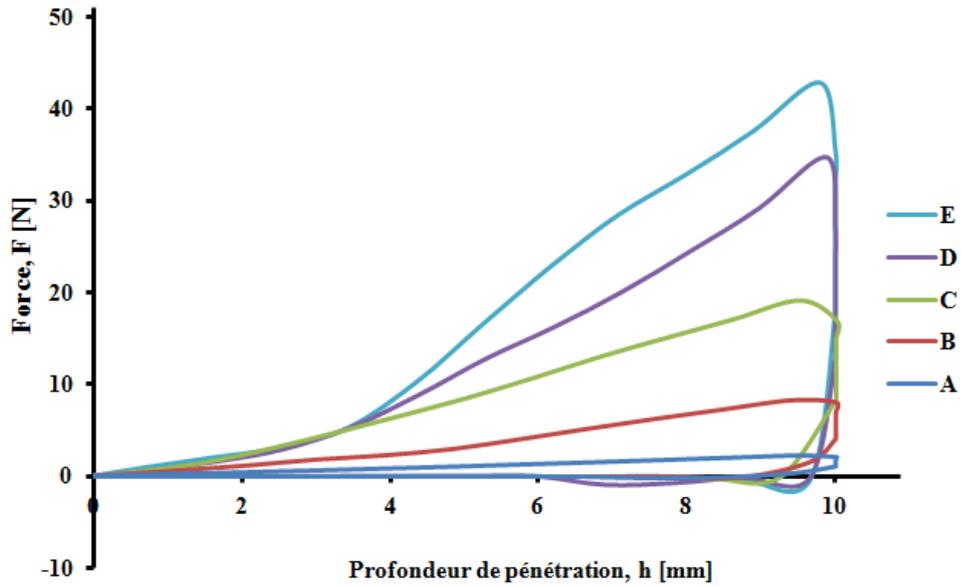


Figure 76 : Évolution du profil textural de la boue déshydratée après un conditionnement au PAX-14/640 CT
 A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 CT)

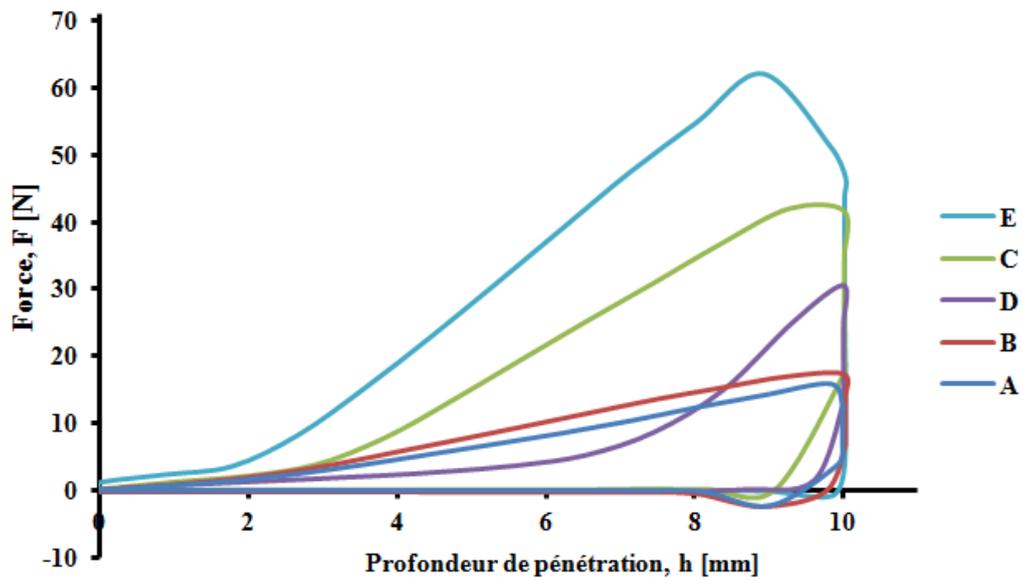


Figure 77 : Évolution du profil textural de la boue déshydratée après un conditionnement au PAX-14/640 MEB
 A (0; 6 g/kg_{MS}); B (0; 24 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 MEB)

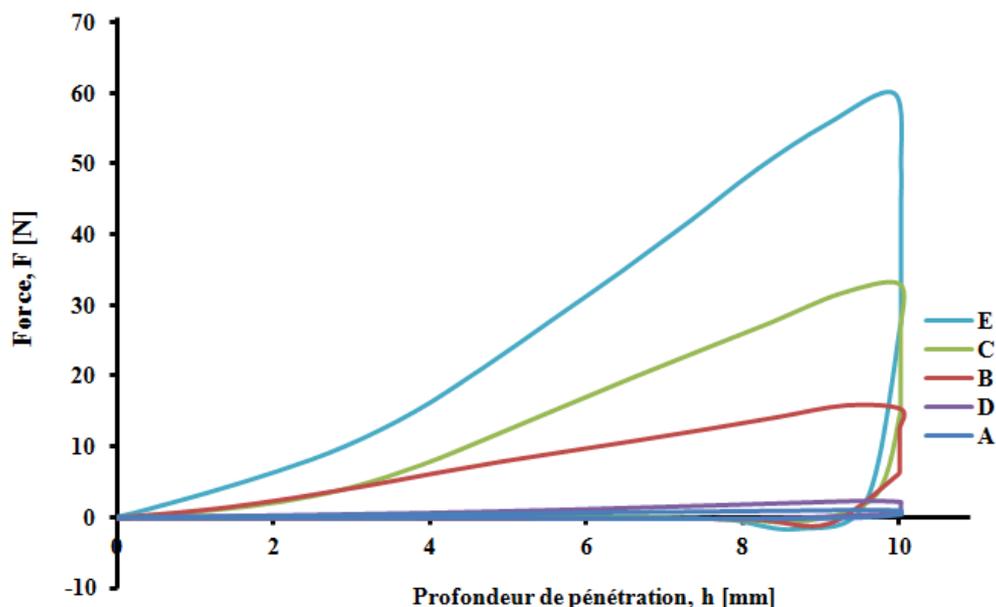


Figure 78 : Évolution du profil textural de la boue déshydratée après un conditionnement au PAX-14/640 HIB
 A (0; 6 g/kg_{MS}); B (0; 24 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 HIB)

Pour la plupart des courbes, le comportement général est le même que celui déjà observé dans le cas de la floculation de la suspension de boue par le duo PAX-14/640 LH. Les courbes issues du conditionnement au PAX-14 couplé à la dose de floculant ont des amplitudes de forces maximales de pénétration plus importantes que celles issues du conditionnement au floculant uniquement, sauf dans le cas du 640 HIB (Figure 78) où, les amplitudes les plus faibles sont enregistrées par les échantillons sous et sur-dosés au polymère (A et D) (Cf. §3.1 de ce même chapitre). Pour ces échantillons, le travail de pénétration est faible voire nul, se traduisant par une absence de rigidité consécutive à la grande quantité d'eau contenue dans les gâteaux de filtration. Le sous/surdosage de floculant a donc un effet négatif sur la texture de la boue, la rendant moins pelletable et donc plus molle. En somme, le processus de coagulation/floculation par le polychlorure d'aluminium couplé au floculant induirait après déshydratation, une augmentation de la force maximale et du travail de pénétration quelle que soit la nature du polymère utilisé. Par conséquent, le PAX-14 participerait à la structuration de la texture du produit filtré. En revanche, lorsque la dose de floculant est mal choisie, s'en suit une altération de la rigidité de l'échantillon traité. Altération pour laquelle une conséquence négative au niveau séchage est presque prévisible.

5.4. Relation entre texture et siccité de la boue

Divers travaux sur les boues ayant montré l'impact majeur de la siccité sur les propriétés rhéologiques des boues (Baudez, 2001; Léonard., 2003; Li, 2014), il semble intéressant de tenter de corréler les paramètres mesurés durant le test de pénétrométrie c'est-à-dire, la force maximale et le travail de pénétration à la siccité de la boue déshydratée. La Figure 79 présente le résultat de l'ajustement d'une loi de type exponentiel sur l'ensemble des résultats obtenus

pour les boues flocculées aux quatre types de conditionnement. Plusieurs points ont été rajoutés aux graphiques conformément au plan expérimental établi au paragraphe §1.5.1 du Chapitre IV. Le tableau regroupant les données complètes, est consigné à l'annexe V.

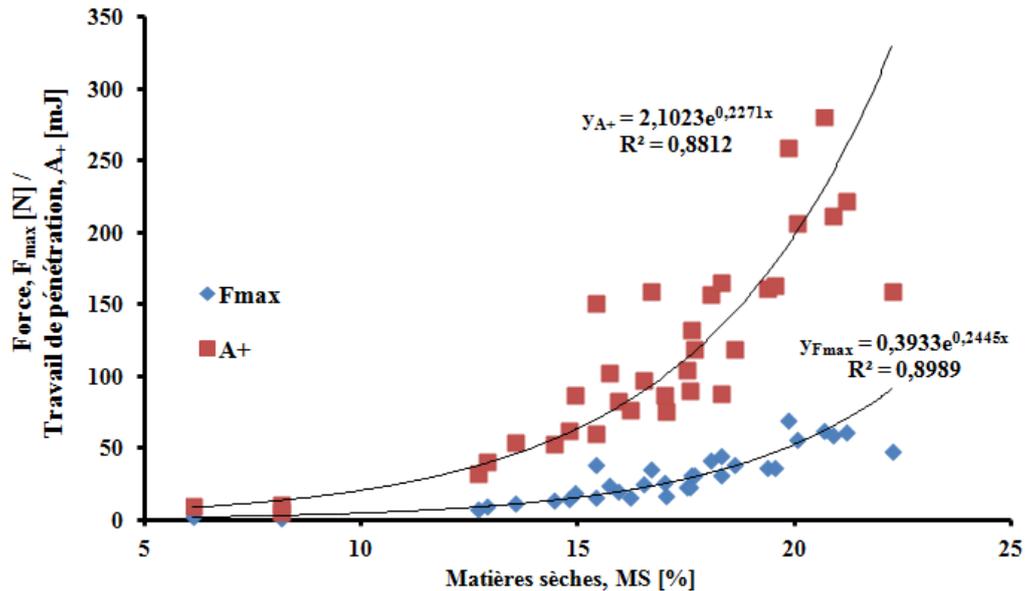


Figure 79 : Évolution de F_{max} et A_+ en fonction de la siccité de la boue déshydratée, après une flocculation par les quatre types de conditionnement (le code couleur indique le type de paramètre mesuré)

L'évolution des grandeurs texturales montre que la rigidité de la boue, qui est liée intuitivement à la force maximale pour atteindre la déformation donnée durant le cycle de compression, ainsi que le travail y associé, augmentent significativement avec l'augmentation de la siccité de la boue: plus la boue est sèche, plus elle est ferme et rigide. L'effet de rigidification du polychlorure d'aluminium relevé plus haut est directement lié à l'augmentation de la siccité après filtration.

D'après l'ensemble des résultats, les paramètres F_{max} et A_+ sont intimement liés et peuvent être utilisés comme critère de choix pour apprécier le niveau de structure de la boue déshydratée (Lau, 2000).

6. Synthèse

Ce chapitre a mis l'accent sur les principaux résultats issus des essais de filtration et de caractérisation hydro-textural du gâteau déshydraté, en lien avec les quatre types de conditionnement mis en œuvre.

Il apparaît que l'ajout du PAX-14 en addition avec un flocculant cationique a une conséquence plutôt positive sur la filtrabilité des boues résiduelles. En sa présence, le taux de matières sèches augmente à plus de 20%. Ce qui s'avère relativement intéressant à l'échelle industrielle.

Les données acquises en laboratoire pour la comparaison de l'efficacité des polymères linéaires couplés au PAX-14 sur l'étape de filtration montrent des performances plutôt

similaires, sauf dans le cas des essais impliquant les doses extrêmes du sel d'aluminium polymérisé où, le conditionnement au PAX-14/640 CT semble prévaloir sur le couple PAX-14/640 LH.

Concernant l'utilisation de flocculants branchés, ramifié ou réticulé, les candidats retenus furent les polymères 640 MEB et 640 HIB, la forme en HIB étant une conformation encore plus évoluée que son homologue MEB. Le traitement des suspensions au PAX-14 couplé à ces molécules hautement complexes, a aussi entraîné un gain notable de la siccité du matériau déshydraté. Il apparaîtrait que la floculation de la boue au PAX-14/640 HIB procurerait des performances en déshydratation les plus élevées. Néanmoins, il a été observé des cas de sous/surdosage de flocculant, se traduisant par une diminution considérable du taux de matières sèches, notamment dans le cas de l'essai sans ajout de PAX-14 et de celui relatif aux doses les plus élevées en coagulant et en polymère.

Les isothermes de désorption des échantillons de boues déshydratées, après un conditionnement aux différents protocoles, ont montré une bonne reproductibilité des mesures au niveau des points centraux. En revanche, il reste difficile de prouver avec précision le caractère moins hygroscopique des échantillons de boues ayant reçu la dose simultanée de coagulant et de flocculant au profit de ceux flocculés au polymère seul. Cet aspect de la question reste à priori peu problématique dans la mesure où, il est montré que l'eau chimiquement liée n'intervient vraiment qu'en toute fin de séchage du produit. La modélisation mathématique de ces courbes a été testée pour deux types d'équations, le modèle de GAB s'étant avéré le mieux adapté pour représenter les données expérimentales.

D'après les données obtenues en pénétrométrie, la rigidité du bio-solide est affectée par la teneur en matières sèches de la boue déshydratée; plus la boue est sèche plus elle est consistante, indépendamment de la nature du conditionnement. Les résultats montrent aussi que le sous et/ou surdosage de réactif entraînerait un ramollissement de la texture en lien avec une faible siccité.

7. Références bibliographiques

- Amadou, H. (2007). Modélisation du séchage solaire sous serre des boues de stations d'épuration urbaines, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.
- Arlabosse, P., Rodier, E., Ferrasse, J.H., Chavez, S., Lecomte, D. (2003). Comparison between static and dynamic methods for sorption isotherm measurements. *Drying Technology* **21**, 479-497.
- Baudez, J.-C. (2001). Rhéologie et physico-chimie des boues résiduelles pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage, Thèse de doctorat, École Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts, Paris, France.
- Bongiovanni, J.-M. (1998). Traitement des boues résiduelles par l'association en série d'une déshydratation mécanique et d'un séchage thermique, Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, Pau, France.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S., Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of American Chemical Society* **62**, 1723-1732.

- Christenson, J. R., Sorenson, P.B., Christenson, G.L., Hansen, J.A. (1993). Mechanisms for overdosing in sludge conditioning. *Journal of Environment Engineering* **119**, 159-171.
- Clermont, Q. (2015). Contribution à l'étude de l'impact de l'utilisation de coagulants renouvelables sur la déshydratation des boues d'épuration, Travail de fin d'études Ingénieur Civile Chimiste, Université de Liège, Liège, Belgique.
- Degrémont (1989). "Mémento technique de l'eau," Lavoisier, Paris, France.
- Dentel, S. K. (2001). Conditioning, thickening and dewatering: research update/research needs. *Water Science and Technology* **44**, 9-18.
- Dieudé-Fauvel, E., Dentel, S.K. (2011). Sludge conditioning: impact of polymers on floc structure. *Journal of Residual Science and Technology* **8**, 101-108.
- Konnur, R., Raha, S., Tanwar, J., Phanikanth, S., Pradip, Kapur, P.C. (2008). Data analysis and modeling of constant pressure batch dewatering of fine particle suspensions. *Drying Technology* **26**, 1044-1059.
- Lau, M. H., Tang, J., Paulson, A.T. (2000). Texture profile and turbidity of gellan/gelatin mixed gels. *Food Research International* **33**, 665-671.
- Léonard, A. (2003). Étude du séchage convectif de boues de station d'épuration-Suivi de la texture par microtomographie à rayons X, Thèse de doctorat, Université de Liège, Liège, Belgique.
- Li, J., Bennamoun, L., Fraikin, L., Salmon, T., Toye, D., Schreinemachers, R., Léonard, A. (2014). Analysis of the shrinkage effect on mass transfer during convective drying of sawdust/sludge mixtures. *Drying Technology* **32**, 1706-1717.
- Mamais, D., Kalaitzi, E., Andreadakis, A. (2011). Foaming control in activated sludge treatment plants by coagulants additions. *Global Nest Journal* **13**, 237-245.
- Mamais, D., Tzimas, A., Efthimiadou, A., Kissandrakis, J., Andreadakis, A. (2008). Evaluation of different sludge mechanical dewatering technologies. In "European Conference on Sludge Management", Liège, Belgium.
- Mikkelsen, L. H., Keiding, K. (2002). Physico-chemical characteristics of full scale sludges with implications to dewatering. *Water Research* **36**, 2451-2462.
- Peeters, B. (2011). Effect of activated sludge composition on its dewaterability and sticky phase, Thèse de doctorat, KU Leuven, Leuven, Belgium.
- Raynaud, M., Vaxelaire, J., Heritier, P., Baudez, J.C. (2010). Activated sludge dewatering in a filtration compression cell: deviations in comparison to the classical theory. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **5**, 785-790.
- Vaxelaire, J., Mousques, P., Bongiovanni, J.-M. (2000). Desorption isotherms of domestic activated sludge. *Environmental Technology* **21**, 327-335.

- Vaxelaire, J., Olivier, J. (2006). Conditioning for municipal sludge dewatering: from filtration compression cell tests to Belt Press. *Drying Technology* **24**, 1225-1233.
- Vaxelaire, J., Puiggali, J.R. (2002). Analysis of the drying of residual sludge: from the experiment to the simulation of Belt Dryer. *Drying Technology* **20**, 989-1008.
- Vesilind, P. A. (1988). Capillary suction time as a fundamental measure of sludge dewaterability. *Journal of Water Pollution Control Federal* **60**, 215-220.
- Wu, Y., Smith Ed, D., Novak, R. (1982). Filterability of activated sludge in response to growth conditions. *Pollution Control Federation* **54**, 4446-4456.

Chapitre IV : Séchage et retrait : analyse des résultats

Dans le quatrième chapitre, sont présentés les résultats relatifs à l'étude du séchage de la boue déshydratée, incluant la cinétique, l'analyse du retrait et des changements de texture interne.

1. Influence du couple PAX-14/polymère sur la cinétique de séchage

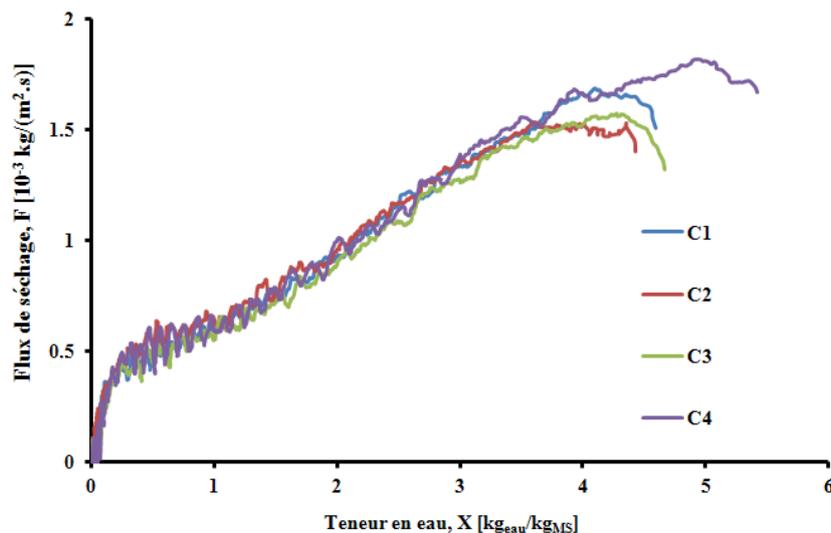
Les gâteaux de filtration ont été soumis, après leur mise en forme, à une opération de séchage dans la boucle convective décrite au Chapitre II. L'évolution de la surface de l'échantillon, indispensable à la détermination du flux de séchage est obtenue par microtomographie à rayons X. Les résultats relatifs aux quatre types de conditionnement sont tout d'abord discutés au cas par cas, suivi d'une comparaison entre eux.

1.1. Conditionnement au PAX-14/640 LH

Ce paragraphe présente les résultats des essais de séchage pour le conditionnement de la boue liquide au PAX-14/640 LH.

Afin d'estimer la marge d'erreur relative aux essais effectués sur le pilote de séchage, quatre essais ont été réalisés au point central, dans des conditions identiques. La Figure 80 montre les courbes de Krischer obtenues.

On remarque que ces courbes sont très proches les unes des autres, d'une erreur moyenne d'environ 5%. La technique de mesures offre donc une répétabilité satisfaisante. Cette répétabilité est aussi atteinte pour les courbes de séchage issues de la floculation de la suspension liquide par les autres types de conditionnement. Au niveau de leurs formes, ces courbes sont conformes à ce qui a déjà été obtenu pour des boues d'épuration: phase très courte d'augmentation du flux de séchage jusqu'à l'obtention d'un très court plateau à flux maximum, suivi d'une longue phase de décroissance thermique.



**Figure 80 : Répétabilité des courbes de Krischer au point central C_i (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})
Essais C₁, C₂, C₃ et C₄ du conditionnement au PAX-14/640 LH
*X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)**

La Figure 81 montre les courbes de perte de masse obtenues pour les différents points du plan expérimental. Par souci de concision, seule la courbe C₁ a été utilisée pour représenter le point central. La comparaison de toutes les courbes révèle des différences significatives entre les différents essais. On constate que les échantillons traités uniquement au floculant (essais A et B) présentent des temps de séchage plus longs que ceux ayant subi un traitement au floculant couplé à du PAX-14. Ainsi, dans le cas du premier groupe (A et B), la durée de séchage est respectivement de 4850 et 6100 secondes alors que pour les échantillons qui ont subi le double conditionnement, ce temps chute respectivement à 3957, 3640 et 3155 secondes (échantillons C₁, E et D).

La Figure 82 présente les courbes de Krischer correspondantes. Elles montrent que pour une même teneur en eau exprimée sur base sèche, les échantillons A et B ont des flux de séchage plus bas que leurs homologues C₁, D et E. Cette observation amène à formuler l'hypothèse selon laquelle des modifications de texture interne ont lieu dans la boue, suite à l'addition conjointe de PAX-14/640 LH. Ceci entraîne l'accélération de la migration interne de l'eau, avec pour effet d'améliorer la réponse du matériau vis-à-vis de l'étape de séchage. Ce postulat sera discuté lors de l'analyse de l'évolution de la structure interne (Cf. §2.6.1 de ce chapitre). En outre, la forme des courbes de Krischer change aussi, avec un point d'inflexion pour les courbes à la cinétique la plus lente (A et B) et une seule concavité pour les cinétiques les plus rapides (C₁, D et E), donc en présence du coagulant PAX-14.

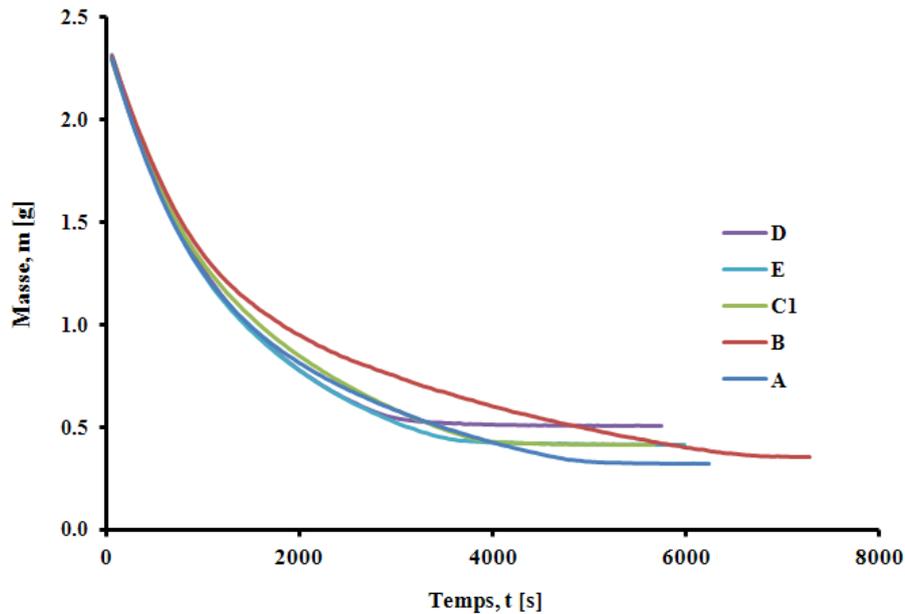


Figure 81 : Influence du couple PAX-14/640 LH sur les courbes de perte de masse
 A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C₁ (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)

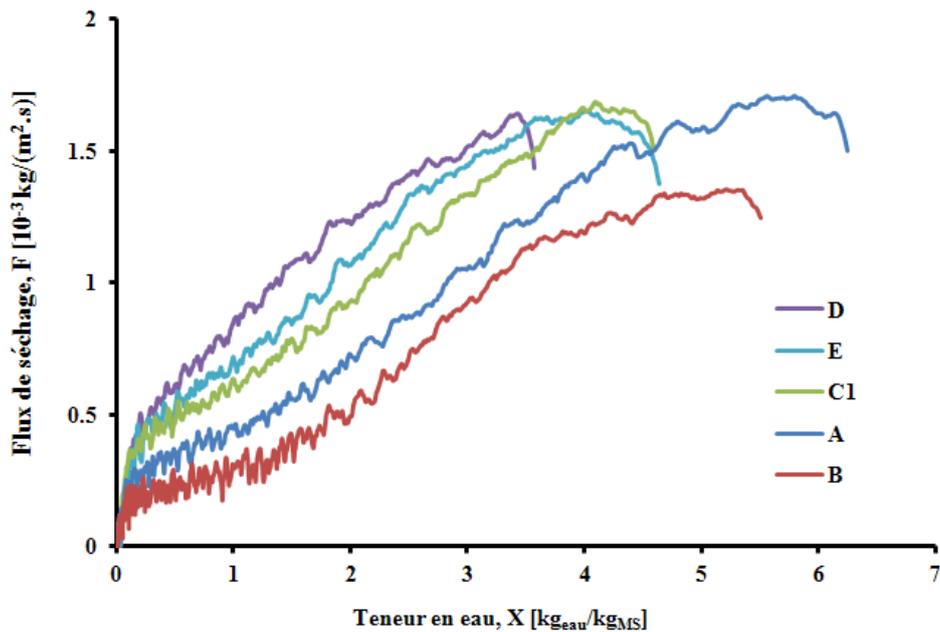


Figure 82 : Influence du couple PAX-14/640 LH sur la cinétique de séchage
 A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C₁ (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)

La Figure 83 montre les résultats après normalisation. Le flux de séchage est divisé par sa valeur maximale et la teneur en eau par sa valeur critique (localisée à la fin de la phase à flux maximal). Cette procédure permet de tenir compte du taux de matières sèches initiales variables et de corriger une éventuelle mauvaise estimation de la surface d'échange. Globalement, on observe que les essais C₁, D et E sont toujours au-dessus des échantillons

ayant reçu le traitement unique de flocculant (A et B). De plus, les essais E et D qui présentent les plus grands flux de séchage dans la zone décroissante correspondent au plus fort dosage de coagulant. On peut donc affirmer que le couple PAX-14/640 LH a un effet positif sur le comportement de la boue au séchage.

Enfin, on rappelle qu'en régime convectif, les échanges de chaleur et de matière extragranulaires sont caractérisés par des coefficients de transfert qui dépendent fortement de l'hydrodynamique au sein du sécheur. Ces coefficients de transfert, qui peuvent être obtenus à partir du flux maximal sont en accord avec ceux observés par Léonard (Léonard., 2003) lors des essais de séchage, réalisés avec le même dispositif expérimental et dans des conditions opératoires similaires. Vu les essais menés avec un seul jeu de paramètres opératoires dans ce travail, une analyse sous forme adimensionnelle de ces coefficients n'est pas pertinente.

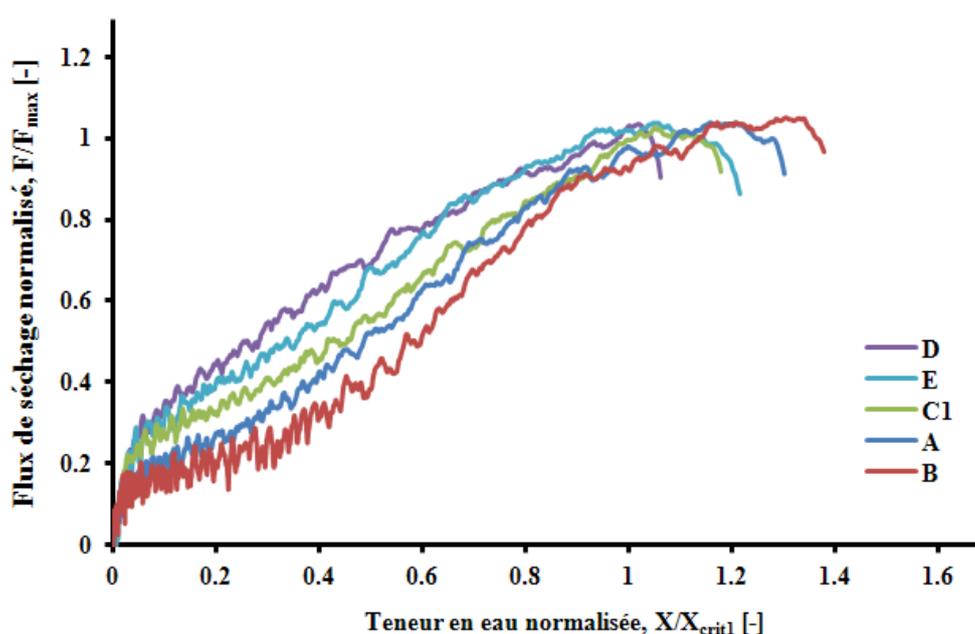


Figure 83 : Influence du couple PAX-14/640 LH sur la cinétique de séchage :
 Courbes normalisées
 A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C₁ (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)

1.2. Conditionnement au PAX-14/640 CT

Sont présentées ci-dessous; les courbes de perte de masse en fonction du temps (Figure 84) et d'évolution du flux de séchage avec la teneur en eau (Figure 85) du conditionnement au PAX-14/640 CT. Les conditions opératoires étant similaires, les valeurs de flux maximum sont du même ordre que celles obtenues avec le premier flocculant à chaîne linéaire.

On observe globalement que, pour les lots flocculés uniquement au polymère, la durée de séchage est longue: respectivement 5030 et 5265 secondes pour les essais A et B. Cette durée décroît considérablement lors de l'association coagulant/polymère linéaire. Pour les échantillons D et C₁ par exemple, on obtient des temps de séchage de l'ordre de 3615 et 3612 secondes. Une durée encore plus réduite (3450 s) est obtenue pour l'essai E. En considérant les tests B et E, relatifs au temps de séchage le plus long et celui le plus court, un effet

bénéfique d'environ 34.47% est observé. Toutefois, on peut remarquer que la teneur en eau initiale est différente d'un échantillon à l'autre. Des informations complémentaires seront fournies, notamment par le calcul des vitesses moyennes de séchage, ce qui permettra de tenir compte de la différence d'humidité initiale.

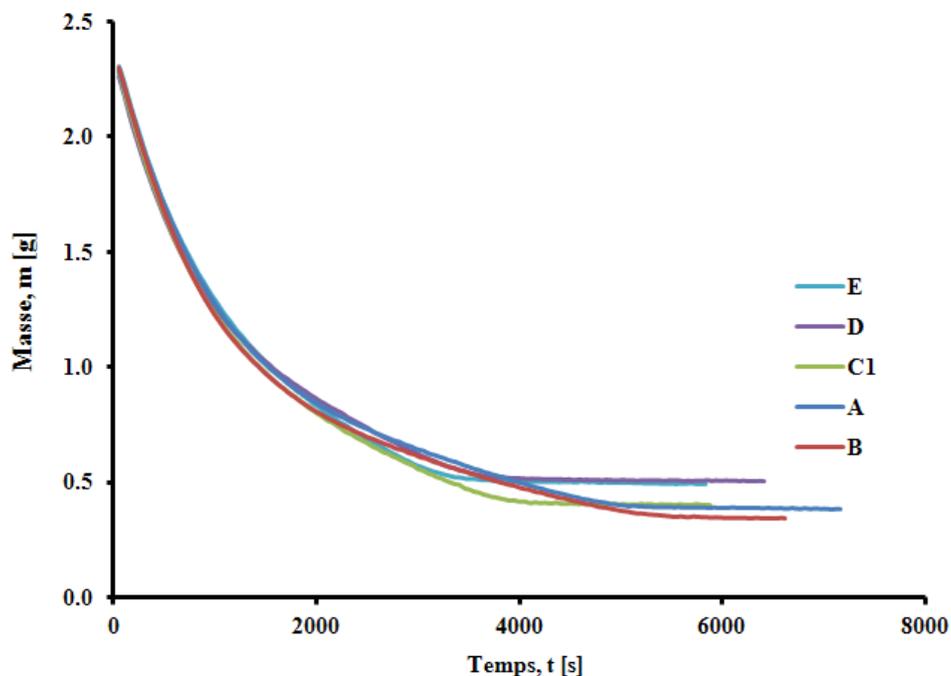


Figure 84 : Influence du couple PAX-14/640 CT sur les courbes de perte de masse
 A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C₁ (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 CT)

Concernant le flux de séchage (Figure 85), à une même teneur en eau, on observe des valeurs de flux plus élevées pour les échantillons traités par l'association PAX-14/polyélectrolyte linéaire. Après normalisation (Figure 86), les résultats indiquent que, pour des valeurs de X/X_{crit} inférieures à 0.4, F/F_{max} est plus important pour les échantillons issus du co-conditionnement impliquant le coagulant et le polymère linéaire.

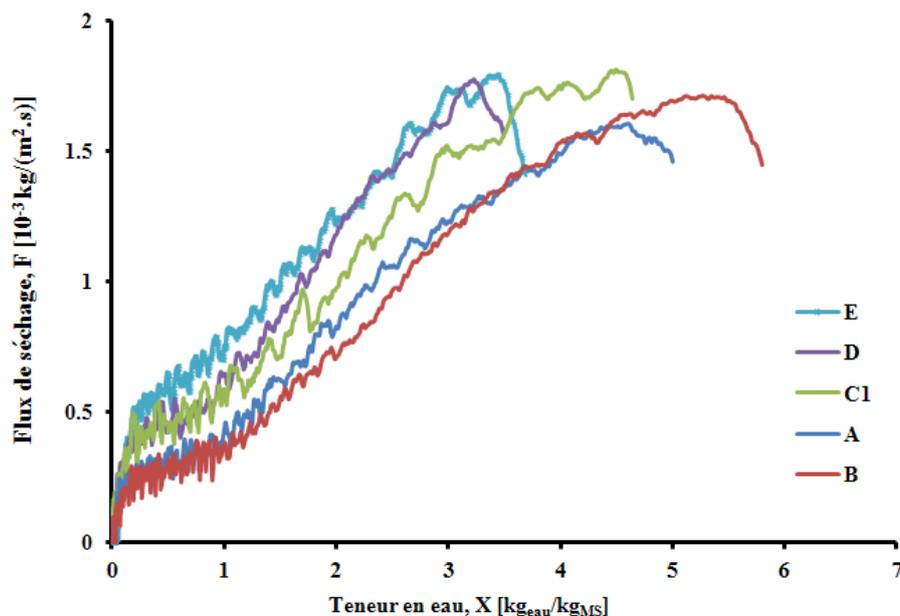
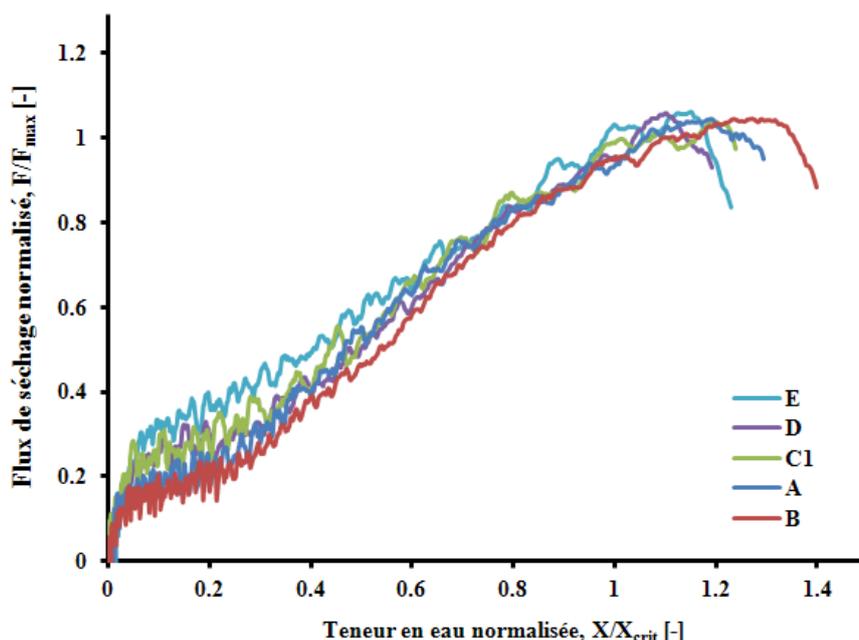


Figure 85 : Influence du couple PAX-14/640 CT sur la cinétique de séchage
 A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C₁ (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 CT)



**Figure 86 : Influence du couple PAX-14/640 CT sur la cinétique de séchage :
 Courbes normalisées**
 A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C₁ (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 CT)

Au vu des résultats apportés par ces figures, il ressort (comme dans le cas du conditionnement précédent) que le PAX-14 a une influence positive sur la cinétique, en participant à l'augmentation du flux de séchage dans la zone décroissante. Comme précédemment, la première interprétation serait la réduction des résistances internes au transfert d'eau.

1.3. Comparaison des conditionnements aux PAX-14/640 LH et PAX-14/640 CT

Dans le souci de mieux apprécier la différence au niveau des cinétiques de séchage obtenues avec les deux conditionnements employant un polymère linéaire, sont illustrées dans le Tableau 19 les données y relatives. Les grandeurs caractéristiques issues de ce tableau sont définies de la manière suivante :

- Les masses initiale et finale de l'échantillon avant et après séchage;
- La teneur en eau initiale (X_i);
- La quantité d'eau évaporée pour atteindre 95% de matières sèches, le temps de séchage correspondant et la vitesse moyenne de séchage associée.

Pour une meilleure lecture des données, la vitesse de séchage a été normalisée en prenant pour référence les résultats obtenus au point central C_i (4 gPAX-14/kg_{MS}; 6 gfloculant/kg_{MS}).

**Tableau 19 : Influence du conditionnement sur les caractéristiques de séchage :
Cas du PAX-14/640 LH et du PAX-14/640 CT**

	Essais [gPAX-14/kg _{MS} ; gPolymère/kg _{MS}]	Masse initiale [g]	Masse finale [g]	Teneur en eau initiale [g/kg _{MS}]	Quantité d'eau évaporée 95%MS [g]	Temps de séchage 95%MS [s]	Vitesse moyenne de séchage 10 ⁻⁴ [g/s]	Vitesse de séchage normalisée [-]
Conditionnement PAX-14/ 640 LH	A (0; 3)	2.386	0.317	6.527	2.052	4850	4.232	0.851
	B (0; 12)	2.386	0.355	5.721	2.012	6100	3.299	0.664
	D (8; 12)	2.383	0.504	3.728	1.852	3155	5.872	1.181
	E (8; 3)	2.388	0.410	4.824	1.956	3640	5.375	1.081
	*C_i (4; 6)	2.387	0.399	4.982	1.967	3957	4.971	1.000
Conditionnement PAX-14/ 640 CT	A (0; 3)	2.386	0.381	5.262	1.985	5030	3.946	0.730
	B (0; 12)	2.381	0.338	6.044	2.025	5265	3.847	0.712
	D (8; 12)	2.386	0.504	3.734	1.855	3615	5.133	0.950
	E (8; 3)	2.385	0.493	3.838	1.866	3450	5.409	1.001
	*C_i (4; 6)	2.384	0.411	4.800	1.951	3612	5.403	1.000

*Les échantillons C_i sont les moyennes des 4 répliques réalisées au point central.

Dans le cas du premier conditionnement (PAX-14/640 LH), la vitesse moyenne de séchage est plus importante lors de l'emploi du PAX-14, avec des résultats presque similaires pour les essais E, C_i et une vitesse moyenne de séchage nettement plus accrue pour l'essai D. En revanche, lorsque l'échantillon est conditionné par le polymère seul (640 LH), les résultats montrent des vitesses moyennes de séchage clairement inférieures, avec le minimum obtenu pour l'essai B, correspondant à la dose de floculant la plus élevée. La réduction est d'un facteur d'environ 33.6% par rapport au point central. Ce résultat confirme bien que le PAX-14 permet une réduction du temps de séchage en augmentant la vitesse d'évaporation de l'eau contenue dans la boue, et pourrait de ce fait contribuer de façon efficace à la réduction de la consommation d'énergie nécessaire au séchage de la boue.

Pour ce qui est de la floculation de la suspension de boue par le complexe PAX-14/640 CT, des vitesses moyennes similaires sont observées pour les 3 essais utilisant le double

conditionnement. Lors de l'emploi du polymère 640 CT seul, des vitesses de séchage plus faibles sont observées mais sans différence significative entre les points A et B.

Globalement les mêmes tendances sont donc observées pour les deux polymères linéaires combinés au coagulant polymérisé.

Un traitement statistique des données couvrant les 4 polymères étudiés sera présenté ultérieurement afin de discriminer leur impact sur la filière complète du traitement des boues.

Les résultats de cette comparaison ont été publiés dans la revue *Desalination and Water Treatment*, **Enhanced sludge dewatering and drying comparison of two linear polyelectrolytes co-conditioning with polyaluminum chloride**, Pambou *et al.*, xx (2016) 1-18, DOI : 10.1080/19443994.2016.1178602. L'article sous presse est annexé à la fin de cet ouvrage.

1.4. Conditionnement aux PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB

L'influence de la combinaison PAX-14/640 MEB sur la cinétique de séchage est présentée sur les Figure 87 et Figure 88.

Comme précédemment, un flux de séchage plus important est observé lors du double conditionnement en C et en E. L'essai D présente un comportement tout à fait différent, avec une chute marquée du flux matériel en fin de séchage. Ceci est en accord avec les résultats de filtration qui montraient clairement une diminution de la siccité du produit filtré par rapport aux essais C et E (Cf. §3.1 du Chapitre III), en lien avec un phénomène de surdosage du polymère ramifié. Les graphiques de Krischer normalisés (Figure 88) montrent clairement que la courbe de D se situe en-dessous des autres dans la partie à flux décroissant.

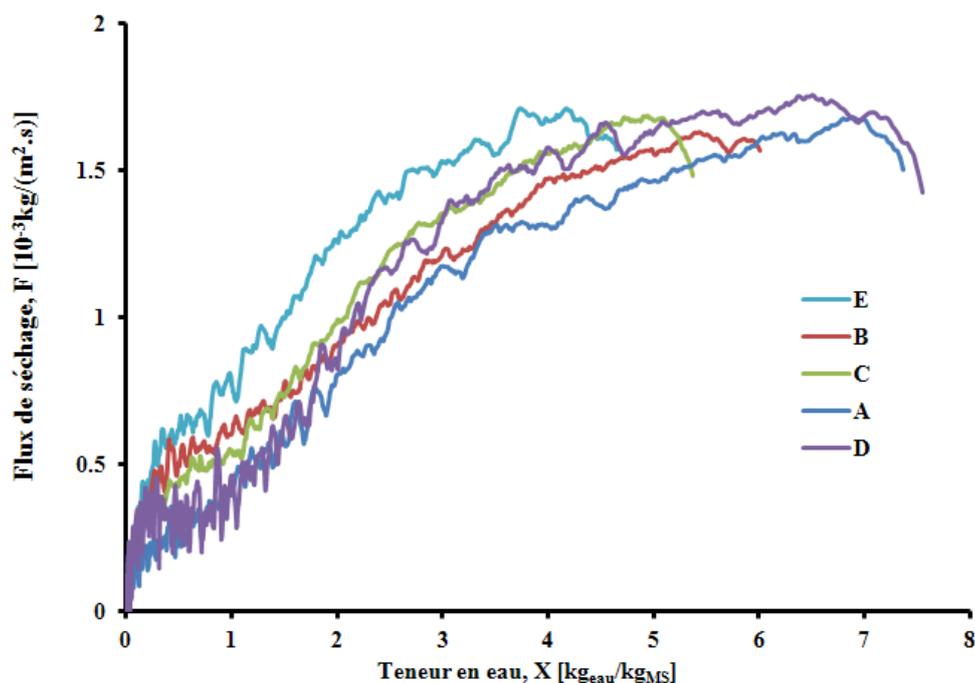
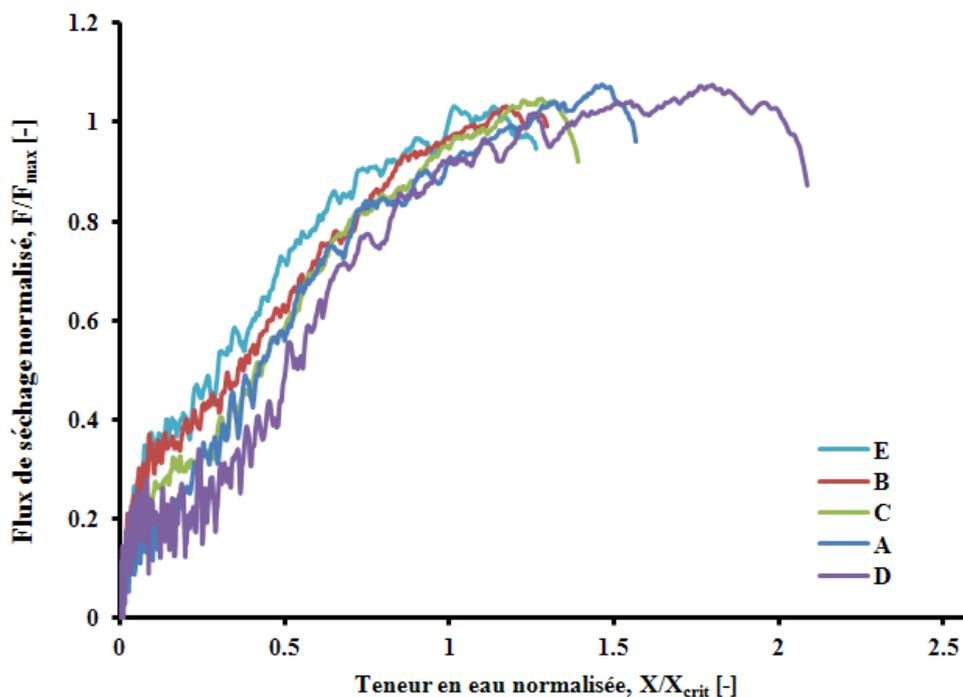


Figure 87 : Influence du couple PAX-14/640 MEB sur la cinétique de séchage
 A (0; 6 g/kg_{MS}); B (0; 24 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 MEB)



**Figure 88 : Influence du couple PAX-14/640 MEB sur la cinétique de séchage:
Courbes normalisées**

A (0; 6 g/kg_{MS}); B (0; 24 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS});

D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})

***X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 MEB)**

Les Figure 89 et Figure 90 présentent quant à elles, les résultats obtenus par le couplage du PAX-14 et le polymère 640 HIB. Aucune donnée n'est présentée pour les points A et D vu les phénomènes de sous/surdosage de polyélectrolyte précédemment observés (Cf. §3.1 du Chapitre III) et l'impossibilité de mettre en forme les échantillons.

À nouveau, les résultats indiquent que le flux de séchage est plus important lors du couplage PAX-14/640 HIB (C et E) par rapport à l'utilisation du seul floculant HIB (essai B). Par ailleurs, cet échantillon (B) est initialement plus humide que les autres, ce qui laisse penser que l'efficacité du floculant seul est clairement limitée et ne s'accompagne pas d'une libération très importante des molécules d'eau intra floc. De plus, on constate un changement de l'allure de la courbe, caractéristique d'un ralentissement plus marqué, lors de l'absence de coagulant. Le flux de séchage le plus élevé (1.9×10^{-3} kg/(m².s)) est obtenu au point E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS}). Il est d'ailleurs plus important que ceux obtenus avec les trois autres floculants.

Après normalisation (Figure 90), il apparaît qu'il soit très difficile de distinguer le flux de séchage au point central et celui issu de la courbe de l'essai E. Il semble que pour ces deux essais, le comportement au séchage soit le même.

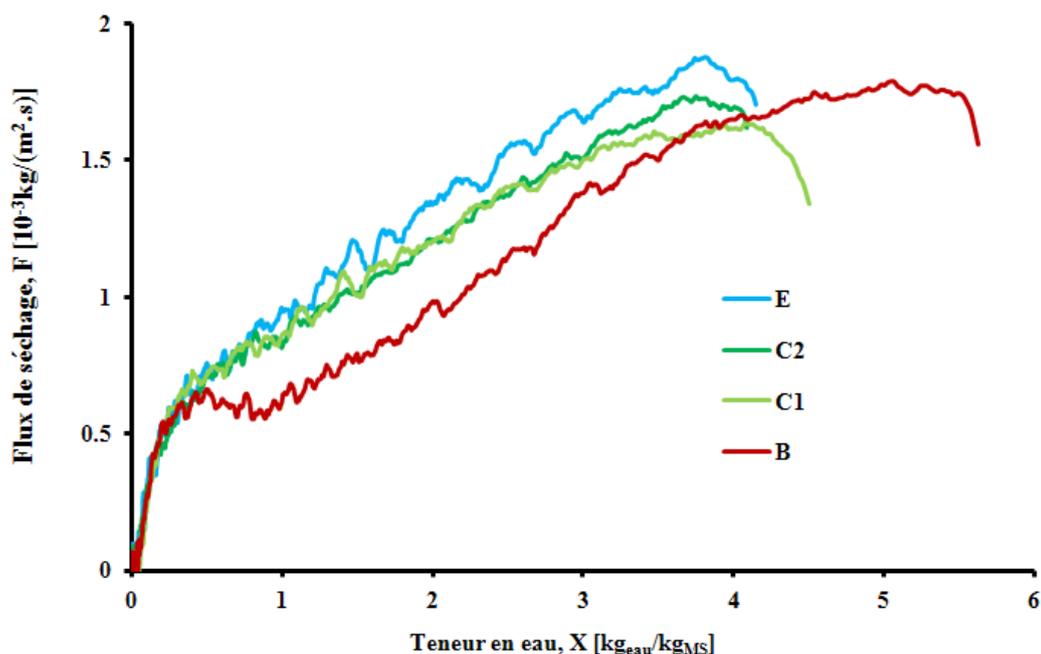


Figure 89 : Influence du couple PAX-14/640 HIB sur la cinétique de séchage
 B (0; 24 g/kg_{MS}); C_i (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 HIB)

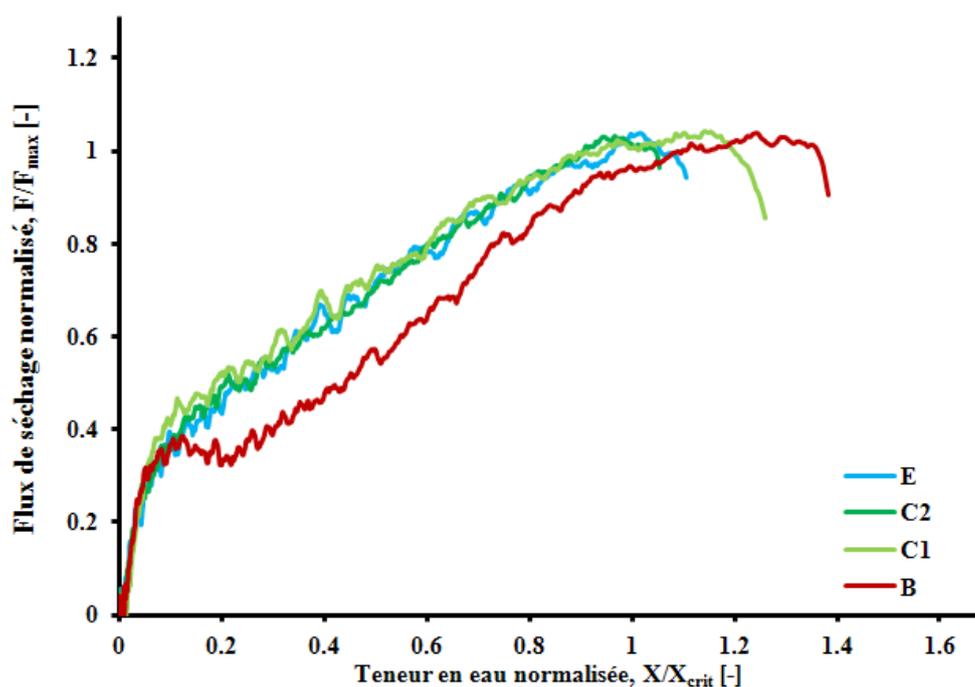


Figure 90 : Influence du couple PAX-14/640 HIB sur la cinétique de séchage :
 Courbes normalisées
 B (0; 24 g/kg_{MS}); C_i (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 HIB)

Comme dans le paragraphe §1.3 du présent chapitre, les grandeurs caractéristiques associées au séchage issues des conditionnements aux PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB sont listées dans le Tableau 20. Les échantillons A et D relatifs à la floculation de la boue par le

tandem PAX-14/640 HIB n'ayant pas subi le processus de séchage, les cases vides y relatives ont été remplacées par des tirets (-).

**Tableau 20 : Influence du type de conditionnement sur les caractéristiques de séchage :
Cas du PAX-14/640 MEB et du PAX-14/640 HIB**

	Essais [gPAX-14/kg _{MS} ; gPolymère/kg _{MS}]	Masse initiale [g]	Masse finale [g]	Teneur en eau initiale [g/kg _{MS}]	Quantité d'eau évaporée 95%MS [g]	Temps de séchage 95%MS [s]	Vitesse moyenne de séchage 10 ⁻⁴ [g/s]	Vitesse de séchage normalisée [-]
Conditionnement PAX-14/ 640 MEB	A (0; 6)	2.382	0.268	7.888	2.100	5545	3.787	0.703
	B (0; 24)	2.388	0.326	6.325	2.045	4005	5.106	0.948
	D (8; 24)	2.383	0.269	7.859	2.100	5150	4.077	0.757
	E (8; 6)	2.389	0.404	4.913	1.964	3375	5.819	1.080
	*C_i (4; 12)	2.388	0.381	5.268	1.987	3688	5.388	1.000
Conditionnement PAX-14/ 640 HIB	A (0; 6)	-	-	-	-	-	-	-
	B (0; 24)	2.387	0.348	5.859	2.021	3660	5.521	0.907
	D (8; 24)	-	-	-	-	-	-	-
	E (8; 6)	2.388	0.445	4.366	1.920	3120	6.153	1.010
	*C_i (4; 12)	2.385	0.440	4.420	1.922	3156	6.089	1.000

*Les échantillons C_i sont les moyennes des 4 répliques réalisées au point central.

Le tiret (-) indique que ces échantillons n'ont pas pu être séchés (A & D).

Si on exclut l'essai D associé à un surdosage de flocculant, on observe des vitesses moyennes de séchage plus élevées pour les échantillons ayant subi le double conditionnement au PAX-14 couplé au flocculant 640 MEB, avec des effets presque semblables pour les essais E, C_i.

Le point A associé au plus faible dosage de polymère, et en l'absence de coagulant, correspond à la plus faible vitesse moyenne de séchage observée (réduction d'un facteur d'environ 30% par rapport au point central C_i). En outre, on constate que l'effet du surdosage de polymère au point D réduit considérablement la vitesse d'évaporation de l'eau, avec pour conséquence une vitesse moyenne proche de celle obtenue sans ajout de coagulant (essai A). Le coagulant est donc d'une importance capitale sur l'amélioration du séchage. Enfin, on peut remarquer que, pour une dose maximale de flocculant et en absence de PAX-14 (essai B), on n'observe pas d'effet de surdosage sur la cinétique (diminution prononcée de la vitesse), ce qui n'est plus vrai en combinaison avec la dose maximale de PAX-14 (essai D). Une explication serait que le coagulant à forte dose aurait tendance à perturber l'action de ce polymère, entraînant un défaut de floculation de la suspension avec pour conséquence, un ralentissement de la cinétique.

Pour ce qui est de l'utilisation du tandem PAX-14/640 HIB, on constate une fois de plus que le co-conditionnement favorise l'augmentation de la vitesse d'évaporation par rapport au seul usage de polymère HIB (de l'ordre de 10%). Par contre, l'activité du PAX-14 a réellement une influence négative au-delà de 8 g/kg_{MS}, quand la dose de flocculant est maximale. Ceci est clairement observé par l'échantillon D qui n'a finalement pas pu être mis en forme, après l'étape de filtration. Par ailleurs, on obtient de bonnes performances de séchage au point B, malgré l'absence de PAX-14. La vitesse moyenne de séchage en ce point est supérieure à celles obtenues en l'absence de coagulant avec les deux polymères linéaires et assez proche de celle donnée par le flocculant ramifié. Il semblerait donc que le rôle bénéfique du sel

d'aluminium polymérisé est moins prononcé dans le cas d'un couplage avec un flocculant à la structure linéaire, et que les dosages respectifs de coagulant et de polymère doivent être sélectionnés avec soin dans le but d'obtenir une synergie positive.

1.5. Déshydratation et séchage : expériences complémentaires

D'autres expériences de filtration et de séchage de la boue ont été réalisées sur la base des résultats obtenus, notamment dans le cas du protocole impliquant le PAX-14/640 HIB.

1.5.1. Design expérimental élargi

Le design expérimental présenté au paragraphe §7.1 du Chapitre II, ne permet pas toujours d'accéder aux effets croisés des interactions. C'est pourquoi un plan d'expériences complémentaire dit "centré-croisé" est proposé sur la Figure 91. Il est conçu à partir du milieu des côtés de la matrice de base, d'où la forme étoilée, matérialisée par les essais F, G, H et I.

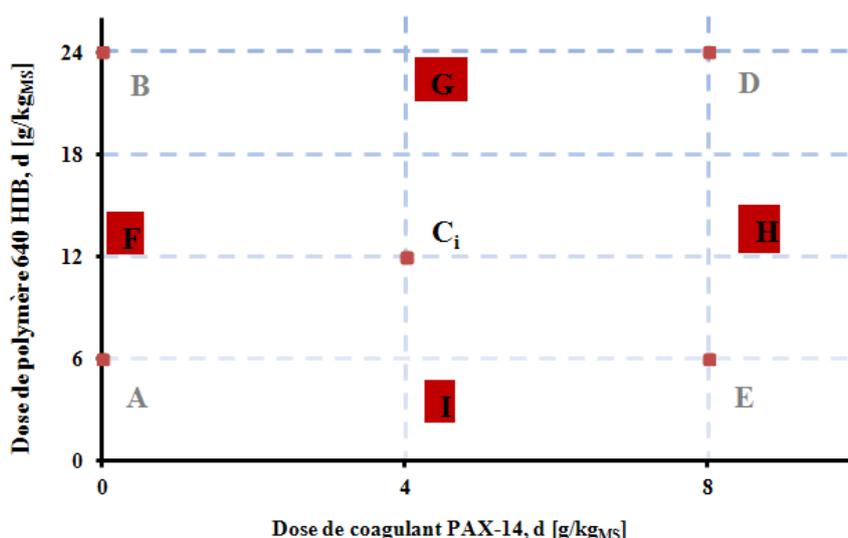


Figure 91 : Plan expérimental face centrée et croisée

1.5.2. Conditionnement au PAX-14/640 HIB

Le Tableau 21 résume les résultats de filtration et de séchage obtenus. On rappelle que le point central (C_i) est toujours pris pour référence et que les échantillons issus des essais A et D n'ont pas pu être séchés.

Les données sont classées en trois groupes dans le sens descendant des axes verticaux du plan expérimental (figure précédente).

Pour le premier groupe (B, F, A), la colonne 2 du tableau montre que la siccité du gâteau après filtration est plus élevée pour F que pour B, suggérant qu'une concentration de HIB proche de 24 g/kg_{MS} influence négativement l'étape de filtration, par une perte en siccité de l'ordre de 2%. La situation de sous-dosage de réactif, énoncée plus haut est responsable de la diminution de la siccité (environ de moitié) occasionnée sur l'échantillon A.

Tableau 21 : Paramètres de filtration et de séchage découlant du conditionnement au PAX-14/640 HIB, illustrant le design expérimental “centré-croisé”

Essai [gPAX14/kg _{MS} ; gHIB/kg _{MS}]	Siccité [%]	Masse initiale [g]	Masse finale [g]	Teneur en eau initiale [g/kg _{MS}]	Quantité d'eau évaporée 95%MS [g]	Temps de séchage 95%MS [s]	Vitesse moyenne séchage 10 ⁻⁴ [g/s]	Vitesse de séchage normalisée [-]
B (0; 24)	14.60	2.387	0.348	5.859	2.021	3660	5.521	0.919
F (0; 12)	16.39	2.385	0.389	5.131	1.976	3400	5.810	0.967
A (0; 6)	8.13	-	-	-	-	-	-	-
G (4; 24)	16.32	2.389	0.425	4.621	1.942	3840	5.056	0.842
*C_i (4; 12)	18.36	2.385	0.433	4.508	1.929	3211	6.008	1.000
I (4; 6)	16.16	2.387	0.383	5.232	1.984	3140	6.318	1.052
D (8; 24)	8.17	-	-	-	-	-	-	-
H (8; 12)	14.35	2.381	0.353	5.745	2.009	3275	6.136	1.021
E (8; 6)	18.87	2.388	0.445	4.366	1.920	3120	6.153	1.024

*Les échantillons C_i sont les moyennes des 5 répliques réalisées au point central.

Le tiret (-) indique que les échantillons n'ont pas pu être séchés (A & D).

Quant au groupe 2 (G, C_i, I), on note que des effets équivalents sont obtenus lorsque la quantité de PAX-14 est maintenue autour de 4 g/kg_{MS} et que la dose de HIB est double ou encore de moitié par rapport à la concentration de référence. Par contre, on constate qu'au niveau du point central, l'influence de ce co-conditionnement permet d'améliorer les performances de l'étape de déshydratation (près de 2% par rapport aux essais G et I).

Enfin, pour le dernier groupe (D, H, E), l'essai E semble correspondre à des conditions de filtrabilité optimales, tandis que H présenterait un effet plutôt moyen. Au “même titre” que l'élément A du groupe 1, un effet de surdosage de HIB est observé au point D, générant un défaut de performance en déshydratation proche de celle de l'échantillon A.

Le tableau précédent renferme également les éléments de réponses relatives à l'étape de séchage. Pour le premier groupe, la dernière colonne montre que les vitesses moyennes de séchage (en valeur normalisée) sont de même ordre de grandeur pour B et F, mais à chaque fois légèrement moins importantes que celle obtenue au point central. Ce qui semble confirmer l'effet du PAX-14 dans l'amélioration de la cinétique de séchage du matériau, lorsqu'il est combiné au polymère.

Quant au deuxième groupe, on note des performances similaires entre les points C_i et I. Par contre, pour le point G, on remarque un ralentissement de la cinétique de séchage alors que les performances en déshydratation sont similaires au point I. Il semblerait que l'interaction entre le coagulant et le polymère fortement dosé soit négative au niveau séchage. Ceci est peut-être en lien avec l'apparent surdosage obtenu en D mais nécessiterait des essais complémentaires pour confirmer l'interprétation.

Enfin, pour le dernier groupe, les vitesses moyennes de séchages sont à priori, du même ordre de grandeur, que ce soit pour une dose de flocculant de moitié ou égale à la dose de référence, tout en fixant la dose de PAX-14. Dans l'**annexe VI**, sont consignées quelques courbes de Krischer relatives à ces expériences.

2. Analyse des résultats de la filière déshydratation-séchage

Dans ce paragraphe, sont rappelés les points importants recueillis lors des précédentes études, afin d'acquérir une vision globale de la contribution de chaque type de conditionnement sur les étapes de déshydratation mécanique et de séchage convectif de la boue résiduaire. Une analyse statistique des données est effectuée afin de préciser les limites des conclusions énoncées. En se basant sur des études réalisées par ailleurs, un mécanisme réactionnel expliquant la haute performance du polychlorure d'aluminium dans l'étape cruciale de coagulation/floculation, est proposé. Enfin, une première analyse technico-économique est également fournie.

2.1. Bilan synthétique

Dans ce travail, quatre types de conditionnement ont été proposés pour étudier les performances de l'étape de déshydratation mécanique et de séchage des boues d'épuration.

L'examen des données de filtration révèle que les conditionnements aux PAX-14/640 CT et PAX-14/640 LH ont des performances presque équivalentes en termes d'amélioration de la siccité du produit déshydraté. Par contre, lorsqu'on observe les résultats relatifs au séchage, il semblerait que la structure linéaire à plus longue chaîne complexée au PAX-14, occasionnerait de meilleures performances.

Pour les macromolécules réticulées, on constate que le conditionnement au PAX-14/640 HIB est plus efficace pour la déshydratation que le tandem PAX-14/640 MEB. Les mêmes conclusions sont observables du point de vue de la cinétique de séchage.

2.2. Analyses statistiques

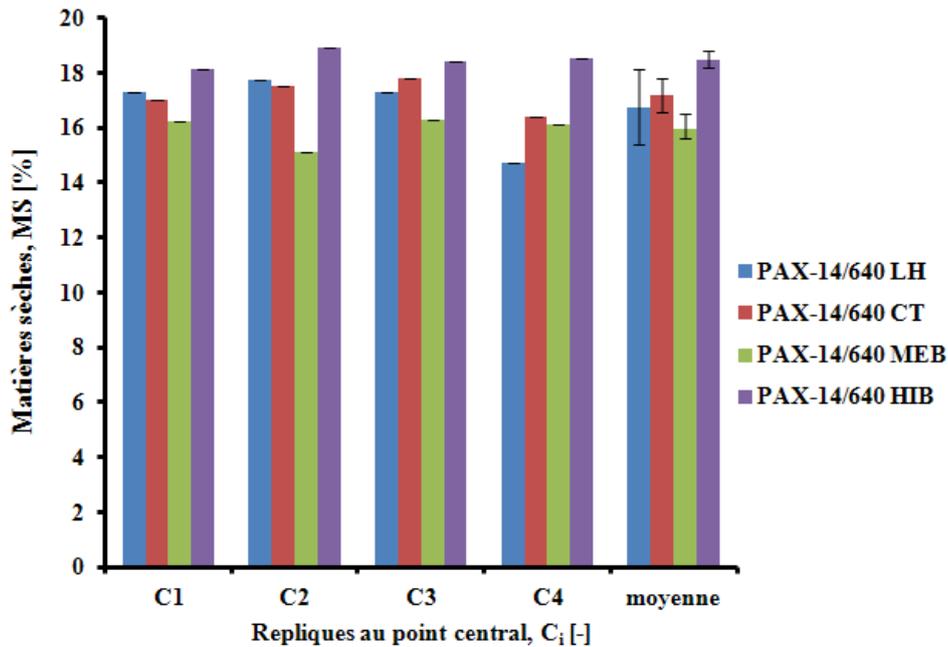
Une analyse statistique a été utilisée pour évaluer le caractère significatif des différences observées. Comme précisé au chapitre Matériels et Méthodes, l'analyse de la variance (ANOVA) est une méthode qui permet d'évaluer l'effet des différents facteurs de l'étude considérée sur la réponse des paramètres. Elle repose sur le test de Fischer-Sdénécour dont la statistique calculée pour chaque source de variable est comparée à une unique valeur donnée dans les tables de Fisher au niveau de significativité fixée généralement au seuil de 5%. On interprète souvent la probabilité p (p -valeur) associée à la valeur (F) en plus de la statistique F du modèle. Ainsi, le facteur est considéré comme influent ou significatif lorsque cette probabilité p est inférieure à 5%.

La Figure 92 présente les graphiques relatifs à la répétabilité en termes de taux de matières sèches, de temps et de vitesse moyenne de séchage au point central C_i , pour les boues floculées aux quatre types de conditionnement, afin d'avoir une vue d'ensemble des paramètres à tester en ANOVA.

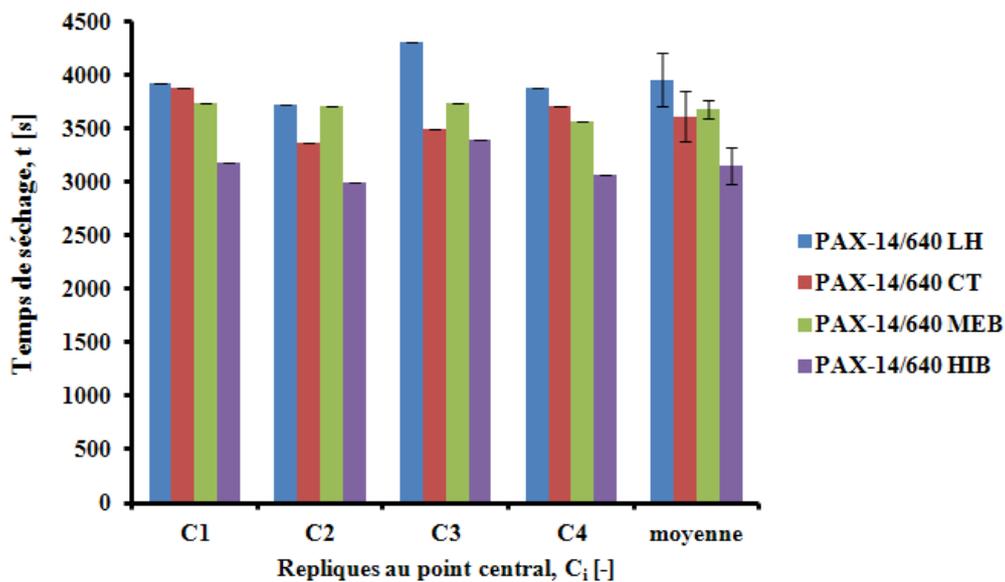
La siccité du gâteau de filtration au point central est sensiblement équivalente pour les conditionnements aux PAX-14/640 LH et PAX-14/640 CT. On constate que le couple PAX-

14/640 MEB est le moins efficace alors que le conditionnement au PAX-14/640 HIB procure le plus haut niveau de siccité en fin de déshydratation (Figure 92/a).

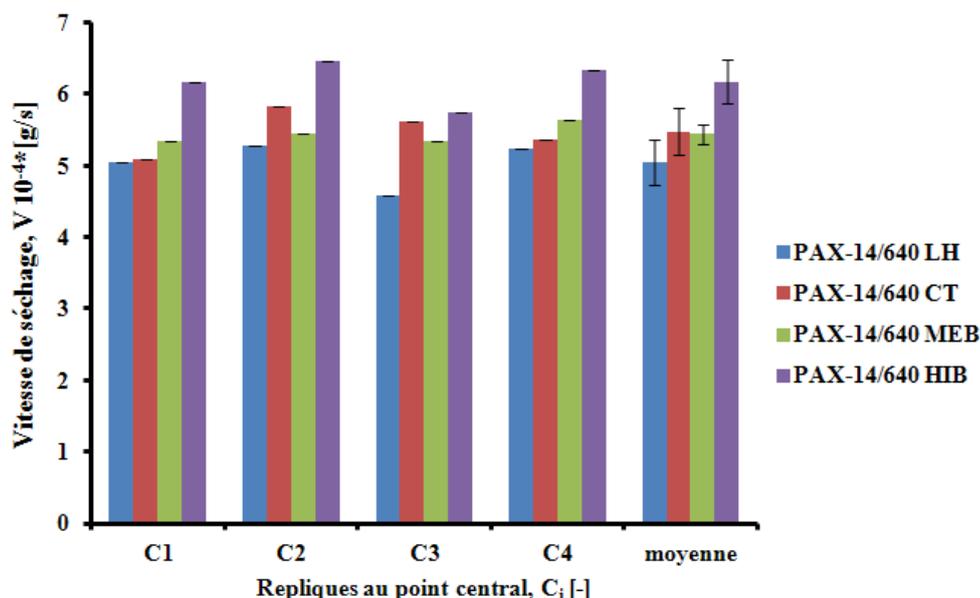
En séchage, en moyenne, les paramètres temps et vitesse de séchage sont nettement améliorés par un conditionnement de la boue par le protocole PAX-14/640 HIB. Des performances du même ordre de grandeur sont atteintes pour les expériences mettant en jeu les floculants 640 CT et 640 MEB co-conditionnés au PAX-14, et situées entre le HIB et le LH, ce dernier correspondant aux plus faibles performances (Figure 92/bc).



(a)



(b)



(C)

Figure 92 : Comparaison des paramètres siccité, temps et vitesse moyenne de séchage au point central (C_i), pour les boues floculées aux quatre types de conditionnement

2.2.1. Résultats de l'analyse statistique

Les résultats donnés par l'analyse de la variance pour la comparaison des performances des quatre types de conditionnement, puis réduit aux polymères linéaires et enfin aux structures branchées, sont détaillés dans les tableaux y associés (Tableau 22, Tableau 23 et Tableau 24). Ils comprennent la somme des carrés, le nombre de degré de libertés (d.d.l), la moyenne des carrés (variance) ainsi que la statistique F du modèle et sa probabilité associée (p-valeur).

Pour ce qui est du Tableau 22, le modèle statistique relatif aux grandeurs caractéristiques de filtration et de séchage est satisfaisant, puisque la p-valeur est chaque fois inférieure au seuil de 0.05 pour tous les différents paramètres testés. Ce qui signifie que les résultats apportent assez de preuve pour rejeter l'hypothèse nulle d'égalité des variances et accepter l'hypothèse alternative. Autrement dit, il existe bel et bien une différence significative entre les différents types de conditionnement sur le comportement de la boue à la déshydratation et au séchage.

S'agissant du Tableau 23, il indique que le paramètre MS n'est pas significatif (p-valeur= 0.591 > 0.05), on accepte alors l'hypothèse nulle (H_0) d'égalités des variances, c'est-à-dire que du point de vue déshydratation, les conditionnements aux PAX-14/640 LH et PAX-14/640 CT sont équivalents. Sur ce même tableau, on peut également observer que les p-valeurs relatives au temps et à la vitesse moyenne de séchage sont toujours supérieures au seuil α de première espèce, respectivement de p-valeur= 0.090 pour le temps et p-valeur= 0.098 pour ce qui est de la vitesse moyenne de séchage: l'hypothèse H_0 est donc acceptée. Autrement dit, la floculation des échantillons de boues par les couples PAX-14/640 LH et PAX-14/640 CT sont jugées équivalents vis-à-vis des performances de l'étape de séchage.

Tableau 22 : Table de l'ANOVA réalisée sur les paramètres caractéristiques de filtration/séchage (en C₁, C₂, C₃ et C₄), obtenus après floculation de la suspension brute par les quatre types de conditionnement

Paramètres testés	Sources de variation	Sommes des carrés	Degré de liberté	Moyennes des carrés	F	Probabilité (p-valeur)
MS [%]	Entre groupes	13.698	3	4.566	6.726	0.007
	À l'inter groupes	8.147	12	0.679	-	
	Total	21.844	15	-	-	
Temps de séchage [s]	Entre groupes	1329942.19	3	443314.06	11.491	0.001
	À l'inter groupes	462943.75	12	38578.65	-	
	Total	1792885.94	15	-	-	
Vitesse de séchage [g/s]	Entre groupes	2.680	3	0.893	11.188	0.001
	À l'inter groupes	0.958	12	0.080	-	
	Total	3.638	15	-	-	

Tableau 23 : Table de l'ANOVA réalisée sur les paramètres caractéristiques de filtration/séchage (en C₁, C₂, C₃ et C₄), obtenus après floculation de la suspension brute par les conditionnements aux PAX-14/640 LH vs PAX-14/640 CT

Paramètres testés	Sources de variation	Sommes des carrés	Degré de liberté	Moyennes des carrés	F	Probabilité (p-valeur)
MS [%]	Entre groupes	0.370	1	0.370	0.321	0.591
	À l'inter groupes	6.903	6	1.151	-	
	Total	7.273	7	-	-	
Temps de séchage [s]	Entre groupes	238050	1	238050	4.062	0.090
	À l'inter groupes	351600	6	58600	-	
	Total	589650	7	-	-	
Vitesse de séchage [g/s]	Entre groupes	0.389	1	0.389	3.820	0.098
	À l'inter groupes	0.610	6	0.102	-	
	Total	0.999	7	-	-	

Enfin, le Tableau 24 illustre les résultats de l'ANOVA pour les conditionnements aux PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB. On remarque que la probabilité associée au caractère significatif est corrélée à l'efficacité du procédé de déshydratation et de séchage. Toutes les valeurs fournies par ledit tableau sont inférieures au seuil de 5%. Il y a donc une différence significative des performances obtenues avec les deux conditionnements sus-évoqués, sur le comportement de la boue à la filtration et au séchage convectif.

Tableau 24 : Table de l'ANOVA réalisée sur les paramètres caractéristiques de filtration/séchage (en C₁, C₂, C₃ et C₄), obtenus après floculation de la suspension brute par les conditionnements aux PAX-14/640 MEB vs PAX-14/640 HIB

Paramètres testés	Sources de variation	Sommes des carrés	Degré de liberté	Moyennes des carrés	F	Probabilité (p-valeur)
MS [%]	Entre groupes	13.107	1	13.107	63.238	0.0002
	À l'inter groupes	1.244	6	0.207	-	
	Total	14.351	7	-		
Temps de séchage [s]	Entre groupes	564453.130	1	564453.130	30.417	0.001
	À l'inter groupes	111343.751	6	18557.290	-	
	Total	675796.880	7	-		
Vitesse de séchage [g/s]	Entre groupes	1.067	1	1.067	18.417	0.005
	À l'inter groupes	0.348	6	0.058	-	
	Total	1.415	7	-		

D'après les résultats donnés par les tables de l'ANOVA, il ressort que les performances des polymères linéaires combinés au polychlorure d'aluminium sont globalement similaires vis-à-vis de l'étape de filtration et de séchage (Tableau 23). Ce qui est justifié par la valeur du nombre de Fisher-Snédecor (F) ainsi calculé, dont l'abondance est quasi faible pour chaque paramètre testé (MS: F= 0.321; temps de séchage: F= 4.062 et vitesse de séchage: F= 3.820). En revanche, on voit qu'il y a réellement une différence de performance entre les deux polymères de conformations branchées: d'une part, par la valeur de la p-valeur <5%, mais également par la statistique F qui présente a priori une plus grande abondance (MS: F= 63.238; temps de séchage: F= 30.417 et vitesse de séchage: F= 18.417) (Tableau 24). Par contre, le dosage de ce type de polyélectrolyte est plus important, mais confèrerait aux floes de boue formés une plus grande résistance mécanique.

2.2.2. Test de Student (test-t)

Pour confirmer les conclusions énoncées au Tableau 24, un test-t dit de "Student" a été réalisé. Ce test paramétrique repose sur la comparaison des moyennes des échantillons de boues des conditionnements aux PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB.

Les conditions du test-t sont les suivantes :

Hypothèse nulle d'égalité des moyennes : H₀

$$\mu_0 - \mu_1 = 0$$

Hypothèse alternative : H₁

$$\mu_0 - \mu_1 \neq 0$$

La variable aléatoire t (Éq. 34) suit une loi de Student.

$$t = \frac{\mu_0 - \mu_1}{\sqrt{s^2 \left(\frac{1}{n_0} + \frac{1}{n_1} \right)}} \quad (\text{Éq. 34})$$

$$s^2 = \frac{(n_0-1) \times s_0^2 + (n_1-1) \times s_1^2}{(n_0-1) + (n_1-1)} \quad (\text{Éq. 35})$$

n_0 : Le nombre d'échantillons de l'expérience 0;
 n_1 : Le nombre d'échantillons de l'expérience 1;
 s_0 : La variance du nombre d'échantillons de l'expérience 0;
 s_1 : La variance du nombre d'échantillons de l'expérience 1;
 μ_0 et μ_1 : Les moyennes respectives des expériences 0 et 1.

Dans le Tableau 25, sont rassemblés les résultats du test-t de Student. Pour les trois paramètres considérés, on remarque que la valeur de t (Statistique t) est à chaque fois supérieure à la valeur critique du test (t unilatéral) au seuil respectif de **0.0003**, **0.0026** et **0.0063** (inférieur à 5%) (Tableau 25/abc). L'hypothèse nulle H_0 est rejetée, par conséquent, l'impact du conditionnement de la boue au couple PAX-14/640 MEB sur la filtration et le séchage est significativement différent de celui engendré par le duo PAX-14/640 HIB.

De plus, la comparaison des moyennes issues des sous-entités dudit tableau montre que les paramètres relatifs à l'efficacité du procédé sont plus favorables dans le cas de la boue conditionnée au coagulant PAX-14 et la chaîne réticulée. En effet, dans le cas du PAX-14/640 HIB les valeurs des grandeurs caractéristiques sont respectivement de (**18.485%**; **3156.25 s** et **6.1765×10⁻⁴ g/s**) alors qu'elles sont de (**15.925%**; **3687.5 s** et **5.446×10⁻⁴ g/s**) dans le second cas.

Ces conclusions suggèrent que la floculation de la suspension de boue liquide au conditionnement PAX-14/640 HIB est susceptible d'influencer de manière positive les étapes ultérieures du traitement de la boue résiduaire.

Tableau 25 : Table d'égalité des moyennes du test de Student, réalisée sur les paramètres caractéristiques de filtration/séchage (en C₁, C₂, C₃ et C₄) des conditionnements aux PAX-14/640 MEB vs PAX-14/640 HIB

Paramètre (Matières sèches)	PAX-14/MEB	PAX-14/HIB
Moyenne	15.925	18.485
Variance	0.309	0.105
Observations	4	4
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	5	
Statistique t	7.952	
P(T<=t) unilatéral	0.0003	
Valeur critique de t (unilatéral)	2.015	
P(T<=t) bilatéral	0.0005	
Valeur critique de t (bilatéral)	2.571	

(a)

Paramètre (Temps de séchage)	PAX-14/MEB	PAX-14/HIB
Moyenne	3687.5	3156.25
Variance	7341.667	29772.917
Observations	4	4
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	4	
Statistique t	5.515	
P(T<=t) unilatéral	0.0026	
Valeur critique de t (unilatéral)	2.132	
P(T<=t) bilatéral	0.0052	
Valeur critique de t (bilatéral)	2.776	

(b)

Paramètre (Vitesse de séchage)	PAX-14/MEB	PAX-14/HIB
Moyenne	5.446	6.177
Variance	0.019	0.097
Observations	4	4
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	4	
Statistique t	4.292	
P(T<=t) unilatéral	0.0063	
Valeur critique de t (unilatéral)	2.132	
P(T<=t) bilatéral	0.0127	
Valeur critique de t (bilatéral)	2.776	

(c)

2.3. Mécanisme de coagulation/floculation en présence de polychlorure d'aluminium (PAX-14)

Comme observé tout au long de cette thèse, le polychlorure d'aluminium a un effet positif sur les phases de déshydratation et de séchage des boues d'épuration. Dans ce paragraphe, il est proposé, un mécanisme réactionnel pouvant expliquer les potentialités de ce réactif.

Le mécanisme d'interaction des coagulants et les particules colloïdales contenues dans la boue est explicité par les schémas réactionnels décrits à la Figure 93.

Tout d'abord, des petits précipités d'aluminium fortement chargés (sels d'aluminium classiques comme l'alun ou $Al_2(SO_4)_3$) forment des complexes avec les particules contenues dans la boue (chargées négativement) par le mécanisme de neutralisation de charges (**Precipitation Charge Neutralization, PCN**). Les complexes "Al-boue" ainsi créés sont pontés par de l'aluminium précipité pour former des floes décantables (Duan, 2001, 2003). Ceci est schématisé sur la Figure 93/a.

Contrairement au mécanisme de coagulation impliquant les sels d'aluminium classiques, le mécanisme de coagulation des espèces polymères du PAX (polymère- Al_{13}) est mal connu

jusqu'à ce jour. Pour interpréter ce phénomène dans le cas du PAX-14, la Coagulation Électrostatique par Patch (**Electrostatic Patch Coagulation, EPC**) a été proposée par (Wang, 2002; Ye, 2007). Les espèces d' Al_{13} assez stables et hautement chargées positivement peuvent être adsorbées sur la surface de particules de la boue, chargées négativement. Ce qui induit leur agrégation et leur réarrangement, pour finalement former des "plaques" chargées positivement (**Positively Charged Patches**). Les forces électrostatiques entre les "plaques" d'une particule et les surfaces négatives de la suspension de boue permettent d'assembler les particules entre elles, pour ensuite former des gros flocons (Figure 93/b).

En outre, les espèces Al_{13} ont toujours tendance à s'agréger entre elles pour former des clusters, au fur et à mesure de l'augmentation de la dose de PAX-14 (jusqu'à une certaine limite). Ce qui conduit à une conformation en spirale plus solide et plus volumineuse lors de la réaction de pontage inter-particulaire (**Interparticle Bridging Adsorption**) (Figure 93/c).

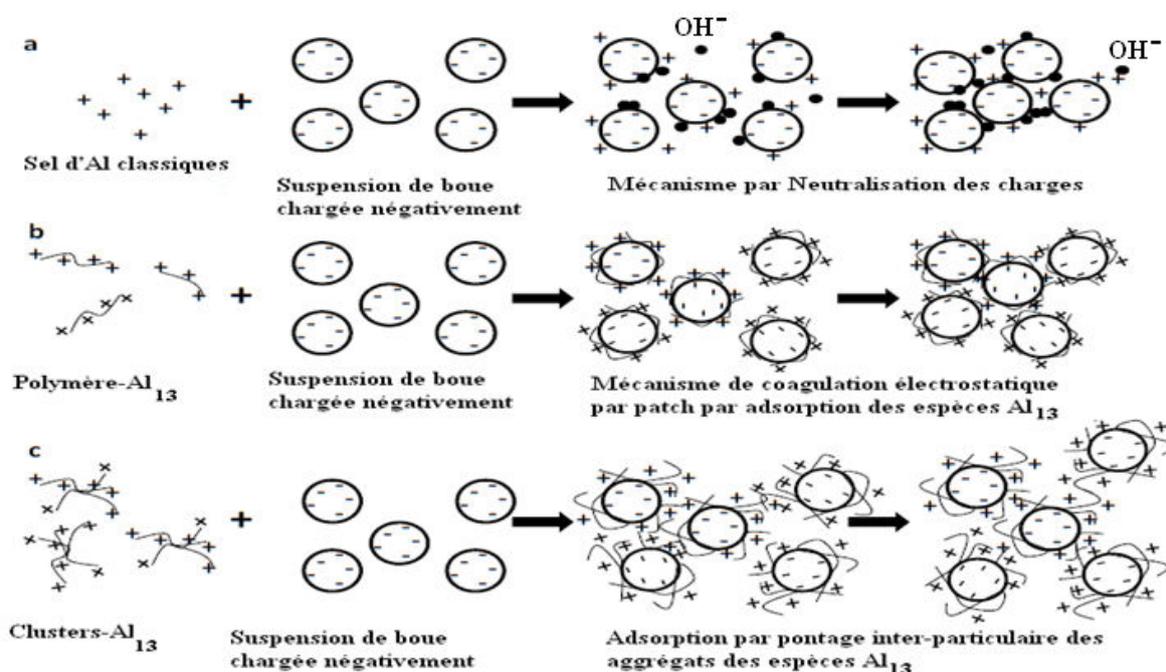


Figure 93 : Représentation schématique de la coagulation par les sels d'aluminium classiques Al^{3+} (a) et ceux impliquant les espèces Al_{13} -polymère (b) et Al_{13} -cluster (c) générées par le PAX14 (Lin, 2008a; Peeters, 2011; Wang, 2002; Ye, 2007)

Néanmoins, il apparaît que la coagulation reste quand même un problème complexe. Il est toujours difficile d'évaluer les parts prises par chaque type d'interaction, compte tenu de la complexité des réactions qui s'y déroulent lors du traitement de la suspension de boue. Par ailleurs, il faut ajouter à cette complexité les interactions entre les structures obtenues après coagulation au PAX-14 et le floculant. Certaines interprétations seront proposées après examen de l'évolution des structures internes en cours de séchage (Cf. §2.6 du même chapitre).

De ce mécanisme, on déduit que l'espèce réactive du PAX-14 adopte une conformation spatiale plus volumineuse lorsqu'il est mis au contact d'une suspension liquide. Ce qui permet d'accroître la probabilité de rencontre des particules et donc de ponter un nombre plus important de flocons. Finalement, dans cette structure "ouverte" (nous en reviendrons), les

molécules d'eau seraient plus facilement libres dans la boue, avec pour double effet de faciliter la filtration et le séchage.

2.4. Aspects technico-économiques du double conditionnement sur la filière de traitement

Dans cette partie, une comparaison technico-économique de l'ajout de flocculant seul ou combiné au polychlorure d'aluminium sur la rentabilité du coût de la filière de traitement, est proposée. Elle prend en compte uniquement les coûts de fonctionnement qui peuvent se diviser en 2 postes: le coût associé aux réactifs à mettre en œuvre et celui engendré par le séchage. Le Tableau 26 présente les prix unitaires des consommables (réactifs) et celui du kWh thermique, qui serviront de base pour le calcul.

Tableau 26 : Tarification des consommables (réactifs) et du kWh chaleur (HTVA)

	Coagulant PAX-14	Polymère 640 LH	Prix unitaire énergie
Consommables	2665 €/t _{MA} *	3600 €/t _{MA} *	0.03 €/kWh

t_{MA}*: tonne en matières actives

La comparaison des coûts de traitements est réalisée sur l'exemple du conditionnement de la boue liquide au PAX-14/640 LH, et ce au niveau des essais B, C et D et en considérant le traitement d'une tonne de boues liquides à 1% de MS de départ. Sur cette base, l'estimation du prix de revient associé au gain énergétique est présentée dans le Tableau 27.

Pour chaque essai, les différents coûts de fonctionnement sont cumulés en prenant en compte la part engendrée par l'étape de coagulation/floculation du produit liquide et celle liée à l'opération de séchage limitée à 95% MS, en se basant sur la consommation énergétique de deux sècheurs convectifs de type séchoir à bandes (Arlabosse, 2012). L'hypothèse majeure qui est faite est que le temps de séchage global est réduit du même facteur à l'échelle industrielle qu'à l'échelle du laboratoire.

Le coût de référence est celui associé au conditionnement de la boue au point B (sans ajout de coagulant). Les calculs numériques permettant d'aboutir aux différents coûts de revient sont détaillés à l'**annexe VII**.

Il se déduit du tableau que le traitement des boues conditionnées au polymère seul (ici le 640 LH) coûte de l'ordre de 158 à 239 € par tonne de MS, selon les performances du sécheur. Dans les deux scénarios alternatifs, le prix d'utilisation du PAX est contrebalancé par la réduction de la facture énergétique. Pour le sécheur le moins performant, le point C permet une réduction de 52€/tonne de MS, soit 32% en relatif. Concernant le sécheur le plus énergivore, une réduction relative en coût de 45%, soit 109 € peut être obtenue au point D. Ces chiffres montrent l'importance des performances du sécheur au niveau du gain obtenu mais incitent également à valider les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire à un niveau industriel. Il est par ailleurs intéressant de noter qu'au point C, le coût du couple coagulant/flocculant est du même ordre de grandeur que le flocculant seul utilisé en B, vu la réduction du dosage de flocculant. Il serait donc possible, à coût d'exploitation quasi constant au niveau du poste de déshydratation mécanique, d'améliorer fortement l'empreinte économique d'une opération de séchage.

Ces derniers mois, les cours des énergies fossiles ont fortement baissé. Même avec un prix du kWh thermique divisé par deux (0.015 €/kWh), l'utilisation de polychlorure d'aluminium en ajout au polymère, reste économiquement intéressante.

Tableau 27 : Bilan économique du co-conditionnement sur la rentabilité de l'étape de séchage

	Rapportées à 1 tonne de MS		
	B	C	D
Quantité de MS [kg]	1000	1000	1000
Dose de PAX-14 [g]*	0	4000	8000
Dose de 640 LH [g]	12000	6000	12000
Prix PAX-14 [€/t _{MA}]	0	10.66	21.32
Prix 640 LH [€/t _{MA}]	43.2	21.6	43.2
Boue humide [kg]	6729	5780	4672
Masse d'eau [kg]	5729	4780	3672
Tps séch. norm. [-]	1	0.649	0.517
Conso. sécheur 1 [700 kWh/t _{EE*}] à 95% de MS	3810	2472	1971
Conso. sécheur 2 [1200 kWh/t _{EE*}] à 95% de MS	6532	4237	2191
Prix sécheur 1 [€/t _{MS}]	114	74	59
Prix sécheur 2 [€/t _{MS}]	196	127	66
Total sécheur 1 [€/t_{MS}]	158	106	124
Total sécheur 2 [€/t_{MS}]	239	159	130

Dose de PAX-14 [g]*: g d'Al/kg_{MS}

t_{EE*}: tonne d'eau évaporée

2.5. Caractérisation du retrait volumique

Au cours du processus de séchage d'un matériau, l'air et le produit à sécher échangent de la chaleur par convection. Pour quantifier ces échanges qui ont une influence sur la cinétique de séchage, il faut estimer l'évolution de la surface de l'échantillon durant le séchage. Estimer

cette surface revient aussi à déterminer le retrait volumique. Il est défini par l'équation établie au paragraphe §3.4.3 du Chapitre I.

L'étude expérimentale a nécessité pour chaque essai, d'utiliser deux extrudats issus du même gâteau de filtration. Le premier est séché en continu jusqu'à l'obtention de la courbe complète de perte de masse. Le second est utilisé pour des séchages interrompus en alternance avec des mesures tomographiques. L'échantillon est pesé avant et après chaque mesure tomographique. Finalement, les données couplées des mesures de la masse et les images tomographiques d'une part, et de l'humidité de l'échantillon d'autre part, serviront de support pour la détermination de la courbe de retrait.

2.5.1. Conditionnement au PAX-14/640 LH

Les résultats de retrait pour les extrudats de boues issus du conditionnement au PAX-14/640 LH sont présentés sur la Figure 94. Ces courbes décrivent la déformation volumique V/V_0 en fonction de la teneur en eau X/X_0 normée sur la valeur initiale.

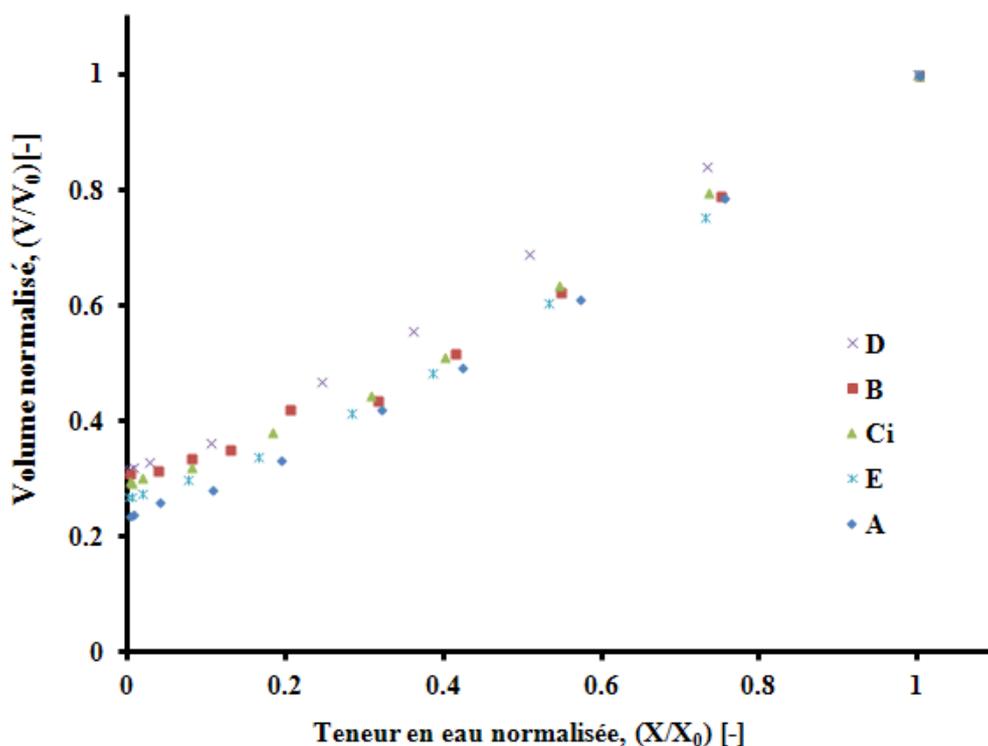


Figure 94 : Courbes de retrait obtenues après un conditionnement de la suspension de boue liquide au PAX-14/640 LH

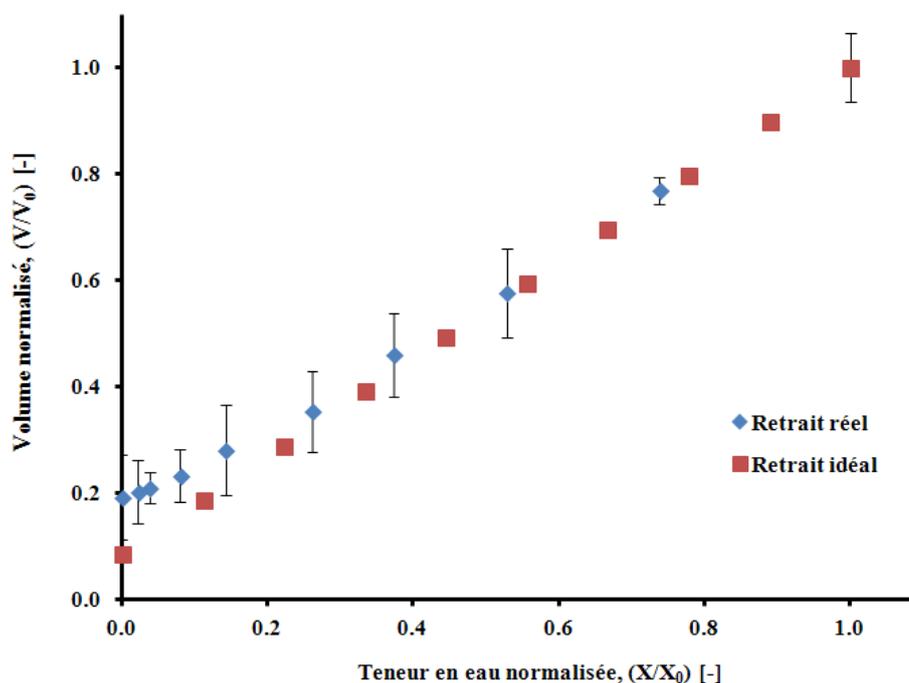
A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); Ci (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});

D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})

*X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)

L'évolution des courbes de retrait durant le séchage, laisse apparaître deux phases linéaires distinctes. La première indique que le volume de l'échantillon décroît linéairement avec sa teneur en eau jusqu'à un point seuil localisé autour de $X/X_0=0.2$. En-dessous de cette valeur, on assiste à une rupture de pente qui matérialise le début de la seconde phase de retrait, jusqu'à ce que l'échantillon atteigne ses dimensions finales.

La première zone linéaire est caractéristique d'un retrait idéal. Celle-ci s'explique par le fait que le matériau à sécher étant considéré comme un système biphasique (solide/fluide), la réduction de son volume correspond exactement à la quantité d'eau évaporée lors de l'opération de séchage. Dans ce cas, la texture du solide n'entrave pas le processus de rétraction de l'échantillon, comme le montre la Figure 95 où, le volume moyen de l'échantillon durant le séchage (retrait réel) est comparé à un retrait idéal. On constate que ces deux courbes se superposent presque parfaitement dans la gamme des teneurs en eau comprises entre 1 et 0.2 kg_{eau}/kg_{MS}. Ce comportement a également été observé sur les courbes de retrait issues des autres types de conditionnement. Par souci de concision, il ne sera plus présenté par la suite.



**Figure 95 : Comparaison entre retrait idéal et retrait mesuré :
Cas de l'essai A du conditionnement au PAX-14/640 LH**

Durant la seconde phase, le bio-solide se durcit et se consolide au fur et à mesure que l'on s'approche des humidités voisines de zéro et influence alors le phénomène de retrait (Léonard, 2003; Vaxelaire, 2002). Le retrait ralentit jusqu'à l'obtention des dimensions finales de l'échantillon. Dans cette seconde période, le retrait est essentiellement contrôlé par les propriétés physiques et rhéologiques du matériau (Viscosité, élasticité...), la vapeur d'eau est remplacée par de l'air et on assiste à une création de la porosité. Contrairement à ce qui a été observé par Léonard (Léonard, 2003), durant cette seconde période, il apparaît un ralentissement du retrait plutôt qu'un plateau (droite horizontale). Pourtant, ce type de ralentissement dont la pente est plus faible que le retrait idéal existe bel et bien dans la littérature. Il est généralement rencontré pour les matériaux solides déformables, tandis que le premier cas (existence d'un plateau) fait référence en générale à une matrice solide indéformable: on parle de retrait nul (Chemkhi, 2008).

Pour tous les essais considérés avec le flocculant 640 LH, on peut constater qu'il n'y a globalement pas de différences significatives entre ces courbes, le retrait final est d'environ 70% du volume initial de l'échantillon de départ. Le même résultat a été obtenu par Li et al. (Lie, 2014) dans le cas de l'étude du séchage d'une boue provenant de la station d'épuration d'Oupeye dans la commune de Liège, mais également décrit dans la thèse de Léonard (Léonard., 2003) sur un chapitre consacré à l'étude de l'influence de l'humidité de l'air sur le retrait de la boue d'Embourg. Le résultat trouvé suggère donc qu'il n'y a globalement pas d'influences **de la dose de PAX-14/640 LH** sur la courbe de retrait. En revanche, on observe que l'échantillon D semble s'écarter légèrement du bloc formé par les autres essais.

Pour tenter de comprendre cette différence de comportement, sont repris sur la Figure 96, les points expérimentaux relatifs à cet essai ainsi que la courbe du retrait idéal. On constate une déviation par rapport au retrait idéal dès le départ, signe du développement d'une porosité, confirmée par l'analyse tomographique présentée au §2.6.1 du présent chapitre. De plus, les expériences de texturométrie ont également montré que ce point se différencie des autres essais (§5.2 du Chapitre III). Il apparaît que la structure de cet échantillon a tendance à se rigidifier plus rapidement au cours de son séchage, confirmant l'impact des propriétés rhéologique du solide sur le retrait.

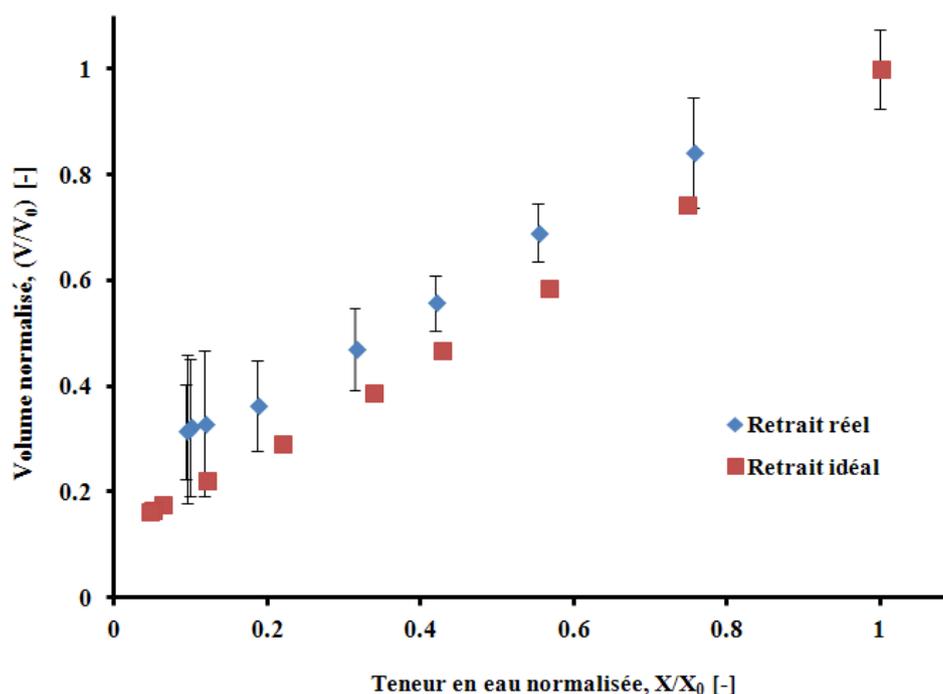


Figure 96 : Évolution du retrait pour deux types de configuration différente:
 Cas de l'essai D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}) du conditionnement au PAX-14/640 LH
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)

Pour décrire le retrait progressif subi par l'échantillon au cours du séchage, des modèles sont proposés par la littérature, surtout dans le cas des études sur les sols argileux (McGarry, 1987; Tariq, 1993), mais également dans le domaine agroalimentaire (Simal, 1998; Talla, 2004). Ainsi, un premier modèle linéaire prenant en compte l'ensemble des données expérimentales a été testé, il a été rejeté au vu des mauvais résultats d'ajustement.

Inspirés de la méthode utilisée par Léonard et al. (Léonard, 2003), un deuxième modèle à deux zones, illustré par la Figure 97, correspondant aux deux périodes de la courbe de retrait, a été utilisé (Éq. 36)

$$\left. \begin{aligned} V/V_0 &= a \cdot X/X_0 + b; I < X/X_0 < 1 \\ V/V_0 &= c \cdot X/X_0 + d; X/X_0 < I \\ I &= (d - b) / (a - c) \end{aligned} \right\} \quad (\text{Éq. 36})$$

V/V_0 : Le volume de l'échantillon, normé sur la valeur initiale [-];

X/X_0 : La teneur en eau de l'échantillon, normée sur la valeur initiale [-];

a et b : Représentent respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la première zone linéaire (fortes humidités) [-];

c et d : Représentent respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la seconde zone linéaire (faibles humidités) [-];

I : L'intersection (rupture de pente) entre les deux portions du modèle [-].

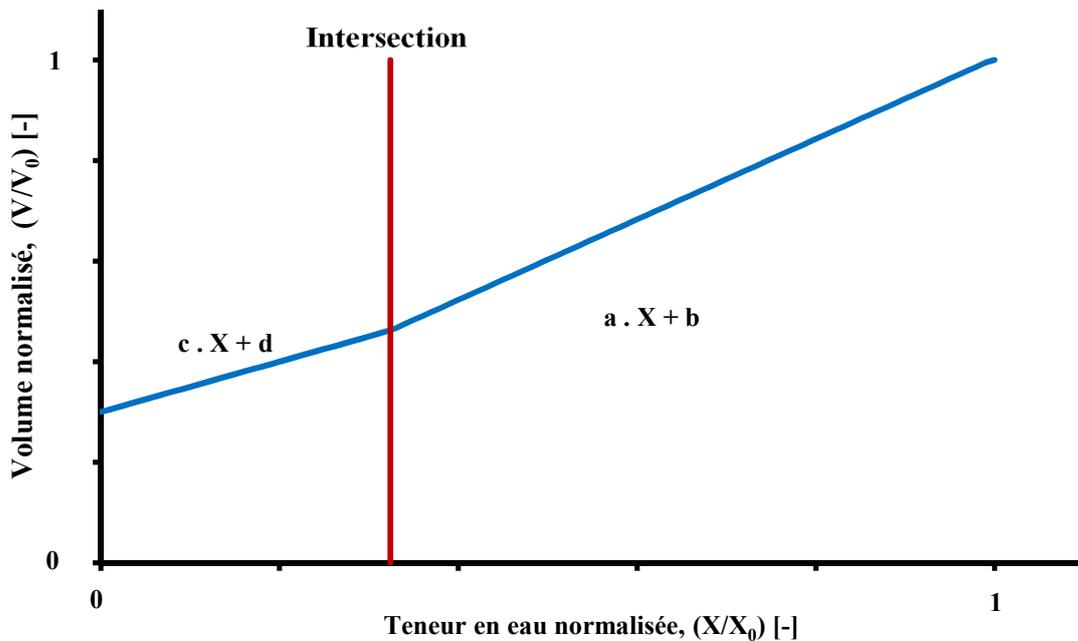


Figure 97 : Représentation schématique de l'ajustement du modèle de régression à deux zones linéaires pour la caractérisation du phénomène de retrait

Le modèle de la figure précédente a été ajusté sur tous les essais du plan expérimental. Les résultats de l'ajustement dans le cas des essais A, B, C et E sont présentés sur la Figure 98.

Pour chaque quantité au PAX-14/640 LH, l'amplitude des paramètres du modèle (a, b, c et d) montre qu'il n'y a pas de différence significatives entre les essais. Autrement dit, la dose de réactifs chimiques semble ne pas révéler une influence sur le retrait volumique.

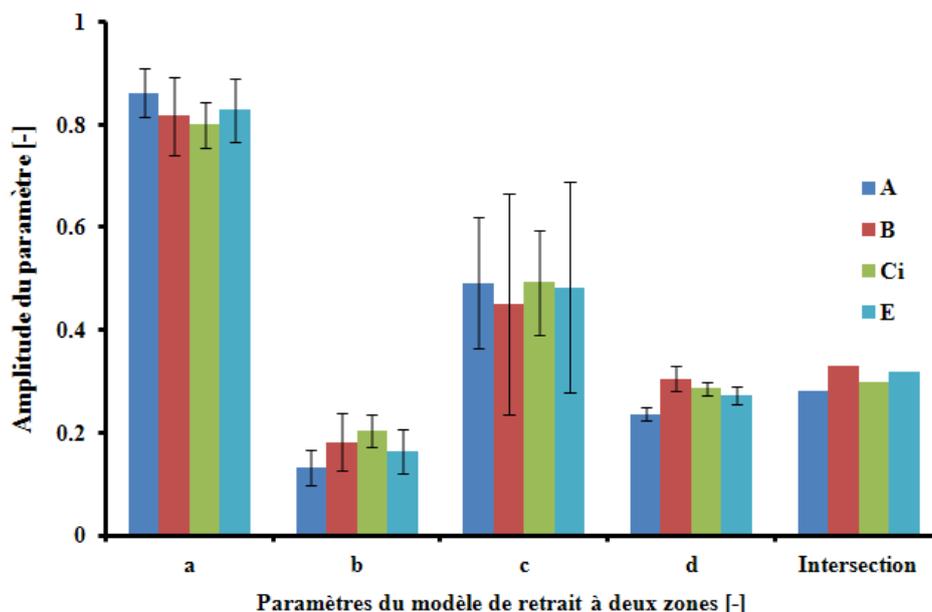


Figure 98 : Paramètres du modèle de retrait à deux zones linéaires:
Cas du conditionnement au PAX-14/640 LH
 A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C_i (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)

En revanche, dans le cas de l'essai D, on note une seule zone linéaire, le retrait final est donc égal à la valeur de l'ordonnée à l'origine qui est le paramètre b dans ce cas (Figure 99). La valeur du paramètre b (≈ 0.31) est légèrement plus grande que celle du retrait final, soit d, obtenue pour les autres essais ($d_A=0.24$; $d_B=0.30$; $d_{C_i}=0.29$ et $d_E=0.27$). Ces résultats sont à mettre en relation avec l'évolution de la structure interne de l'échantillon, qui semble différente de celle observée pour tous les autres conditionnements au PAX-14 couplé au polymère (Cf. §2.6.1 du présent chapitre).

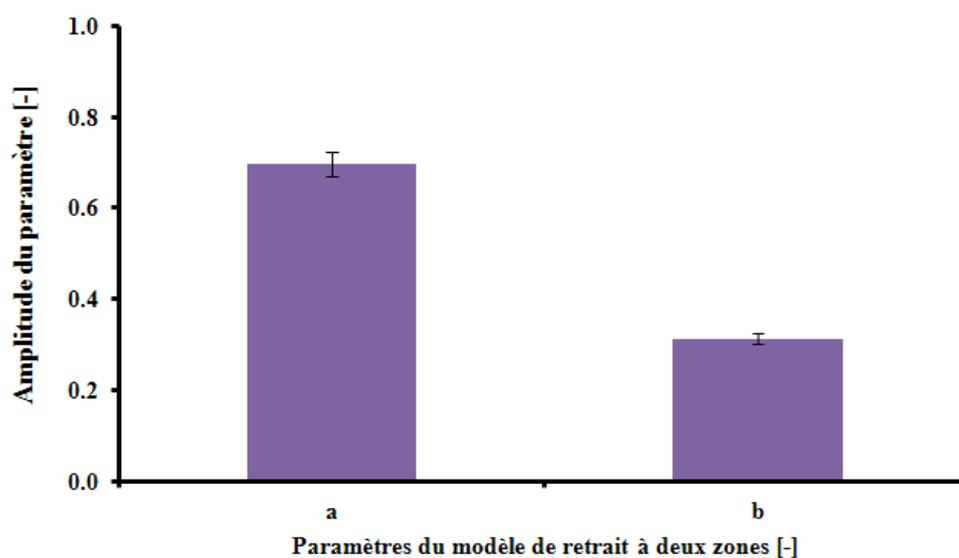


Figure 99 : Paramètres du modèle de retrait à une zone linéaire :
Cas de l'essai D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}) du conditionnement au PAX-14/640 LH
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)

2.5.2. Conditionnement au PAX-14/640 CT

Les courbes de retrait obtenues après un conditionnement de la boue liquide au PAX-14/640 CT sont illustrées sur la Figure 100. Comme pour la plupart des échantillons flocculés au couple PAX-14/640 LH, on observe deux zones distinctes de retrait linéaire. La réduction finale du volume des échantillons séchés est évaluée, comme dans le premier cas, à près de 70% du volume initial. Par contre, toutes les courbes sont presque superposables, alors que l'essai D du conditionnement au PAX-14/640 LH se détachait un tout petit peu des autres essais.

La comparaison des paramètres d'ajustement du modèle, réalisée sur les échantillons du conditionnement au PAX-14/640 CT est présentée sur la Figure 101. On constate une fois de plus, la non dépendance de la dose de réactifs de conditionnement et le retrait final. Ce qui confirme bien que le retrait subi par l'extrudat de boue durant son séchage ne dépend pas des dosages de PAX-14 ou de macromolécules à chaînes linéaires, mais est plutôt lié à la nature et aux caractéristiques propres à la boue elle-même. En effet, une étude réalisée par Léonard et al. (Léonard, 2003) sur l'aptitude à la déshydratation et au séchage de deux échantillons de boue provenant de deux stations d'épuration distinctes, a montré que durant la seconde phase de retrait, la réduction du volume de l'échantillon en fin de séchage était différente d'un site de prélèvement à l'autre. La différence observée était liée essentiellement à la nature de l'effluent à traiter.

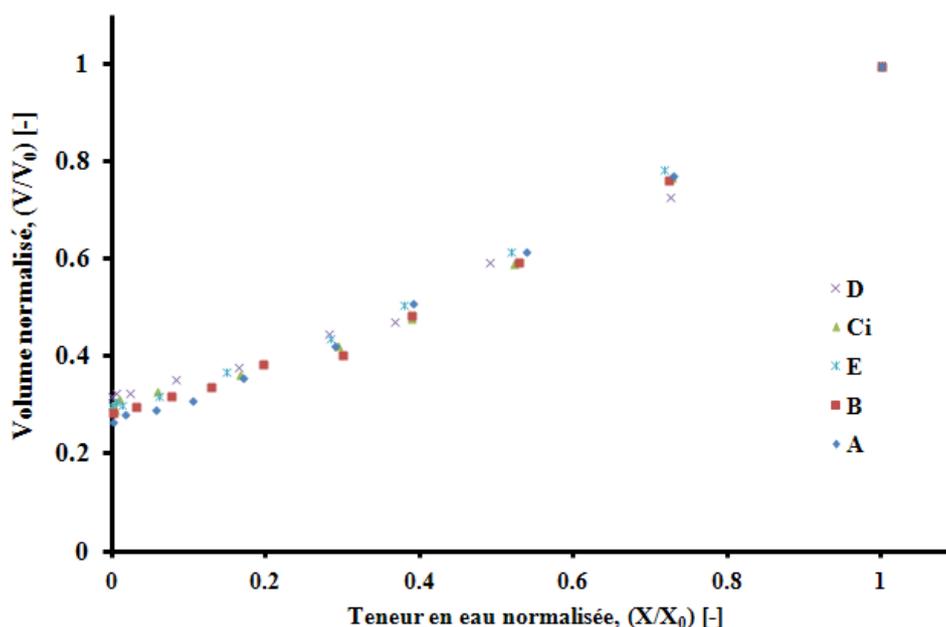
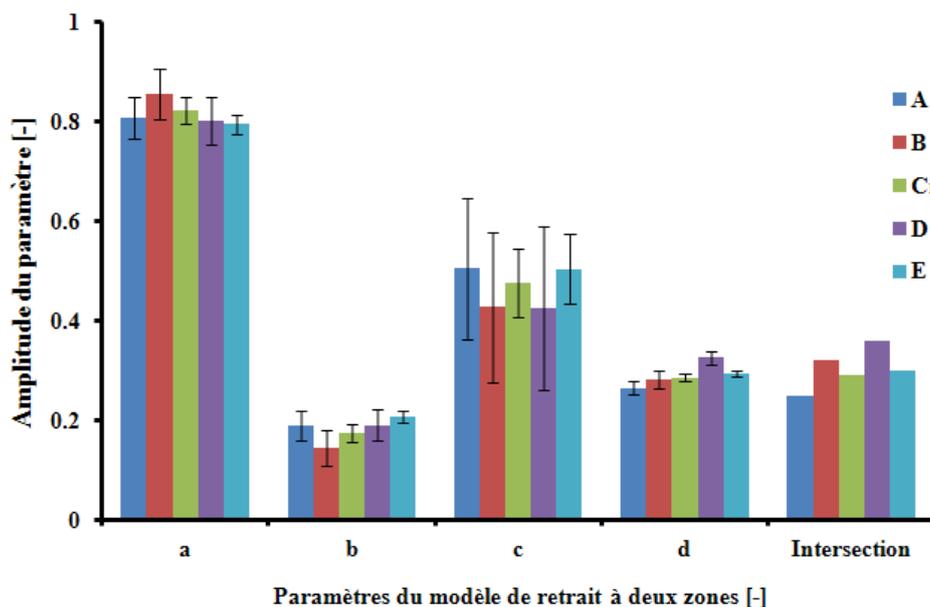


Figure 100 : Courbes de retrait obtenues après un conditionnement de la suspension de boue liquide au PAX-14/640 CT

A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C_i (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});

D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})

*X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 CT)



**Figure 101 : Paramètres du modèle de retrait à deux zones linéaires :
Cas du conditionnement au PAX-14/640 CT**
 A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); Ci (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 CT)

2.5.3. Conditionnement au PAX-14/640 MEB

L'évolution du retrait ainsi que les paramètres d'ajustement du modèle des essais liés à la floculation au PAX-14 couplé à la quantité de 640 MEB sont présentés sur les Figure 102 et Figure 103.

On remarque que les courbes de retrait des échantillons C/E et A/D sont deux à deux proches, l'essai B se situant à la limite de ces deux groupes. Pour les échantillons C et E, le retrait final est plutôt proche de 76% tandis que pour les essais A et D, il tend vers les 80% du volume initial. Ce rapprochement deux à deux est associé aux valeurs obtenues par l'ajustement paramétrique à l'ordonnée à l'origine (d) où, $d_A \approx d_D$ et $d_C \approx d_E$. Il semble exister une légère influence du conditionnement au PAX-14/640 MEB sur le retrait final. En considérant une moyenne de tous les essais, le résultat indiquerait un retrait final d'environ 75% du volume initial de l'échantillon, donc légèrement plus grand que celui observé dans les deux cas antérieurs, avec les flocculants à chaîne linéaire.

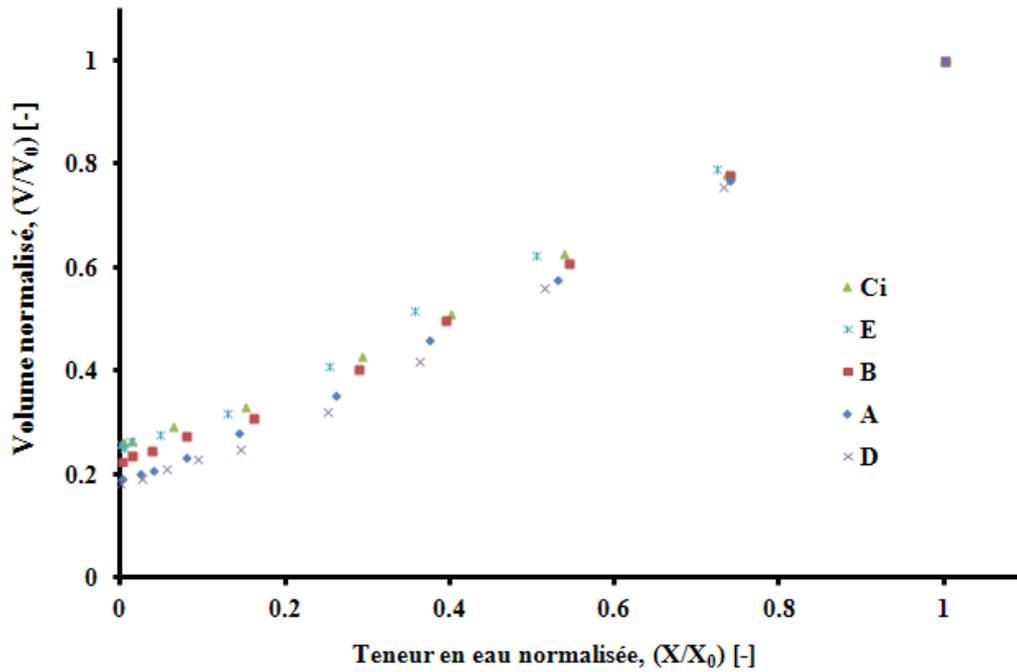


Figure 102 : Courbes de retrait obtenues après un conditionnement de la suspension de boue liquide au PAX-14/640 MEB
 A (0; 6 g/kg_{MS}); B (0; 24 g/kg_{MS}); Ci (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 MEB)

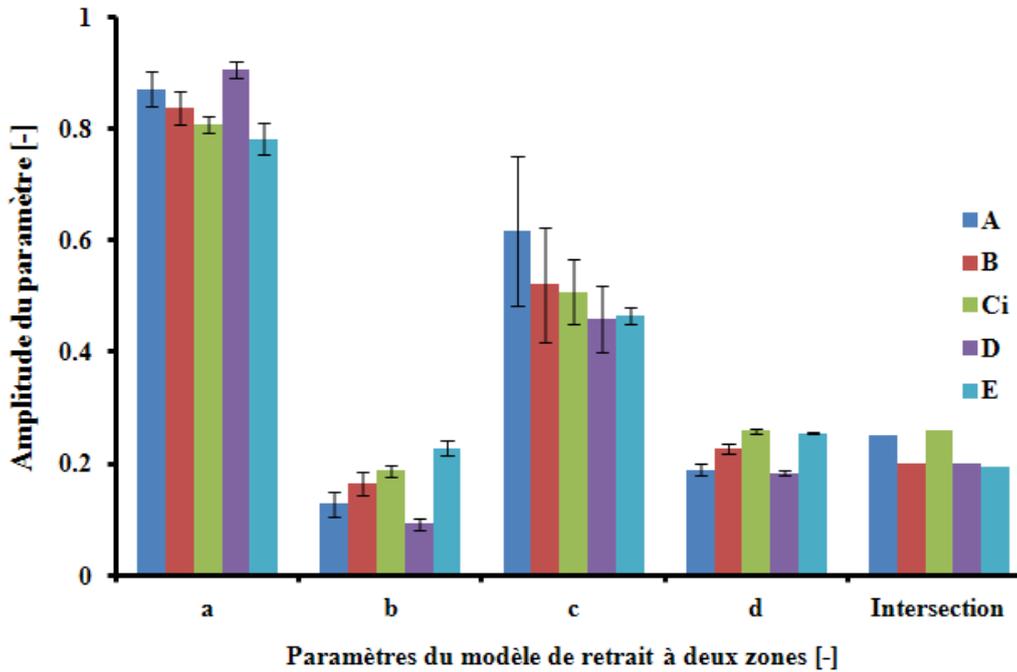


Figure 103 : Paramètres du modèle de retrait à deux zones linéaires :
Cas du conditionnement au PAX-14/640 MEB
 A (0; 6 g/kg_{MS}); B (0; 24 g/kg_{MS}); Ci (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 MEB)

2.5.4. Conditionnement au PAX-14/640 HIB

L'évolution du retrait ainsi que les paramètres d'ajustement du modèle pour les échantillons floculés au tandem PAX-14/640 HIB sont illustrés sur les Figure 104 et Figure 105.

Seules trois courbes de retrait sont représentées vu l'impossibilité de séchage des échantillons A et D, comme déjà précisé à plusieurs reprises. Pour ces trois essais, les deux périodes linéaires sont bien présentes. Finalement, à la fin du séchage, le retrait est d'environ 70% du volume initial de l'échantillon. Les valeurs des paramètres ajustés (Figure 105) montrent qu'il n'y globalement pas de différence significatives entre les essais: la quantité de PAX-14 couplée au floculant réticulé semblent ne pas avoir une influence sur le retrait volumique subi par l'échantillon, au cours de son séchage.

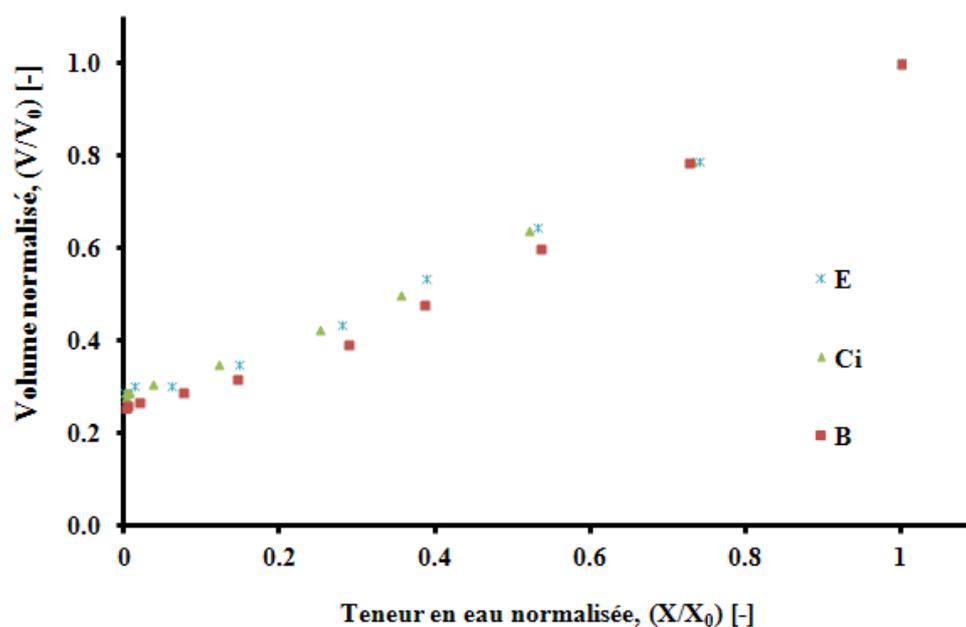
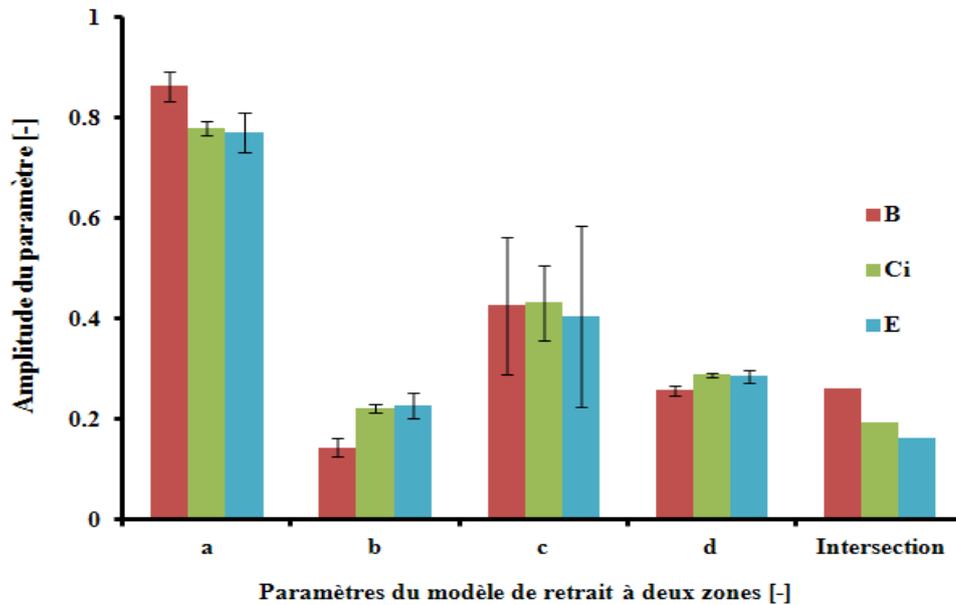


Figure 104 : Courbes de retrait obtenues après un conditionnement de la suspension de boue liquide au PAX-14/640 HIB

B (0; 24 g/kg_{MS}); Ci (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})

*X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 HIB)



**Figure 105 : Paramètres du modèle de retrait à deux zones linéaires :
Cas du conditionnement au PAX-14/640 HIB
A (0; 6 g/kg_{MS}); B (0; 24 g/kg_{MS}); Ci (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS});
D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})
*X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 HIB)**

2.5.5. Le retrait : synthèse des résultats

Pour pouvoir comparer l'influence du couple (PAX-14/type de flocculant) sur la courbe de retrait, sont présentés à la Figure 106, les résultats obtenus sur les boues préalablement conditionnées aux quatre couples de protocole, au niveau du point central Ci (moyenne de 4 essais). Cette figure montre que la courbe issue du conditionnement au PAX-14 couplé au flocculant MEB génère un retrait final plus prononcé que celui engendré par les trois autres conditionnements, suggérant de ce fait un effet du couple PAX-14/polymère ramifié sur le retrait volumique. Ce qui est confirmé par la plus faible amplitude de la valeur de l'ordonnée à l'origine (d) sur la courbe d'ajustement du modèle (Figure 107).

Ce qui revient à dire que le retrait inhérent au séchage est dans ce cas-ci dépendant à la fois des caractéristiques intrinsèques à la boue mais aussi de la nature/structure des produits de conditionnement mis en œuvre (PAX-14/640 MEB), en l'occurrence lors de l'emploi d'un flocculant d'architecture ramifiée.

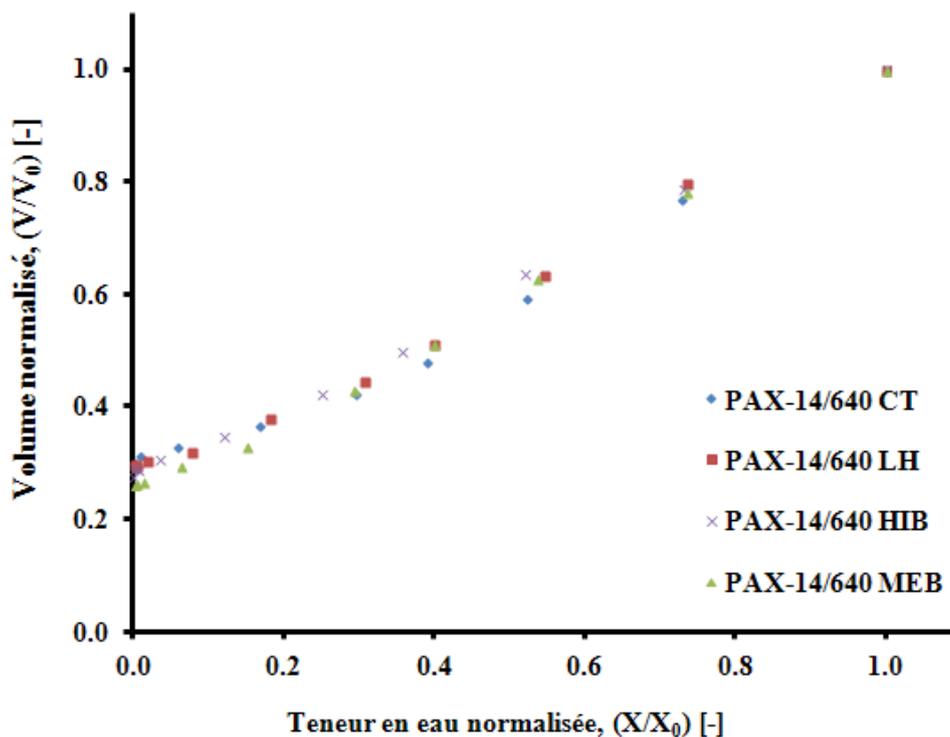


Figure 106 : Comparaison des courbes de retrait au point central C_i , après une floculation de la suspension de boue aux quatre types de conditionnement C_{iLH} (4; 6 g/kg_{MS}); C_{iCT} (4; 6 g/kg_{MS}); C_{iMEB} (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); C_{iHIB} (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}) *X (dose de PAX-14; dose de polymère)

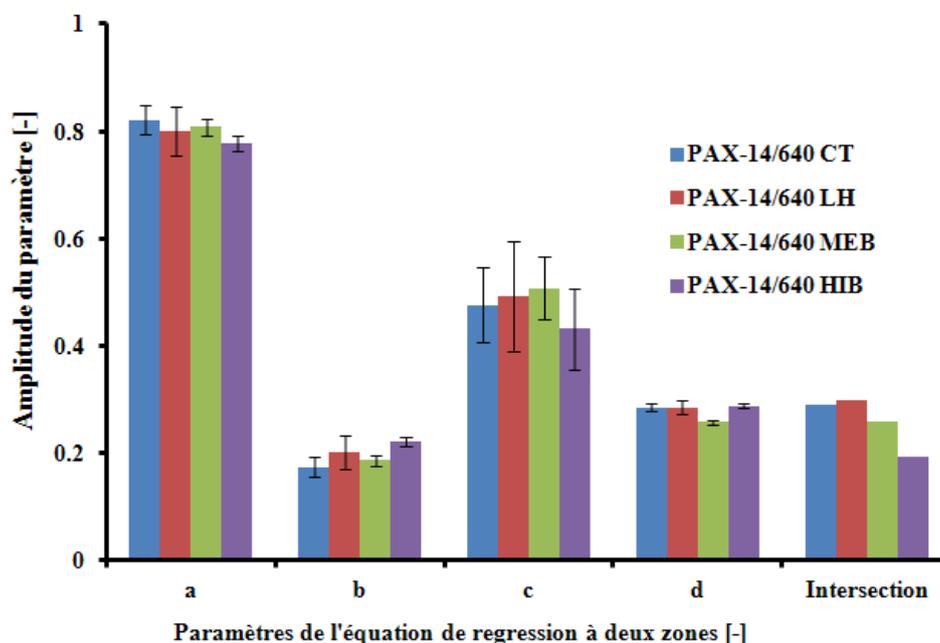


Figure 107 : Comparaison des paramètres (a, b, c et d) du modèle de retrait à deux zones linéaires pour les boues flocuées aux quatre types de conditionnement, au point central C_i C_{iLH} (4; 6 g/kg_{MS}); C_{iCT} (4; 6 g/kg_{MS}); C_{iMEB} (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); C_{iHIB} (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}) *X (dose de PAX-14; dose de polymère)

À l'**annexe VIII**, sont consignées les valeurs des paramètres a, b, c et d du modèle de retrait à deux zones linéaires (Éq. 36)

pour chaque type de protocole étudié, ainsi que les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) et de l'erreur quadratique moyenne (EQM).

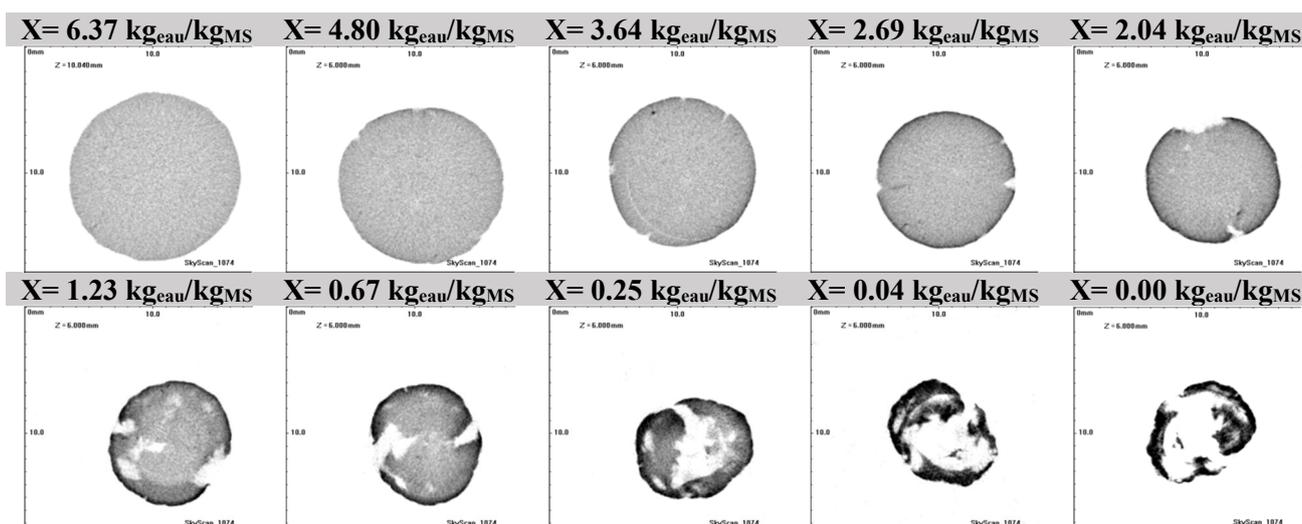
2.6. Évolution de la texture interne du matériau durant le séchage

En plus du retrait, la microtomographie à rayons X peut également servir à étudier l'évolution de la texture de l'échantillon, comme la création de la porosité ou l'apparition de fissures, consécutives à l'évacuation de l'eau du matériau.

2.6.1. Conditionnement au PAX-14/640 LH

Pour chaque interruption de l'opération de séchage, une section transversale "type" est présentée. La

Figure 108 est relative aux essais menés lors du conditionnement de l'échantillon brut au polymère LH seul (essai A).



**Figure 108 : Évolution de la texture au cours du séchage :
Cas de l'essai A (0; 3 g/kg_{MS}) du conditionnement au PAX-14/640 LH
*A (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)**

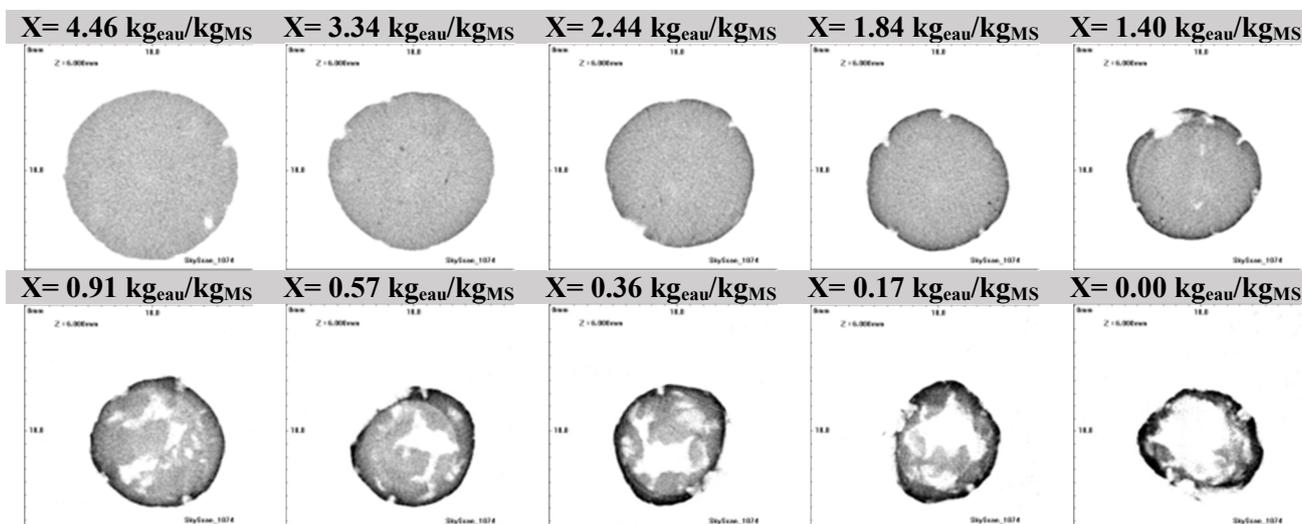
Primo, ces sections illustrent parfaitement le retrait subi par l'échantillon au cours de son séchage: on remarque bien que le diamètre diminue au fur et à mesure que le séchage progresse, jusqu'à la valeur d'humidité $X=0$ kg_{eau}/kg_{MS}.

Deusio, pour les états intermédiaires dont la teneur en eau est comprise entre 6,37 et 2,69 kg_{eau}/kg_{MS}, l'échantillon reste saturé, ce qui est à mettre en lien avec la phase de retrait idéal observée précédemment. L'échantillon est circulaire et presque uniforme en densité.

À partir des teneurs en eau proche de $X=2.69$ kg_{eau}/kg_{MS}, on assiste à la formation d'une croûte externe correspondant à la matrice solide et d'une zone poreuse interne (zone de vide). Cette configuration (croûte/porosité) s'intensifiera durant tous les états intermédiaires du processus de séchage, comme le montre les sections obtenues à partir de $X=1.23$ kg_{eau}/kg_{MS}.

À la fin du séchage ($X= 0.00 \text{ kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{MS}}$), la fraction de vide (partie blanche) semble centrée au cœur même de la matrice solide (partie noire).

Pour l'essai B (Figure 109), l'évolution de texture est identique i.e., une première période où la boue reste saturée suivie de la formation d'une croûte externe et du développement d'une zone de porosité centrale qui s'accroît jusqu'à la fin du séchage.



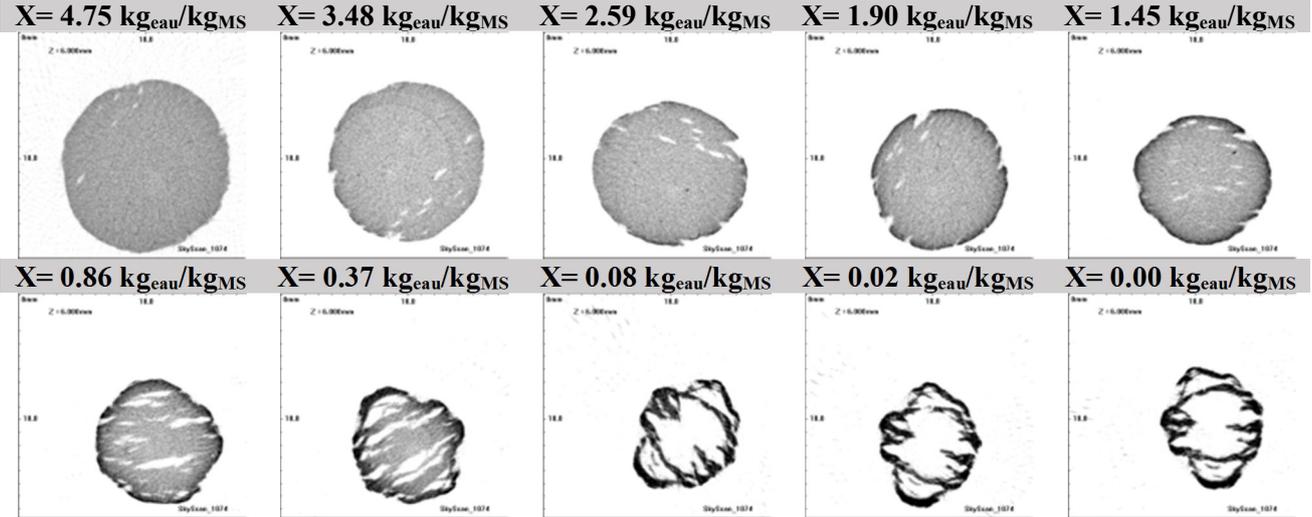
**Figure 109 : Évolution de la texture au cours du séchage :
cas de l'essai B (0; 12 g/kg_{MS}) du conditionnement au PAX-14/640 LH
*B (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)**

En revanche, lorsque l'échantillon brut est conditionné à la fois au PAX-14 et le polymère 640 LH, les coupes transversales dénotent non seulement pour l'état séché mais également pour certains états intermédiaires, l'apparition des vides structurés sous la forme de plusieurs "lamelles" traversant le solide, avec des similitudes entre les essais C et E (Figure 110/ab) et une structure plus ou moins hybride pour l'essai D (Figure 110/c). Le polychlorure d'aluminium a tendance à changer la conformation de la boue séchée.

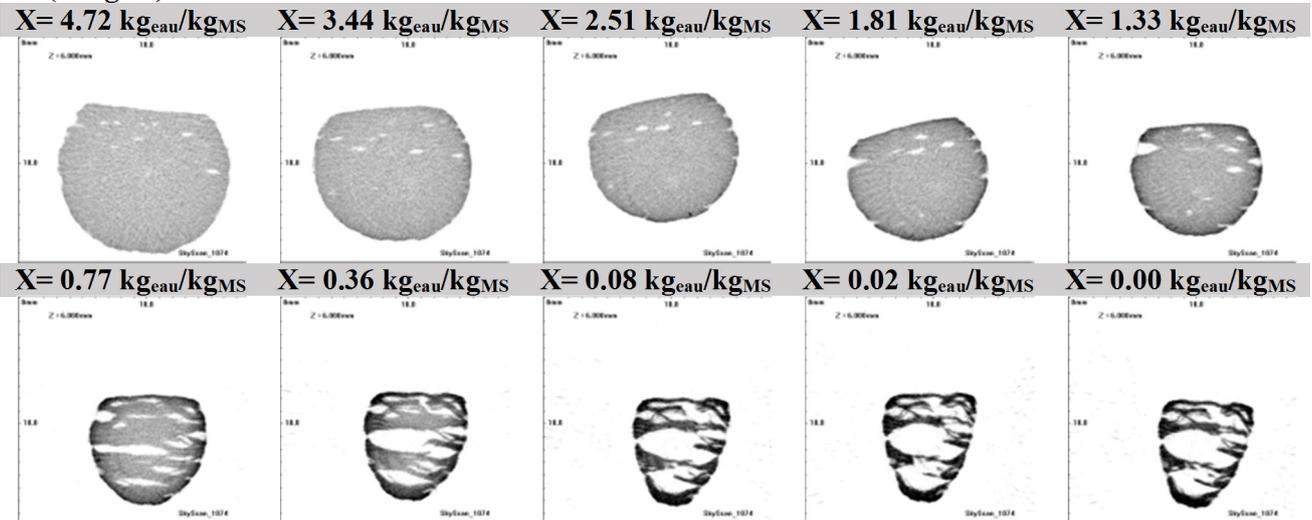
Ceci est à mettre en lien avec la structure des clusters d'aluminium en interaction avec le polymère linéaire lors du processus d'agrégation des particules flocculées. L'évacuation de l'eau se ferait de manière longitudinale entre les différentes "plaques" créées après que les clusters d' Al^{3+} -polymère linéaire aient été adsorbés à la surface de la boue chargée négativement. Ceci conduirait à la création de structures lamellelaires au sein du matériau solide (essai C et E).

La structure hybride observée dans le cas de l'essai D est en lien avec sa courbe de retrait, qui montrait un échantillon se rigidifiant plus vite durant le séchage (Cf. §2.5.1 du présent chapitre).

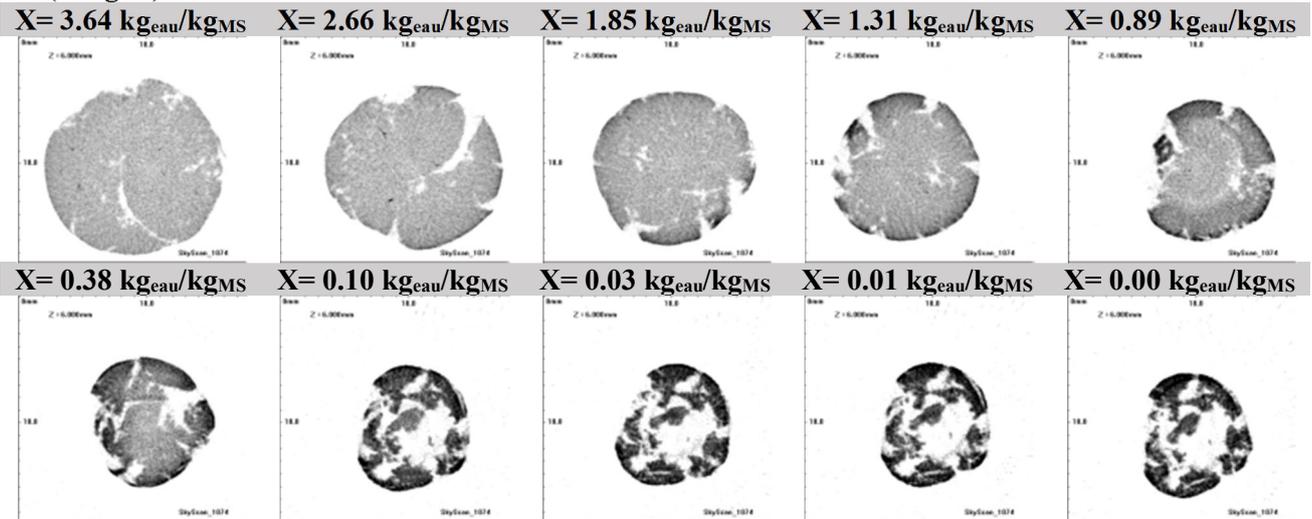
(image a) PAX-14/640 LH : essai C



(image b) PAX-14/640 LH : essai E



(image c) PAX-14/640 LH : essai D



**Figure 110 : Évolution de la texture au cours du séchage : Cas des échantillons C, E (images a et b) et D (image c) issus du conditionnement au PAX-14/640 LH
 C (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS}); D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)**

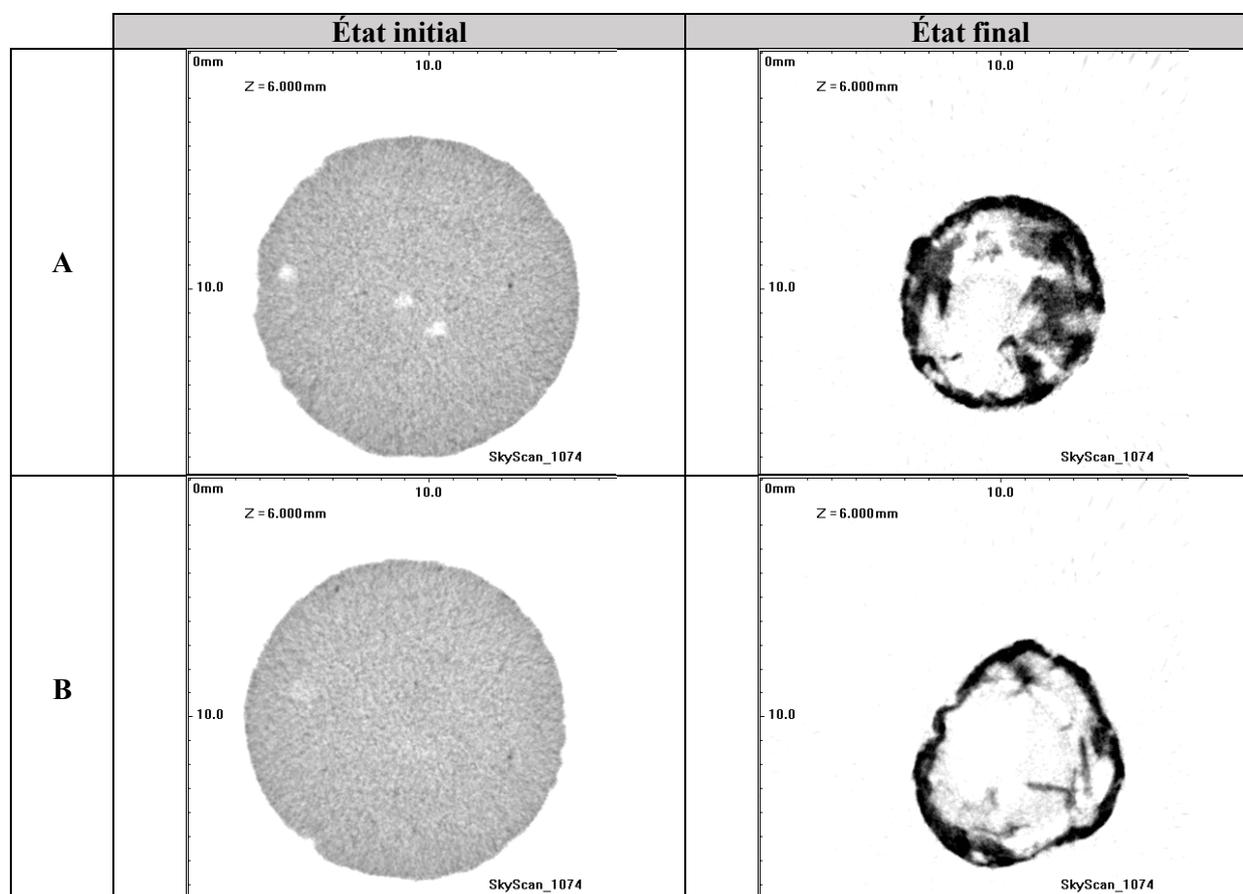
2.6.2. Conditionnement au PAX-14/640 CT

Les coupes transversales 2D obtenues lors du séchage des échantillons conditionnés par le duo PAX-14/640 CT sont présentées sur la Figure 111. Seules les images des sections humides (images de gauche) et complètement sèches (images de droite) sont présentées. Les différents états intermédiaires sont consultables à l'**annexe IX**.

Les échantillons humides sont comme dans le cas précédent, presque tous quasi similaires. Néanmoins, on note quelques défauts de mise en forme pour certains d'entre eux (D et E). Pour ce qui est des échantillons secs, on dénote une fois de plus l'existence du phénomène de croûtage externe et de la zone centrale poreuse (essais A et B). De plus, les échantillons secs issus du double traitement au PAX-14/640 CT (essais C, D et E) se distinguent de ceux floculés au 640 CT seul, par la structure interne en lamelles, déjà sus-évoquée.

Par contre, contrairement à ce qui a été observé dans le cas du conditionnement au PAX-14/640 LH, aucune existence d'une structure hybride ne semble être notée pour l'échantillon D à l'état complètement sec. Ce qui confirme les conclusions énoncées auparavant.

En outre, l'apparition de cette porosité lamellaire semble créer des structures plus ouvertes favorisant ainsi la pénétration de l'agent séchant dans le matériau à travers plusieurs endroits du solide (images sèches C, D et E et différents états intermédiaires de l'annexe correspondant), et donc participeraient à augmenter les surfaces d'échange disponibles pour le séchage. Combinée à une réduction de la distance moyenne de transport associée à la création des lamelles connectées vers l'extérieur, cela contribue d'autant plus à l'amélioration de la cinétique de séchage de la boue en présence de polychlorure d'aluminium.



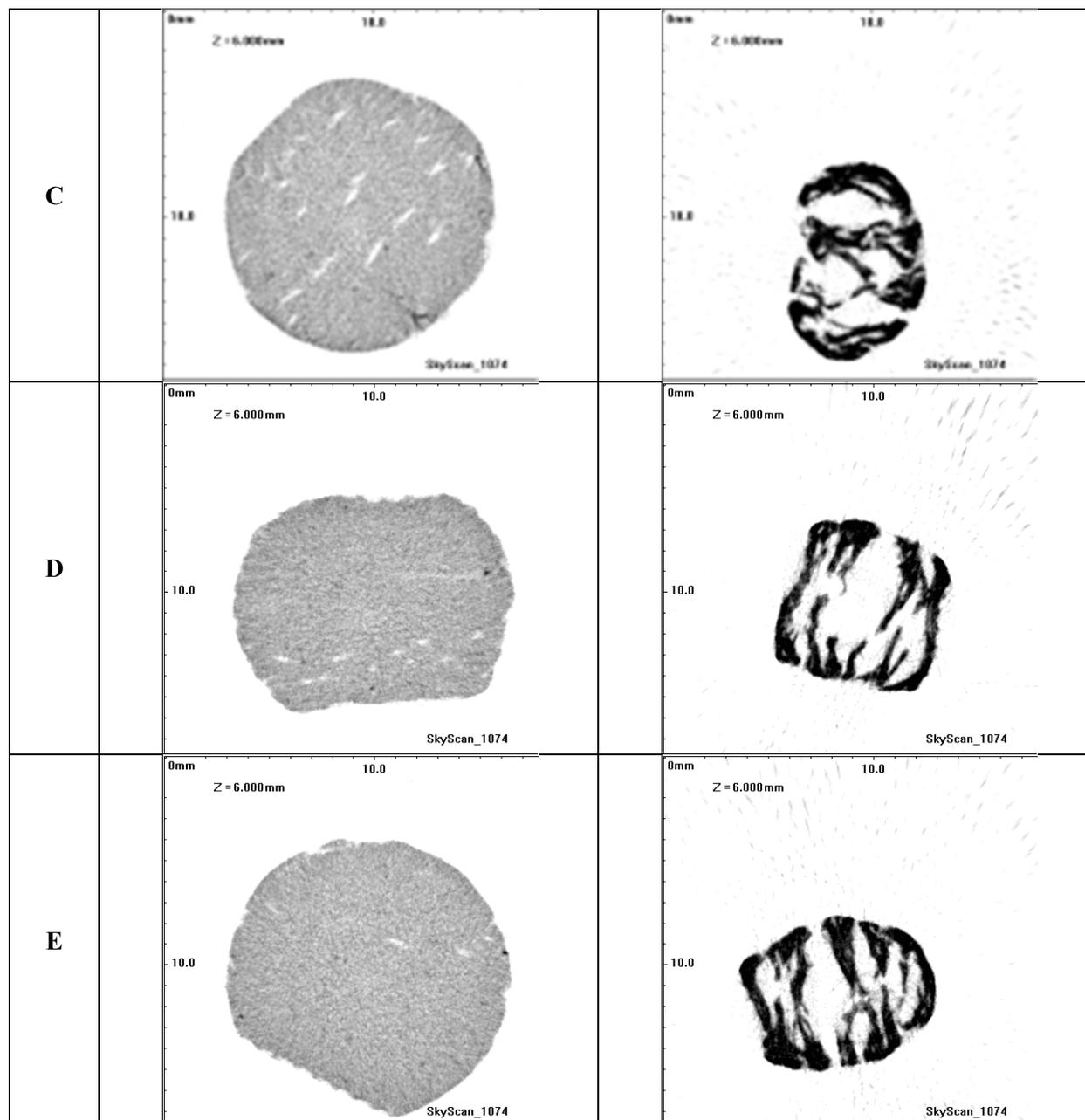


Figure 111 : Coupes transversales 2D (cross-sections) des échantillons A, B, C, D et E issus du conditionnement au PAX-14/640 CT

A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});

D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})

***X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 CT)**

Échantillons x₁ à gauche : avant séchage et x₂ à droite : après séchage

2.6.3. Conditionnement au PAX-14/640 MEB

La Figure 112 présente les images tomographiques associées au séchage des échantillons conditionnés au couple PAX-14/640 MEB. Les différents états intermédiaires sont présentés à l'annexe X.

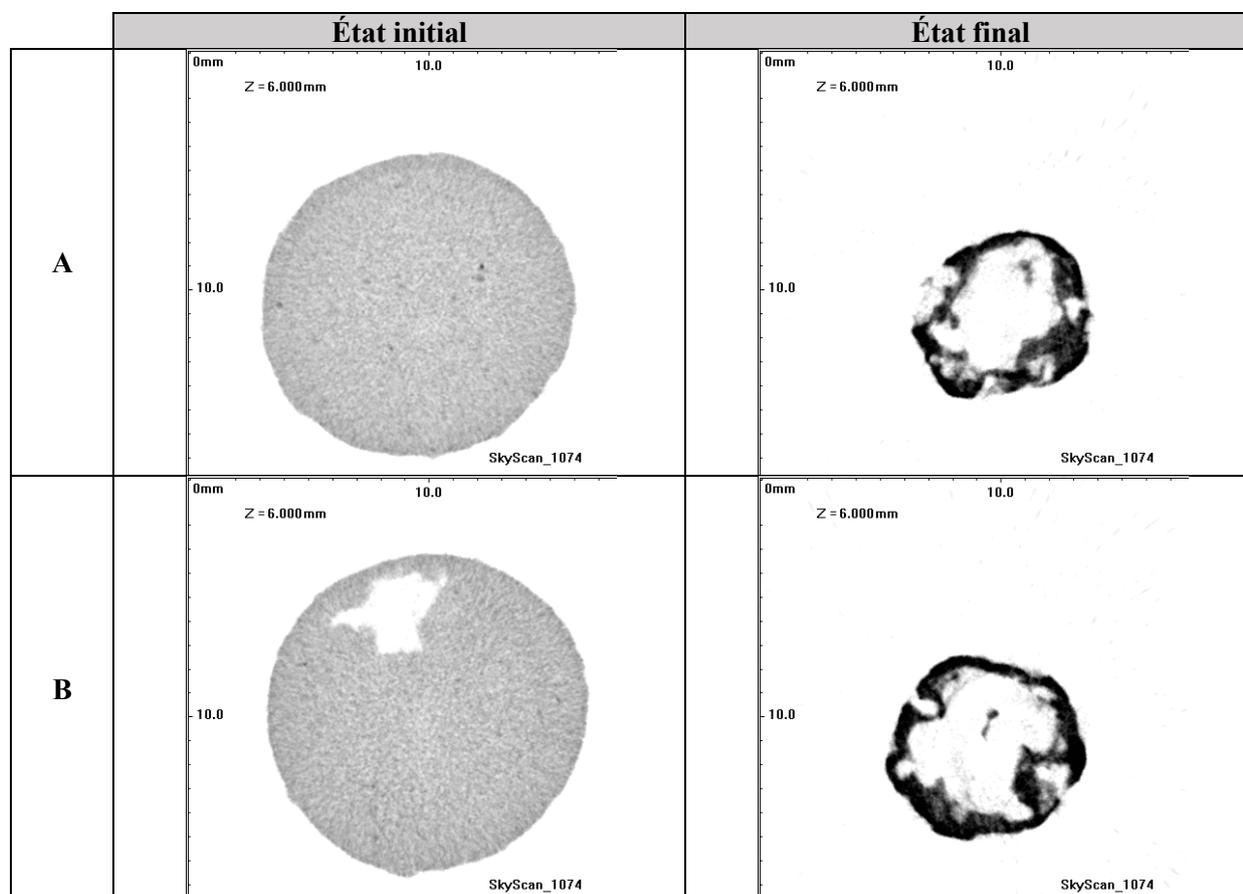
Cette figure montre d'une part, que toutes les images relatives aux échantillons humides sont presque identiques (hormis la présence d'une zone de vide à l'essai B). D'autre part, pour les essais au floculant MEB seul, la tendance dégagée est presque la même pour les tests issus de

A et de B: c'est-à-dire qu'après séchage, les vides sont plutôt centrés au niveau de la matrice solide, et la croûte externe en périphérie. Ceci expliquerait aussi la diminution de la vitesse de séchage en ces points (Cf. §1.4 du présent chapitre), et en absence de coagulant. Dans la mesure où des structures qualifiées de "fermées" sont obtenues, le transfert de matière et de chaleur ne peut se réaliser qu'au travers de la croûte, avec des résistances internes au transfert plus importantes que durant la phase où la boue reste saturée.

Pour les échantillons secs liés à la floculation au duo PAX-14/640 MEB, les résultats montrent que seuls les essais C et E présentent un comportement lamellaire. Ce qui est confirmé par les différentes courbes de retrait qui sont assez proches l'une de l'autre.

Contrairement à ce qui a été observé dans les cas précédents, on remarque que les lamelles obtenues ne sont plus des plaques mais ont plutôt la forme "d'ailettes" (structure plus élargie) liée certainement au plus gros encombrement de l'architecture du polymère ramifié complexé au PAX-14. La porosité associée au départ de l'eau se ferait dans ces zones ayant une conformation moins orientée que dans le cas des lamelles.

S'agissant de l'échantillon D, la localisation de la porosité est plutôt de type central, ce qui serait en lien avec l'effet du surdosage du floculant 640 MEB, comme déjà montré dans les chapitres antérieurs. Par ailleurs, l'échantillon D reste saturé plus longtemps, d'où un retrait plus grand qui est comparable à celui observé sur l'échantillon A (Cf. §2.5.3 de ce même chapitre). Le surdosage de réactifs, sans doute responsable d'une défloculation partielle, a un impact sur la structuration de l'eau et du solide sec au sein de la boue, avec la disparition de la conformation lamelles/ailettes.



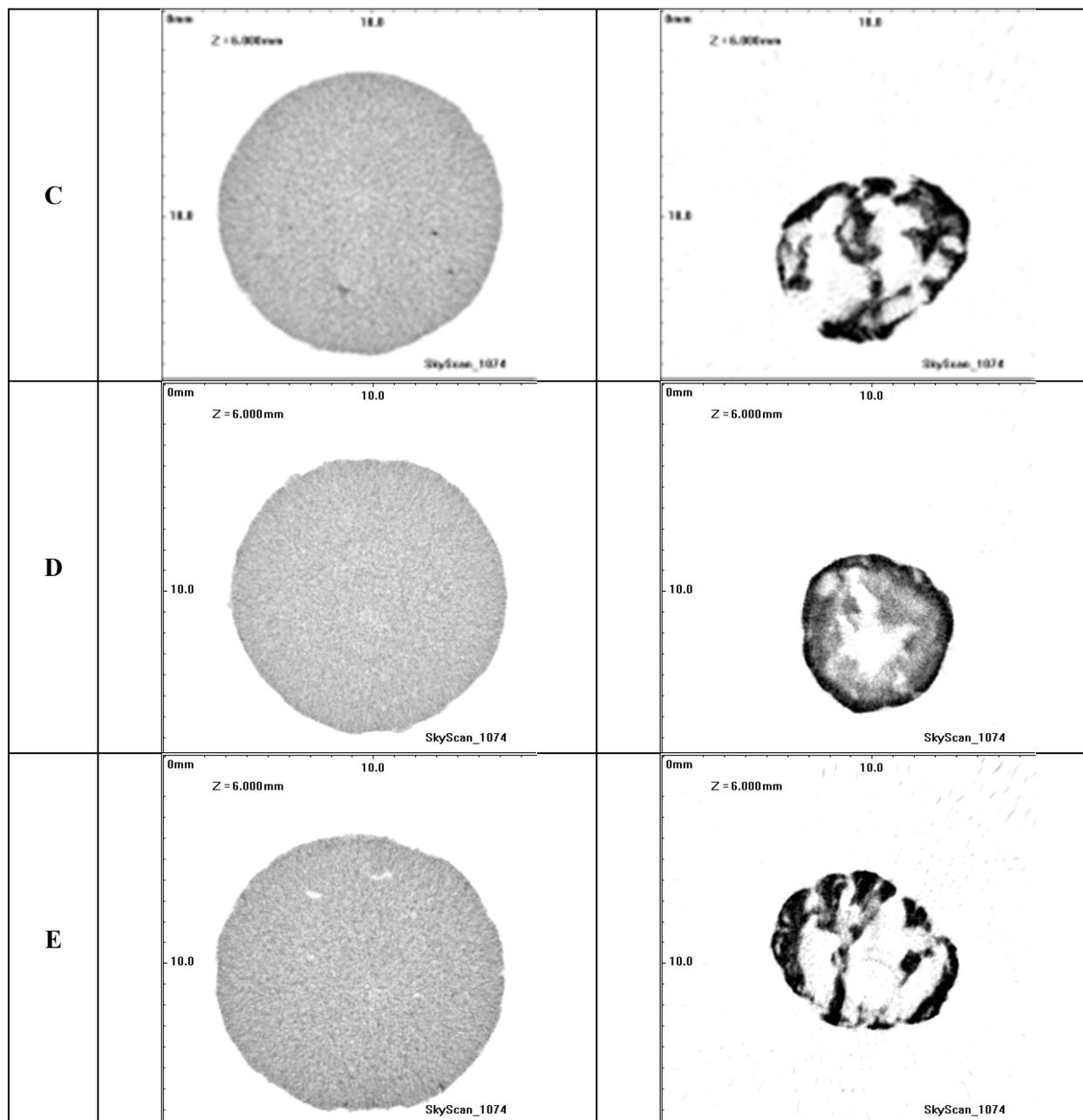


Figure 112 : Coupes transversales 2D (cross-sections) des échantillons A, B, C, D et E issus du conditionnement au PAX-14/640 MEB

A (0; 6 g/kg_{MS}); B (0; 24 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS});

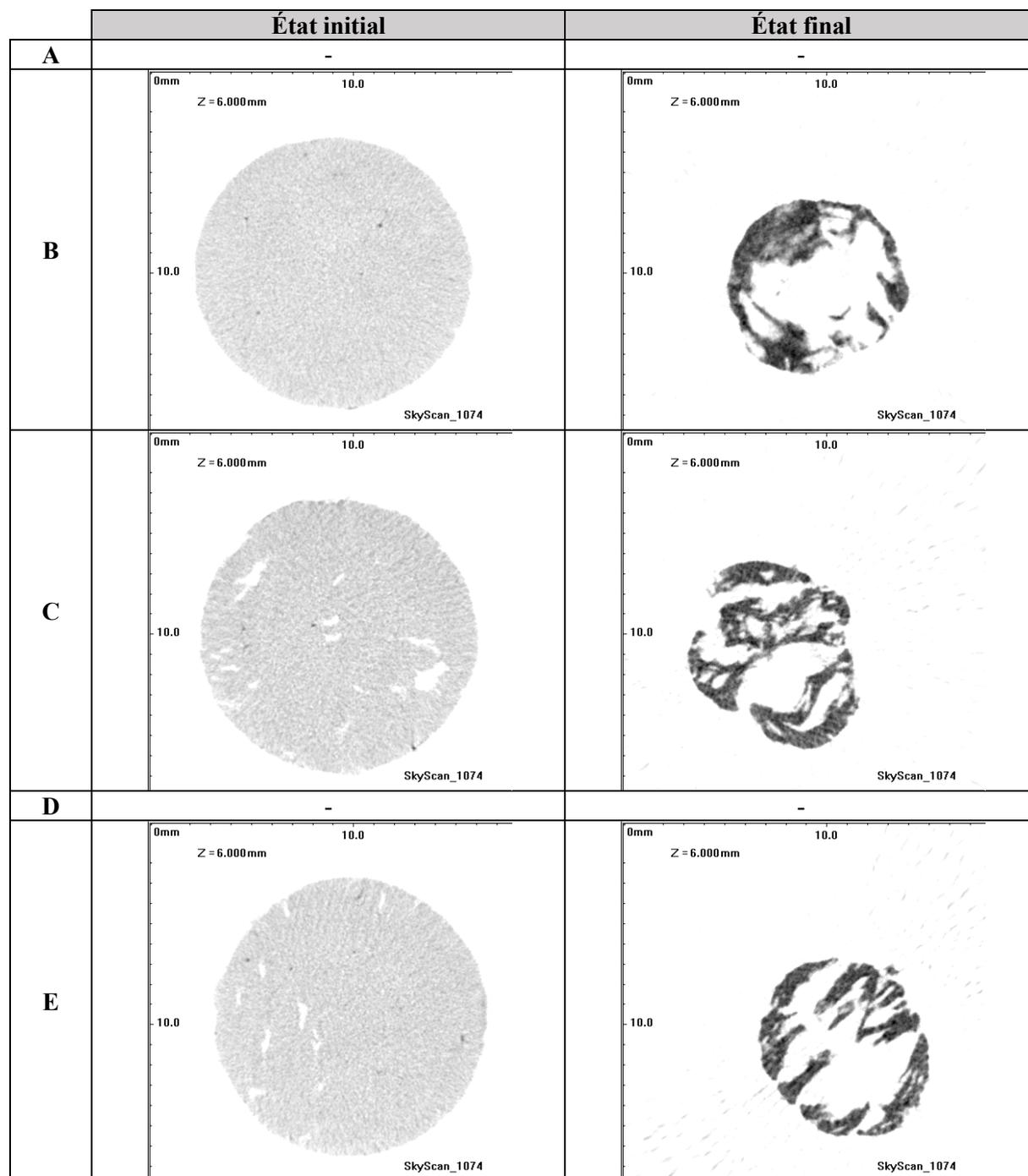
D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})

***X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 MEB)**

Échantillons x₁ à gauche : avant séchage et x₂ à droite : après séchage

2.6.4. Conditionnement au PAX-14/640 HIB

Enfin, pour le dernier couple de réactifs (PAX-14/640 HIB), les résultats sont illustrés sur la Figure 113. L'annexe XI regroupant les différents états secondaires.



*(-): Échantillons non séchés

Figure 113 : Coupes transversales 2D (cross-sections) des échantillons B, C et E issus du conditionnement au PAX-14/640 HIB

B (0; 24 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})

***X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 HIB)**

Échantillons x₁ à gauche : avant séchage et x₂ à droite : après séchage

Tout d'abord, il convient à nouveau de rappeler que pour ce couple de molécules, les essais de floculation ont abouti à des phénomènes de sous/surdosage de HIB, entraînant des gâteaux difficilement manipulables dans le cas des essais A et D. Ces échantillons n'ayant pas pu être séchés, n'ont naturellement pas été tomographiés.

Pour tous les autres essais, on ne remarque pas de grandes différences entre les échantillons humides (images de gauches). Ensuite, la coupe transversale 2D de l'échantillon sec issu de la floculation au polymère 640 HIB seul (image issue de B à droite) montre l'existence d'une zone de vide située presque sur toute l'étendue du matériau solide. Enfin, pour les échantillons secs issus du double conditionnement, on remarque que la structure finale de la boue séchée est en lamelles/ailettes (C et E). Les structures obtenues sont donc de type ouvertes, avec de faibles épaisseurs de solide, par conséquent, favorables à une cinétique de séchage élevée.

2.7. Modélisation de la cinétique de séchage

Dans cette partie, il va être étudié la modélisation de la cinétique de séchage par une relation empirique reliant le flux de séchage à l'humidité du matériau au niveau de la phase à flux décroissant (Éq. 37) (Nadeau, 1995).

$$F = F_{\max} \left(\frac{X - X_{\text{éq}}}{X_{\text{crit}} - X_{\text{éq}}} \right)^{\beta} \quad (\text{Éq. 37})$$

F: Flux de matière [kg/(m².s)];

F_{max} : Flux de matière à flux constant sur la courbe de Krischer [kg/(m².s)];

X : Teneur en eau de la boue [kg_{eau}/kg_{MS}];

X_{éq} : Teneur en eau à l'équilibre, elle est supposée nulle à la fin du séchage [kg_{eau}/kg_{MS}];

X_{crit} : Teneur en eau critique, elle marque la transition entre la phase à flux constant et celle à flux décroissant [kg_{eau}/kg_{MS}];

β: Paramètre d'ajustement matérialisant le ralentissement du séchage [-].

Vu la particularité de la majorité des courbes, qui présentent deux phases de ralentissement, comme représenté à la Figure 114, la relation précédente a été modifiée en conséquence. Cette nouvelle équation est la résultante de trois sous-entités établies sur chacune des trois zones de la courbe de Krischer :

$$\left. \begin{aligned} F_1 &= F_{\max} & X_{\text{crit}1} < X < X_i \\ F_2 &= F_{\max} \left(\frac{X - X_{\text{éq}}}{X_{\text{crit}1} - X_{\text{éq}}} \right)^{\beta 1} & X_{\text{crit}2} < X < X_{\text{crit}1} \\ F_3 &= F_d \left(\frac{X - X_{\text{éq}}}{X_{\text{crit}2} - X_{\text{éq}}} \right)^{\beta 2} & X_{\text{éq}} < X < X_{\text{crit}2} \\ F_d &= F_{\max} \left(\frac{X_{\text{crit}2} - X_{\text{éq}}}{X_{\text{crit}1} - X_{\text{éq}}} \right)^{\beta 1} \end{aligned} \right\} \quad (\text{Éq. 38})$$

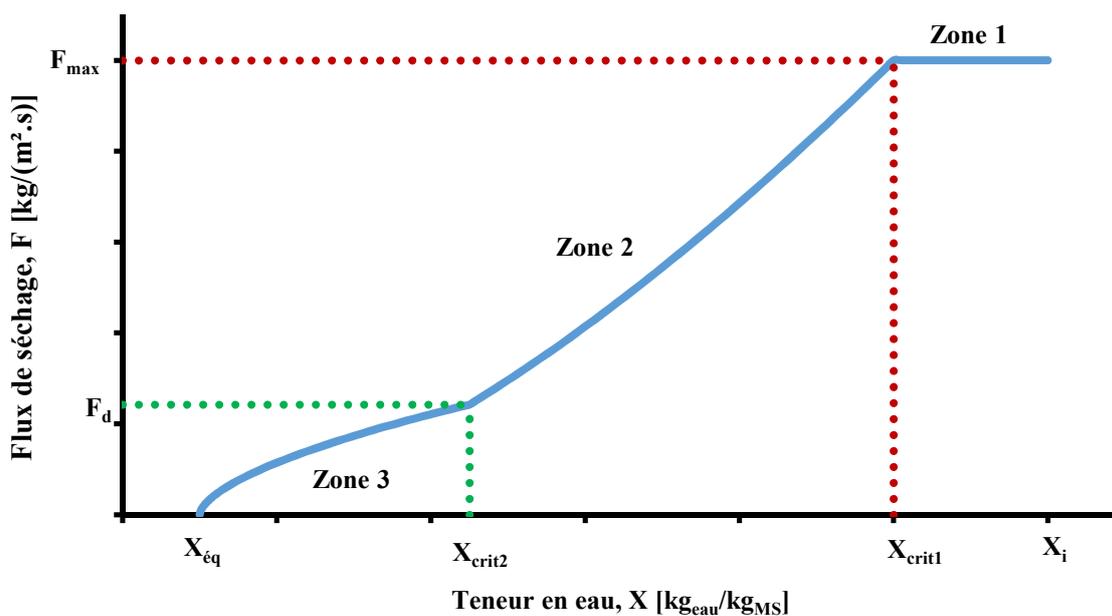
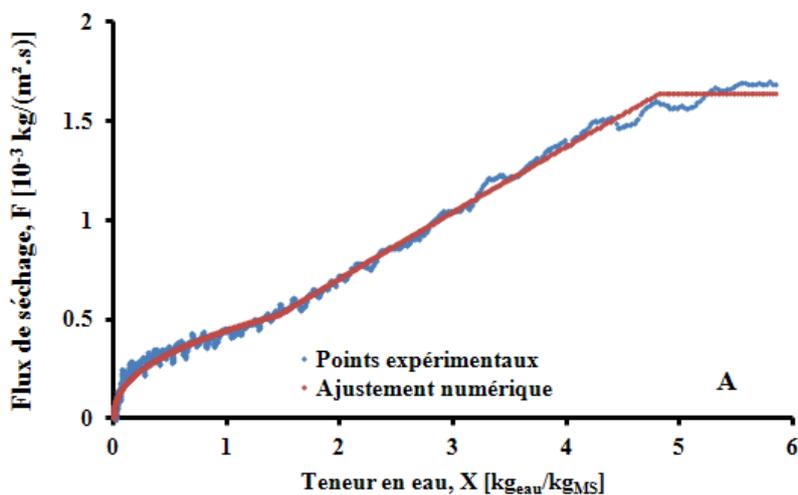
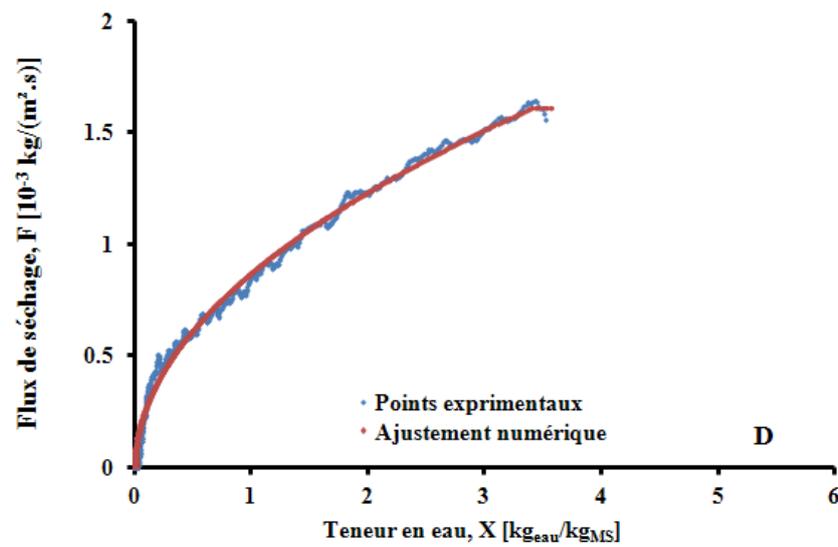
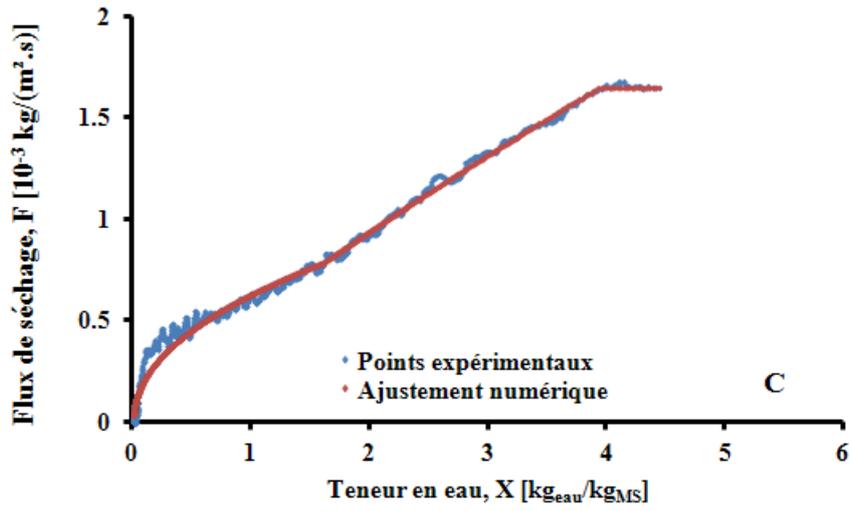
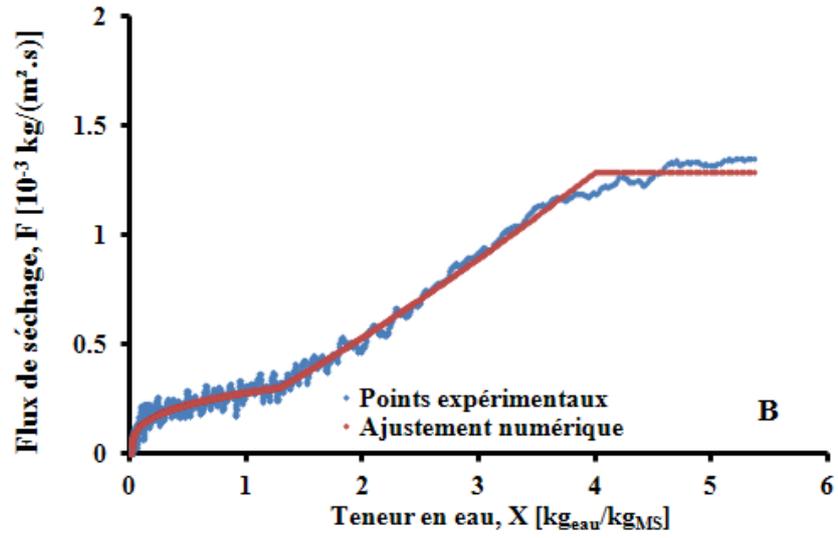


Figure 114 : Courbe de Krischer avec deux périodes de ralentissement (zone 2 et zone 3)

Les courbes de cinétiques de séchage, expérimentale et celle obtenue après ajustement du modèle (Figure 115), sont présentées pour la boue conditionnée au couple PAX-14/640 LH. Les figures analogues correspondant aux trois autres types de protocoles sont consignées à l'annexe XII.





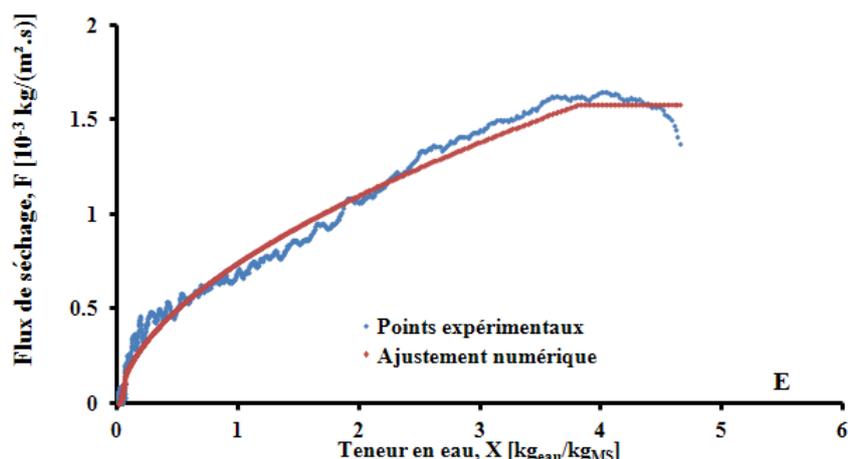


Figure 115 : Courbes de séchage expérimentale et celle lissée à partir de l'Éq. 36, pour la boue conditionnée au couple PAX-14/640 LH
 A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});
 D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})
 *X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 LH)

Un bon accord est obtenu entre les courbes expérimentales et le modèle. Toutefois, sur les Figure 115/DE, on constate l'absence de deux périodes de ralentissement. Pour l'essai D, le résultat est plutôt en lien avec l'évolution de sa texture qui montre une structure complexe, et située plutôt entre un état lamellaire et le croûtage (Cf. §2.6.1 du présent chapitre). Pour ce qui est de l'échantillon E, on note un décalage entre la courbe ajustée et celle décrivant les points expérimentaux. Pour ces échantillons, une cinétique à une zone linéaire sera considérée. Sur la Figure 116, sont représentées les valeurs prédites du flux de séchage ($F_{\text{cal.}}$) en fonction de celles observées expérimentalement ($F_{\text{exp.}}$), pour un échantillon du conditionnement au PAX-14/640 LH.

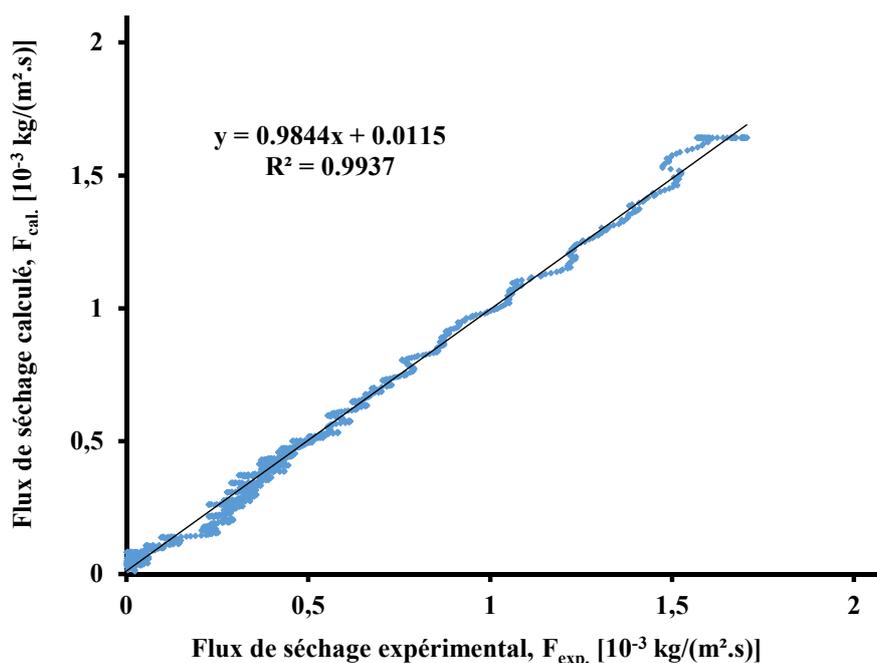


Figure 116 : Flux de séchage prédit par le modèle en fonction de celui obtenu expérimentalement (ex. du A_PAX-14/640 LH)

La représentation des valeurs de F prédites par l'équation en fonction des données F expérimentales (F_{cal} vs F_{exp}) montre l'existence d'un excellent accord entre cette équation et la pratique, dans la mesure où, tous les points sont presque alignés sur la première bissectrice. De plus, l'indicateur de qualité ($R^2=0.9937$) est très proche de l'unité, ce qui témoigne d'une bonne adéquation entre le modèle et les valeurs mesurées. Le même résultat a été observé sur la plupart des autres essais du plan d'expériences (figures non fournies ici). Le Tableau 28 résume les données des paramètres d'ajustement du modèle ainsi que les valeurs de β_x , pour les quatre types de protocole.

Tableau 28 : Paramètres du modèle de l'Éq. 36 décrivant le comportement au séchage, après une floculation de la suspension de boue aux quatre couples de conditionnement PAX-14/640 LH, PAX-14/640 CT, PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB

	N° de l'Essai	F_{max} [kg/m ² .s]	F_d [kg/m ² .s]	X_{crit1} [kg _{eau} /kg _{MS}]	X_{crit2} [kg _{eau} /kg _{MS}]	β_1 [-]	β_2 [-]
PAX-14/640 LH	A	1.64±0.01	0.53	4.79±0.04	1.46±0.014	0.95±0.01	0.42±0.01
	B	1.29±0.01	0.31	3.99±0.03	1.28±0.03	1.26±0.02	0.30±0.01
	C _i	1.64±0.02	0.79	3.90±0.07	1.62±0.08	0.83±0.02	0.46±0.01
	D	1.61±0.05	*	3.39±0.21	*	0.50±0.02	*
	E	1.59±0.02	*	3.82±0.08	*	0.56±0.01	*
PAX-14/640 CT	A	1.54±0.01	0.41	3.87±0.05	0.96±0.05	0.95±0.01	0.50±0.01
	B	1.64±0.01	0.38	4.14±0.04	1.08±0.04	1.09±0.01	0.43±0.02
	C _i	1.75±0.02	0.66	3.75±0.06	1.25±0.06	0.89±0.02	0.43±0.01
	D	1.68±0.02	0.69	2.93±0.05	1.17±0.06	0.97±0.03	0.51±0.01
	E	1.69±0.02	1.06	2.99±0.08	1.64±0.17	0.79±0.05	0.55±0.01
PAX-14/640MEB	A	1.56±0.01	0.28	4.70±0.05	0.58±0.04	0.83±0.01	0.37±0.03
	B	1.58±0.01	0.81	4.63±0.09	1.68±0.15	0.66±0.02	0.47±0.01
	C _i	1.61±0.01	0.61	3.86±0.05	1.11±0.07	0.78±0.01	0.48±0.01
	D	1.63±0.01	0.38	3.62±0.05	0.95±0.05	1.09±0.03	0.30±0.02
	E	1.66±0.01	*	3.68±0.07	*	0.51±0.01	*
PAX-14/640 HIB	A	-	-	-	-	-	-
	B	1.72±0.02	0.93	4.07±0.10	1.95±0.15	0.84±0.05	0.48±0.01
	C _i	1.57±0.01	*	3.58±0.06	*	0.45±0.03	*
	D	-	-	-	-	-	-
	E	1.82±0.04	-	3.69±0.19	-	0.49±0.02	*

(-) : Échantillons non séchés dû au phénomène de sous/surdosage de polymère

(*) : L'astérisque indique des valeurs de $\beta_1 < \beta_2$ et donc pas de deuxième phase de ralentissement (zone 3)

Conformément aux résultats, la boue de la station d'épuration des Grosses-battes présente deux types de comportement: l'un qualifié de classique pour lequel la valeur de β_1 est inférieure à 1, caractéristique d'une cinétique de séchage plutôt rapide et, l'autre où la cinétique est plutôt lente ($\beta_1 > 1$).

Les valeurs de $\beta_1 < 1$ calculées, sont quasi du même ordre de grandeur que celles observées par Fraikin (Fraikin, 2012) lors de l'étude de la cinétique de séchage des boues associées aux émissions gazeuses. Pour les $\beta_1 > 1$, elles correspondent à celles obtenues par Royer, dans une étude liant l'impact du chaulage sur le comportement de la boue au séchage (Royer, 2010).

Ensuite, dans le cas des conditionnements de la suspension au sel d'aluminium et les floculants linéaires, les valeurs de β_1 obtenues, confirment que la cinétique de séchage décroît

moins vite ($\beta_1 < 1$) lors de l'ajout de coagulant couplé à la dose de polymère (CDE) alors qu'elle diminue plus rapidement ($\beta_1 > 1$) pour les essais A et B.

Pour ce qui est de la floculation de la suspension aux couples PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB, le comportement est quelque peu différent. On remarque que le ralentissement est tout de suite moins accentuée pour tous les essais (β_1 n'excède pas la valeur de 0.84), sauf dans le cas du test D au floculant MEB ($\beta_1 \approx 1.09$), expliqué sans nul doute par l'effet du surdosage de polymère MEB, qui aboutit à un ralentissement de la cinétique en ce point, mais également par la structure du matériau, de type fermé; donc responsable de la diminution de la cinétique de séchage due à l'apparition d'une croûte périphérique ralentissant l'évacuation de l'eau. Pour le polymère HIB, les valeurs de β_1 sont en étroite adéquation avec les données de la texture interne de l'échantillon séché: l'échantillon B possédant la valeur de β_1 la plus élevée est associée au croûtage alors que les valeurs de β_1 plus faibles sont obtenues avec la structure en lamelle. Finalement, la structure branchée du polymère a tendance à diminuer la valeur de β engendrant une augmentation de la cinétique de séchage, s'ajoute à cela, l'effet du coagulant vient encore renforcer l'action du polymère ramifié en abaissant encore plus la valeur du paramètre β , traduisant ainsi une meilleure cinétique de séchage en présence de polychlorure d'aluminium.

3. Synthèse

Cette partie a été consacrée à la présentation des résultats de cinétiques de séchage, de l'analyse du retrait y associé, ainsi que du suivi de l'évolution de la texture de l'échantillon durant le séchage. À partir des données expérimentales, une modélisation de la cinétique a pu être réalisée.

En ce qui concerne l'opération de séchage, une augmentation de la cinétique est observée en présence du polychlorure d'aluminium couplé à la dose requise de floculant. L'eau liée et enchevêtrée dans la structure des floes migre plus rapidement au travers de la matrice solide qui prend une forme de lamelles/ailettes.

Ensuite, la comparaison de l'activité des polymères linéaires couplés au PAX-14 sur la floculation de la boue et son comportement au séchage, dénote des performances quasi équivalentes au seuil de significativité de $\alpha = 5\%$, d'après le test statistique de Fischer-Snédecor.

Par contre, la même analyse statistique effectuée sur les données cinétiques consécutives à la floculation de la suspension par l'association PAX-14/floculants à haut degré de réticulation, relève une différence significative à $\alpha = 5\%$. À savoir que, la floculation de la boue par le complexe PAX-14/640 HIB procurerait de meilleures performances en cinétique que le duo PAX-14/640 MEB. Ce résultat est appuyé par la statistique du test-t qui atteste qu'il y a une différence significative entre ces deux conditionnements.

Finalement, l'analyse technico-commerciale réalisée à cet effet, montre que le conditionnement de la boue pourrait engendrer une réduction de la dépense énergétique, et par conséquent des coûts financiers revues à la baisse.

La microtomographie à rayons X s'avère être un outil efficace pour la caractérisation du retrait et le suivi de l'évolution de la texture du matériau durant son séchage. Les résultats de l'analyse du retrait volumique montrent clairement que la courbe de retrait est matérialisée par

deux phases linéaires distinctes: la première correspondant à un retrait idéal et la deuxième dépendante de la texture du solide lui-même. Le retrait final dépend à priori des caractéristiques de la boue mais aussi du type de conditionnement, oscillant entre 70% pour les floculants linéaires et réticulés combinés au sel d'aluminium polymérisé et 75% du volume initial de l'échantillon dans le cas des floculants ramifiés complexés au PAX-14. On note aussi une influence de cette association "phare" sur la façon dont est structurée la porosité créée au cours du séchage. Pour un traitement de la boue au floculant seul, le phénomène de vides est plutôt localisé au cœur même du matériau solide, alors qu'il tend à structurer la boue séchée sous la forme de "lamelles" dans le cas du traitement au duo PAX-14/floculant. Toutefois, en cas de surdosage de floculant, il semblerait que le PAX-14 ne favoriserait pas la création de cette porosité lamellaire (essai D, floculant 640 MEB), mais une orientation plutôt centrée de ces cavités poreuses autour de la croûte périphérique du solide. Enfin, la modélisation mathématique décrite à travers la section §2.7 de ce même chapitre, peut être considérée comme un outil d'aide à l'interprétation du comportement au séchage.

4. Références bibliographiques

- Arlabosse, P., Ferrasse, J.H., Lecomte, D., Crine, M., Dumont, Y., Léonard, A. (2012). Efficient sludge thermal processing: From drying to thermal valorisation. *In "Modern Drying Technology"* (E. Tsoatas, Mujumdar, A.S., ed.), Vol. 4, pp. 295-329. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Hoboken.
- Chemkhi, S. (2008). Séchage d'un milieu déformable non saturé: modélisation du couplage hygromécanique, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, Bordeaux, France.
- Duan, J., Gregory, J. (2001). Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure Applied Chemistry* **73**, 2017-2026.
- Duan, J., Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advanced Colloides Interface Science* **100-102**, 475-502.
- Fraikin, L. (2012). Étude du séchage de boues d'épuration: influence de la filière de traitement sur la cinétique de séchage et les émissions gazeuses, Thèse de doctorat, Université de Liège, Liège, Belgique.
- Léonard, A., Blacher, S., Pirard, R., Marchot, P., Pirard, J.P., Crine, M. (2003). Multiscale texture characterization of wastewater sludges dried in a convective rig. *Drying Technology* **21**, 1507-1526.
- Léonard, A. (2003). Étude du séchage convectif de boues de station d'épuration-Suivi de la texture par microtomographie à rayons X, Thèse de doctorat, Université de Liège, Liège, Belgique.
- Lie, J., Fraikin, L., Salmon, T., Plougonven, E., Toye, D., Léonard, A. (2014). Image analysis of X ray tomograms of sludge during convective drying in a pilot-scale fixed bed. *In "EuroDrying"*, Lyon, France.

- Lin, J. L., Chin, C.-J. M., Huang, C., Pan, J.R., Wang, D. (2008a). Coagulation behavior of Al13 aggregates. *Water Research* **42**, 4281-4290.
- McGarry, D., Malafant, K.W.J. (1987). The analysis of volume change in unconfined units of soil. *Soil Science Society of America Journal* **51**, 290-297.
- Nadeau, J.-P., Puiggali, J.-R. (1995). "Séchage: des processus physiques aux procédés industriels," Technique et Documentation-Lavoisier, Paris 1995.
- Peeters, B. (2011). Effect of activated sludge composition on its dewaterability and sticky phase, Thèse de doctorat, KU Leuven, Leuven, Belgium.
- Royer, S. (2010). Contribution à l'étude de l'impact du chaulage sur le comportement au séchage de boues d'épuration. Mémoire d'Ingénieur Civile Chimiste, Département de Chimie Appliquée, Université de Liège, Liège, Belgique.
- Simal, S., Rossello, C., Berna, A., Mulet, A. (1998). Drying of shrinkage cylinder-shapes bodies. *Journal of Food Engineering* **37**, 423-435.
- Talla, A., Puiggali, J.-R., Jomaa, W., Jannot, Y. (2004). Shrinkage and density evolution during drying of tropical fruits: application to banana. *Journal of Food Engineering* **64**, 103-109.
- Tariq, A. R., Durnford, D.S. (1993). Analytical volume change model for swelling clays soils. *Soil Science* **57**, 1183-1187.
- Vaxelaire, J., Puiggali, J.R. (2002). Analysis of the drying of residual sludge: from the experiment to the simulation of Belt Dryer. *Drying Technology* **20**, 989-1008.
- Wang, D. S., Tang, H.X., Gregory, J. (2002). Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation of kaolin with PACl: effect of sulfate ion. *Environment Science and Technology* **36**, 1815-1820.
- Ye, C., Wang, D., Shi, B., Yu, J., Qu, J., Edwards, M., Tang, H. (2007). Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chloride: role of electrostatic patch. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* **294**, 163-173.

Chapitre V : Conclusions et perspectives

La boue de station d'épuration est un sous-produit inéluctable du traitement des eaux usées. Elle est la conséquence d'un transfert de la pollution particulaire et colloïdale de la phase liquide vers une phase plus concentrée, et de la production de biomasse en excès lors des processus biologiques. Cette matière constitue un gisement valorisable en agriculture ou sous forme énergétique. Cependant, la filière de traitement permettant l'obtention d'un produit fini sec implique l'utilisation de réactifs chimiques pour la phase de déshydratation mécanique et la consommation d'énergie thermique pour la phase de séchage. Il est nécessaire de trouver des protocoles et techniques plus efficaces, afin de permettre in fine la réduction des coûts y associés. La littérature montre que le choix des réactifs de conditionnement lors de la phase de coagulation/floculation reste un facteur clé.

1. Conclusions

Dans un souci de réduction de la teneur en eau contenue dans les boues, différentes approches ont été décrites, mais la plupart d'entre elles sont focalisées soit sur une déshydratation mécanique après une étape préalable de coagulation/floculation, soit sur un traitement plus poussé mettant en œuvre une étape finale de séchage, tout en utilisant qu'un seul réactif de conditionnement lors de la phase de floculation. Cependant, très peu d'études ont montré l'intérêt d'utiliser deux ou plusieurs produits chimiques durant cette phase primordiale de conditionnement, afin d'améliorer le procédé complet (conditionnement/filtration/séchage).

Dans ce contexte, le présent travail s'est attelé à délivrer les bases supplémentaires pour l'étude de la déshydratation mécanique couplée au séchage convectif, en mettant l'accent sur la possibilité d'améliorer la phase de conditionnement par l'utilisation du polychlorure d'aluminium co-associé aux flocculants usuels.

Quatre polymères ont été testés en associations au PAX-14, permettant de couvrir le large éventail de flocculants rencontrés en industrie. Le choix du PAX-14 se justifie ici par son efficacité à augmenter significativement la phase de capture des solides lorsqu'il est combiné au polymère cationique. Les principaux résultats obtenus via des plans d'expériences permettent d'affirmer qu'il y a globalement une influence positive du couple PAX-14/polymère sur les opérations de filtration et de séchage de la boue d'épuration.

Les essais de floculation de la boue liquide ont été effectués dans un Jar-test de laboratoire. L'introduction du PAX-14 est réalisée avant l'injection de la dose de flocculant, afin de créer un premier pontage entre le coagulant et les sites de fixation de la suspension de boue liquide. Une cellule de filtration-compression standardisée est utilisée en déshydratation. Les résultats obtenus révèlent tout d'abord que la mesure de la RSF, souvent mise en avant pour juger de la performance d'une filtration, est peu exploitable. D'autres auteurs ont relevé cette difficulté d'interprétation. Partant de ce constat, l'analyse s'est plutôt concentrée sur les valeurs de siccité du gâteau de filtration qui est in fine l'indicateur de performance retenu à l'échelle industrielle. Ainsi, il est constaté une augmentation de la siccité de la boue déshydratée, quel que soit le type de conditionnement impliquant la mise en œuvre du PAX-14. L'augmentation de la teneur en matières sèches du gâteau de filtration en présence de ce coagulant, lorsqu'il

est couplé au floculant, est due au fait qu'il a pour propriété de changer la structure des floes de boue, favorisant la libération de l'eau contenue dans les floes de boue. En effet, dû à sa grande densité de charge, il s'adsorbe facilement sur les surfaces négatives de la suspension de boue, par neutralisation de plusieurs sites de fixation. Par ailleurs, des vitesses moyennes de séchage plus élevées sont obtenues lors de l'ajout de PAX-14. La coagulation au polychlorure d'aluminium apparaît donc comme un traitement intéressant pour améliorer les phases ultérieures de filtration et de séchage de la boue résiduaire.

Des résultats presque similaires ont été observés par Peeters et al. (Peeters, 2013) sur l'étude de l'aptitude à la déshydratabilité et au séchage de boues activées en relation avec le phénomène dit de "phase collante" (sticky phase phenomenon). Les auteurs ont montré que l'effet bénéfique de la combinaison du PAX-14 avec un polymère dans le conditionnement des boues était dû à l'association formée par les floes et le complexe Al_{13} -polymère constituant le PAX-14, permettant ainsi une mobilité beaucoup plus importante des molécules d'eau inter et intra floes.

Plus précisément, on constate que dans le cas des conditionnements aux PAX-14/640 LH et PAX-14/640 CT, les augmentations de la teneur en matières sèches sont presque identiques. Il apparaît quand même une meilleure (mais très légère) amélioration dans le cas mettant en œuvre le polyélectrolyte linéaire à plus longue chaîne. L'analyse statistique réalisée à cet effet, montre clairement que l'effet des deux conditionnements est plutôt similaire, que ce soit en filtration ou en séchage. En revanche, la même analyse statistique portant sur les résultats issus des protocoles impliquant le PAX-14/640 MEB et le PAX-14/640 HIB dénote une différence significative ($\alpha < 5\%$) entre ces deux types de conditionnement. D'après le test-t de Student ainsi réalisé, il ressort que l'association entre le PAX-14 et le polymère réticulé serait plus performante aussi bien en filtration qu'en séchage que l'union formée entre le coagulant et la chaîne ramifiée. Cependant, notre expérience montre qu'elle a tendance à occasionner des phénomènes de sous/surdosage lorsque la dose de polymère est en deçà ou excède un certain optimum de dosage. C'était aussi l'un des objectifs implicite de ce travail, dans la mesure où le domaine expérimental couvrant la dose de floculant ramifié a été adapté (6; 12; 24 g/kg_{MS}) de manière à étudier le comportement de la boue au-dessus du niveau haut usuel de polymère. En outre, il est constaté qu'aux forts taux de PAX-14 associé au plus fort dosage de polymère branché, le polychlorure d'aluminium a tendance à influencer négativement l'action du polymère en empêchant la formation des floes de boue, alors que pour une forte dose de floculant et en absence de PAX-14, la réaction semble se produire normalement. Ce qui conduit à pointer du doigt les limites de ce réactif, en l'occurrence, au niveau du dessus de l'intervalle de concentration requis. L'ensemble des résultats suggère que le mécanisme de coagulation/floculation est différent d'une forme à l'autre de polymère. En effet, pour les floculants linéaires, la déstabilisation des colloïdes est réalisée par le mécanisme de neutralisation des charges, tandis que pour les seconds, le mécanisme qui est généralement admis est non seulement la neutralisation des charges, mais également le pontage inter-particulaire (Böhn, 1997; Vaxelaire, 2006). De plus, cette amélioration de la siccité du produit déshydraté en utilisant un double conditionnement, peut aussi être corrélée aux résultats observés par (Lee, 2000; Watanabe, 1999). Les auteurs rapportent que l'utilisation d'un double conditionnement pour augmenter les rendements en déshydratation est attribuée à un renforcement de la résistance des floes au cisaillement lors de la phase de floculation.

Les gâteaux de filtration sont par la suite mis en forme et séchés à 130 °C dans une boucle de séchage convectif. L'analyse des résultats révèle que le couplage entre le PAX-14 et le polymère n'influence pas la cinétique de séchage de la même façon. Deux tendances peuvent être dégagées: les polymères branchés en duo avec le coagulant permettent une réduction plus prononcée des durées de séchage que leurs homologues linéaires. Ces résultats ont été renforcés par l'analyse statistique évoquée auparavant. Celle-ci montre un effet similaire des deux polymères linéaires en combinaison avec le PAX-14. Pour ce qui est des expériences de séchage dans le cas du PAX-14/640 MEB vs PAX-14/640 HIB, l'analyse statistique confirme une amélioration de la cinétique en présence de polychlorure d'aluminium. Globalement, le flux maximum de séchage s'élève quand on passe de la floculation au floculant seul à la floculation par le complexe PAX-14/floculant à chaîne ramifiée. De plus, les deux formes de réticulation semblent montrer des différences de performance, jugées plus bénéfiques lorsque le coagulant est combiné au floculant 640 HIB.

Les isothermes de désorption des échantillons de boues déshydratées ont été obtenues par une méthode dynamique à 40 °C. Les courbes de désorption obtenues après conditionnement par les différents protocoles ont montré une répétabilité satisfaisante des mesures au niveau des points centraux. Cependant, elles ne permettent pas de prouver avec certitude que la combinaison de deux réactifs aboutit à des meilleurs résultats en termes de réduction de la teneur en eau liée. Comme signalé au Chapitre III, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par divers équipes ayant travaillé sur le sujet (Bongiovanni, 1998; Léonard., 2003) qui ont montré que ni le type de polymère, encore moins la dose d'injection, n'avaient une influence sur la mesure des isothermes. Au niveau de leur modélisation, la formulation de GAB semble être la plus appropriée pour décrire au mieux la courbe de désorption expérimentale.

Un autre objectif fixé par ce travail était d'étudier l'impact du conditionnement sur les propriétés de texture de la boue filtrée. Les essais de pénétrométrie ont révélé des modifications structurales du produit déshydraté après addition du complexe PAX-14/polymère. Les grandeurs texturales ont été corrélées à la siccité des échantillons déshydratés. Pour tous les conditionnements testés, les paramètres texturaux (F_{max} et A_+) sont plus faibles pour les boues floculées au polymère seul que ceux enregistrés lors de l'utilisation d'une solution de polychlorure d'aluminium couplée à la quantité nécessaire de floculant. Ainsi, le complexe PAX-14/floculant apparaît indirectement comme le principal facteur influençant la texture du matériau en induisant l'augmentation de la siccité du gâteau.

La comparaison des données de texture obtenues après un conditionnement aux différents protocoles ne permet pas de mettre en évidence une texture plus ferme pour les boues floculées aux couples de réactifs PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB par rapport aux échantillons traités aux PAX-14/floculants linéaires. Néanmoins, il est clair qu'une corrélation positive semble se dégager entre le travail de pénétration et le taux de siccité de la boue filtrée. Par ailleurs, les essais de pénétrométrie ont également montré une altération de la structure du gâteau de filtration lors d'un phénomène de sous/surdosage de polymère, ayant ainsi, une répercussion directe (négative) sur la fermeté du produit.

Toutefois, si la technique de caractérisation par pénétrométrie est largement utilisée dans le domaine agroalimentaire, il y a encore très peu de travaux sur les boues, si ce n'est en lien

avec leur chaulage (Léonard, 2011; Zi Lin, 2015). Il est donc très difficile de confronter les résultats obtenus avec celles d'autres auteurs opérant dans le domaine.

L'analyse des courbes de retrait volumique laisse apparaître deux zones linéaires. La première, est caractéristique d'un retrait idéal avec une réduction du volume de l'échantillon correspondant à la quantité d'eau évaporée au cours du séchage. La seconde, attribuée aux propriétés rhéologiques de la boue, est caractérisée par la création de porosité lors du départ d'eau. En se basant sur les paramètres d'ajustement du modèle de retrait, il apparaît que la réduction du volume de l'échantillon (voisine de 70%) est presque similaire pour les échantillons conditionnés aux floculants linéaires et réticulés couplés au PAX-14, alors que cette réduction est un peu plus prononcée avec le floculant ramifié toujours co-associé au coagulant (75%). Pour un couple de coagulant/floculant donné, c'est d'abord la nature de la boue qui impacte majoritairement le niveau de retrait, à conditions de séchage égales. Ceci est en accord avec les résultats de Ruiz et al. (Ruiz, 2007) indiquant que le retrait est directement corrélé à la nature de la boue, précisément à la teneur en matières organiques de l'effluent brut. À cela s'ajoute, la structure du polymère, en l'occurrence lorsque celui-ci est de conformation ramifié.

En parallèle au retrait, la texture interne des échantillons évolue, avec la création de porosité. Si une influence du conditionnement sur le retrait n'a pas été détectée sur tous les types de protocoles, les résultats montrent que du point de vue porosité, le couple PAX-14/floculant engendre des zones de vides sous la forme de lamelles dans le cas du co-conditionnement, alors qu'elles se localisent préférentiellement vers le centre pour la suspension traitée au polymère seul, avec formation d'une croûte externe. Cette différence de conformation a des répercussions sur la cinétique de séchage. Le départ d'eau est favorisé par la création de structures très ouvertes qui à la fois permettent l'augmentation des surfaces d'échanges et la réduction des distances de transport au sein des lamelles. Par contre, la formation d'une croûte externe ralentit l'élimination de l'eau par l'augmentation de la résistance au transfert.

L'ajustement d'un modèle empirique sur les courbes de Krischer ont permis d'affiner l'analyse du comportement au séchage des boues en fonction du type de co-conditionnement adopté.

Au final, une estimation technico-économique permet d'établir l'intérêt financier du recours au PAX-14. Les hypothèses utilisées devraient toutefois faire l'objet d'une validation future.

2. Perspectives

Au-delà des conclusions qui viennent d'être tirées, cette étude justifie sans nul doute des nouvelles voies d'exploration, dans la mesure où elle a été réalisée à l'échelle de l'extrudat de boue. À ce titre, des mesures pourront être envisagées à plus grande échelle c'est-à-dire, celle du lit de boue dans un sécheur pilote, avant toute extrapolation au niveau industriel. Il serait intéressant d'évaluer si le renforcement de texture observé sur les gâteaux de filtration va dans le sens d'une promotion des échanges à l'échelle du lit, en permettant la formation de lit plus perméables. Il se pourrait qu'un second effet bénéfique associé à la structure du lit vienne s'ajouter à l'amélioration de la cinétique de séchage observée au niveau d'un seul extrudat lors d'ajouts de PAX-14.

Ayant travaillé sur de la boue liquide provenant de l'unique station d'épuration des Grosses-Battes, il serait aussi souhaitable de tester des effluents ayant subi d'autres types de traitements, car comme souligné dans cet ouvrage, la variabilité de la boue est très dépendante du site de prélèvement. Ce qui laisse une question ouverte quant à la reproductibilité de la stratégie mise au point sur une autre station.

Au niveau de la compréhension des mécanismes de coagulation/floculation, il serait intéressant d'étudier la taille des floes obtenus, par des méthodes optiques par exemple (Schmid, 2003; Sizemore, 1990), et d'effectuer un suivi du niveau des charges par des mesures électriques (Agoda-Tandjawa, 2013; Raynaud, 2010; Wilen, 2003).

Au niveau du changement de texture interne qui s'opère en cours de séchage, il serait intéressant d'adapter le protocole d'analyse des images tomographiques afin de tenir compte de la surface d'échange interne développée par les structures "ouvertes".

Enfin, l'analyse de la texture a permis de mettre en œuvre des tests évaluant les propriétés mécaniques de la boue déshydratée, au moyen d'un outil relativement simple d'utilisation. Il serait aussi utile de caractériser le matériau à l'aide des rhéomètres classiques. Ainsi, l'étude des corrélations entre propriétés texturales et rhéologiques "pures et dures" pourraient être envisagées, afin d'analyser la complémentarité des deux instruments de mesures sur les propriétés mécaniques de la boue déshydratée. In fine, rhéologie et analyse de la texture permettraient de caractériser de manière profonde et concomitante le comportement de la boue d'épuration.

3. Références bibliographiques

- Agoda-Tandjawa, G., Dieudé-Fauvel, E., Girault, R., Baudez, J-C. (2013). Using water activity measurements to evaluate rheological consistency and structure strength of sludge. *Chemical Engineering Journal* **228**, 799-805.
- Böhn, N., Kulicke, W.M. (1997). Optimisation of the use of polyelectrolytes for dewatering industrial sludges of various origins. *Colloid Polymer Science* **275**, 73-81.
- Bongiovanni, J.-M. (1998). Traitement des boues résiduairees par l'association en série d'une déshydratation mécanique et d'un séchage thermique, Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, Pau, France.
- Lee, C. H., Liu, J.C. (2000). Enhanced sludge dewatering by dual polyelectrolytes conditioning. *Water Research* **34**, 4430-4436.
- Léonard, A., Royer, S., Blandin, G., Salmon, T., Fraikin, L., Crine, M. (2011). Importance of mixing conditions during sludge liming prior to their convective drying. In "European Drying Conference, EuroDrying'2011", Palma. Balearic Island.
- Léonard., A. (2003). Étude du séchage convectif de boues de station d'épuration-Suivi de la texture par microtomographie à rayons X, Thèse de doctorat, Université de Liège, Liège, Belgique.

- Peeters, B., Dewil, R., Vernimmen, L., Van den Bogaert, B., Smets, I.Y. (2013). Addition of polyaluminiumchloride (PACl) to waste activated sludge to mitigate the negative effects of its sticky phase in dewatering-drying operations. *Water Research* **47**, 3600-3609.
- Raynaud, M. (2010). Couplage de caractérisation mécanique et physico-chimique en vue d'analyser les limites de la déshydratation des boues résiduares urbaines, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France.
- Ruiz, T., Wisniewski, C., Kaosol, T., Persin, F. (2007). Influence of organic content in dewatering and shrinkage of urban residual sludge under controlled atmospheric drying. *Process Safety and Environmental Protection, Trans IChemE* **85**, 104-107.
- Schmid, M., Thill, A., Purkhold, U., Walcher, M., Bottero, J.Y., Ginestet, P., Nielsen, P.H. (2003). Characterization of activated sludge flocs by confocal laser scanning microscopy and image analysis. *Water Research* **37**, 2043-2052.
- Sizemore, R., Caldwell, J., Kendrick, A. (1990). Alginate Gram staining technique using a fluorescent lectin. *Applied and Environmental Microbiology* **56**, 2245-2247.
- Vaxelaire, J., Olivier, J. (2006). Conditioning for municipal sludge dewatering: from filtration compression cell tests to Belt Press. *Drying Technology* **24**, 1225-1233.
- Watanabe, Y., Kubo, K., Sato, S. (1999). Application of amphoteric polyelectrolytes for sludge dewatering. *Langmuir* **15**, 4157-4164.
- Wilen, B. M., Jin, B., Lant, P. (2003). The influence of key chemical constituents in activated sludge on sludge and flocculating properties. *Waste Research* **37**, 2127-2139.
- Zi Lin, C., Xiao Qian, M., Xu, Q., Zhao Sheng, Y. (2015). Drying kinetics and characteristics of sewage sludge/rice straw mixture. *Drying Technology* **33**, 1500-1509.

NOMENCLATURE

Dénomination latines

a_w : activité de l'eau	[-]
A : surface externe du matériau	[m ²]
A : surface de filtration	[m ²]
C : concentration	[kg.m ⁻³]
C_{BET} : constante de BET	[-]
C_{GAB} : constante de GAB	[-]
CST : capillary suction time	[s]
d_{eq} : diamètre équivalent	[mm]
DBO ₅ : demande biologique en oxygène en 5 jours	[mg.l ⁻¹]
DCO : demande biologique en oxygène en 5 jours	[mg.l ⁻¹]
É.H : équivalent habitant	[-]
E : énergie du rayon X	[-]
EQM : erreur quadratique moyenne	[kV]
F : flux matériel de séchage	[kg.m ⁻² .s ⁻¹]
F_{max} : flux maximum de séchage	[kg.m ⁻² .s ⁻¹]
F : Force	[N]
HR : humidité relative	[%]
I : intensité du rayon X transmis	[-]
I_0 : intensité du rayon X incident	[-]
M : masse	[kg]
M : masse du gâteau de filtration	[kg]
M_0 : masse initiale du matériau	[kg]
M_s : masse de solide sec	[kg]
MES : teneur en matières en suspension	[%]
MS : teneur en matières sèches	[%]
MVS : teneur en matières volatiles	[%]
N : vitesse de séchage	[kg.m ⁻²]
P : pression appliquée	[Pa]
P_e : pression de vapeur d'eau	[Pa]
P_e^{sat} : pression de vapeur saturante	[Pa]
ΔP : perte de charge ou différence de pression	[kPa]
PCI : pouvoir calorifique inférieur	[J.kg ⁻¹]
R^2 : coefficient de corrélation	[-]
R_F : résistance du médian filtrant	[m ⁻¹]
RSF : résistance spécifique à la filtration	[m.kg ⁻¹]
S : surface de filtration	[m ²]
t : temps	[s]
t : variable aléatoire de Student	[-]
V : volume de l'échantillon	[m ³]
V : volume de filtrat	[m ³]
X : teneur en eau sur base sèche	[kg _{eau} .kg _{solide} sec ⁻¹]
X_{crit} : teneur en eau en fin de zone de séchage à flux constant	[kg _{eau} .kg _{solide} sec ⁻¹]
X_{eq} : teneur en eau à l'équilibre	[kg _{eau} .kg _{solide} sec ⁻¹]
X_0 : teneur en eau initiale sur base sèche	[kg _{eau} .kg _{solide} sec ⁻¹]

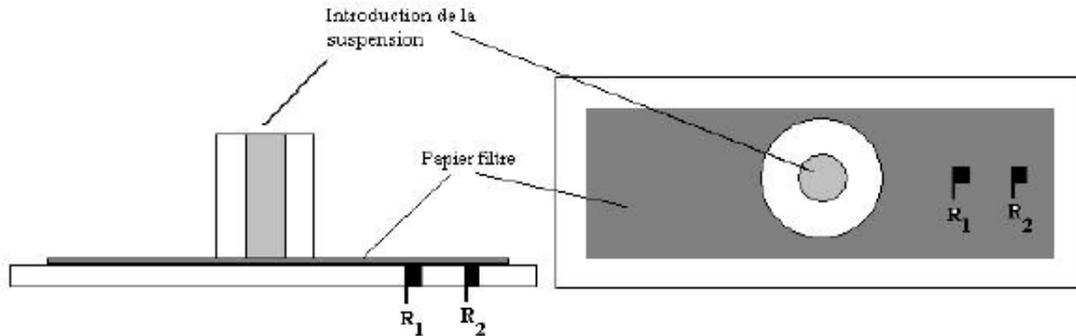
X_m : teneur en eau de la monocouche (BET)	$[\text{kg}_{\text{eau}}.\text{kg}_{\text{solide}} \text{sec}^{-1}]$
Y : humidité absolue de l'air	$[\text{kg}_{\text{eau}}.\text{kg}_{\text{solide}} \text{sec}^{-1}]$
Y_{sat} : humidité absolue à la saturation	$[\text{kg}_{\text{eau}}.\text{kg}_{\text{solide}} \text{sec}^{-1}]$
Z : numéro atomique	$[-]$

Dénomination grecques

α : seuil de significativité	$[-]$
σ : déformation	$[-]$
μ : coefficient d'atténuation linéaire des rayons-X	$[\text{m}^{-1}]$
μ : viscosité dynamique du fluide	$[\text{Pa.s}]$
τ : contrainte de cisaillement	$[\text{Pa}]$

ANNEXES

Annexe I : Principe de fonctionnement du CST (Technique de l'Ingénieur)



→ Cet appareil permet de déterminer le dosage de polymère à mettre en œuvre, pour une floculation efficace de la suspension de boue à traiter.

Annexe II : Le micro-sécheur de type convectif



Boîtier de commande

→ Le micro-sécheur permet de réaliser les expériences de séchage du matériau humide :

- ✓ L'air provenant du compresseur est distribué à travers un circuit de pipelines équipé de résistances chauffantes
- ✓ Le produit à sécher est placé dans l'œillet de séchage
- ✓ La balance mesure à chaque instant la perte de masse du produit, puis les données sont stockées dans un ordinateur qui lui est associée.
- ✓ Le boîtier de commande permet le réglage des paramètres: T° , débit d'air...

Annexe III : Algorithmes utilisés pour le traitement des sections transversales

L'algorithme qui suit est utilisé pour déterminer la hauteur moyenne (h_{moy}) des couples transversales sous le logiciel Matlab version 6.1.

```

sample=input('Nom des images?\n','s'); %'Douille1_p'; %nom générique de l'échantillon;
chemin=input('Répertoire des images?\nNe pas oublier de finir par un backslash \' \' '); %'D:\Mes
documents\VEOLIA\AAAMesures\calibration camera CREED\';
arret=input('Nombre de tomographie?\n');
pix=0.041; %1 pixel = 0.041 mm pour le vieux microtomographe
%%%%%%%%%%
j=0;
for EE=1:arret; % Boucle sur les arrets
    j=j+1
    k=0;
    for NN=1:10:52; % Boucle sur les images
        k=k+1
        if NN<10
            file=strcat(sample,num2str(EE),'000',num2str(NN));
        elseif NN<100
            file=strcat(sample,num2str(EE),'00',num2str(NN));
        end
        i=imread(strcat(chemin,file,'.tif')); % matlab transforme l'image sous forme de matrice
        i=i(:, :,1); %image en 3 couches; on ne prend que la 1er.
        % imshow(i);
        x=(1:size(i,2)); x=x(ones(size(i,1),1),:);
        y=(1:size(i,1));
        seuil=graythresh(i); % seuillage.
        bin=im2bw(i, seuil); % figure; imshow(bin) %binérisation de l'image
        bin=bin<1; % figure; imshow(bin) % inverse l'image
        bin=imfill(bin,'holes'); % figure; imshow(bin) % remplit les trous dans l'image
        bin=bwmorph(bin,'open',3); % figure; imshow(bin)% rogner les artefacts isolés.
        % Cherche les limites 1/4 et 3/4 de l'échantillon
        Projection_y=sum(bin,2);
        Proj_cum=cumsum(Projection_y)/sum(Projection_y);
        brol=abs(Proj_cum-0.25); [junk,j_top]=min(brol);
        brol=abs(Proj_cum-0.75); [junk,j_bottom]=min(brol);
        % Cherche la position horizontale du milieu de l'échantillon
        % entre les limites 1/4 et 3/4
        idx=(j_top:j_bottom)'; xm=sum(bin(idx,:).*x(idx,:),2)/sum(bin(idx,:),2);
        % Regression lineaire sur le milieu pour determiner l'angle (axe)
        param=polyfit(idx,xm,1); x_brol=polyval(param,idx);
        % figure; plot(idx,xm); hold on; plot(idx(:),x_brol(:))
        % rotation de l'image
        theta=asin(param(1))*180/pi; bin_rot=imrotate(bin,-theta);
        %sauvegarde de l'image traitée pour vérifier visuellement si tout ca bien
        file_save=strcat(chemin,file,'_bin.jpeg');
        imwrite(bin_rot,file_save);
        R=sum(bin_rot,2)*0.5; % rayons
        % lissage des rayons (8 pixels ~ 0.5 mm)
        R_o=imopen(R,ones(8,1)); R_c=imclose(R,ones(8,1)); R_m=0.5*(R_o+R_c);
        %Calculs du volume et de la surface
        dA=(R_m(1:end-1)+R_m(2:end)).*sqrt((R_m(1:end-1)-R_m(2:end)).^2+1);
        AA(j,k)=pi*sum(dA)*pix^2;

        dV=(R_m(1:end-1).^2+R_m(2:end).^2+R_m(1:end-1).*R_m(2:end));
        VV(j,k)=pi*sum(dV)/3*pix^3;
    end
    % t=tinv(0.95,(k-1)); %percentile de student inverse

```

```
t=2.571; %percentile de student pour P=0.95 et k=6
AA_moy=mean(AA,2);
AA_t=std(AA')*t;
AA_err=AA_t./AA_moy;
VV_moy=mean(VV,2);
VV_t=std(VV')*t;
VV_err=VV_t./VV_moy;
drol=[AA AA_moy AA_t AA_err];
krol=[VV VV_moy VV_t VV_err];
cpt=[1:j];
brol=[cpt drol krol];
file_save=strcat(chemin,sample,'_AV.dat');
save(file_save,'brol','-ascii')
```

Annexe IV : Conséquence du colmatage sur l'obstruction d'une toile filtrante



→ Le colmatage conduit à un blocage des pores du média filtrant entraînant une réduction de la perméabilité du gâteau.

Annexe V : Paramètres texturaux (F_{max} et A_+) du matériau déshydraté après floculation de la boue aux quatre types de conditionnement

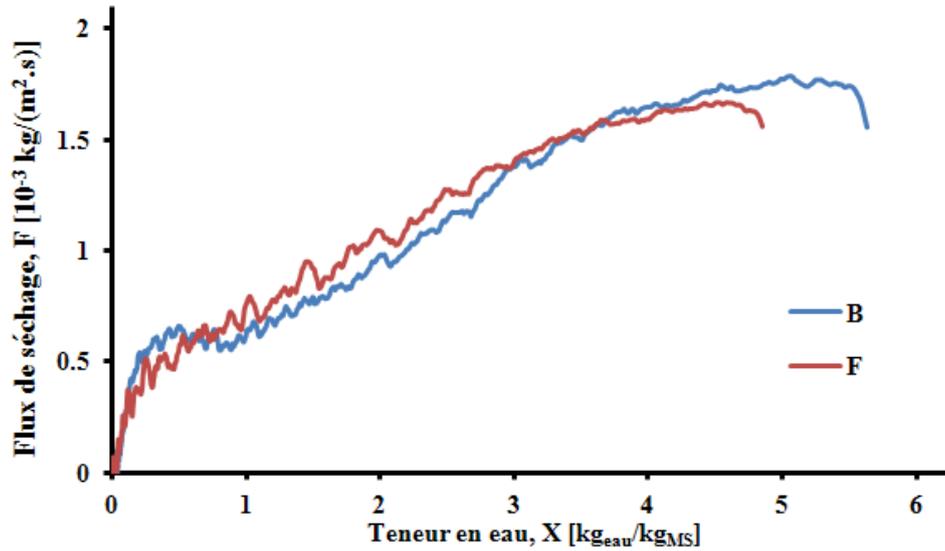
	Essais	MS [%]	F_{max} [N]	A_+ [mJ]
Conditionnement PAX-14/640 LH	B (0; 12)	17.67	31.3±0.1	119.1±0.1
	F (0; 6)	15.69	23.8±0.1	102.9±0.1
	A (0; 3)	14.93	19.1±0.1	87.8±0.2
	G (4; 12)	18.30	45.3±0.1	165.7±0.2
	C (4; 6)	18.61	39.2±0.1	119.3±0.1
	I (4; 3)	14.43	13.9±0.2	53.6±0.3
	D (8; 12)	21.81	-	-
	H (8; 6)	21.62	-	-
	E (8; 3)	22.26	48.3±0.7	159.95±0.7
Conditionnement PAX-14/640 CT	B (0; 12)	12.67	8.1±0.1	33.3±0.1
	F (0; 6)	13.54	11.4±0.1	54.5±0.1
	A (0; 3)	8.14	2.3±0.1	11.5±0.7
	G (4; 12)	12.89	10.2±0.2	40.9±0.2
	C (4; 6)	16.67	35.8±0.2	159.9±0.2
	I (4; 3)	17.61	31.8±0.1	132.5±0.2
	D (8; 12)	15.51	38.6±0.2	151.4±0.3
	H (8; 6)	16.99	26.1±0.4	87.4±0.3
	E (8; 3)	18.04	41.34±0.1	157.3±0.1
Conditionnement PAX-14/640 MEB	B (0; 24)	15.38	16.3±0.3	60.8±0.5
	F (0; 12)	17.55	22.9±0.1	90.1±0.1
	A (0; 6)	14.78	15.3±0.1	62.9±0.2
	G (4; 24)	16.49	25.1±0.1	97.7±0.1
	C (4; 12)	19.82	69.1±0.1	259.2±0.1
	I (4; 6)	21.19	61.6±0.1	222.3±0.2
	D (8; 24)	18.29	31.3±0.2	89.0±0.4
	H (8; 12)	20.04	56.2±0.1	206.9±0.1
	E (8; 6)	20.87	59.7±0.1	211.9±0.1
Conditionnement PAX-14/640 HIB	B (0; 24)	16.19	16.3±0.1	76.9±0.1
	F (0; 12)	17.00	17.4±0.1	75.7±0.1
	A (0; 6)	8.13	1.2±0.1	5.9±0.1
	G (4; 24)	15.91	19.8±0.2	83.2±0.1
	C (4; 12)	19.53	36.7±0.1	164.2±0.3
	I (4; 6)	17.48	23.2±0.1	105.1±0.2
	D (8; 24)	6.12	2.4±0.1	10.1±0.1
	H (8; 12)	19.35	36.3±0.1	162.1±0.2
	E (8; 6)	20.65	62.3±0.1	280.8±0.2

(-) : Essais défectueux

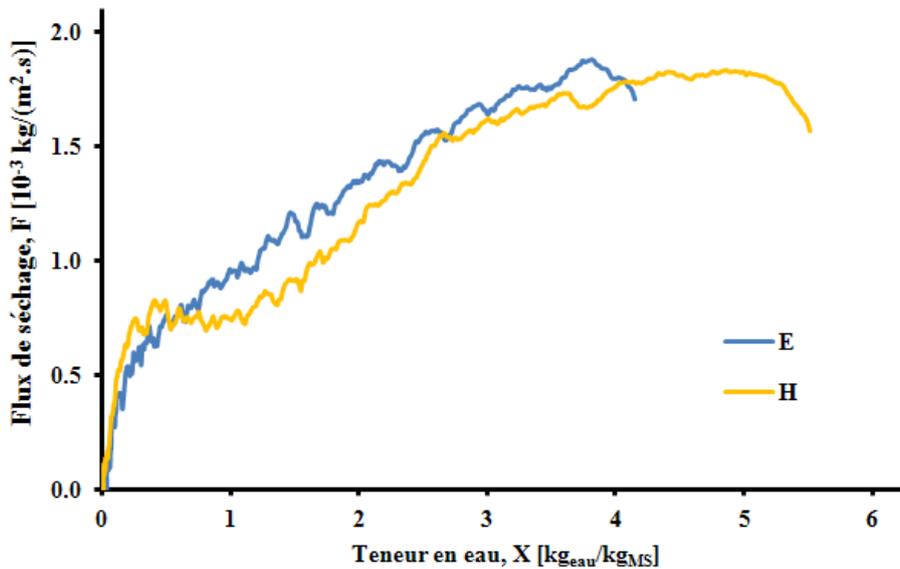
- ✓ Le comportement général montre que la force maximale et le travail de pénétration augmente avec le taux de siccité de la boue déshydratée, quel que soit le polymère.
- ✓ Les phénomènes de sous/surdosage de polymère engendrent une diminution de la rigidité du matériau filtré.

**Annexe VI : Courbes de Krischer du conditionnement au PAX-14/640 HIB :
expériences complémentaires**

B (0; 24 g/kg_{MS}); F (0; 12 g/kg_{MS}) E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS}); H (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS})



→ Pas de différences significatives entre les courbes issues de B et de F. Par contre on constate que l'essai B donne naissance à une fin de courbe plus "plate" avec un ralentissement diffusionnel.



→ Changement d'allure de la courbe H par rapport à E avec un ralentissement plus marqué dans la région des teneurs en eau comprise entre 2 et 0 $\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{MS}}$.

**Annexe VII : Estimation économique de l'utilisation du couple PAX-14/polymère :
Exemple de calcul au point C (4 gPAX/kg_{MS}, 6 gLH/kg_{MS})**

▪ **État liquide**

On considère le traitement de 1 m³ de boues liquide

Quantité de boue liquide : $Q_B(\text{kg}) = m_{B\text{liq}} * \%MS_{\text{liq}} = 10^3 * (100/100)$ **Q=1000 kg**

Dose de PAX-14 introduite : $d(\text{g}) = [(4 \text{ g/kg}_{\text{MS}}) * Q_B] = (4 * 10^3)$ **d₁=4000 g**

Dose de flocculant 640 LH **d₂=6000 g**

Prix par kg de PAX-14: $P(\text{€/t}_{\text{MS}}) = (4000 * 265.46) / 10^6$ **P₁=10.66 €/t_{MA}**
(P unitaire=2665 €/t_{MA})

Prix par kg de 640 LH (P unitaire=36400 €/t_{MS}) **P₂=21.60 €/t_{MA}**

▪ **État pseudo-solide, MS=17.3%**

Quantité de boue humide : $Q_h(\text{kg}) = (Q_B / MS_h) * 100 = (1000 / 17.3) * 100$ **Q=5780 kg**

Masse d'eau restante : $m(\text{kg}) = Q_h - Q_B = 5780 - 1000$ **m=4780 kg**

▪ **État solide**

Conso énergétique à la référence (B): $E(\text{kWh/t}_{\text{EE}}) = 700 * (5729 / 10^3) * 0.95$ **E=3810 kWh/t_{EE}**
(Conso unitaire=700 kWh/t_{EE})

Conso énergétique en C: $E(\text{kWh/t}_{\text{EE}}) = E * //t_{C_i} // = 3810 * 0.649$ **E₁=2472 kWh/t_{EE}**
(t_{C_i} =3957s et t_B =6100s)

Prix sécheur 1 : $P_{\text{séch1}}(\text{€/t}_{\text{MS}}) = E_1 * P_{\text{unitaire}} = 2472.02 * 0.03$ **P_{séch1}=74.18 €/t_{MS}**
(P_{unitaire}=0.03 €/kWh)

**Annexe VIII : Récapitulatif des valeurs des paramètres (a, b, c et d) du modèle de retrait
à un/deux zones linéaires pour les boues floculées aux quatre types de conditionnement**

	Essais [-]	a [-]	b [-]	c [-]	d [-]	R² [-]	EQM [-]
Conditionnement PAX-14/640 LH	A (0; 3)	0.862	0.132	0.491	0.236	1.0002	0.0030
	B (0; 12)	0.817	0.182	0.449	0.305	0.9981	0.0050
	D (8; 12)	0.698	0.313	*	*	1.000	0.010-
	E (8; 3)	0.828	0.164	*	*	0.9989	0.0041
	C _i (4; 6)	0.799	0.203	0.493	0.286	0.9928	0.0210
Conditionnement PAX-14/640 CT	A (0; 3)	0.808	0.189	0.505	0.264	0.9992	0.0028
	B (0; 12)	0.856	0.145	0.427	0.282	0.9991	0.0034
	D (8; 12)	0.801	0.190	0.426	0.326	0.9993	0.0033
	E (8; 3)	0.794	0.207	0.504	0.293	1.0000	0.0013
	C _i (4; 6)	0.822	0.174	0.477	0.285	0.9972	0.0130
Conditionnement PAX-14/640 MEB	A (0; 6)	0.872	0.128	0.617	0.190	0.9999	0.0019
	B (0; 24)	0.838	0.163	0.521	0.227	0.9998	0.0019
	D (8; 24)	0.906	0.092	0.459	0.183	0.9999	0.0009
	E (8; 6)	0.758	0.244	0.466	0.196	0.9979	0.0146
	C _i (4; 12)	0.807	0.187	0.508	0.258	0.9991	0.0078
Conditionnement PAX-14/640 HIB	A (0; 6)	-	-	-	-	-	-
	B (0; 24)	0.862	0.144	0.426	0.258	0.913	0.003
	D (8; 24)	-	-	-	-	-	-
	E (8; 6)	0.771	0.227	0.405	0.286	0.993	0.004
	C _i (4; 12)	0.778	0.221	0.432	0.288	0.999	0.010

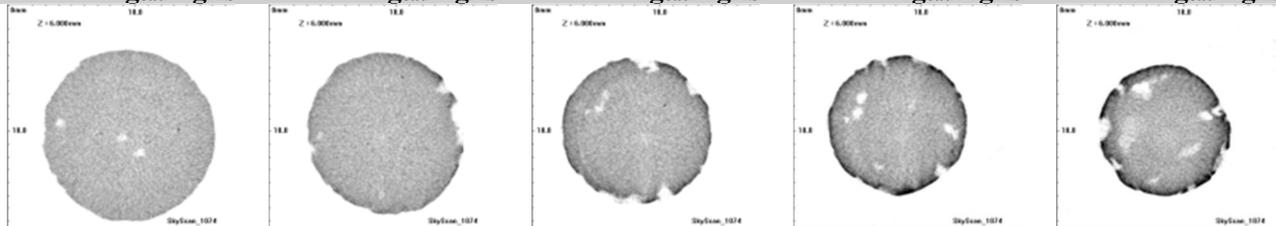
(-) : Fait référence aux échantillons non séchés.

(*) : Fait référence au retrait à une seule zone linéaire.

Annexe IX : Évolution de la texture au cours du séchage : les différents états intermédiaires des échantillons A, B, C, D, et E du conditionnement au PAX-14/640 CT

PAX-14/640 CT : essai A (0 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})

X= 5.08 kg_{eau}/kg_{MS} X= 3.71 kg_{eau}/kg_{MS} X= 2.73 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.99 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.47 kg_{eau}/kg_{MS}

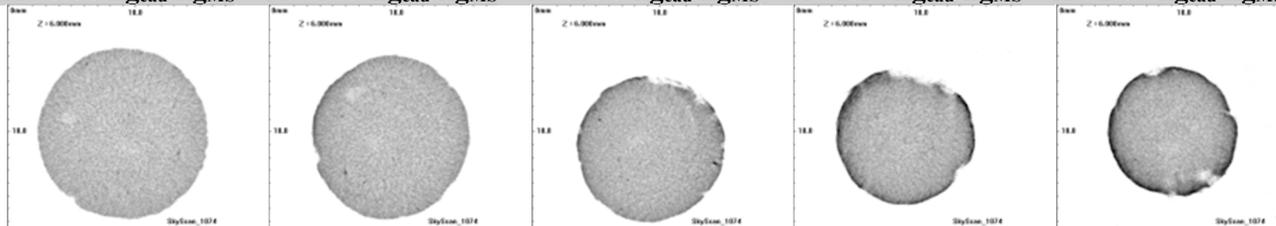


X= 0.87 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.53 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.29 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.09 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.00 kg_{eau}/kg_{MS}

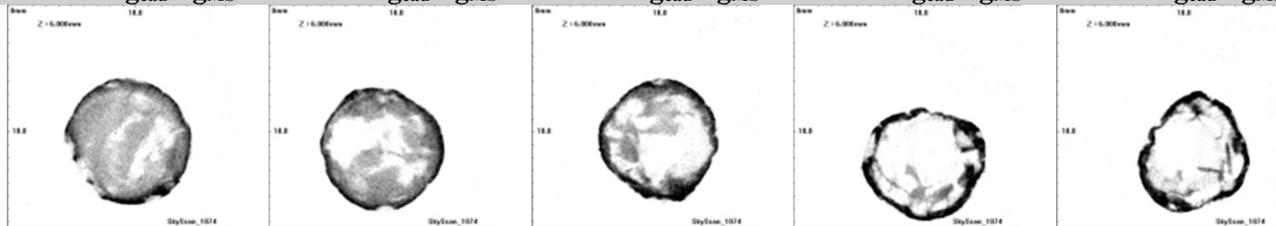


PAX-14/640 CT : essai B (0 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS})

X= 5.58 kg_{eau}/kg_{MS} X= 4.03 kg_{eau}/kg_{MS} X= 2.95 kg_{eau}/kg_{MS} X= 2.17 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.67 kg_{eau}/kg_{MS}

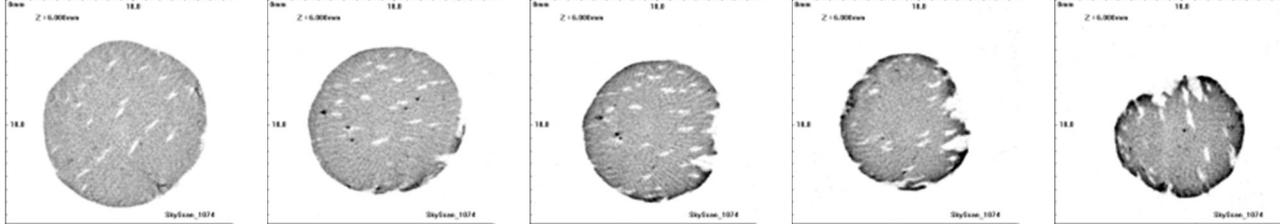


X= 1.09 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.72 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.42 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.17 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.00 kg_{eau}/kg_{MS}



PAX-14/640 CT : essai C (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})

X= 4.42 kg_{eau}/kg_{MS} X= 3.18 kg_{eau}/kg_{MS} X= 2.27 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.64 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.22 kg_{eau}/kg_{MS}

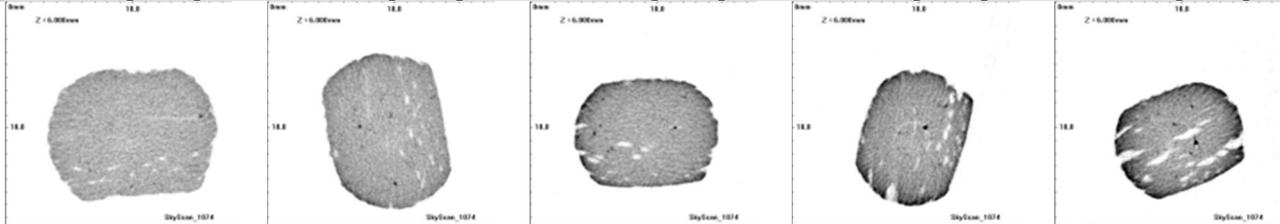


X= 0.68 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.30 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.07 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.01 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.00 kg_{eau}/kg_{MS}



PAX-14/640 CT : essai D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS})

X= 3.62 kg_{eau}/kg_{MS} X= 2.63 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.77 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.33 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.02 kg_{eau}/kg_{MS}

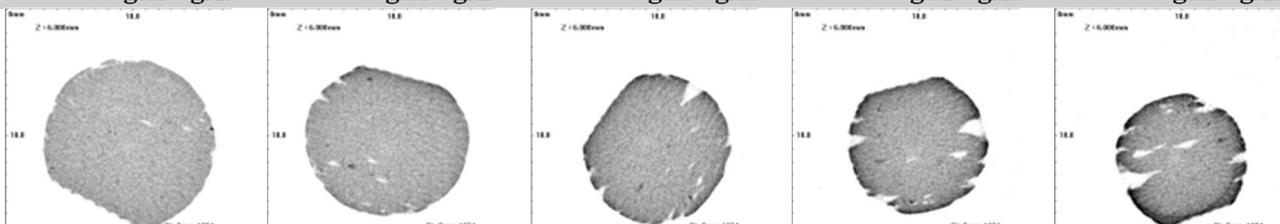


X= 0.59 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.30 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.09 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.02 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.00 kg_{eau}/kg_{MS}



PAX-14/640 CT : essai E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})

X= 3.86 kg_{eau}/kg_{MS} X= 2.77 kg_{eau}/kg_{MS} X= 2.00 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.46 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.10 kg_{eau}/kg_{MS}



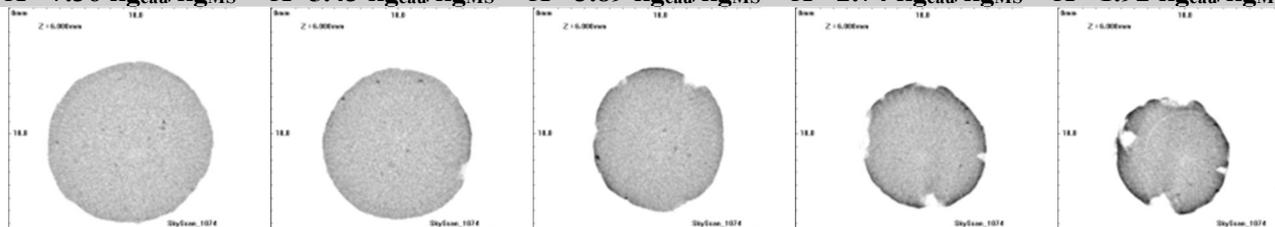
X= 0.58 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.24 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.05 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.02 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.00 kg_{eau}/kg_{MS}



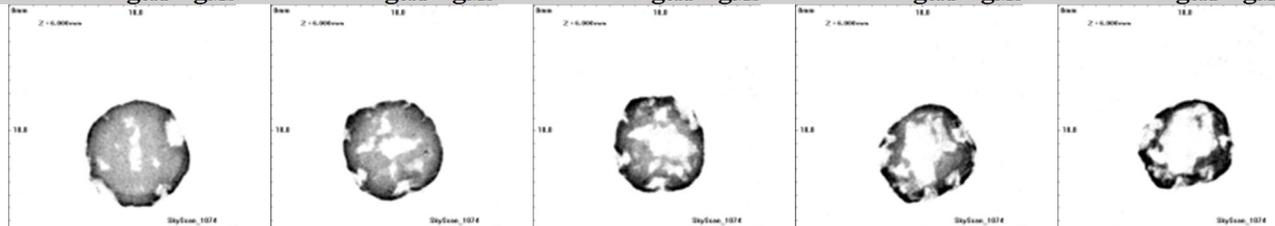
Annexe X : Évolution de la texture au cours du séchage : les différents états intermédiaires des échantillons A, B, C, D, et E du conditionnement au PAX-14/640 MEB

PAX-14/640 MEB : essai A (0 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})

X= 7.36 kg_{eau}/kg_{MS} X=5.43 kg_{eau}/kg_{MS} X= 3.89 kg_{eau}/kg_{MS} X= 2.74 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.92 kg_{eau}/kg_{MS}

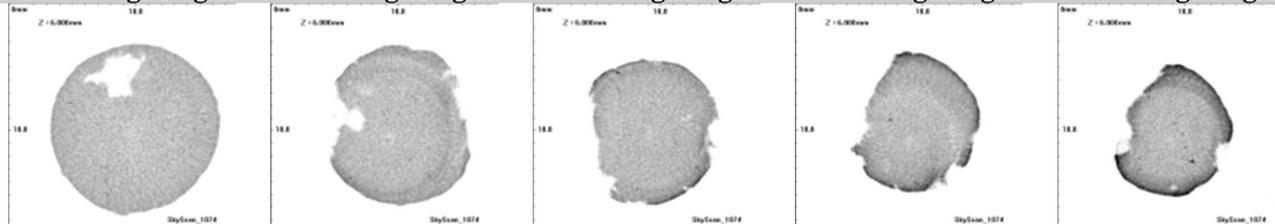


X= 1.05 kg_{eau}/kg_{MS} X=0.58 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.28 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.16 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.00 kg_{eau}/kg_{MS}

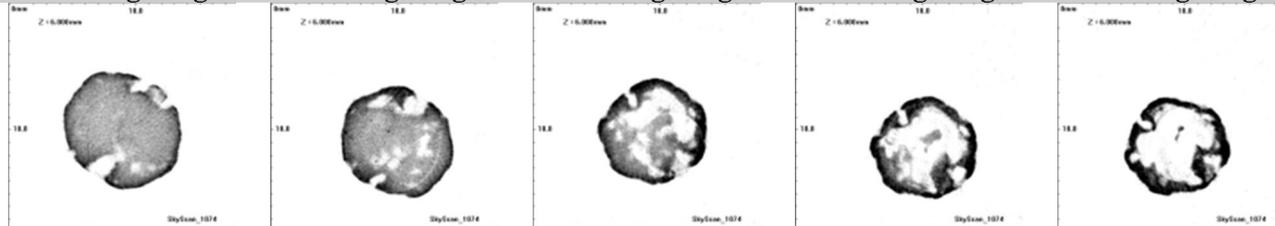


PAX-14/640 MEB : essai B (0 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS})

X= 6.03 kg_{eau}/kg_{MS} X=4.46 kg_{eau}/kg_{MS} X= 3.28 kg_{eau}/kg_{MS} X= 2.38 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.73 kg_{eau}/kg_{MS}

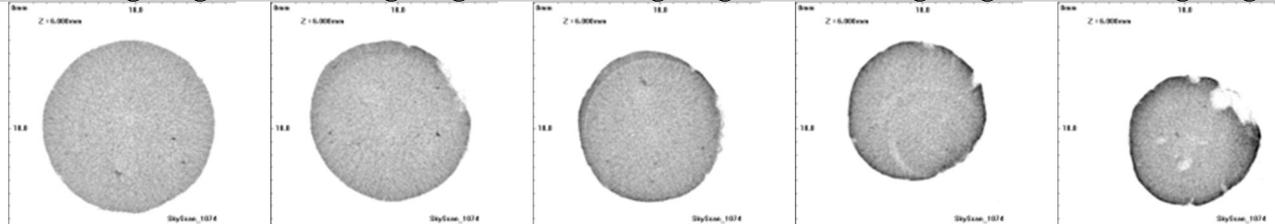


X= 0.97 kg_{eau}/kg_{MS} X=0.48 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.22 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.08 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.00 kg_{eau}/kg_{MS}

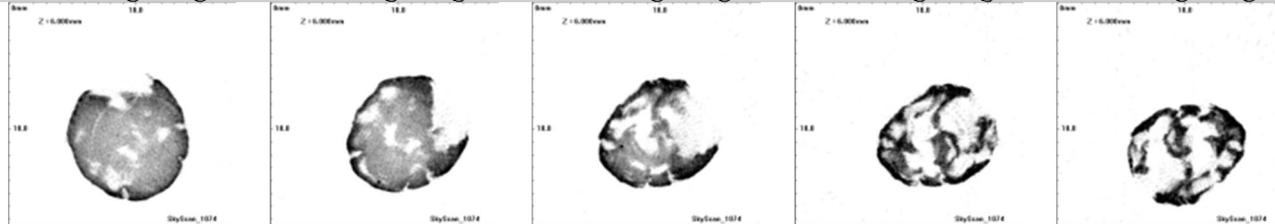


PAX-14/640 MEB : essai C (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS})

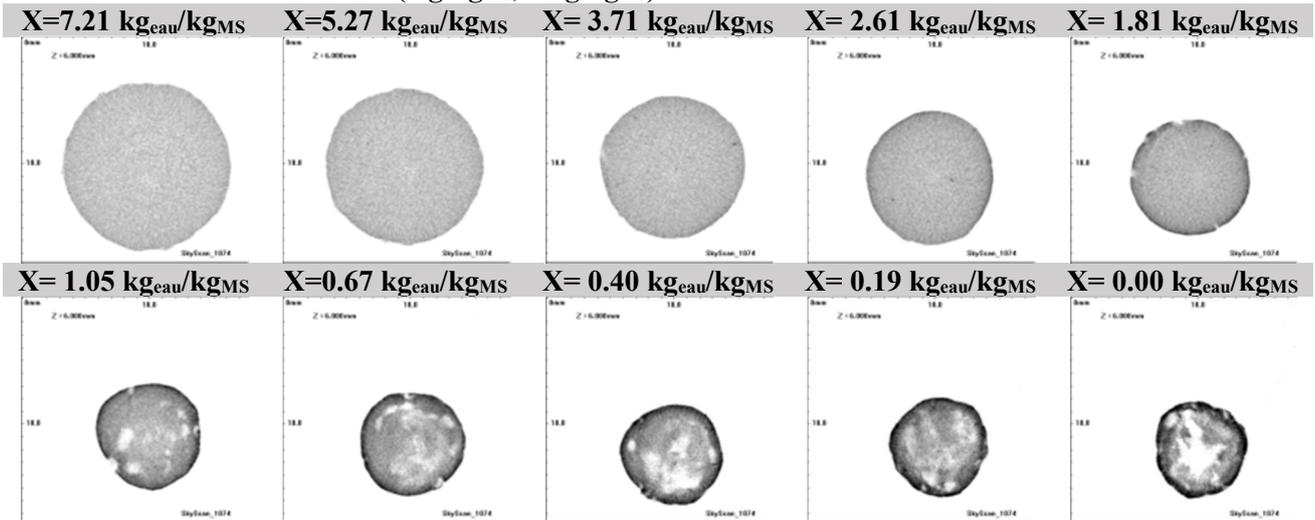
X= 5.46 kg_{eau}/kg_{MS} X=4.09 kg_{eau}/kg_{MS} X= 3.08 kg_{eau}/kg_{MS} X= 2.27 kg_{eau}/kg_{MS} X= 1.67 kg_{eau}/kg_{MS}



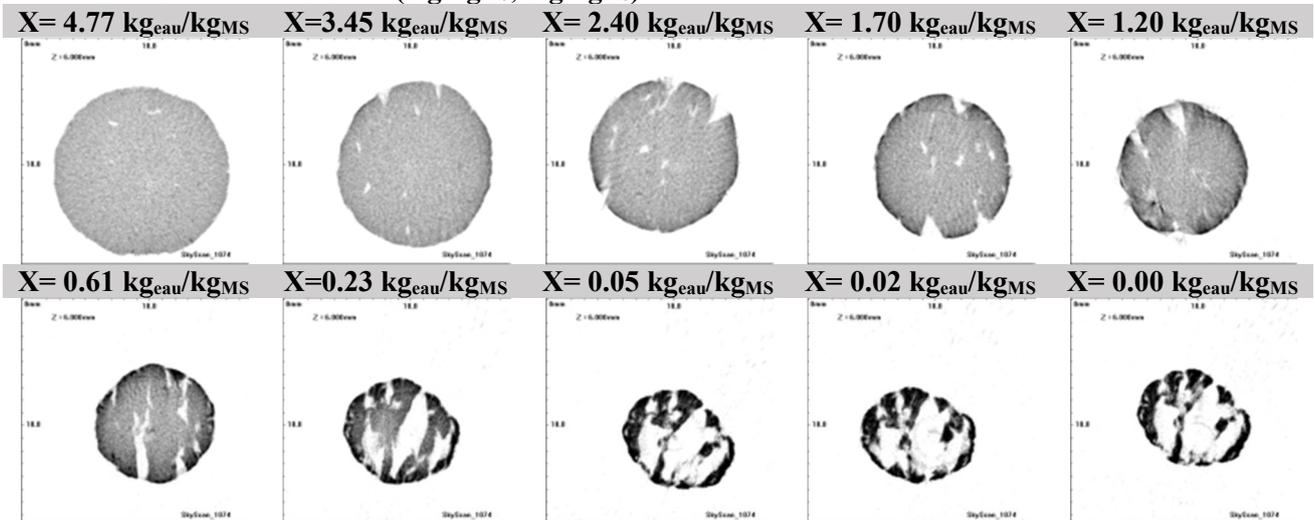
X= 0.94 kg_{eau}/kg_{MS} X=0.52 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.23 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.04 kg_{eau}/kg_{MS} X= 0.00 kg_{eau}/kg_{MS}



PAX-14/640 MEB : essai D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS})

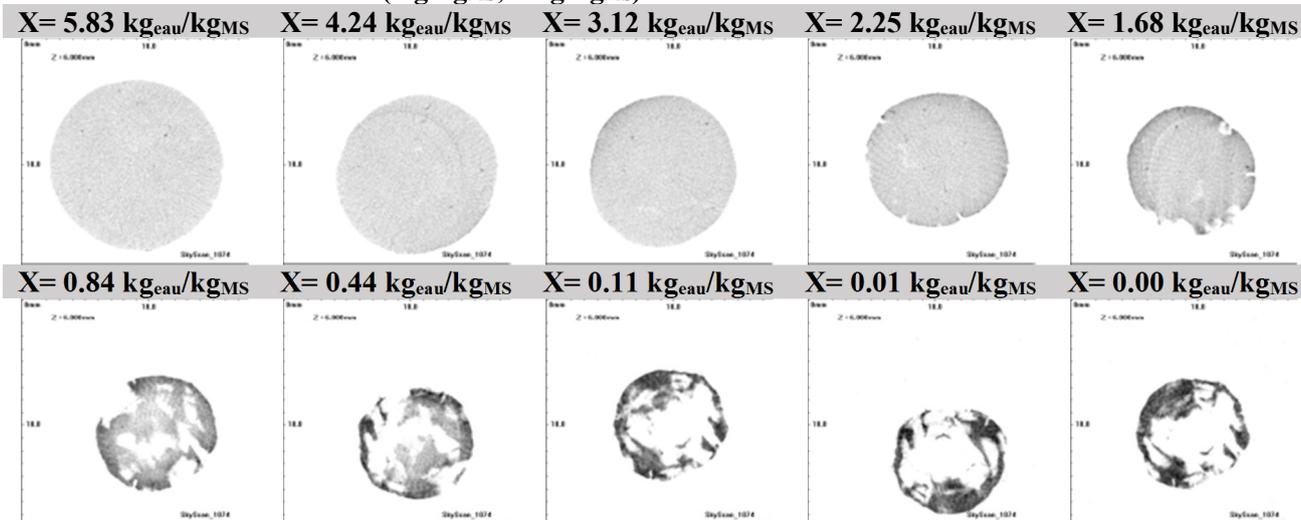


PAX-14/640 MEB : essai E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})

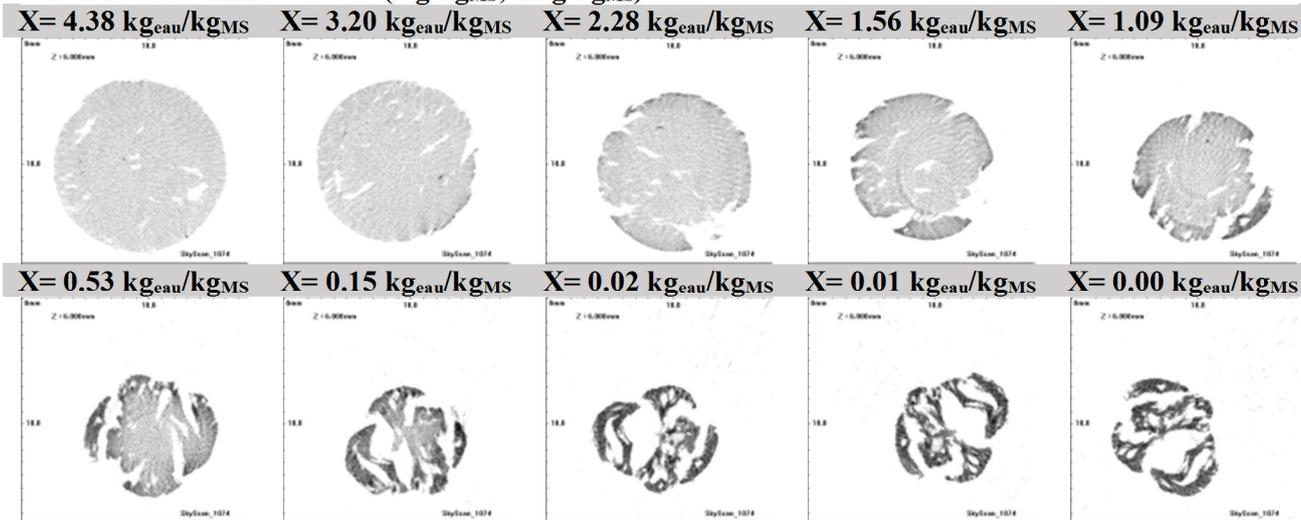


Annexe XI : Évolution de la texture au cours du séchage : les différents états intermédiaires des échantillons B, C et E du conditionnement au PAX-14/640 HIB

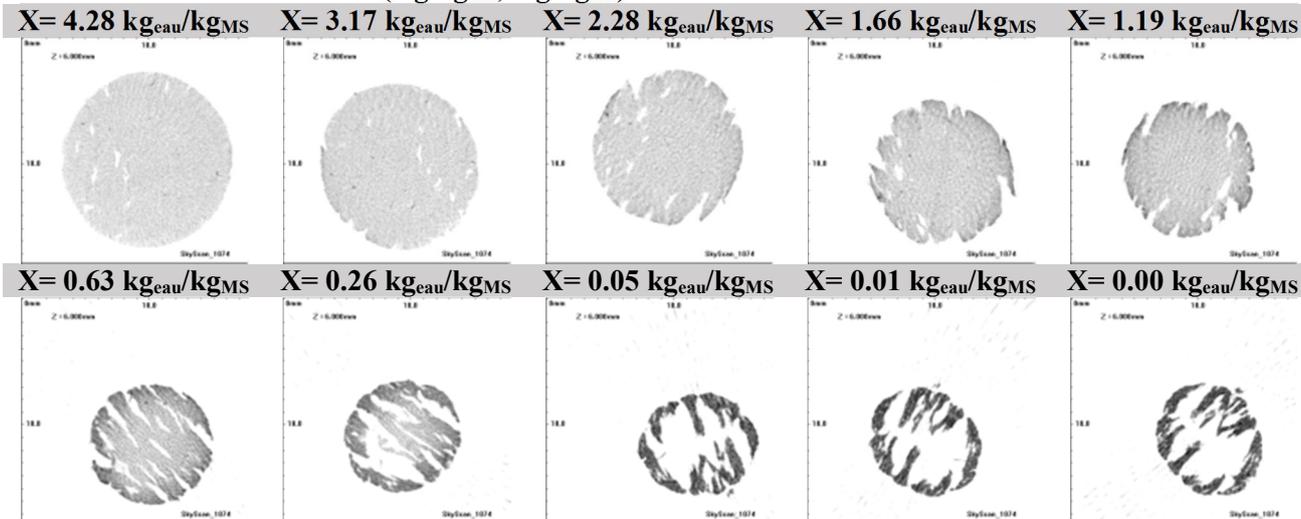
PAX-14/640 HIB : essai B (0 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS})



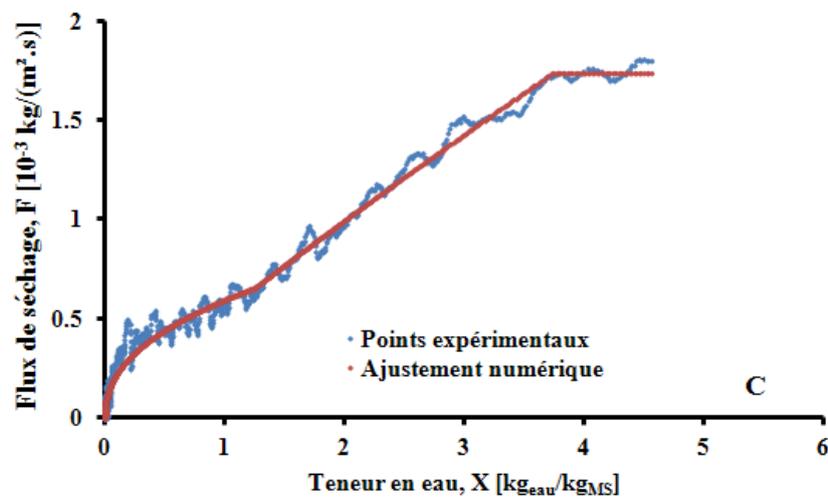
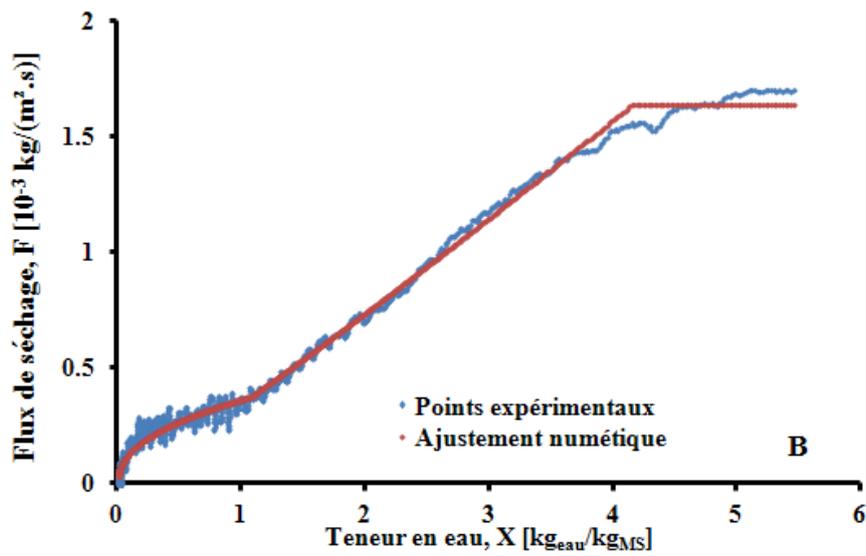
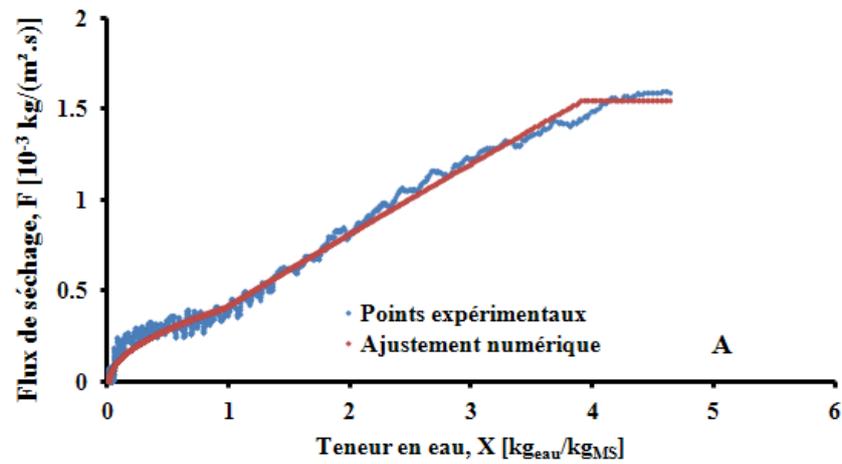
PAX-14/640 HIB : essai C (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS})

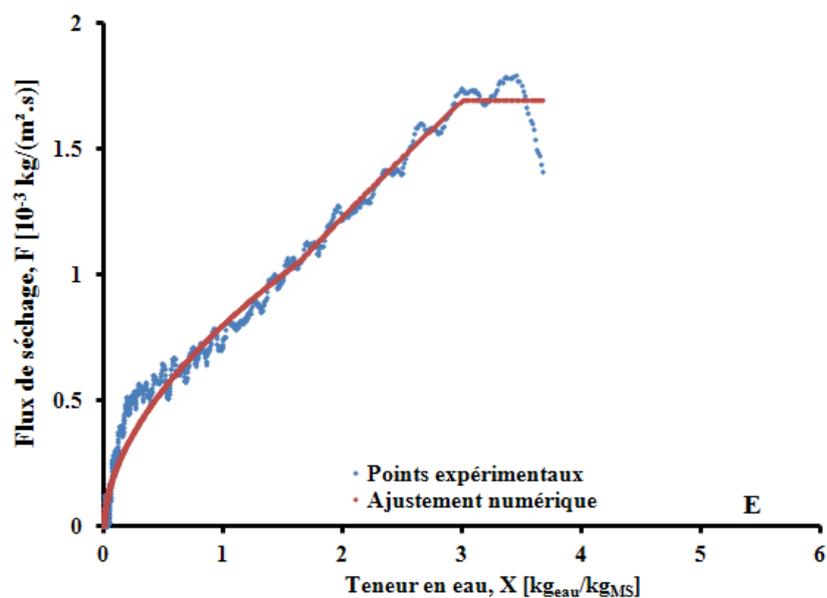
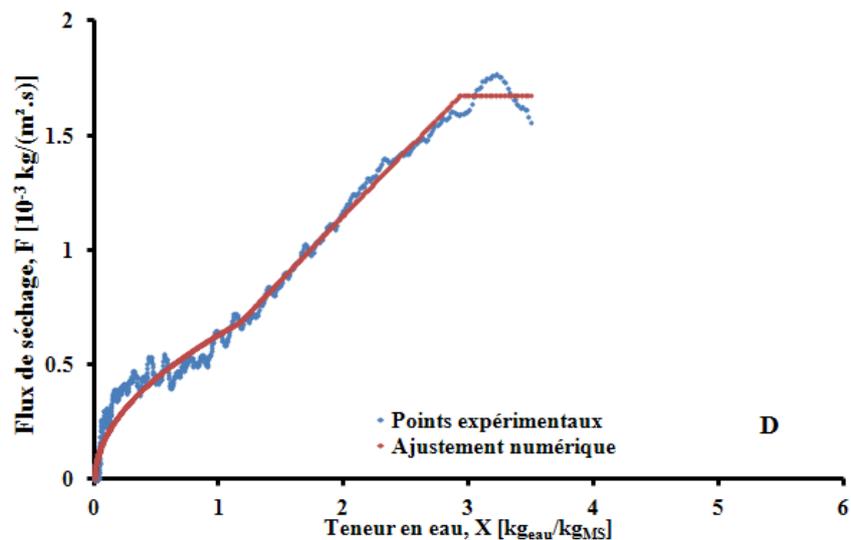


PAX-14/640 HIB : essai E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})



Annexe XII : Courbes expérimentale de séchage et celle lissée à partir de l'Éq. 36, pour les boues floculées aux couples PAX-14/640 CT, PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB



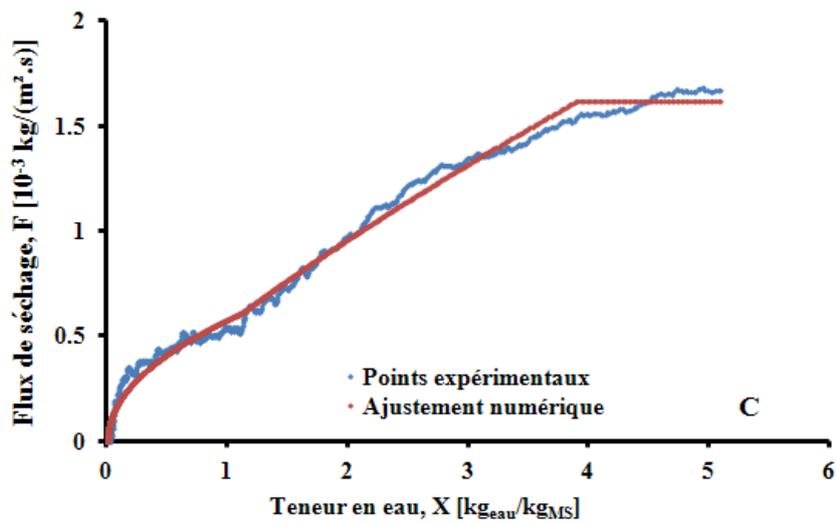
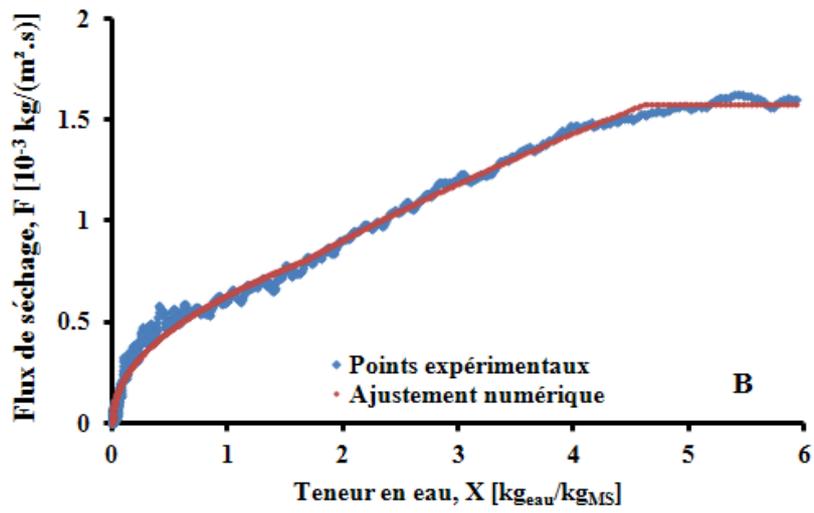
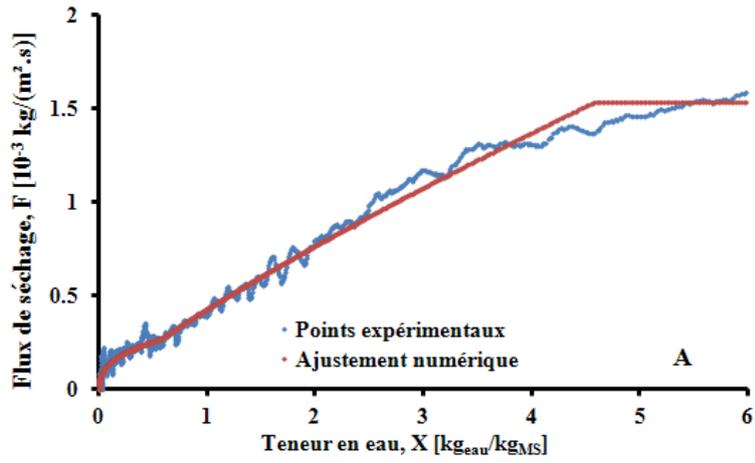


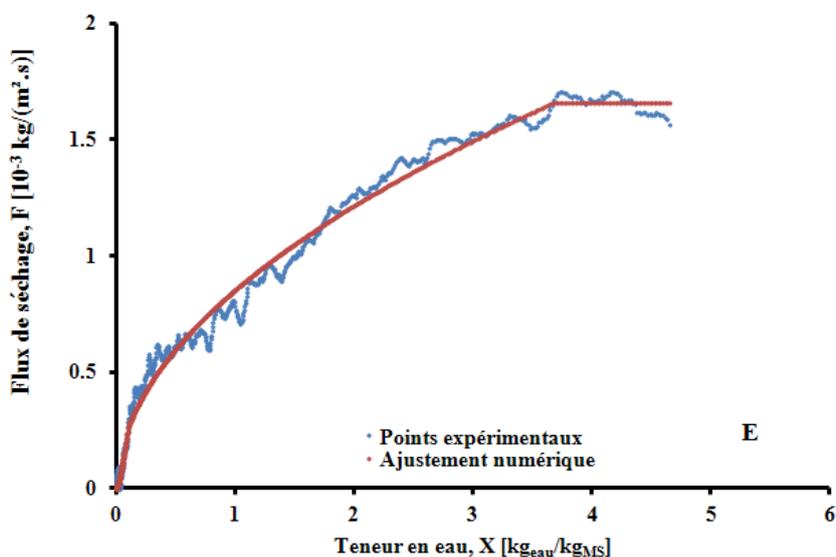
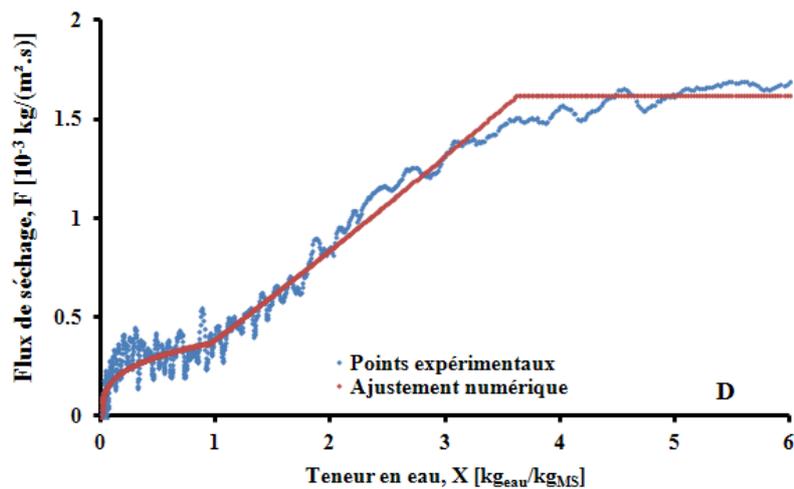
Annexe XII: Courbes expérimentale de séchage et celle lissée à partir de l'Éq. 36, pour les boues flocculées au couple PAX-14/640 CT

A (0; 3 g/kg_{MS}); B (0; 12 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS});

D (8 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 3 g/kg_{MS})

^{*}X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 CT)



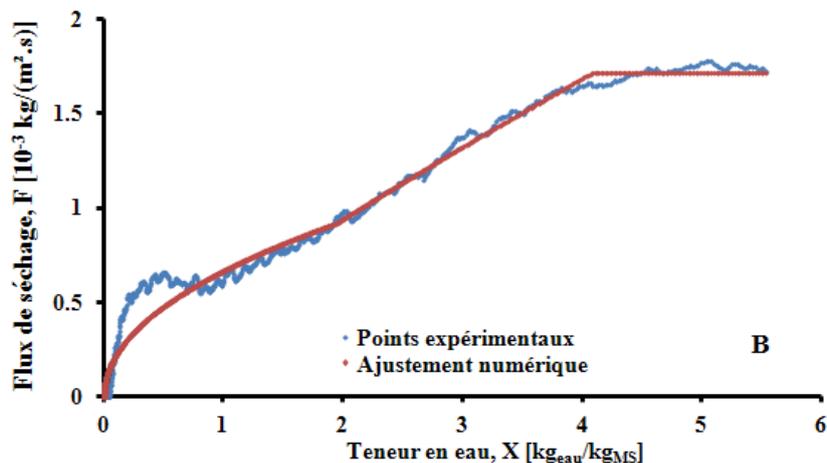


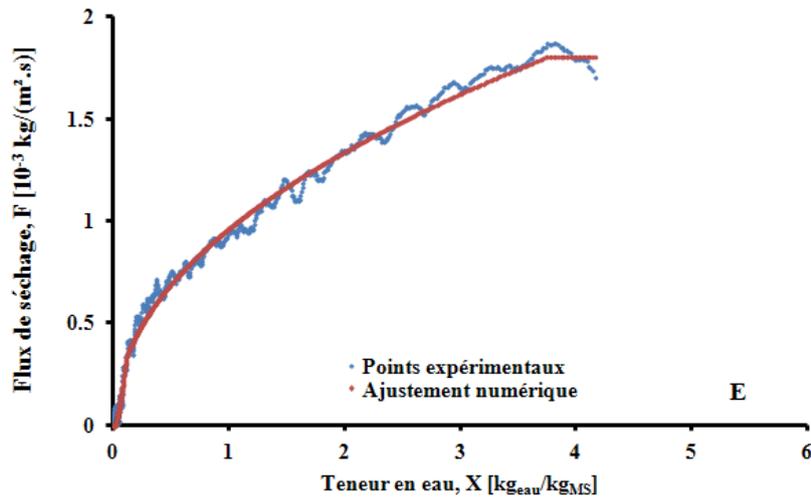
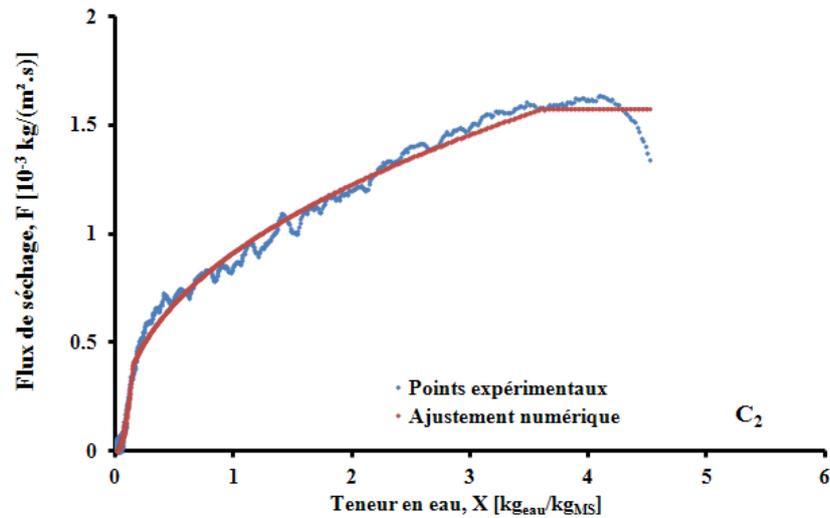
Annexe XII₂ : Courbes expérimentale de séchage et celle lissée à partir de l'Éq. 36, pour les boues floculées au couple PAX-14/640 MEB

A (0; 6 g/kg_{MS}); B (0; 24 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS});

D (8 g/kg_{MS}; 24 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})

*X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 MEB)





Annexe XII₃ : Courbes expérimentale de séchage et celle lissée à partir de l'Éq. 36, pour les boues flocculées au couple PAX-14/640 HIB

B (0; 24 g/kg_{MS}); C (4 g/kg_{MS}; 12 g/kg_{MS}); E (8 g/kg_{MS}; 6 g/kg_{MS})

^{*}X (dose de PAX-14; dose de polymère 640 HIB)

→ Les Annexes XII₁, XII₂ et XII₃ représentent respectivement les cinétiques de séchage mesurées et calculées, pour les boues conditionnées aux couples de réactifs PAX-14/640 CT, PAX-14/640 MEB et PAX-14/640 HIB.

L'ensemble de ces figures montre une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et les résultats numériques. Cependant, quelques écarts sont notés entre celles-ci (**D**_PAX-14/640 CT; (**A** et **D**)_PAX-14/640 MEB et **B**_PAX-14/640 HIB).

«Quand vous voulez abandonner, souvenez-vous pourquoi vous avez commencé. Il fallait juste y croire!»

L'auteur



Enhanced sludge dewatering and drying comparison of two linear polyelectrolytes co-conditioning with polyaluminum chloride

Y.B. Pambou*, L. Fraikin, T. Salmon, M. Crine, A. Léonard

LPEPs (Products, Environment, Processes), Department of Chemical Engineering, University of Liège, Quartier Agora, B6c, Sart Tilman, 4000 Liège, Belgium, Tel. +32 43663515; Fax: +32 43662818; email: yvon-bert.pambou@student.ulg.ac.be (Y.B. Pambou), Tel. +32 43663519; Fax: +32 43662818; emails: laurent.fraikin@ulg.ac.be (L. Fraikin), t.salmon@ulg.ac.be (T. Salmon), Tel. +32 43663559; Fax: +32 43662818; email: m.crine@ulg.ac.be (M. Crine), Tel. +32 4366354436; Fax: +32 43662818; email: a.leonard@ulg.ac.be (A. Léonard)

Received 4 June 2014; Accepted 12 April 2016

ABSTRACT

This paper investigated the influence of polyaluminum chloride (PAX-14) co-conditioning with two linear polyelectrolytes on the dewatering and drying performances of urban residual sludge. Experiments were carried out on activated sludge samples collected after thickening from the Grosses Battes wastewater treatment plant. Dual conditioning implying PAX-14 coagulant and two cationic polymers, only differing by their molecular weight, were tested. The first part of the study was an experimental study of sludge dewatering improvement in terms of dry solids content of the dewatered cake and the evaluation of specific resistance to filtration (SRF) determined using a filtration–compression cell. The results showed that dual conditioning including PAX-14 addition has a positive impact on the dewatering process, based on the increase of cake dryness limit after PAX-14 addition. It was also found that the use of filtration theory based on Carman's equation to determine the SRF parameter presents some limitations to describe accurately the filtration step. The second part of the work consisted in drying the sludge cake obtained after the dewatering stage. The results indicated that, for the same water content, the use of both substances: PAX-14 and flocculant helped to achieve higher drying rates in comparison with the use of a single conditioning to flocculate the bio-material, allowing a reduction of the drying time. Based on the statistical analysis results, the efficiency of the two conditioning types were shown to be the same. The shrinkage response exhibited a linear decrease with two zones. For both sludge conditioned, the final volume reduction was found to be closed to 70% after drying and was directly dependent on the nature of the sludge.

Keywords: Wastewater sludge treatment; Sludge flocculation; Dewatering; Convective drying; Linear polymers; PAX-14

*Corresponding author.

1. Introduction

According to the directive of the Council of European Communities concerning urban wastewater treatment [1], municipalities have to face with growing amounts of wastewater sludge. The annual sludge production in EU-15 grew from 6.5 million tons dry solids (DS) in 1992 to 8.25 million tons DS in 2010. At the same time, the production within the new member states reached 1.38 million tons DS in 2010. Taking into account the gap still to be filled in newest country members, an annual production exceeding 13 million tons DS is expected by 2020 [2]. Furthermore, the directive on waste landfill [3] has planned the progressive reduction of sludge disposal in dump sites until 2016 [4,5]. At present, two major issues are used for sludge disposal: energy valorization through incineration and agriculture valorization through landspreading [5].

Excess sludge which is produced by the biological treatment of wastewater still contains more than 99% of water at the bottom of thickeners. A further mechanical dewatering step is essential prior to drying. However, sludge is a colloidal system in which small sludge particles form a stable suspension in water, making them very difficult to be separated from the water phase. To overcome this problem, the addition of chemical conditioners such as flocculants and/or coagulants is often necessary to help the sludge particles to agglomerate into settleable flocs prior to solid-water separation, usually by mechanical dewatering. More precisely, coagulant chemical is used in sludge conditioning to destabilize colloidal suspension, during which small suspended particles can be stuck together. Concerning flocculation, it refers to the process by which destabilized particles actually conglomerate into larger aggregates which can be separated from treated water. A polyelectrolyte conditioner (flocculant) can alone be used to enhance sludge dewatering such as in the investigation by Jing et al. [6]. Vaxelaire and Olivier [7] showed that better dewatering efficiency in terms of DS content and shorter filtration time can be achieved in both a filtration compression cell and a laboratory scale belt press, by using different cationic polymers. These past decades, the application of pre-hydrolyzed polyaluminum chlorides (PACls or PAX) as coagulant has increased, particularly in China, Japan, Russia, and Western Europe [8]. As a consequence, PACls are extensively investigated for their coagulation performance, characterization, and speciation [8,9]. Compared with conventional Al salts such as AlCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, PAX-14 can achieve higher coagulation efficiencies as a result of the formation of superior quality species once added to wastewater, with the highly charged tridecameric polymer (or polycation)

$[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, being recognized as the most important polymeric Al species [10,11].

Depending on the dewatering technique, the so-called sludge cake reaches around 15–35% of DS content, which represents the total solids captured after water removal. Thermal drying can then be used to remove totally or partially the remaining water, depending on sludge final use. This obviously reduces the mass and volume of waste and, consequently, the cost for storage, handling, and transport. The removal of water to such a low level increases drastically the lower calorific value, transforming the sludge into an acceptable combustible [12].

Conditioning, dewatering, and drying cannot be seen as independent steps. Indeed, some wastewater treatment plant managers have observed that, in some cases, the shear stresses underwent by the sludge in centrifuges will alter its drying behavior.

As thermal drying is highly energy consuming, this process still needs to be optimized [12] considering the whole chain effect including conditioning and dewatering. As just stated before, this effect is known to exist but there is not sufficient scientific papers concerning this issue [13,14].

Very little is known about the impact of dual conditioning involving PAX-14 coagulant on the dewatering and drying behaviors of urban residual sludge. Recently [15], it was shown that the sludge drying was improved thanks to the PAX-14 addition when it was used in combination with a polymer for sludge conditioning. In their research, the authors mentioned that the effect of the couple PAX-14/polymer conditioning on the efficiency of sludge treatment results in a more open sludge structure when this complex interacts with sludge particles, hence facilitating the dewatering and drying steps. Nevertheless, the effect of the PAX-14/polymer dosing on the sludge drying process needs further research to get a deeper understanding regarding the involved mechanisms. In this context, the aim of this work was to examine the impact of polyaluminum chloride coagulant co-conditioning with two types of linear polymers, on dewatering performances and subsequent convective drying behavior. The effect of wastewater sludge conditioning with PAX-14 was proposed to become a technically feasible and very effective method to enhance sludge dewaterability and drying [15].

2. Materials and methods

2.1. Sludge samples characteristics and conditioners

The study was performed on activated sludge samples collected after thickening from the wastewater

treatment plant of the Grosses Battes, located close to the University of Liège (Belgium). This plant is designed for treatment of domestic wastewater from a part of the city of Liège in an amount of 59,041 PE (population equivalent). Operating on the principle of activated sludge, the plant has removal of organic carbon, nitrogen as well as phosphorous by biological process. After transportation to the laboratory, the sludge samples were stored at room temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$ in open vessels under continuous gentle stirring. At this temperature, the industrial purpose reality can be well-simulated [16].

Before sludge was used in the flocculation step, its characteristics in terms of DS and volatile solids (VS) content were determined at the beginning of each experiment, according to standard methods [17]. Precisely, DS and VS content of raw sludge were, respectively, determined by drying repetitively the wet material at 105°C until the mass stabilization (usually 24 h), then by calcinating the dried residue at 550°C for 2 h, and weighing. Three replicated tests were carried out to evaluate the reliability of the experiments. Finally, DS and VS content of raw sludge as a percent (%) were estimated according to, respectively, (Eqs. (1) and (2)):

$$\text{DS} = \frac{W_d}{W_s} \times 100 \quad (1)$$

where DS is the total dry solids content of the control sample (%); W_d is the total weight of the control sample, after drying at 105°C (g); W_s is the weight of the control sample, before drying (g):

$$\text{VS} = \left(1 - \frac{W_q}{W_d}\right) \times 100 \quad (2)$$

where VS is the volatile solids content of the sample (g); W_q is the total weight of the dried sample, after calcination at 550°C (g).

The moisture content X (expressed in $\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{DS}}$) on a dry basis, largely used in drying studies, can also be obtained following Eq. (3):

$$X = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad (3)$$

Table 1 presents DS and VS characteristics obtained for sludge collected during two successive weeks. The DS values are slightly different, which can be explained by a possible variation of sludge quality from one week to another. The repeatability of the measurements can be considered as satisfactory with

Table 1
Sludge characteristics

	Week 1	Week 2
Dry solids content (%)	0.9 ± 0.01	0.8 ± 0.02
Volatile solids content (%)	60.5 ± 0.5	60.7 ± 0.2

regard to standard errors below 0.05%. Concerning the VS content, the values can be considered as constant and stable within the considered time span.

The polyaluminum chloride coagulant was commercially available PAX-14 from Kemira Rotterdam (basicity $26 \pm 6\%$; density of 1.3 kg/L; Al concentration of $7.2 \pm 0.3 \text{ wt}\%$). PAX-14 solution was characterized by the presence of the highly charged tridecameric polymer or polycation $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, in short referred to as the Al_{13} -polymer, as explained in Section 1.

About the two cationic polymers used in this study, they were obtained as 40 wt% active substance from the "French National Society" supplied in emulsion form. The one, referenced as 640 LH was a linear polymer with a low molecular weight, whereas the other (640 CT) was a linear polyelectrolyte with a high molecular weight. Both polymers were obtained with a high charge density. These charged organic polymers gained a large market share over the last decades in sludge treatment since they can be dosed in much lower quantities than inorganic flocculants, such as lime and iron chloride [18]. Furthermore, these organic polyelectrolytes are easily biodegradable and can be obtained at economic costs. The characteristics of the two polymers are summarized in Table 2.

2.2. Sludge conditioning

Before the sludge was used for dewatering tests, it was conditioned at the laboratory, aiming at mimicking similar operating conditions. The chemical conditioning implies the addition of undiluted amount of PAX-14 in combination with cationic polymer [19].

A classical Jar test device (Floctest, Bioblock scientific 82993) was used to mix the couple PAX-14/polymer with the sludge. More specifically, 600 mL of sludge were mixed in a beaker of 800 mL, PAX-14 was firstly added (typically 0; 4 and 8 g of PAX-14/ kg_{DS} depending on the experiment) while intensive stirring was applied for 1 min at 120 rpm. Then a defined quantity of the diluted polymer solution (prepared the day before its use) was added rapidly and further stirring was applied at the same rotation speed and time (120 rpm, during 1 min) to promote PAX-14/polymer dispersion. After this period, the

Table 2
Characteristics of cationic polymers, used for sludge conditioning^a

Polymer	Molecular weight 10^6 (Da)	Charge density (mol%)	Structure (-)
640 LH	2–4	60	Linear
640 CT	6–9	60	Linear

^aData obtained from the supplier (FNS).

rotation speed was reduced and the sludge was gently stirred at 40 rpm during 3 min, to promote flocs growth. Once the supernatant removed, the sludge can be used for the dewatering stage. The required polymer dosage was obtained using capillary suction time (CST) method, described in detail in the following part.

2.3. CST measurements

The time that the filtrate requires to travel a fixed distance in the filter paper is referred to as CST. The whole purpose of CST is to determine dewatering characteristics of a given sludge rapidly and easily. A large CST is usually indicator of poor sludge dewaterability.

The apparatus consists of a timing device, an upper plate containing probes that activate the timing device, and a lower plate that holds the filter paper, and a metal sample container [20]. A sample of conditioned sludge was placed in the sample container. As water migrates through the filter paper (Whatman filter #17) and reaches the first probe, it activates the timer. When water reaches the second probe the timer stops. CST is generally plotted vs. chemical dosage. The dosage that gives the fastest time is considered the optimum chemical dosage [21,22]. Even though the use of this method is controversial, it remains largely employed in the literature [19,23]. CST measurements were performed three times in order to evaluate the reproducibility of the experiment, using a Triton Electronics 304 M CST meter.

2.4. Sludge dewatering

After conditioning, the dewatering process was realized using a normalized filtration–expression cell (AFNOR 1979). The cell was a 270mm-deep cylindrical stainless steel chamber with an internal diameter of 70 mm (Fig. 1). A perforated disk was located at the bottom of the cylinder in order to support the filter medium. Filter medium was polypropylene material with permeability of $8 \text{ L/dm}^2/\text{min}$ and a thickness of 0.77 mm. The flocculated sludge was poured with the

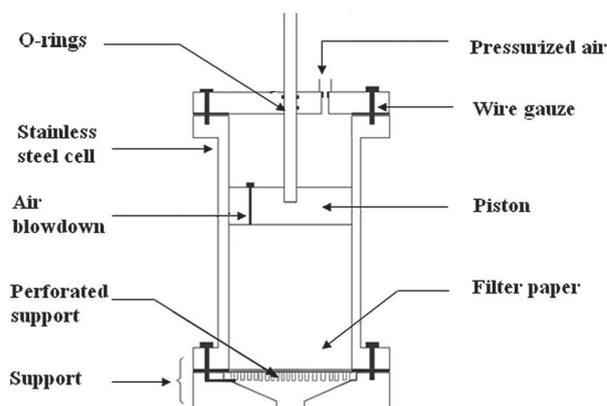


Fig. 1. Filtration–expression cell.

supernatant into a filtration cell. Then, the pressure on the piston was applied and controlled by pressurized air; it was fixed at 5 bars.

When filtration cell device is filled by the flocculated sludge, a certain amount of the supernatant flows by gravity: this volume of water is called the gravity drainage volume. This amount of water is, in principle, not taken into account to estimate the total volume of the filtrate, because at this stage, no pressure is still applied to the sludge sample (the gravity drainage volume will be subtracted from the total volume of the filtrate at the end of the experiment). The mass of the collected filtrate was recorded every 10 s on personal computer linked to a precision balance device. The filtration was stopped after a time fixed at 1.5 h for all experiments. Thus, the filtration time can be the same for all tests in order to provide a significant comparison between them. Time needed to complete filtration varies significantly between each test, and 1.5 h was supposed to be sufficient for all trials to be fully filtrated.

The end of the filtration phase can be obtained by linear fitting adjustment. To do so, the mean square error (MSE) (Eq. (4)) and the correlation coefficient R^2 (Eq. (5)) were calculated; then, fitted curve was determined using a defined program in MATLAB software. A straight line was adjusted initially on the first five data points, and then the following points were added

one by one. The end of the linear part corresponds to the experimental point from which MSE increases and R^2 coefficient drops [14]. Fig. 2 shows the evolution of the two parameters (MSE and R^2) as a function of the experimental points and the transition between the two area parts, indicated by the black line in that figure.

$$\text{MSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{\text{cal}_i} - x_{\text{exp}_i})^2}{n - q}} \quad (4)$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{\text{cal}_i} - \bar{x}_{\text{exp}})^2}{\sum_{i=1}^n (x_{\text{exp}_i} - \bar{x}_{\text{exp}})^2} \quad (5)$$

where x_{exp} is the experimental values; \bar{x}_{exp} is the mean of experimental values; x_{cal} is the fitted values; n is the number of observations; q is the modeling parameters number.

Before drying, sludge cakes obtained after mechanical dewatering were extruded through a circular die of 14 mm of diameter and cut at a height of 14 mm, yielding cylindrical samples with mass of approximately 2.5 g, as used in several industrial belt dryers.

2.5. Convective drying rig

Convective drying experiments (Fig. 3) were carried out in a so-called "micro-dryer" specially designed for handling small extruded samples with a mass between 0.5 and 5 g. The micro-dryer is a classical convective rig controlled in relative humidity,

temperature, and air velocity, which has already been described in detail in a previous study [24].

Drying curves representing the drying rate ($\text{kg}_{\text{water}}/\text{s}$) vs. the water content on a dry basis X ($\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{DS}}$) are obtained from these mass curves vs. time data. Dividing the drying rate by the external exchange area yields the so-called Krischer's curves commonly used to study drying, i.e. the drying flux ($\text{kg}_{\text{water}}/(\text{m}^2 \text{s})$) vs. water content on a dry basis X ($\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{DS}}$). The experiment ended when the sludge sample reached a constant mass. Then, the dried sample was removed from the micro-dryer and weighed on the precision balance. The time required to fully complete an experimental drying test was also evaluated, using the following method: a second-degree polynomial model was fitted on the whole drying curve and the fitted value at 95% of water removal (95% DS) was considered. This procedure allows evaluating the real drying time because beyond this value, the drying curve usually admits an asymptotic behavior rather than a constant value.

Results reported in this study refer to the following operating conditions: temperature of 130°C, superficial velocity of 1 m/s, and the absolute humidity of the air fixed at 0.005 $\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{dry air}}$.

2.6. X-ray microtomography

To determine Krischer's curves, it is necessary to know the exchange surface developed by the sludge sample, assumed to be the external sample surface. Following a method developed inside the laboratory [25,26], it was evaluated by using X-ray microtomography, acting as a medical scanner. This method allows the determination of shrinkage curves from series of 2D crosssection images of the sample. The X-ray microtomographic device used in this study was a "Skyscan-1074 X-ray scanner". The X-ray source operated at 40 kV and 1 mA. The detector was a 2D, 768 × 576 pixels, and 8-bit X-ray camera giving images with a pixel size of 41 μm . The sample can be either rotated in a horizontal plane or moved vertically in order to get scans at different vertical positions. The minimum vertical distance between two scans equals 41 μm . The sludge sample was periodically (approximately every 5 min) removed from the micro-dryer and placed in the microtomograph. Once the sample was put in the microtomograph, a zone covering approximately a height of 10 mm was selected for tomographic investigation. The rotation step was fixed at 3.6° in order to reduce acquisition time down to 3 min. The following sequence was repeated several times during one drying run experiment: drying interruption-tomographic analysis-drying resumption.

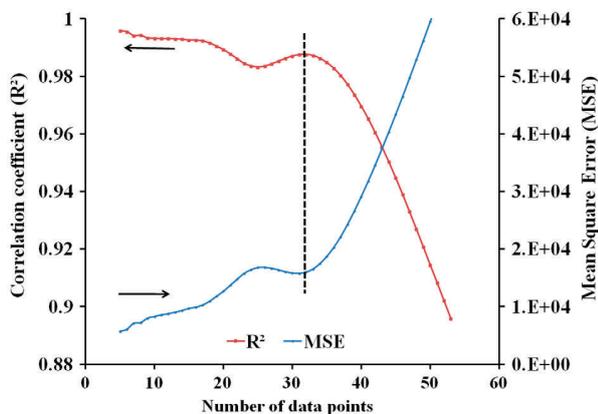


Fig. 2. Evolution of the two parameters (R^2 , MSE) as a function of the considered experimental points for the fitting of Carman's equation.

consisted in investigating the range below this value (0; 4 and 8 g of PAX-14/kg_{DS}). Day 1 served to determine the optimum dosage prior to the measurement campaign by CST. The trials were performed in two weeks in random sequence, except for the central point (C) which was repeated 4 times respectively at the beginning and the end of each week, which secured almost the same sludge characteristics. The range investigated for each parameter and experimental plan are presented in Table 3 and Fig. 4.

3. Results and discussion

3.1. Optimum polymer dosage estimation by CST

CST test was applied to conditioned sludge samples for evaluation of their dewatering capacity. For the two cationic polyelectrolytes, the CST values were plotted in function of polymers dosage, depicted in Fig. 5. The CST value decreased after the addition of the polymer and dropped to the lowest value at the dose of 6 g/kg_{DS} for both polymers. This value was defined as the optimal dosage according to the occurrence of minimum CST. As shown in that figure, the CST curve corresponding to the 640 CT polymer exhibited a slight decreasing zone compared to that obtained with 640 LH flocculant. This difference can be explained by the fact that, the estimation of the optimal dose by this method is often not easy to obtain, as mentioned by many authors (see Section 2). The dosage used below the optimum dose is called underdosing and over this value is an overdosing. As reported by many researchers [27,28] an overdosing of the polymer increases the viscosity of the filtrate and then, the flow of the filtrate through the filter paper is reduced. This phenomenon can delay the release of water and cause a deterioration of sludge dewaterability.

Table 3
Experimental design route

Experimental days	Design procedure
Monday	CST (s)
Tuesday	C ₁
Wednesday	A
Thursday	B
Friday	C ₂
Monday	CST (s)
Tuesday	C ₃
Wednesday	D
Thursday	E
Friday	C ₄

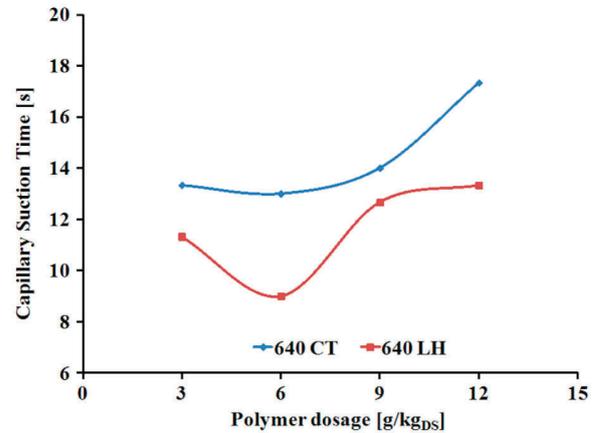


Fig. 5. Experimental results of the CST for the two polymers conditioned sludge.

3.2. Impact of sludge conditioning on the dewatering process

The dewatering process of sludge is usually described by plotting time divided by filtrate volume (t/V) as the ordinate and filtrate volume as the abscissa, as can be seen on Fig. 6. In theory, mechanical dewatering under a constant pressure drop can be divided into two successive steps: filtration and expression stages. The filtration phase is characterized by the linear part and it corresponds to cake formation due to the accumulation of the solid particles on the surface of a filter medium. The second part represents the expression phase. It describes the removal of water by cake squeezing [7]. During the filtration phase, the ability of forming the cake to let the water go through is commonly characterized by the specific resistance to

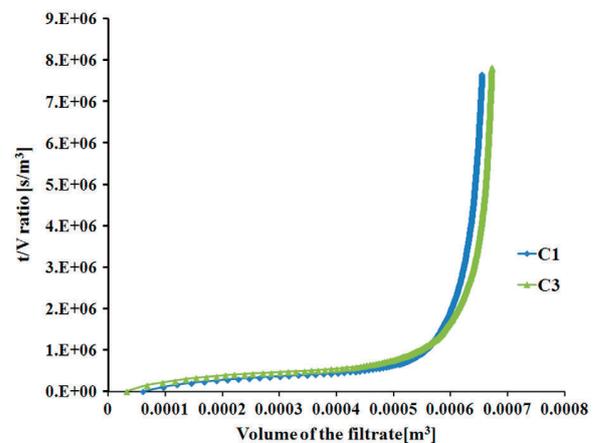


Fig. 6. Dewatering curves at the central point PAX-14/640 LH-repeatability test.

filtration (SRF) [7]. This parameter is classically calculated by the slope of the straight line portion of the graph according to the Carman's equation (Eq. (6)), based on Darcy's law [29]:

$$\frac{t}{V} = \mu \text{SRF} \frac{C}{2PA^2} V + \frac{\mu R_f}{PA} \quad (6)$$

Fig. 6 also presents two of the four dewatering repeatability curves at the central point of PAX-14/640 LH conditioners. The dewatering behavior seems to be repeatable. However, it is noticed that there is a little shift at the beginning of the filtration curves, which corresponds to the difference observed at the end of the expression phase. This difference can be explained by the fact that the initial volume of the filtrate after the correction of drainage gravity volume can slightly vary, depending on the start time of applied pressure and the time step of computer data acquisition system. This method finds its first limit, as the flocculated sludge should be thickened by gravity drainage before its introduction into the filtration-expression cell device.

In order to evaluate the sludge filterability of the two conditioning types, Table 4 presents some dewatering parameters including: the SRF values, the volume of the filtrate removed during the filtration stage (V_{Carman}), the total volume collected at the end of the whole dewatering process (V_{total}). Then, the ratio of

these two volumes was calculated ($V_{\text{Carman}}/V_{\text{total}}$), the DS content of the dewatered sludge was also shown.

The SRF values for the two ways of conditioning showed a high dispersion of the data and then, stay quite difficult to analyze accurately. Finally, no relevant information can be obtained for this parameter. In fact, the importance of the use of SRF to express the ease of sludge dewatering performance should be used with caution, and remains controversial, and then difficult to achieve experimentally. Several reasons can be advanced: first, the so-called linear part of t/V vs. time (Carman's law) is really not linear; as we can see in Fig. 6. Consequently, the SRF value might be difficult to determine correctly. Similar limitations concerning SRF evaluation by using t/V vs. V dewatering curves were also observed by recent works [30,31]. Second, detection of the filtration phase mainly depends on the number of points used to calculate the MSE as we have explained in Section 2. These two reasons increase the difficulty to determine the exact numerical value of this parameter.

The ratio of the volume of the filtrate removed during the filtration stage under the total volume collected at the end of the whole dewatering process is depicted in the sixth column of Table 4. In our opinion, this ratio could provide additional information needed to access the comparative efficiency of the two conditioning types used. Regarding this parameter, the sludge conditioned with the couple PAX-14/640 CT exhibits a much higher ratio ($V_{\text{Carman}}/V_{\text{total}}$) than

Table 4
Filtration characteristics after dewatering step

	Trials points X^a	SRF (10^{13} m/kg)	V_{Carman} (mL)	V_{total} (mL)	$V_{\text{Carman}}/V_{\text{total}}$ (-)	Cake dryness (%)
PAX-14/640 LH conditioning	A (0; 3)	2.57	246.1	711.4	0.35	13.21 ± 0.12
	B (0; 6)	1.02	650.9	700.4	0.93	14.86 ± 0.03
	D (8; 12)	16.1	58	779.8	0.07	21.40 ± 0.40
	E (8; 3)	7.46	89.7	749.8	0.12	17.30 ± 0.20
	C ₁ (4; 6)	4.71	157.5	658.9	0.24	17.30 ± 0.20
	C ₂ (4; 6)	6.67	123	760.6	0.16	17.72 ± 0.01
	C ₃ (4; 6)	4.60	150.6	654.6	0.23	17.30 ± 0.20
	C ₄ (4; 6)	3.11	201.5	761.3	0.26	14.70 ± 0.30
PAX-14/640 CT conditioning	A (0; 3)	0.59	575	724.4	0.79	15.96 ± 0.01
	B (0; 6)	1.49	560.5	691.8	0.81	14.66 ± 0.33
	D (8; 12)	11.3	130.4	773.5	0.17	21.40 ± 0.30
	E (8; 3)	6.63	192.3	772.4	0.25	20.60 ± 0.10
	C ₁ (4; 6)	1.19	496.8	654.5	0.76	17.00 ± 0.10
	C ₂ (4; 6)	3.40	263.1	729.8	0.36	17.54 ± 0.29
	C ₃ (4; 6)	1.53	474.1	671.4	0.71	17.80 ± 0.20
	C ₄ (4; 6)	4.65	271.2	749.5	0.36	16.40 ± 0.20

^aX (PAX-14 dosage in g/kg_{DS}; polymer dosage in g/kg_{DS}).

the sludge conditioned with PAX-14/640 LH chemical, excepted for the trial B. This statement means that sludge released some more water during the filtration step for PAX-14/640 CT conditioners than for the PAX-14/640 LH. Unfortunately at this stage, the ratio ($V_{\text{carman}}/V_{\text{total}}$) cannot give more information to differentiate the two ways of conditioning types in terms of dewatering performances.

The DS content of the filtrated cake obtained after a constant pressure is another important parameter that can be useful to describe the dewatering efficiency [7]. The DS content obtained for the two types of sludge conditioners are shown in the last column of Table 4. In PAX-14/640 LH series and without coagulant adding (i.e. polymer only), the DS of the dewatered cake increased from 13.2 to 14.9% when the polymer dosage increased from 3 to 6 g/kg_{DS}. Conversely, for the sludge treated by the dual chemical conditioning (PAX-14/640 CT), the DS value significantly increased from 17 to 21% for all trials involving PAX-14 addition. The best situation was shown when PAX-14 and polymer were at their maximum dosage. The increasing of DS value of the dewatered cake is the sign of enhanced dewaterability. It seems that PAX-14 contributed to increase DS content of the dewatered sludge when it was coupled with flocculant, improving the dewatering rate. Concerning the reproducibility at the central point, it was shown that the DS values were similar only for three replicates. The cake dryness of the C₄ experiment was low compared to the other replicates (around 15%), may be due to an experimental error or a possible deterioration beginning of the biological sludge material after a long period of storage. Nevertheless, the results can be considered repeatable if the point C₄ is excluded.

For the PAX-14/640 CT series and without PAX-14 addition, a decrease of the DS value from 16 to 14.7% was observed, for the same polymer dosage range used during the first conditioning. The difference observed can be probably explained by the fact that the two collected samples were produced at an interval around 2 months, with possible changes in sludge quality. This highlights the difficulty to work with such a complex and versatile material.

When PAX-14 was added in combination with 640 CT polyelectrolyte, the DS parameter significantly increased from 17 to 21%. For this conditioning, the best situation was also shown for the trial D, but in case of the point E, the cake dryness peaked at 20% while it was found close to 17% when the dual PAX-14/640 LH conditioners were used. It seems that PAX-14 does not affect sludge dewatering similarly according to both polymer types and at low dosage (3 g/kg_{DS}). Nevertheless, this second dual

conditioning way confirms the positive impact of PAX-14 chemical on the sludge dewatering behavior, in terms of enhancement of cake drying when it was combined with polymer.

The statements mentioned above show that dual conditioning including PAX-14 solution change the structure of the sludge sample. In fact, the PAX-14 can achieve higher coagulation efficiencies as a result of the formation of superior reactive species once added to liquid sludge suspension, allowing to neutralize more negative sludge charges, and then an increase of the dewatering kinetics in terms of final DS content was observed. Similar (but preliminary) result was observed by Peeters et al. [15] by studying the activated sludge drying in relation with sticky phase phenomenon. Authors argued that the beneficial effect of PAX-14 conditioning of waste sludge was due to the bound hydration water associated with the super aluminum structures of PAX-14 solutions, attached on the exterior of the flocs upon dosing of PAX-14 to sludge. In addition to neutralizing the surface charge of colloidal particles, PAX-14 can bind small particles into the large flocs. This statement was demonstrated in previous works [32] by analyzing average floc size particles after sludge pre-conditioned by two chemical products (PAX-14/flocculant).

After showing that dual conditioning involving PAX-14 associated with polymer contributed to the improvement of the dewatering process, it is interesting to compare the efficiency of the two conditioning types. ANOVA was used to discriminate the two ways of sludge conditioning. Table 5 presents the data-set performed on the four replicates of the central point (C₁, C₂, C₃, and C₄) and Table 6 presents the results of the ANOVA test, in order to compare the efficiency of the conditioning type on dewatering and thermal drying behaviors. They include the sum of squares (SS), the number of degrees of freedom (DF), the mean sum of squares (MS), the *F* statistic of the model, and its associated probability (*p*-value). Statistical results on the dewatering comparison tests are illustrated in the second row of Table 6. They show that, the effect of the two conditioning types on the DS content of the dewatered cake was not significant (*p*-value = 0.591 > 0.05). Finally, it appears that sludge conditioned either by the complex PAX-14/640 LH or PAX-14/640 CT leads to similar dewatering performances.

3.3. Impact of sludge conditioning on the convective drying behavior

The measurements of the material moisture content as a function of time, under constant drying air conditions is called the drying curves (mass loss).

Table 5
Dewatering and drying parameters at the central point, used for statistical analysis

	Replicates at the central point (-)	Cake dryness (%)	Drying time 95% DS (s)	Drying rate 10^{-4} (g/s)
PAX-14/640 LH Conditioning	C ₁	17.30	3,920	5.043
	C ₂	17.72	3,720	5.282
	C ₃	17.30	4,310	4.589
	C ₄	14.70	3,880	5.237
PAX-14/640 CT Conditioning	C ₁	17.00	3,885	5.097
	C ₂	17.54	3,360	5.839
	C ₃	17.8	3,490	5.619
	C ₄	16.40	3,715	5.359

Table 6
Statistical parameters obtained from the ANOVA test performed on the two conditioning types PAX-14/640 LH vs. PAX-14/640 CT

Parameters tested	Source of variation	SS	DF	MS	F	p-value
DS (%)	Between groups	0.370	1	0.370	0.321	0.591
	Within groups	6.903	6	1.151	–	
	Total	7.273	7	–		
Drying time (s)	Between groups	238,050	1	238,050	4.062	0.090
	Within groups	351,600	6	58,600	–	
	Total	589,650	7	–		
Drying rate (g/s)	Between groups	0.389	1	0.389	3.820	0.098
	Within groups	0.610	6	0.102	–	
	Total	0.999	7	–		

Notes: SS: sum of squares; DF: degree of freedom; MS: mean sum of squares; F: Fischer's number; DS-p value = 0.591314461; drying time-p = 0.090461142; drying rate-p = 0.098454779.

To produce such curves, and to determine the effects of sludge conditioners on drying behavior, several drying experiments were realized. Fig. 7 shows the mass loss of the samples vs. time obtained for the different points of the experimental design. For the two series of experiments, classical drying curves were obtained showing the decrease of the mass of the samples.

For both conditioning types, a simple examination of the slope of the five curves at time approximately equal to 4,000 s shows that, the loss of water is more rapid in the case of the three PAX-14/flocculant conditioning sludge: they achieve faster stable weight whereas for the other two curves, the sample continues to lose water. As expected, the final mass of the three sample dual conditioning is higher than the single conditioning one. This is due to the fact that, these samples contain more dry solid materials at the end of drying. Finally, this result suggests that the addition of the PAX-14 on sludge conditioning has a positive

impact on the drying kinetics, by reducing the drying time. Nevertheless, it can be noted that the initial water content differs from one sample to another. Further information will be provided, including the normalized drying rate calculation, which will take into account the difference between the samples initial water content.

Results can be well highlighted by analyzing the curves obtained by derivation of mass loss curves, which consists in representing the drying flux vs. water content on a dry basis. The so-called Krischer's curves are shown in Fig. 8, for both PAX-14/640 LH and PAX-14/640 CT set-up. The drying flux was calculated by dividing the drying rate by the external exchange area obtained by X-ray microtomography. This illustration of drying flux (Krischer's curve) is commonly used to understand drying phenomena [14].

The shape of the drying flux is typical of that described by Deng et al. [33] for convective drying of

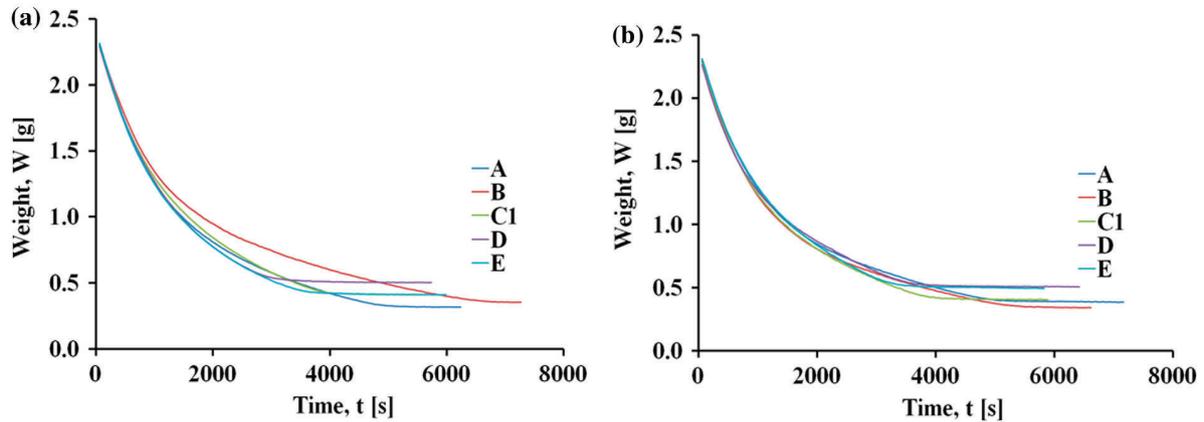


Fig. 7. Mass loss curves (decreasing mass vs. time) for the experimental design: (a) and (b) were the sludge samples, respectively, conditioned by PAX-14/640 LH and PAX-14/640 CT. A (0; 3); B (0; 6); C₁ (4; 6); D (8; 12); E (8; 3). The numbers in the brackets of each experimental point represent the required dose expressed in gram per kilogram of DS content ($\text{g}/\text{kg}_{\text{DS}}$), respectively, for PAX-14 coagulant and polymer dosages.

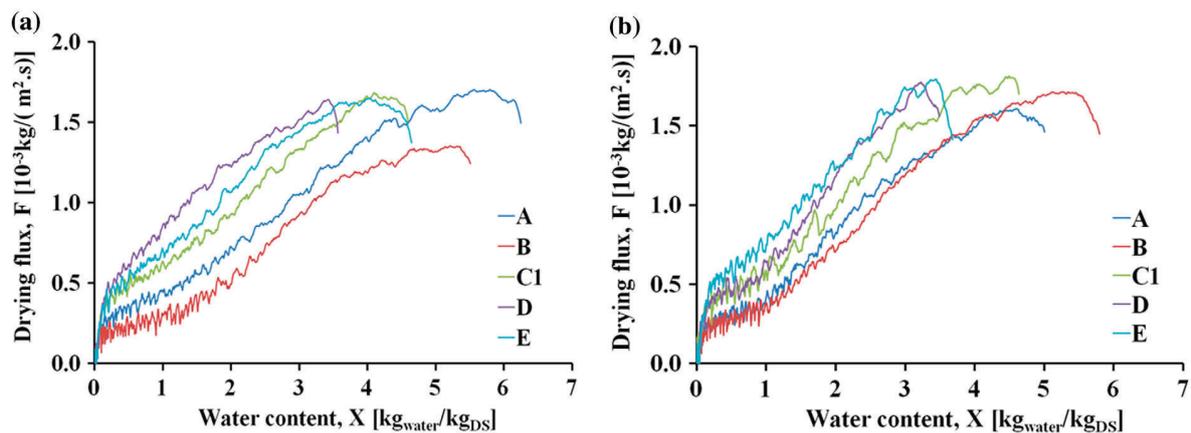


Fig. 8. Krischer's curves (drying flux vs. water content) for the experimental design: (a) and (b) were the sludge samples, respectively, conditioned by PAX-14/640 LH and PAX-14/640 CT. A (0; 3); B (0; 6); C₁ (4; 6); D (8; 12); E (8; 3). The numbers in the brackets of each experimental point represent the required dose expressed in gram per kilogram of DS content ($\text{g}/\text{kg}_{\text{DS}}$), respectively, for PAX-14 coagulant and polymer dosages.

sludge. In accordance with the convective drying theory, three periods can be identified [33,34]: the first period, or the preheating period, represents a period of adaptation of the sample to the drying conditions. During this period, the solid temperature and the drying rate increase considerably. The second period is called the constant drying flux rate. During this period, the supplied heat serves essentially to the evaporation of the product water. As explained by Deng et al. [33], the evaporated water in this period is free water. Finally, the last one is the long-falling drying rate period, ending with stabilization in moisture content at an equilibrium value corresponding to the end

of drying. In this period, the energy serves to evaporate the product water and to increase its temperature.

It can be clearly observed that both conditioning types accelerate the drying process: for the same given water content, the drying flux of the sludge conditioned with polymer only was lower (A and B curves), while this parameter increased with simultaneous PAX-14 and polymer addition. Finally, the addition of PAX-14 coagulant allows accelerating the drying flux. This result can be correlated with that observed by Peeters [32]. The authors argued that, the sludge drying kinetic improves due to the direct PAX-14/polyelectrolyte dosing, and can be explained by the

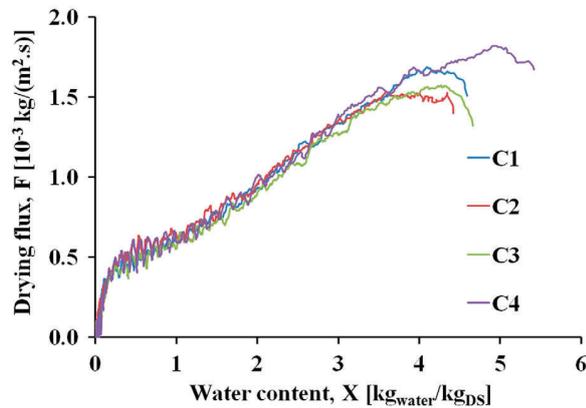


Fig. 9. Krischer's curves at the central point PAX-14/640 LH repeatability test.

absence of a crust formation at the outside of sludge sample which facilitates the water releasing. Nevertheless, more research is needed here to be more conclusive. Moreover, when the sludge was conditioned by the PAX-14 and the polymer 640 CT, the increased amplitude of the drying rate was the largest (1.8×10^{-3} against 1.6×10^{-3} kg/(m² s)), but probably not very significant.

The reliability of the experiment was evaluated on four replicated tests carried out on central points for the two experimental designs. A good repeatability was obtained. For the sake of clarity only one series of

drying curves repeatability test, performed on sludge conditioned by the couple PAX-14/640 LH was presented (see Fig. 9). The results obtained from the PAX-14/640 CT conditioners lead to the same remarks.

In order to compare the effect of the dual PAX-14/polymer conditioners on drying kinetics of sludge samples, some drying characteristics are illustrated on Table 7. These drying parameters are defined as follows:

- (1) The initial and final weight is the weight of the dewatered sample, respectively, before and after drying at 130°C.
- (2) The initial water content corresponds to the initial moisture content (X_0) of the dewatered sample.
- (3) The total amount of the evaporated water at 95% of dry matter content is obtained by the following formula:

$$W_{95\% \text{ DS}} = (X_0 - X_{95\%}) \times W_f; \text{ with } X_{95\%} = (1/0.95) - 1 \quad (7)$$

where W_f is the weight of the dewatered sample after drying at 130°C (g).

- (1) The drying time is the time necessary to achieve a dryness of 95% (on the mass loss curve, a plateau for which the mass of the dried sample was quite stable, is clearly observed).

Table 7
Influence of conditioning type on drying characteristics

	Trials points (gPAX-14/kg _{DS} ; gPolymer/kg _{DS})	Initial weight (g)	Final weight (g)	Initial water content (g _{water} /kg _{DS})	Total evaporated water at 95% DS (g) ^b	Drying time 95% DS (s) ^c	Average drying rate 10 ⁻⁴ (g/s)	Normalized drying rate (-)
PAX-14/640 LH conditioning	A (0; 3)	2.386	0.317	6.527	2.052	4,850	4.232	0.851
	B (0; 12)	2.386	0.355	5.721	2.012	6,100	3.299	0.664
	D (8; 12)	2.383	0.504	3.728	1.852	3,155	5.872	1.181
	E (8; 3)	2.388	0.410	4.824	1.956	3,640	5.375	1.081
	C _i (4; 6) ^a	2.387	0.399	4.982	1.967	3,957	4.971	1.000
PAX-14/640 CT conditioning	A (0; 3)	2.386	0.381	5.262	1.985	5,030	3.946	0.730
	B (0; 12)	2.381	0.338	6.044	2.025	5,265	3.847	0.712
	D (8; 12)	2.386	0.504	3.734	1.855	3,615	5.133	0.950
	E (8; 3)	2.385	0.493	3.838	1.866	3,450	5.409	1.001
	C _i (4; 6) ^a	2.384	0.411	4.800	1.951	3,612	5.403	1.000

^aThe C_i samples were the mean of the 4 replicates at the central point.

^bTotal evaporated water at 95% DS: the evaporated water required to achieve 95% of water samples removed.

^cDrying time 95% DS: the drying time required to achieve 95% of water samples removed.

- (2) Finally, the average drying rate during the drying process was calculated by dividing the total amount of evaporated water at 95% DS by the drying time. The normalized values were calculated using the value of the central point as a reference, for both series of experiments.

The total amount of evaporated water and the drying time were related to the $DS_{95\%}$, then, the normalized average drying flux of each sample can finally be compared with that obtained at the central point, taken as a reference.

In the case of PAX-14/640 LH conditioning and in the absence of coagulant, the results show that normalized drying rate from the sample A was higher than that obtained for sample B, by a factor of about 28%.

In contrast, when the raw sample was flocculated by dual conditioning, the normalized drying rate was shown to be faster than those obtained in case of single conditioning, with almost similar effects for the tests E and C_i , and a higher enhancement of drying rate for the D test. This result confirms that the PAX-14 allows a reduction of the drying time by increasing the rate of evaporation of water contained in the sludge, and could thereby contribute effectively to the reduction of the energy consumption necessary for drying the biomaterial.

About the sludge conditioned by the couple PAX-14/640 CT (in the case of single conditioning), as in the previous case, the sample A dried slightly faster than its counterpart B (see column 9 of Table 7). Nevertheless, the beneficial effect was shown to be weaker (2.5%). Furthermore, the result is partially in agreement with that we observed in Fig. 8(b), which clearly shows that the two curves were superimposed in the portion of moisture content between 5 and 3 kg_{water}/kg_{DS} . This difference can be explained by the fact that the drying rate does not take into account the exchange surface of the sludge sample.

When the sludge was flocculated by both PAX-14 and the polymer solution, the yield of drying process is always better when the moisture content drops. However, a difference of trend was observed, compared to the previous case: the most favorable situation in terms of drying rate enhancement was globally described by the trial E , whereas for the PAX-14/640 LH conditioning, the trial of the D sample was found to give better result. This result suggests that the two polymers flocculation mechanisms definitely depend on the chain length. In conclusion, results show that, the total evaporated water and drying time decrease are related to the increase of the average drying flux.

To compare the performance of the two conditioning types, the statistical ANOVA results on drying parameters are also shown in the last two rows of Table 6. On this table, we can see that the calculated p -value concerning thermal drying characteristics is more than 0.05 threshold (p -value = 0.090 and 0.098, respectively, for drying time and drying rate). According to this statistical result, it appears the two flocculation types are similar in terms of the drying performance.

3.4. Shrinkage behavior during the drying process

During drying, the texture of the material evolves, including shrinkage and cracks/voids development. In order to get the drying flux and the final dimensions of the sampling sludge at the end of the drying experiments, intermittent drying experiments were done. To do so, the sample was temporarily removed from the micro-dryer every five minutes, for X-ray microtomography scanning during three minutes. Fig. 10 shows some scanning images of sludge cake in case of the sludge conditioned by PAX-14/640 LH at the central point. The first image located on the left side was a radiography of the initial wet sample, and the last right one was the corresponding image at the end of drying. The wet cake sample is cylindrical in shape and uniform in interior density. When sample is completely dry, volume shrinkage occurred simultaneously with cracks development during drying.

These images illustrate the decrease in the sample volume when its water content is progressively falling down. At approximately $X = 1.930 kg_{water}/kg_{DS}$, the initial cracks that survived continued to develop in both width and length. No preferable orientation was noted for the cracks to be developed on cake surface. For better performance prediction of bio-sludge drying, the analysis should incorporate both volume shrinkage and crack development. Disregarding these parameters would inevitably incorrectly estimate the drying rate.

Shrinkage phenomenon can be quantified as the ratio between the initial and final volumes, noted ε and defined as follows:

$$\varepsilon = \frac{V_1 - V_2}{V_2} \quad (8)$$

where ε is the shrinkage ratio (-); V_1 is the initial volume of the wet sample (mm^3); V_2 is the final volume of the dried sample (mm^3).

Fig. 11 shows the different shrinkage curves for sludge conditioned by the two ways flocculating tests and the corresponding fitting curves, using the X-ray

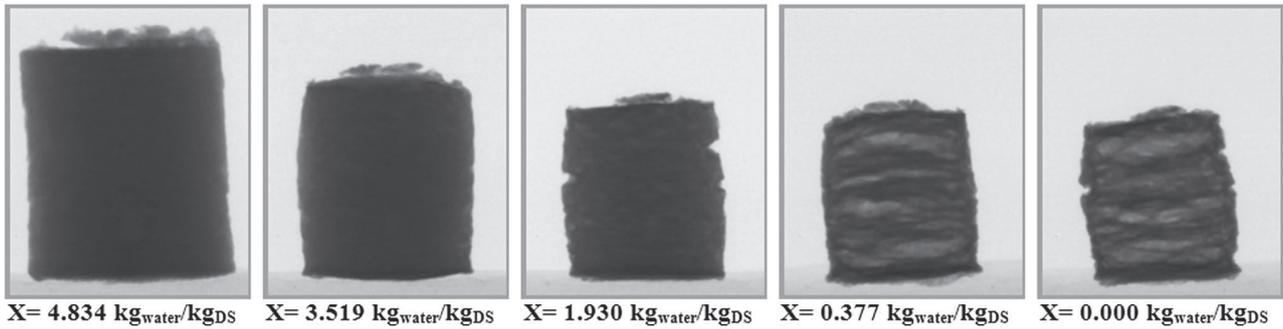


Fig. 10. Example of 2D cross section showing the volume shrinkage and crack development during the drying.

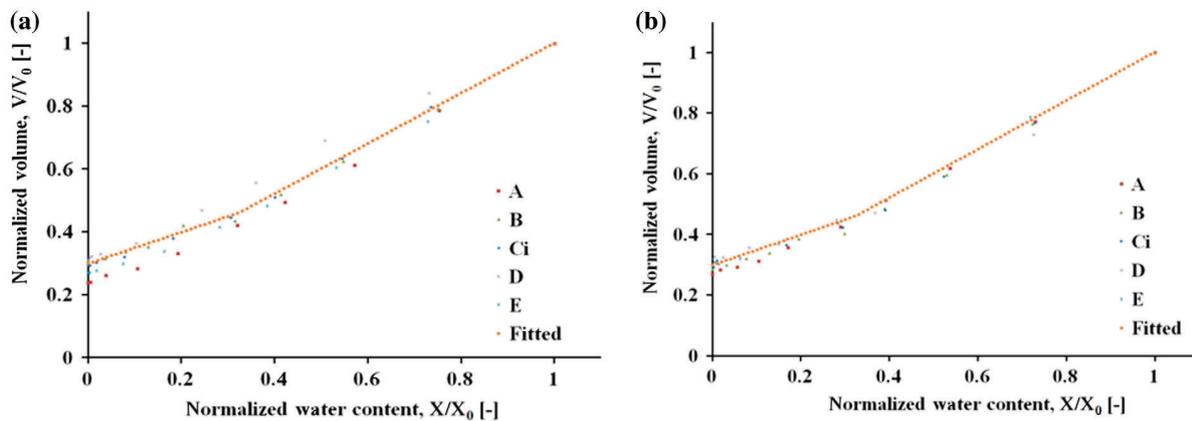


Fig. 11. Shrinkage volume vs. normalized moisture content for the experimental design: (a) and (b) were the sludge samples, respectively, conditioned by PAX-14/640 LH and PAX-14/640 CT. A (0; 3); B (0; 6); C₁ (4; 6); D (8; 12); E (8; 3). The numbers in the brackets of each experimental point represent the required dose expressed in gram per kilogram of DS content (g/kg_{DS}), respectively, for PAX-14 coagulant and polymer dosages.

microtomography method. These curves represent the evolution of the normalized sample volume V/V_0 vs. the normalized water content X/X_0 .

For all trials, the sample's volume decreases linearly with decreasing moisture content until a X/X_0 threshold value around 0.3. Below this value, a break in slope materializing the beginning of the second period of shrinkage can be seen. During this second phase, the sludge volume also decreases linearly with the normalized water content until the sample reaches its final dimensions. For all sludge samples, the sludge cake shrank in volume around 70% of the initial value. The result is in agreement with that described by Léonard [14] in one of the chapters of her PhD thesis devoted to the study of the influence of the humidity of air on the shrinkage of Embourg's sludge.

According to this figure, the shrinkage reduction seems to be totally independent of the amount of PAX-14/polymer dosage, for given drying operating

conditions: all curves are almost superimposed, except in case of the trial D of the experiment noted (a), which showed a small shift. It seems that, during drying, the structure of this sample tends to stiffen much more than the others. In this way, the shrinkage will stop before the end of the removal of water: the importance of the shrinkage properties depend on the rheological properties of the sludge.

On the first period, the volume shrinkage of the sample can be easily correlated to the quantity of evaporated water. The texture of the solid material does not hamper the shrinkage process. However, during the second period, the structure of solid stiffens and then influences the shrinkage phenomenon [35,36]: water is replaced by air and porosity is created. This period corresponds to a phase of decreasing deformation rate (ϵ) marking the gradual rigidifying of the matrix until no further deformation was observed, the solid was totally

rigidified. Contrary to what was observed by Léonard et al. [35], during the second phase, it appears a slowdown of shrinkage rather than definitive constant value (plateau). Nevertheless, this type of shrinkage with two straight line periods can be found in the literature. It is usually shown for deformable solid materials; while for the first case (constant value at the end of second period of shrinkage) is shown in the case of non-malleable solid materials [37].

To describe the shrinkage phenomenon that occurs during the drying process, linear models were selected. Thus, a first linear model based on the set of data points was tested. It has been rejected according to the bad shape of the shrinkage curves obtained. Inspired by the studies of Léonard et al. [35], a second model with two straight lines fitting, corresponding to the two periods of the shrinkage curve was used. The mathematical modeling is given by the following forms:

$$V/V_0 = a X/X_0 + b; I < X/X_0 < 1$$

$$V/V_0 = c X/X_0 + d; X/X_0 < I \quad (9)$$

$$I = (d - b)/(a - c)$$

where a and b represent the slope and the ordinate parameters for the first part of the model (–); c and d : represent the slope and the ordinate parameters for the second part of the model (–); I is the intersection (threshold) between the two terms of the model.

The model was used to determine the constants a , b , c , and d in the case of the two sludge conditioning types, to check the reliability about shrinkage response conclusions (no difference between shrinkage curves). The results, performed on the central points are shown in Fig. 12. This figure clearly shows that the conditioning type has no significant influence on the shrinkage curves: the amplitude of the parameters a , b , c , and d is each time similar, regardless of the conditioning type used to flocculate the sludge.

This result confirms that the sample shrinkage that occurs during drying does not depend on the polyelectrolyte type or dosage, but could certainly be related to the sludge characteristics and composition. In fact, a study performed by Léonard et al. [35] on the dewatering and drying abilities of two sludge samples collected from two separate wastewater treatment plants showed that during the second period of shrinkage, the sample reduction volume after drying was different from a collected sampling site to another. The authors claimed that the difference was

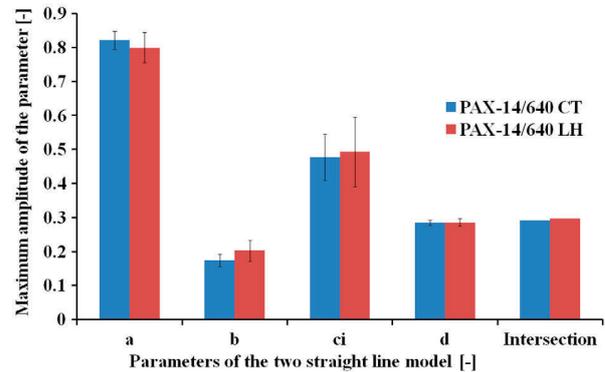


Fig. 12. Parameters comparison (a , b , c , and d) of the two straight line model at the central point (C_c).

*Intersection: is the break point between the two linear terms of the model. ** C_c : represents the average of the four replicates performed on the central point.

related to the sludge organic matter content. In another work, the same authors [25] have compared the shrinkage curves from the drying of two samples from the same wastewater treatment plant, conducted at the same temperature but at different airflows. They concluded that no detectable difference between shrinkage curves was observed despite the difference in airflow inlet (50 and 80 NL/min). This result suggests that the extrinsic sludge parameters (air flow, flocculation chemical products) do not influence the shrinkage phenomenon during drying activity. On the contrary, the temperature parameter was shown to have an effect on the shrinkage process. A high temperature (120–160°C) leads to a smaller sample volume reduction, while at the low values (80°C) the shrinkage is more pronounced. This observation is linked to hardening and crusting phenomena: beyond 120°C, increasing the temperature causes the formation of a dry outer layer which impedes the shrinkage of the sample [14]. According to Ruiz et al. [38], the shrinkage effect is directly dependent on the sludge properties associated with the mass percentage of the DS content, constituted by the VS content assumed to be equal to the organic solid compounds.

Table 8 shows the model coefficients values and the corresponding statistical parameters. The correlation coefficients (R^2) are all high and close to 1 and the MSE values are small. The model with two straight lines can be considered to be good to describe the shrinkage response in the experimental investigated region. Nevertheless, according to the results, the D trial was shown to be not closed to the other data, for this reason a model with only one straight line seems to be suitable.

Table 8
Results of the fitting shrinkage model for the two sludge conditioning types

	Trials points X^a	a (-)	b (-)	c (-)	d (-)	R^2 (-)	MSE (-)
PAX-14/640 LH conditioning	A (0; 3)	0.862	0.132	0.491	0.236	1.000	0.003
	B (0; 12)	0.817	0.182	0.449	0.305	0.998	0.005
	D (8; 12)	0.698	0.313	–	–	–	–
	E (8; 3)	0.828	0.164	0.483	0.273	0.998	0.004
	C_i (4; 6)	0.799	0.203	0.493	0.286	0.992	0.021
PAX-14/640 CT conditioning	A (0; 3)	0.808	0.189	0.505	0.264	0.999	0.002
	B (0; 12)	0.856	0.145	0.427	0.282	0.999	0.003
	D (8; 12)	0.801	0.190	0.426	0.326	0.999	0.003
	E (8; 3)	0.794	0.207	0.504	0.293	1.000	0.001
	C_i (4; 6)	0.822	0.174	0.477	0.285	0.997	0.013

Notes: –: refers to a linear model with only one straight line.

^aX (PAX-14 dosage in g/kg_{DS}; polymer dosage in g/kg_{DS}).

4. Conclusions

Sludge conditioning process is a critical aspect to improve the sludge filterability prior to mechanical dewatering. To achieve this purpose, this study compared the effectiveness of two conditioning types including PAX-14 used like a coagulant, on both dewatering and drying performances. The dewatering characteristics were assessed by evaluating the DS content of the dewatered cake and SRF.

Results showed that samples dosed with coagulant and polymer exhibited higher DS content compared to the DS content achieved with single polymer conditioning, indicating a more sludge permeability after PAX-14 addition. Nevertheless, the use of Carman's law to evaluate the efficiency of dewatering step was shown to be inadequate to describe the filtration stage. In some cases, the filtration phase is not always linear, which leads to errors in the determination of SRF parameter. For this reason, the concept of final dryness of the filter cake seems to be the most useful index to assess at sludge filterability.

The drying experiments of sludge after a filtration step were also considered. The drying flux subsequent to single conditioning was lower than the sludge that conditioned with the dual PAX-14/polymer conditioners. The positive effect of PAX-14 addition on drying rate was effective, consequently a decrease of the required drying time was observed. According to the statistical analysis, it appears that the two conditioning types used to flocculate the raw material produced the same performances on the thermal drying process. The evolution of shrinkage ratio during drying was almost similar for both conditioned sludge. It showed a linear decrease with two straight line periods, with a final volume reduction close to 70% at the end of drying. This shrinkage effect was shown to be inde-

pendent on the polyelectrolyte chemicals but seems to be attributed to the sludge properties.

Future work will be done by investigating the use of cross linked polymers and their relationship with textural rheological properties, including drying and shrinkage sludge modeling to simulate the experimental results.

Acknowledgments

The authors thank French National Society for providing the chemical conditioners. L. Fraikin is thankful to the FRS-FNRS for its postdoctoral fellow positions (FRFC project 2.4596.12).

Nomenclature

A	— filter sectional (m ²)
C	— ratio of mass of solid deposited by volume of collected filtrate (kg/m ³)
CST	— capillary suction time (s)
DS	— dry solids content (%)
P	— applied pressure (Pa)
R_f	— resistance of the filter medium (m ⁻¹)
SRF	— specific resistance of filtration (m/kg)
t	— time (s)
V	— volume of the filtrate (m ³)
V_0	— initial volume of the filtrate (m ³)
V_1	— initial volume of the wet dewatered sample, before drying at 130°C (mm ³)
V_2	— final volume of the dried sample at 130°C (mm ³)
VS	— volatile solids content (%)
W_d	— weight of the control sample, after drying at 105°C (g)
W_f	— weight of the dewatered sample, after drying at 130°C (g)

W_q	— weight of the dried sample, after calcination at 550 °C (g)
W_s	— weight of the control sample, before drying at 105 °C (g)
$W_{95\% DS}$	— weight of the total amount of the evaporated water at 95% DS (g)
X	— dry basis water content ($\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{DS}}$)
X_0	— initial water content ($\text{kg}_{\text{water}}/\text{kg}_{\text{DS}}$)
$\overline{x_{\text{exp}}}$	— experimental values (–)
$\overline{x_{\text{exp}}}$	— mean of experimental values (–)
x_{cal}	— fitted values (–)

Roman and greek letters

a	— slope of the first part of the model (–)
b	— ordinate of the first part of the model (–)
c	— slope of the second part of the model (–)
d	— ordinate of the second part of the model (–)
l	— threshold between the two terms of the model (–)
n	— number of observations (–)
q	— modeling parameters number (–)
μ	— liquid viscosity (Pa s)
ε	— shrinkage ratio (–)

References

- [1] C.d.l.U. Européenne, Directive 1991/271/EC du 21 mai relative au Traitement des Eaux Urbaines Résiduaires (European Board, Directive 1991/271/EC from 21 May, relative to Urban Residual Wastewater Treatment), Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment (OJ L 135 30 May 1991 p. 40), European community Environmental Law, Cambridge University Press, Cambridge, 2006, pp. 851–864.
- [2] A. Kelessidis, A.S. Stasinakis, Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries, *Waste Manage. (Oxford)* 32 (2012) 1186–1195.
- [3] C.d.l.U. Européenne, Directive 1999/31/EC du 26 avril relative à la Mise en Décharge des Déchets (European Board, Directive 1999/31/EC from 26 April on the landfill of waste (OJ L 182 16 07 1999 p. 1), relative to landfill of waste dump sites), European community Environmental Law, Cambridge University Press, Cambridge, 2006, pp. 672–697.
- [4] A. Léonard, P. Vandevenne, T. Salmon, P. Marchot, M. Crine, Wastewater sludge convective drying: Influence of sludge origin, *Environ. Technol.* 25 (2004) 1051–1057.
- [5] C. Arthur Andersen, Examen de la Situation de la Filière de Recyclage Agricole des Boues d'Épuration Urbaines en Europe et dans divers autres Pays du Monde (Review of the State of Agricultural Recycling Filière of Urban Sludge Treatment of Europe and various other countries from World), Ademe ed., Environnement Agency and Energy Management, Angers, 1999.
- [6] S.R. Jing, Y.F. Lin, Y.M. Lin, C.S. Hsu, C.S. Huang, D.Y. Lee, Evaluation of effective conditioners for enhancing sludge dewatering and subsequent detachment from filter cloth, *J. Environ. Sci. Health, Part A* 34 (1999) 1517–1531.
- [7] J. Vaxelaire, J. Olivier, Conditioning for municipal sludge dewatering. From filtration compression cell tests to belt press, *Drying Technol.* 24 (2006) 1225–1233.
- [8] Y. Wang, B.Y. Gao, X.M. Xu, W.Y. Xu, The effect of total hardness and ionic strength on the coagulation performance and kinetics of aluminum salts to remove humic acid, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 150–156.
- [9] M. Yan, D. Wang, J. Ni, J. Qu, C.W.K. Chow, H. Liu, Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics, *Water Res.* 42 (2008) 3361–3370.
- [10] B.-Y. Gao, Y.-B. Chu, Q.-Y. Yue, Characterization and coagulation of a polyaluminum chloride (PAC) coagulant with high Al_{13} content, *J. Environ. Manage.* 76 (2005) 143–147.
- [11] X. Wu, X. Ge, D. Wang, H. Tang, Distinct coagulation mechanism and model between alum and high Al_{13} -PACl, *Colloids Surf., A* 305 (2007) 89–96.
- [12] P. Arlabosse, J.H. Ferrasse, D. Lecomte, M. Crine, Y. Dumont, A. Léonard, Efficient sludge thermal processing: From drying to thermal valorization, in: E. Tsotsas, A.S. Mujumdar (Eds.), *Modern Drying Technology*, vol. 4, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Hoboken, 2012, pp. 295–329 (Chapter 8).
- [13] J. Vaxelaire, J.M. Bongiovanni, J.R. Puiggali, Mechanical dewatering and thermal Drying of residual sludge, *Environ. Technol.* 20 (1999) 29–36.
- [14] A. Léonard, Étude du séchage convectif de boues de station d'épuration-Suivi de la texture par microtomographie à rayons X (Study convective drying of sewage-sludge Monitoring texture by X-ray microtomography), Faculté des Sciences Appliquées, Liège, 2003.
- [15] B. Peeters, R. Dewil, L. Vernimmen, B. Benno Van den, I.Y. Smets, Addition of polyaluminiumchloride (PACl) to waste activated sludge to mitigate the negative effects of its sticky phase in dewatering-drying operations, *Water Res.* 47 (2013) 3600–3609.
- [16] Y.B. Pambou, L. Fraikin, T. Salmon, M. Crine, A. Léonard, Sludge dewatering and drying: About the difficulty of making experiments with a non-stabilized material, *Desalin. Water Treat.* 57 (2015) 13841–13856.
- [17] A.D. Eaton, L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, M.H. Franson, A.P.H. Association, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, twenty-first ed., APHA-AWWA-WEF, Washington, DC, 2005.
- [18] S.K. Dentel, Conditioning, in: L. Spinosa, P.A. Vesilind (Eds.), *Sludge into Biosolids: Processing, Disposal, Utilization*, IWA Publishing, London, 2001, pp. 278–313 (Chapter 16).
- [19] B. Peeters, R. Dewil, J. Van Impe, L. Vernimmen, W. Meeusen, Polyelectrolyte flocculation of waste activated sludge in decanter centrifuge applications: Lab evaluation by a centrifugal compaction test, *Environ. Eng. Sci.* 28 (2011) 765–773.
- [20] J. Monod, *Mémento Technique de l'Eau* (Water Treatment Handbook), M. Autord (Trans.), Lavoisier Publishing, Rueil-Malmaison, 1989.
- [21] P.A. Vesilind, Capillary suction time as a fundamental measure of sludge dewaterability, *J. Water Pollut. Control Fed.* 60 (1988) 215–220.

- [22] E. Dieudé-Fauvel, S.K. Dentel, Sludge conditioning: Impact of polymers on floc structure, *J. Resid. Sci. Technol.* 8 (2011) 101–108.
- [23] H. Saveyn, S. Meersseman, O. Thas, P. Van der Meeren, Influence of polyelectrolyte characteristics on pressure-driven activated sludge dewatering, *Colloids Surf., A* 262 (2005) 40–51.
- [24] A. Leonard, S. Blacher, P. Marchot, M. Crine, Use of X-ray microtomography to follow the convective heat drying of wastewater sludges, *Drying Technol.* 20 (2002) 1053–1069.
- [25] A. Léonard, S. Blacher, P. Marchot, J.P. Pirard, Measurement of shrinkage and cracks associated to convective drying of soft materials by X-ray microtomography, *Drying Technol.* 22 (2004) 1695–1708.
- [26] A. Léonard, S. Blacher, P. Marchot, J.P. Pirard, M. Crine, Image analysis of X-ray microtomograms of soft materials during convective drying, *J. Microsc.* 212 (2003) 197–204.
- [27] J.R. Christensen, P.B. Sørensen, G.L. Christensen, J.A. Hansen, Mechanisms for overdosing in sludge conditioning, *J. Environ. Eng.* 119 (1993) 159–171.
- [28] S.K. Dentel, Conditioning, thickening and dewatering: Research update/research needs, *Water Sci. Technol.* 44 (2001) 9–18.
- [29] D. Mihoubi, J. Vaxelaire, F. Zagrouba, A. Bellagi, Mechanical dewatering of suspension, *Desalination* 158 (2003) 259–265.
- [30] R. Konnur, S. Raha, J. Tanwar, S. Phanikant, P. Pradip, P.C. Kapur, Data analysis and modeling of constant pressure batch dewatering of fine particle suspensions, *Drying Technol.* 26 (2008) 1044–1059.
- [31] M. Raynaud, J. Vaxelaire, P. Heritier, J.C. Baudez, Activated sludge dewatering in a filtration compression cell: Deviations in comparison to the classical theory, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 5 (2010) 785–790.
- [32] B. Peeters, Effect of activated sludge composition on its dewaterability and sticky phase, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Leuven, 2011.
- [33] W. Deng, X. Li, J. Yan, F. Wang, Y. Chi, K. Cen, Moisture distribution in sludges based on different testing methods, *J. Environ. Sci.* 23 (2011) 875–880.
- [34] L. Bennamoun, M. Crine, A. Léonard, Convective drying of wastewater sludge: Introduction of shrinkage effect in mathematical modeling, *Drying Technol.* 31 (2013) 643–654.
- [35] A. Léonard, S. Blacher, R. Pirard, P. Marchot, J.P. Pirard, M. Crine, Multiscale texture characterization of wastewater sludges dried in a convective rig, *Drying Technol.* 21 (2003) 1507–1526.
- [36] J. Vaxelaire, J.R. Puiggali, Analysis of the drying of residual sludge: From the experiment to the simulation of a belt dryer, *Drying Technol.* 20 (2002) 989–1008.
- [37] S. Chemkhi, Séchage d'un milieu déformable non saturé: Modélisation du couplage hygromécanique (Drying of an unsaturated deformable environment: Modelling of hydromechanical coupling), École doctorale des Sciences Physiques et de l'Ingénieur, Bordeaux, 2008.
- [38] T. Ruiz, C. Wisniewski, T. Kaosol, F. Persin, Influence of organic content in dewatering and shrinkage of urban residual sludge under controlled atmospheric drying, *Process Saf. Environ. Prot.* 85 (2007) 104–110.