



Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) a obtenu l'autorisation de la personne autrice de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans [Depositum](#), site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous. L'autrice ou l'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) obtained the permission of the author to use a copy of this document for nonprofit purposes in order to put it in the open archives [Depositum](#), which is free and accessible to all. The author retains ownership of the copyright on this document.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Traitement de l'azote ammoniacal par ozonation en microbulles dans les effluents miniers salins

SAMIA BEN AMMAR

Département des génies civil, géologique et des mines

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie minéral

Juillet 2026

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé :

Traitement de l'azote ammoniacal par ozonation en microbulles dans les effluents miniers salins

Présentée par **Samia BEN AMMAR**

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

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

Flavia BRAGHIROLI , présidente

Carmen M. NECULITA, membre et directrice de recherche

Mehrez HERMASSI, membre et codirecteur de recherche

Lucie COUDERT, membre et codirectrice de recherche

Marouen JOUINI , membre externe

DÉDICACE

A ma famille

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail de mémoire, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à sa réalisation.

Je souhaite tout d'abord remercier chaleureusement ma directrice de recherche, Carmen Neculita, pour son encadrement, sa disponibilité, ses précieux conseils et son soutien constant tout au long de ce projet. Sa rigueur scientifique et son expertise ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail. Mes sincères remerciements s'adressent également à mes codirecteurs de recherche, Lucie Coudert et Mehrez Hermassi, pour leur accompagnement, leurs suggestions pertinentes et l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Je remercie aussi l'ensemble des membres de mon laboratoire et du département pour leur aide, leur collaboration et les échanges enrichissants qui ont favorisé le bon déroulement de cette recherche. Je tiens par ailleurs à remercier nos partenaires industriels pour leur collaboration, leur confiance et leur contribution à la réalisation de ce projet.

Enfin, j'adresse mes plus profonds remerciements à ma famille et à mes proches pour leur patience, leurs encouragements et leur soutien tout au long de mes études. Leur confiance en mes capacités a été une source constante de motivation.

RÉSUMÉ

L'azote ammoniacal (N-NH_3) constitue un contaminant présent dans les effluents miniers canadiens, soumis à une limite de 0,5 mg/L selon le règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants (REMMD). Dans les régions nordiques, ces effluents sont caractérisés par des matrices anioniques complexes dominées par des Cl^- (jusqu'à 63 g/L) et des SO_4^{2-} (jusqu'à 3 g/L), dont l'effet sur l'efficacité du traitement par ozonation à microbulles reste insuffisamment documenté. Ce mémoire évalue expérimentalement l'effet de la salinité sur le traitement du N-NH_3 par ozonation à microbulles (pH 9, 20 °C, débit O_3 = 16 g/h). Des essais en mode semi-batch ont été conduits sur 21 effluents synthétiques (S0-S20) et deux effluents miniers réels (R1 et R2). Pour les Cl^- , trois régimes conditionnés par le ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ ont été identifiés : une zone favorable (ratio ≤ 10) où les anions Cl^- améliorent le transfert de masse sans affecter les $\bullet\text{OH}$; une zone de transition ($10 \leq \text{ratio} \leq 500$) où les espèces chlorées réactives (ECR) ralentissent la cinétique tout en maintenant un enlèvement $\geq 99,7\%$; et une zone d'inhibition (rapport ≈ 600 , 30 g/L Cl^-) où l'efficacité plafonne à 32,8%, le seuil d'inhibition se situant entre 25 et 30 g/L Cl^- . Pour les SO_4^{2-} , aucune inhibition majeure n'est observée (enlèvement $> 99,6\%$ pour 0,1-2,5 g/L SO_4^{2-}), en raison de la faible formation de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ dans les conditions d'ozonation à microbulles, maintenant ainsi la disponibilité des $\bullet\text{OH}$ pour le traitement du N-NH_3 . L'étude des effluents combinés révèle trois régimes d'interaction: positif à faibles concentrations, additif modéré à concentrations intermédiaires, et positif inattendu à forte concentration en Cl^- , les SO_4^{2-} atténuant l'inhibition via l'amélioration du transfert de masse. Les essais réalisés sur des effluents réels valident les tendances observées: R1 (62,5 g/L Cl^- , N-NH_3 = 431 mg/L, zone de transition) atteint 100% d'enlèvement en 270 min avec 40% de l'azote converti en N_2 via les ECR; R2 (2,9 g/L SO_4^{2-} , N-NH_3 = 133,6 mg/L, zone favorable) atteint 99,9% d'enlèvement en 180 min avec une conversion totale en NO_3^- . L'analyse cinétique révèle une progression cohérente des ordres de réaction : ordre 0 en zone favorable, ordre 1 en zone de transition et pour les effluents sulfatés, combinés et réels, et ordre 2 en zone d'inhibition. Ces résultats confirment que l'ozonation à microbulles constitue un procédé efficace pour le traitement du N-NH_3 présent dans les effluents miniers salins jusqu'à 62,5 g/L Cl^- , à condition que le ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ et la composition anionique de la matrice soient pris en compte dans le dimensionnement du procédé.

Mots-clés : azote ammoniacal, ozonation, microbulles, effluents miniers, salinité, chlorures, sulfates, espèces chlorées réactives, cinétique, ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$.

ABSTRACT

Ammoniacal nitrogen (N-NH_3) is a contaminant commonly found in Canadian mining effluents and is subject to a regulatory limit of 0.5 mg/L under the Metal and Diamond Mining Effluent Regulations (MDMER). In northern regions, these effluents are characterized by complex anionic matrices dominated by Cl^- (up to 63 g/L) and SO_4^{2-} (up to 3 g/L), whose effects on the performance of microbubble ozonation remain insufficiently documented. This study evaluated the effect of salinity on N-NH_3 treatment by microbubble ozonation (pH 9, 20 °C, O_3 flow rate = 16 g/h). Semi-batch experiments were conducted using 21 synthetic effluents (S0-S20) and two real mining effluents (R1 and R2). For chloride (Cl^-), three regimes governed by the $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ mass ratio were identified: a favorable zone (ratio ≤ 10), where Cl^- enhances mass transfer without affecting $\bullet\text{OH}$ radicals; a transition zone ($10 \leq \text{ratio} \leq 500$), where reactive chlorine species (RCS) slow down the reaction kinetics while maintaining N-NH_3 removal efficiencies ($\geq 99.7\%$); and an inhibition zone (ratio ≈ 600 , corresponding to 30 g/L Cl^-), where removal efficiency is limited to 32.8%, with the inhibition threshold occurring between 25 and 30 g/L Cl^- . For sulfate (SO_4^{2-}), no significant inhibition was observed (removal $> 99.6\%$ for 0.1-2.5 g/L SO_4^{2-}), due to the limited formation of $\text{SO}_4\bullet^-$ radicals under microbubble ozonation conditions, thereby preserving $\bullet\text{OH}$ availability for N-NH_3 oxidation. The investigation of combined chloride-sulfate effluents revealed three interaction regimes: positive at low concentrations, moderately additive at intermediate concentrations, and unexpectedly positive at high chloride concentrations, where SO_4^{2-} mitigated inhibition through enhanced mass transfer. Experiments conducted with real mining effluents validated the trends observed in synthetic matrices. Effluent R1 (62.5 g/L Cl^- , $\text{N-NH}_3 = 431$ mg/L, transition zone) achieved 100% removal within 270 min, with 40% of nitrogen converted to N_2 through RCS pathways. Effluent R2 (2.9 g/L SO_4^{2-} , $\text{N-NH}_3 = 133.6$ mg/L, favorable zone) achieved 99.9% removal within 180 min, with complete conversion to NO_3^- . Kinetic analysis revealed a consistent progression of reaction orders: zero-order kinetics in the favorable zone, first-order kinetics in the transition zone as well as in sulfate-containing, combined, and real effluents, and second-order kinetics in the inhibition zone. These results show that microbubble ozonation is effective process for N-NH_3 treatment in saline mining effluents containing up to 62.5 g/L Cl^- , provided that the $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ mass ratio and the anionic composition of the matrix are considered during process design.

Keywords: ammoniacal nitrogen, ozonation, microbubbles, mining effluents, salinity, chlorides, sulfates, reactive chlorine species, kinetics, $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ ratio.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XIV
LISTE DES ANNEXES.....	XV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Problématique.....	2
1.3 Nouvelles approches et limites.....	2
1.4 Objectif.....	3
1.5 Organisation du mémoire	4
CHAPITRE 2 REVUE LITTÉRATURE	6
2.1 Azote ammoniacal (N-NH ₃).....	6
2.1.1 Sources	6
2.1.2 Spéciation	7
2.1.3 Toxicité.....	8
2.2 Procédés de traitement du N-NH ₃	10
2.3 Procédé d’ozonation.....	14
2.3.1 Mécanisme de réaction d'oxydation du N-NH ₃ par l'ozone	17
2.4 Paramètres influençant l’enlèvement du N-NH ₃ par ozonation	21

2.4.1	Paramètres opérationnels.....	22
2.4.2	Paramètres physico-chimiques.....	27
2.5	Effet de la salinité sur l'efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ par ozonation	31
2.5.1	Définition	31
2.5.2	Effet de salinité sur l'écosystème aquatique	35
2.5.3	Effet de Cl ⁻ sur l'oxydation du N-NH ₃ par ozonation.....	36
2.5.4	Effet de SO ₄ ²⁻ sur l'oxydation du N-NH ₃ par ozonation.....	41
2.6	Synthèse	43
CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES		46
3.1	Essais d'ozonation à microbulles	48
3.1.1	Effluents synthétiques	49
3.1.2	Effluents réels.....	51
3.2	Analyses physico-chimiques des effluents synthétiques et réels	52
3.2.1	Mesure du pH, du POR et de la CE.....	52
3.2.2	Mesure de la concentration de N-NH ₃	53
3.2.3	Mesure de la concentration des anions.....	53
3.2.4	Caractérisation des métaux dissous.....	53
3.2.5	Efficacité du traitement du N-NH ₃ par ozonation	54
3.2.6	Consommation d'ozone.....	54
3.3	Étude cinétique.....	54
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....		56
4.1	Suivi des conditions opératoires.....	56
4.1.1	Suivi du pH.....	56
4.1.2	Suivi du Eh.....	58
4.2	Effluents synthétiques	59

4.2.1	Effet des Cl^- sur l'efficacité du traitement du N-NH_3 par ozonation	59
4.2.2	Effet des SO_4^{2-} sur l'efficacité du traitement du N-NH_3 par ozonation	64
4.2.3	Effet combiné des Cl^- et des SO_4^{2-}	69
4.3	Effluents réels.....	73
4.4	Étude cinétique de l'oxydation du N-NH_3	79
CHAPITRE 5	DISCUSSION GÉNÉRALE	84
CHAPITRE 6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	89
RÉFÉRENCES.....		92
ANNEXES		96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Résumé des avantages et limites des différents procédés de traitement du N-NH ₃ ..	11
Tableau 2.2 Les différents oxydants utilisés en traitement des eaux, classés selon leur potentiel redox.....	15
Tableau 2.3 Paramètres optimaux rapportés dans la littérature pour le traitement du N-NH ₃ par ozonation	33
Tableau 2.4 Influence de Cl ⁻ sur l'efficacité de l'ozonation pour l'enlèvement du N-NH ₃	38
Tableau 2.5 Influence de SO ₄ ²⁻ sur l'efficacité de l'ozonation pour l'enlèvement du N-NH ₃	45
Tableau 3.1 Composition des effluents synthétiques et objectifs expérimentaux.....	50
Tableau 3.2 Caractérisation des effluents réels avant les essais d'ozonation	51
Tableau A.1 Masses théoriques des réactifs pour la préparation de 15 L d'effluents synthétiques	106
Tableau B.1 Paramètres physicochimiques pour les effluents synthétiques (S0 → S9)	110
Tableau B. 2 Paramètres physicochimiques pour les effluents synthétiques (S10 → S16)	113
Tableau B.3 Paramètres physicochimiques pour les effluents synthétiques (S17 → S20)	115
Tableau B.4 Paramètres physicochimiques pour les effluents réels R1 et R2	117
Tableau C.1 Constantes cinétiques (K0, K1, K2) et coefficients de détermination (R2) des modèles d'ordres 0, 1 et 2 pour l'oxydation du N-NH ₃ des effluents synthétiques (S0-20) et réels (R1 et R2)	118

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Diagramme de Pourbaix du système azote à 25 °C, sous une pression de 0,77 atm et une activité des espèces azotées dissoutes de 10^{-3} mol/L (tiré de Appelo, 2015).....	8
Figure 2.2 Diagramme du mécanisme de la réaction d'oxydation de l'ammoniac par l'ozone (inspiré de Hoigne & Bader, 1978)	18
Figure 2.3 Processus physiques, chimiques et physico-chimiques intervenant dans la modélisation de l'ozonation (tiré de Gottschalk et al., 2009)	21
Figure 2.4 Principaux paramètres opératoires et physico-chimiques influençant le traitement du N-NH ₃ par ozonation	22
Figure 2.5 Influence opposée de la température sur la solubilité de l'ozone et la vitesse des réactions d'oxydation.....	31
Figure 3.1 Vue d'ensemble schématique des expérimentations et des objectifs liés au projet de maîtrise	47
Figure 3.2 Pilote expérimental d'ozonation à microbulles	48
Figure 3.3 Dispositif d'ozonation à microbulles à l'échelle pilote (tiré de Ryskie et al., 2023)...	49
Figure 4.1 Évolution du pH en fonction du temps pour les effluents synthétiques évaluant l'effet des Cl ⁻ (a), des SO ₄ ²⁻ (b), leur effet combiné (c), ainsi que pour les effluents réels R1 et R2 (d)	57
Figure 4.2 Évolution du Eh en fonction du temps pour les effluents synthétiques évaluant l'effet des Cl ⁻ (a), des SO ₄ ²⁻ (b), leur effet combiné (c), ainsi que pour les effluents réels R1 et R2 (d)	58
Figure 4.3 Influence de la concentration en Cl ⁻ sur l'évolution de la concentration en N-NH ₃ pour les effluents synthétiques (S0 à S9) en fonction du temps	62
Figure 4.4 Influence de la concentration en Cl ⁻ sur l'efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ pour les effluents synthétiques (S0 à S9) en fonction du temps	63

Figure 4.5 Influence de la concentration en Cl^- sur l'évolution de la concentration en NO_3^- pour les effluents synthétiques (S0 à S9) en fonction du temps	63
Figure 4.6 Influence de la concentration en Cl^- sur la consommation d' O_3 pour les effluents synthétiques (S0 à S9) en fonction du temps	64
Figure 4.7 Influence de la concentration en SO_4^{2-} sur l'évolution de la concentration en N-NH_3 pour les effluents synthétiques (S0, S10 à S16) en fonction du temps.....	65
Figure 4.8 Influence de la concentration en SO_4^{2-} sur l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 pour les effluents synthétiques (S0, S10 à S16) en fonction du temps	66
Figure 4.9 Influence de la concentration en SO_4^{2-} sur la consommation d' O_3 pour les effluents synthétiques (S0, S10 à S16) en fonction du temps	66
Figure 4.10 Influence de la concentration en SO_4^{2-} sur l'évolution de la concentration en NO_3^- pour les effluents synthétiques (S0, S10 à S16) en fonction du temps.....	68
Figure 4.11 Influence de la concentration en Cl^- et SO_4^{2-} sur l'évolution de la concentration en N-NH_3 pour les effluents synthétiques (S0, S17 à S20) en fonction du temps	70
Figure 4.12 Influence de la concentration en Cl^- et SO_4^{2-} sur l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 pour les effluents synthétiques (S0, S17 à S20) en fonction du temps	71
Figure 4.13 Influence de la concentration en Cl^- et SO_4^{2-} sur la consommation d' O_3 pour les effluents synthétiques (S0, S17 à S20) en fonction du temps	72
Figure 4.14 Influence de la concentration en Cl^- et SO_4^{2-} sur l'évolution de la concentration en NO_3^- pour les effluents synthétiques (S0, S17 à S20) en fonction du temps	72
Figure 4.15 Évolution de la concentration en N-NH_3 pour les effluents miniers réels R1 et R2 en fonction du temps	77
Figure 4.16 Évolution de l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 pour les effluents miniers réels R1 et R2 en fonction du temps.....	77
Figure 4.17 Évolution de la concentration en NO_3^- pour les effluents miniers réels R1 et R2 en fonction du temps	78

Figure 4.18 Évaluation de la consommation d' O_3 pour les effluents miniers réels R1 et R2 en fonction du temps	78
Figure 4.19 Étude cinétique de l'oxydation du $N-NH_3$ pour les effluents S3, S6 et S9 selon les ordres 0 (a), 1 (b) et 2 (c)	82
Figure 4.20 Étude cinétique de l'oxydation du $N-NH_3$ pour les effluents S10, S14 et S16 selon les ordres 0 (a), 1 (b) et 2 (c)	82
Figure 4.21 Étude cinétique de l'oxydation du $N-NH_3$ pour l'effluent S17, S18 et S20 selon les ordres 0 (a), 1 (b) et 2 (c)	83
Figure 4.22 Étude cinétique de l'oxydation du $N-NH_3$ pour les effluents R1 et R2 selon les ordres 0 (a), 1 (b) et 2 (c)	83
Figure 5.1 Cadre conceptuel de l'influence du ratio massique $Cl^-/N-NH_3$ sur l'oxydation du $N-NH_3$ par ozonation à microbulles	85

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ANFO	Ammonium Nitrate Fuel Oil
Anammox	Anaerobic Ammonium Oxidation
BATEA	Best Available Technology Economically Achievable
CE	Conductivité électrique
CIE	Contaminant d'intérêt émergent
COD	Carbone organique dissous
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
EC50	Concentration Effective 50%
ECR	Espèces chlorées réactives
ICP-OES	Plasma à couplage inductif
k_{La}	Coefficient volumique de transfert de masse
LC50	Concentration Létale 50%
MELCCF	Ministère de l'environnement, de la lutte contre les changements climatiques et de la faune
MBBR	Réacteur biofilm à lit mobile
OS	Objectif spécifique
PAC	Polymeric Aluminum Chloride
PMS	Peroxymonosulfate
POA	Procédés d'oxydation avancée
POR	Potentiel d'oxydo-réduction
PS	Persulfate
REMMD	Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants
TDS	Solides dissous totaux
TN	Concentration d'azote total
US	Ultrasons

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A	PROTOCOLE D'ESSAI D'OZONATION À MICROBULLES POUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS SYNTHETIQUES ET RÉELS	103
ANNEXE B	DONNÉES EXPÉRIMENTALES: PARAMÈTRES PHYSICOCIMIQUES ET EFFICACITÉ D'ENLÈVEMENT DU N-NH ₃ AU COURS DES ESSAIS D'OZONATION	107
ANNEXE C	ETUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DU N-NH ₃	115

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

L'industrie minière utilise d'importantes quantités d'eau afin d'extraire les minerais ayant une valeur économique. Pour diminuer la quantité d'eau utilisée, les eaux de procédés sont recirculées. Mais à un certain niveau, l'eau sera contaminée et nécessitera un traitement avant tout rejet dans l'environnement. Dans la plupart des pays ayant une réglementation minière stricte, comme le Canada, cette eau doit respecter des critères physico-chimiques et toxicologiques stricts avant le rejet de l'effluent final dans le milieu récepteur (Gouvernement du Canada, 2025; MELCCF, 2025). Ces critères tendent à devenir plus sévères en raison des changements climatiques et de la demande accrue en eau. Il devient alors nécessaire de chercher des nouvelles technologies permettant de traiter les différents contaminants présents dans ces eaux minières contaminées. Parmi ces contaminants, l'azote ammoniacal (N-NH_3) constitue le principal contaminant ciblé dans cette étude. Il est considéré comme un contaminant d'intérêt émergent (CEC) (Ryskie et al., 2021). Sa concentration augmente dans les effluents miniers en raison de deux sources principales: i) l'utilisation d'explosifs ANFO (Ammonium Nitrate Fuel Oil) dont 5 à 30% demeurent non réagis après détonation, et ii) la dégradation des cyanures utilisés dans les procédés d'extraction d'or et d'argent selon la séquence réactionnelle suivante: $\text{CN}^- \rightarrow \text{OCN}^- \rightarrow \text{NH}_3$. Par conséquent, l'augmentation de la concentration du N-NH_3 dans les eaux minières entraîne une toxicité liée à ce contaminant. Son traitement devient donc essentiel afin de minimiser les risques pour la vie aquatique. À cet effet, le Règlement sur les effluents des mines de métaux et de diamants (REMMD) impose depuis 2025 une concentration maximale de 0,5 mg/L de N-NH_3 (Gouvernement du Canada, 2025). Par ailleurs, la Directive 019 exige que les rejets présentent une toxicité aiguë inférieure ou égale à 1 UTa, mesurée sur des organismes sensibles tels que la truite arc-en-ciel ou *Daphnia magna* (MELCCF, 2025).

Dans les régions nordiques, cette problématique devient plus importante en raison de la forte salinité des effluents miniers. Cette salinité est principalement liée à l'influence du pergélisol, à l'utilisation d'agents de déglçage et à la recirculation des eaux de procédé. Elle rend les traitements conventionnels du N-NH_3 plus complexes. Ainsi, le développement de méthodes efficaces pour traiter le N-NH_3 dans des conditions salines représente un enjeu environnemental et économique important pour l'industrie minière.

1.2 Problématique

Les enjeux environnementaux liés à la toxicité du N-NH_3 pour la vie aquatique, ainsi qu'à son implication dans les phénomènes d'eutrophisation des milieux récepteurs en présence de phosphates exigent la mise en place de méthodes efficaces pour traiter ce contaminant. Or, dans les régions nordiques, les faibles températures ($< 5\text{ }^\circ\text{C}$) ralentissent les réactions chimiques et biologiques, tandis que la forte salinité de certains effluents influence les performances des procédés conventionnels.

Dans l'ensemble des techniques développées pour le traitement du N-NH_3 , l'ozonation en microbulles se distingue par son efficacité. Néanmoins, dans les eaux à forte salinité, ce procédé peut être affecté, car le milieu complexe entraîne des interactions entre l'ozone et les anions présents dans la matrice. Ces interactions peuvent influencer l'efficacité du procédé de traitement des effluents miniers, rendant indispensable une compréhension approfondie de la chimie des effluents afin de développer des stratégies adaptées, notamment pour le traitement des eaux riches en ammonium. Cela permet également d'anticiper les conditions favorables ou défavorables à l'enlèvement du N-NH_3 présent dans les effluents des régions nordiques.

1.3 Nouvelles approches et limites

Au cours des dernières décennies, l'ozonation a été identifiée comme une technologie prometteuse pour le traitement du N-NH_3 dans diverses matrices aqueuses. Cette méthode d'oxydation avancée a été associée à des efficacités d'enlèvement supérieures à 90% dans des conditions optimales (Khuntia et al., 2013; Ryskie et al., 2020; Ryskie et al., 2023; Mzoughi et al., 2025). Elle peut être mise en œuvre soit par oxydation directe à l'aide de l'ozone (O_3), soit par oxydation indirecte via la formation de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), ou encore intégrée dans des systèmes combinés, tels que l'ozonation biologique ou catalytique (Feng & Zhao, 2024; An et al., 2025).

L'ozonation par microbulles repose sur l'amélioration du transfert gaz-liquide, grâce à une surface d'échange élevée et un temps de contact prolongé, réduisant ainsi les besoins en réactif (O_3) et les coûts opérationnels associés. De plus, la petite taille des bulles favorise la dissolution rapide de l'ozone et limite sa perte par dégazage, ce qui augmente l'efficacité du procédé, notamment dans des conditions défavorables comme les faibles températures ou les fortes salinités. Cette méthode permettait également de traiter efficacement à la fois les précurseurs de N-NH_3 et les métaux présents dans les effluents miniers (Ryskie et al., 2020; Marcotte et al., 2021; Ryskie et al., 2023),

renforçant ainsi son intérêt pour le traitement d'effluents miniers complexes. Par ailleurs, elle présente l'avantage de ne pas générer de sous-produits toxiques, tout en n'entraînant aucune augmentation de la salinité résiduelle dans l'effluent traité (Neculita et al., 2020).

Cependant, la littérature scientifique présente une lacune importante concernant l'application de l'ozonation dans des conditions environnementales particulières, notamment celles caractérisées par une forte salinité, typique des effluents miniers nordiques. De plus, bien que les résultats en laboratoire soient prometteurs, l'adoption à grande échelle de la technologie des nano-bulles fait face à des défis liés à son coût et à sa faisabilité technique, qui restent encore à clarifier (Ansari, 2025). Bien qu'il ait été prouvé que la méthode d'ozonation par microbulles est efficace pour l'enlèvement du N-NH_3 présent dans les effluents salins, l'impact des variations de la salinité, en particulier celles des anions chlorure (Cl^-) et sulfate (SO_4^{2-}), reste encore à approfondir (Limouni, 2025; Mzoughi et al., 2025). En particulier, l'effet de la salinité y a été évalué séparément pour les anions Cl^- et SO_4^{2-} , sans que leur effet combiné ne soit examiné. Or, dans les effluents miniers réels, ces deux anions coexistent généralement à des concentrations différentes. Il sera donc pertinent, dans le cadre de ce projet, d'approfondir les connaissances scientifiques et techniques de l'effet de la variation des concentrations de Cl^- et SO_4^{2-} sur l'efficacité du procédé d'ozonation, de déterminer dans quel contexte ces deux anions exercent un effet inhibiteur ou au contraire améliorent l'efficacité de la réaction, ainsi que d'étudier et de comprendre les mécanismes d'interaction entre ces éléments et leurs impacts sur l'efficacité de l'ozonation par microbulles.

1.4 Objectif

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'effet de la salinité sur l'efficacité du traitement du N-NH_3 par microbulle d'ozone dans des eaux minières salines synthétiques et réelles qui présentent une matrice complexe.

Afin d'atteindre cet objectif général, plusieurs objectifs spécifiques (OS) ont été définis:

- **OS1.** Évaluer séparément l'effet de différentes concentrations de Cl^- et SO_4^{2-} sur l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 par ozonation, en préparant des effluents synthétiques contenant des teneurs variables de chacun de ces deux anions.
- **OS2.** Étudier l'effet combiné du Cl^- et du SO_4^{2-} sur l'efficacité du traitement du N-NH_3 ainsi que sur la formation de sous-produits, afin d'approfondir les connaissances sur les interactions entre ces deux anions et leurs impacts sur l'efficacité de l'ozonation par microbulles.

- **OS3.** Évaluer l'efficacité de l'enlèvement du N-NH_3 par ozonation à microbulles dans des effluents réels présentant différentes concentrations en sels.

1.5 Organisation du mémoire

Le présent mémoire est structuré en six chapitres. L'organisation adoptée permet de présenter de manière progressive le contexte scientifique du projet, l'état des connaissances actuelles, l'approche méthodologique retenue ainsi que l'analyse des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre du traitement du N-NH_3 présent dans les effluents miniers caractérisées par une salinité variable.

Le premier chapitre présente l'introduction générale du mémoire. Il décrit les enjeux environnementaux liés aux eaux minières contaminées, en mettant l'accent sur les défis associés à la présence du N-NH_3 dans des milieux à faible température et à forte salinité. La problématique de recherche ainsi que les objectifs de l'étude y sont également définis.

Le deuxième chapitre présente une revue de littérature portant sur les principales technologies de traitement du N-NH_3 appliquées aux effluents miniers. Une attention particulière est accordée au procédé d'ozonation, notamment à l'utilisation des microbulles d'ozone, comme procédé prometteur dans des conditions de faible température. L'influence des principaux anions présents dans les milieux salins, tels que le Cl^- et le SO_4^{2-} , sur l'efficacité du traitement est abordée. Cette analyse permet d'identifier les besoins en recherche justifiant la réalisation de cette étude.

Le troisième chapitre décrit la méthodologie expérimentale adoptée. Il présente le système d'ozonation utilisé, la préparation des effluents synthétiques destinés à évaluer séparément puis de manière combinée l'effet du Cl^- et du SO_4^{2-} , ainsi que la caractérisation des eaux minières réelles étudiées. Les méthodes d'analyses physico-chimiques utilisées pour le suivi de l'efficacité de traitement y sont également détaillées.

Le quatrième chapitre présente et discute les résultats expérimentaux obtenus. Il examine l'influence du Cl^- et du SO_4^{2-} , ainsi que leur effet combiné, sur l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 présent dans des effluents synthétiques traités par ozonation. L'impact de la salinité est évalué à partir d'essais réalisés sur deux effluents miniers réels présentant des compositions salines contrastées: i) un effluent dominé par une salinité chlorurée (R1) et ii) un effluent caractérisé par une salinité sulfatée (R2). Une étude cinétique complète cette analyse en quantifiant l'effet de la composition anionique sur la vitesse d'oxydation du N-NH_3 .

Le cinquième chapitre présente une discussion générale qui synthétise l'ensemble des résultats obtenus. Il confronte les tendances observées sur les effluents synthétiques et réels aux données de la littérature, propose une interprétation intégrée de l'effet de la salinité sur le procédé d'ozonation à microbulles, et évalue l'applicabilité des résultats aux effluents miniers canadiens.

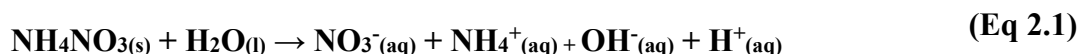
Le dernier chapitre présente la conclusion générale du mémoire. Il synthétise les principaux résultats obtenus, met en évidence les contributions scientifiques de l'étude et propose des perspectives de recherche ainsi que des recommandations visant à améliorer les stratégies de traitement des eaux minières contaminées en N-NH₃.

CHAPITRE 2 REVUE LITTÉRAIRE

2.1 Azote ammoniacal (N-NH₃)

2.1.1 Sources

L'industrie minière utilise des explosifs riches en azote, tels que l'ANFO (Ammonium Nitrate Fuel Oil), essentiels pour l'extraction du minerai (Jermakka et al., 2015). Ces explosifs sont constitués en majeure partie de 70 à 94% de nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) (Zuttah, 1999). Lors des opérations de dynamitage, la détonation est rarement complétée, laissant entre 5 et 30% de résidus non réagis sur les parois rocheuses ou au sol. Lors du contact avec les eaux d'infiltration ou de forage, une quantité importante de N-NH₃ est libérée dans l'environnement, contribuant ainsi à la contamination des eaux. L'une des réactions clés à cette étape est la dissociation rapide du NH₄NO₃ en ammonium (NH₄⁺) et en nitrates (NO₃⁻), comme l'illustre l'Équation 2.1 (Bailey et al., 2013).



En plus des explosifs, les procédés d'extraction métallurgique constituent une seconde source majeure du N-NH₃ dans les effluents miniers. Principalement, le cyanure (CN⁻), largement utilisé pour extraire l'or et l'argent, est toxique et doit être traité avant rejet dans l'environnement. Lors de sa destruction (ex. via l'oxydation au peroxyde d'hydrogène ou le procédé SO₂-air), il est converti en sous-produits tels que le thiocyanate (SCN⁻) et le cyanate (CNO⁻). Cependant, ce dernier peut réagir avec l'eau pour produire du N-NH₃, comme illustré l'Équation 2.2 (Douglas Gould et al., 2012; Jermakka et al., 2015).



Dans les solutions de lixiviation, les concentrations de cyanures varient généralement entre 100 et 400 mg/L de cyanures totaux. Après traitement, cela correspond à la génération de 50 à 200 mg/L d'azote total dans les effluents (Jermakka et al., 2015).

Ainsi, ces deux sources (résidus d'explosif et sous-produits de destruction des cyanures) contribuent à l'augmentation de la concentration de N-NH₃ présent dans les eaux minières contaminées, soulignant un enjeu environnemental et réglementaire majeur.

2.1.2 Spéciation

Le N-NH₃ se présente sous deux formes chimiques en équilibre: l'ion ammonium (NH₄⁺), représentant la forme ionisée, et l'ammoniac non ionisé (NH₃), une forme gazeuse fortement toxique par rapport à NH₄⁺. Grâce à cet équilibre, la distribution entre les deux formes (NH₄⁺ et NH₃) peut être influencée par des paramètres tels que le pH, la température et la force ionique de la solution, ce qui permet d'ajuster leur spéciation ainsi que leur impact environnemental. Cet équilibre est décrit par l'équation 2.3 (Zuttah, 1999; Khuntia et al., 2013).



La concentration en NH₃ à un pH spécifique peut calculée à partir de la réaction décrite à l'équation 2.4.

$$[\text{NH}_3] = \frac{10^{\text{pH}-14}}{K_b} \times [\text{NH}_4^+] \quad (\text{Eq 2.4})$$

Avec K_b: Constante d'ionisation (1,774 10⁻⁵ à 25 °C) (Singer & Zilli, 1975).

Ainsi, le NH₄⁺ se transforme progressivement en NH₃ avec l'augmentation du pH initial de la solution. Par exemple, la fraction de NH₃ à pH 7 est de l'ordre de 5,6 10⁻³, alors qu'elle atteint 0,56 à pH 9. Pour mieux comprendre la spéciation du N-NH₃ dans des milieux complexes tels que les eaux minières, l'utilisation du diagramme de Pourbaix (**Figure 2.1**) s'avère utile. Ce diagramme illustre la stabilité de différentes formes chimiques de l'azote en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction.

- NH₃: Cette forme prédomine dans des conditions fortement alcalines (pH > 9,25) et réductrices (Eh < 0)
- NH₄⁺: Cette forme prédomine dans des conditions acides à alcalines (pH < 9,25) et réductrices. Lors des procédés d'oxydation avancés, tels que l'ozonation, NH₄⁺ présente une réactivité plus faible que NH₃ vis-à-vis de l'O₃. Ainsi, un pH alcalin est généralement favorisé afin d'augmenter la fraction de NH₃, qui réagit plus efficacement avec les oxydants (Khuntia et al., 2013; Ryskie et al., 2020).
- NO₃⁻: Cette forme prédomine dans des conditions fortement oxydantes (Eh élevée), indépendamment du pH.

- NO_2^- : Cette forme intermédiaire prédomine dans des conditions modérément oxydantes (Eh intermédiaire), sur une plage de pH assez large. Dans le contexte de l'ozonation, NO_2^- est une espèce réactive vis-à-vis de l' O_3 , pouvant être rapidement oxydée en NO_3^- .
- N_2 : Gaz inerte, constituant principal de l'atmosphère, il représente l'état thermodynamique le plus stable de l'azote dans une large gamme de conditions intermédiaires de pH et de Eh. C'est souvent le produit final visé par les traitements biologiques (dénitrification).

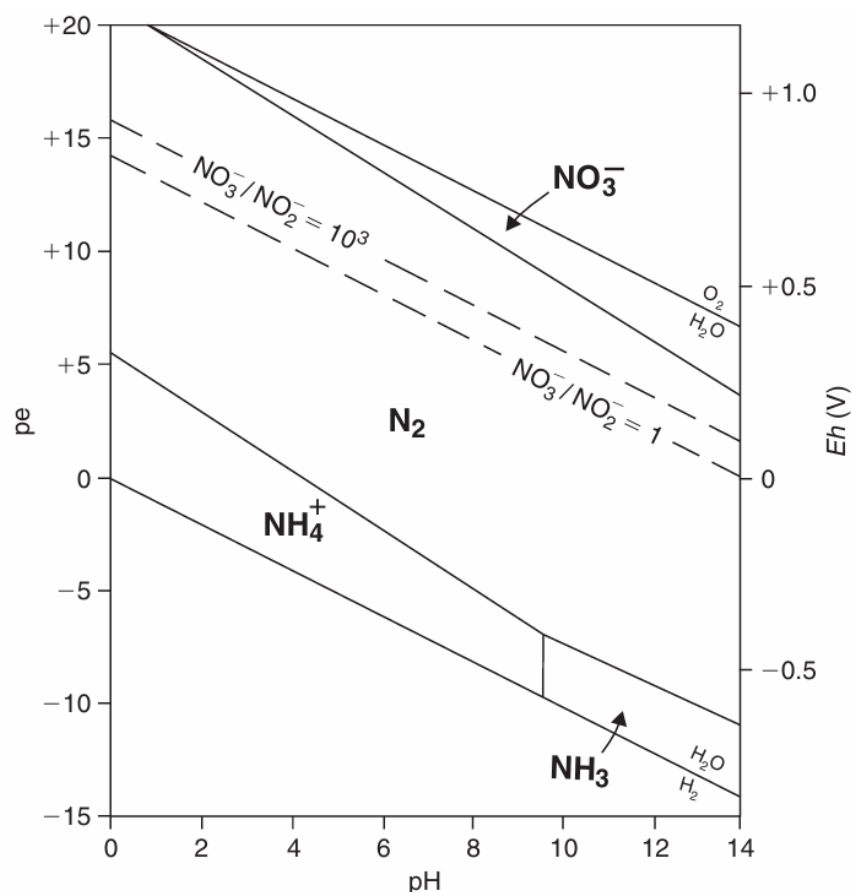


Figure 2.1 Diagramme de Pourbaix du système azote à 25 °C, sous une pression de 0,77 atm et une activité des espèces azotées dissoutes de 10^{-3} mol/L (tiré de Appelo, 2015).

2.1.3 Toxicité

Le NH_3 est reconnu comme la forme la plus toxique de N- NH_3 pour les organismes aquatiques, puisqu'il traverse plus facilement les membranes des organismes aquatiques. Sa toxicité s'exerce principalement par perturbation des fonctions physiologiques, notamment respiratoires. Une fois

absorbé, le NH_3 réduit la capacité de transport de l'oxygène dans le sang et provoque une alcalinisation des fluides, perturbant ainsi l'équilibre acido-basique des organismes aquatiques (Xu et al., 2021). La toxicité du N-NH_3 dépend fortement du pH et de la température, puisque ces paramètres influencent l'équilibre entre NH_3 et NH_4^+ .

Par ailleurs, la toxicité des effluents dépend également de la complexité de la matrice aqueuse et les interactions entre les différents contaminants présents. Par exemple, à des concentrations variant entre 0,4 et 3 mg/L de N-NH_3 , une mortalité de 50% des populations aquatiques a été observée (LC50) (Zuttah, 1999). De plus, la présence simultanée d'autres contaminants peut accentuer cette toxicité. Ainsi, bien que des concentrations de 0,7 mg/L de NH_3 ou de 0,2 mg/L de CN^- ne soient pas létales, leur combinaison entraîne la mortalité de chabots après une exposition de 156 à 300 min (Zuttah, 1999). De même, une concentration de 1,98 mg/L de N-NH_3 entraîne la mort de 50% des *Daphnia magna* (LC50) (United States Environmental Protection Agency, 2013). Par ailleurs, des concentrations élevées en Cl^- (2600 mg/L) et en SO_4^{2-} (7000 mg/L) provoquent respectivement une mortalité de 50% des *Daphnia magna* après 24 h pour le Cl^- et 48 h pour le SO_4^{2-} (Vinot & Larpent, 1984). Ces observations mettent en évidence la nécessité d'évaluer la toxicité globale des eaux minières contaminées de manière rigoureuse, en tenant compte des interactions entre les contaminants dans les milieux salins.

En raison des risques éco-toxicologiques associés aux eaux minières contaminées, les réglementations canadiennes encadrent strictement la toxicité des effluents (Gouvernement du Canada, 2025; MELCCF, 2025). Selon la Directive 019, il est interdit de rejeter un effluent qui présente une toxicité aiguë supérieure à 1 Uta (unité de la toxicité aiguë) pour au moins un des deux organismes règlementés: la truite arc-en-ciel ou la daphnie (*Daphnia magna*) (MELCCF, 2025). De plus, selon le REMMD (Gouvernement du Canada, 2025), un effluent est considéré comme toxique de façon aiguë s'il entraîne une mortalité supérieure à 50% de la population de *Daphnia magna* après 48 h d'exposition ou 96 h d'exposition pour la truite arc-en-ciel. Néanmoins, même une mortalité inférieure à ce seuil peut avoir des impacts écologiques à long terme.

Outre la toxicité du N-NH_3 , la présence simultanée de phosphate et d'azote dans les effluents peut favoriser l'eutrophisation des milieux aquatiques stagnants ou à faible débit. L'accumulation de nutriments favorise une croissance rapide des algues, ce qui minimise la pénétration de la lumière et diminue la concentration en oxygène dissous dans l'eau. Ce phénomène peut entraîner la mort de la faune aquatique, dégrader la qualité de l'eau et perturber l'équilibre des écosystèmes

aquatiques. Dans des conditions froides, où les processus biologiques sont généralement ralentis, l'apport combiné de PO_4^{3-} et de N-NH_3 dans les eaux minières constitue un risque écologique majeur lié à l'eutrophisation (Chlot, 2013).

2.2 Procédés de traitement du N-NH_3

Le traitement de N-NH_3 est essentiel pour garantir la conformité réglementaire et protéger la vie aquatique (Gouvernement du Canada, 2025; MELCCF, 2025). La qualité de l'eau varie considérablement d'une industrie à l'autre et d'une région à l'autre, ce qui rend indispensable l'analyse préalable du type d'eau avant de concevoir un traitement. Les technologies de traitement de l'eau sont donc généralement décrites en fonction des types d'eaux pour lesquels elles sont pertinentes. Plusieurs méthodes utilisées peuvent être efficaces pour traiter le N-NH_3 , soit physiques, chimiques ou biologiques. Le **tableau 2.1** présente les avantages et les limites de chaque méthode de traitement de N-NH_3 , dont le choix dépend de plusieurs facteurs, notamment la concentration initiale de N-NH_3 , la concentration finale visée, la durée de traitement, les coûts d'exploitation et de maintenance, ainsi que les impacts environnementaux potentiels.

Parmi les procédés physiques, la filtration membranaire (notamment l'osmose inverse) se distingue par sa capacité à enlever efficacement le N-NH_3 , avec des efficacités d'enlèvement supérieures à 90%. Elle offre aussi une excellente qualité d'eau en sortie et permet le traitement simultané de divers contaminants. Toutefois, son coût élevé, le risque de colmatage des membranes, et sa moindre efficacité à des pH non optimaux limitent son utilisation. Le stripping à pH élevé constitue une méthode simple et efficace (> 95%) pour enlever l'ammoniac à forte concentration, mais il exige des conditions spécifiques ($\text{pH} > 10,5$ et $T > 10^\circ\text{C}$) et entraîne la production de NH_3 gazeux, qui doit être capté pour éviter des impacts environnementaux.

Du côté des procédés biologiques, les marais épurateurs offrent une solution naturelle, peu coûteuse et peu énergivore. Ils permettent un enlèvement quasi complet de N-NH_3 lorsque les conditions d'oxygénation sont suffisantes. Cependant, leur efficacité chute fortement en dessous de 10°C , et leur fonctionnement nécessite des temps de séjour longs ainsi qu'une surface importante. En alternative, les réacteurs biologiques à lit mobile (MBBR) sont plus compacts et efficaces même à faible température (jusqu'à 7°C). Ils permettent de traiter plusieurs formes d'azote, mais leur mise en œuvre reste coûteuse, notamment en raison de l'aération nécessaire.

Tableau 2.1 Résumé des avantages et limites des différents procédés de traitement du N-NH₃

Type	Méthode	Avantages	Limites	Références
Physique	Filtration membranaire	- Efficacité élevée d'enlèvement du N-NH₃ si l'osmose inverse est utilisée (> 92 %) - Traitement polyvalent de plusieurs contaminants simultanément - Qualité d'eau élevée en sortie	- Colmatage des membranes par précipitation de gypse - Nécessite une pression opératoire élevée - Moins efficace pour traiter le N-NH₃ (enlèvement de 27 à 56%) - Couteux pour le traitement des eaux minières contaminées	(Jermakka et al., 2015)
	Stripping à pH élevé	- Efficace (> 95%) pour traiter des concentrations élevées de N-NH₃ - Technologie simple - Pas de réactif chimique oxydant requis	- Procédé est moins efficace à T < 10 °C - Nécessite ajout de réactif pour augmenter le pH (> 10,5 pour atteindre une efficacité d'enlèvement de N-NH₃ de 95%) - Couteuse dans les applications à volume important et à faible concentration de N-NH₃ - Production de gaz NH₃ qui nécessite un traitement par adsorption ou lavage acide	
Biologique	Marais épurateur	- Coût faible - Enlèvement quasi complet (97-99%) du NH₄⁺ si présence d'oxygène est suffisante (nitrification) - Peu ou pas d'énergie requise, fonctionnement basé sur des processus naturels (microbiens et végétaux) - Convient à des volumes importants	- Inefficace à faible température (T < 10°C) - Temps de séjour requis élevé et nécessité d'un volume important pour permettre un enlèvement suffisant de N-NH₃. - Effets toxiques potentiels des ions métalliques et des sels dissous	

Tableau 2.1 Résumé des avantages et limites des différents procédés de traitement du N-NH₃ (suite)

Type	Méthode	Avantages	Limites	Références
	MBBR	- Efficace à faible température (T ~ 7 °C) - Méthode polyvalente permettant de traiter plusieurs contaminants azotés - Capacité d'atteindre des concentrations d'azote total inférieures à 2 mg/L	- Inefficace à des concentrations élevées en N-NH₃ (> 100 mg/L) - Coût initial élevé (construction du réacteur, achat des supports) - Consommation énergétique importante due à l'aération (apporter de l'oxygène)	(Dale et al., 2015)
Chimique	Électro-oxydation	- Méthode simple à appliquer - Fonctionne sans besoin de contrôler la température - Adaptée à l'enlèvement du NH₄⁺ dans les eaux minières en climat froid	- Les anions CO₃²⁻, PO₄³⁻ et SO₄²⁻, sont connus pour inhiber l'oxydation anodique de NH₃ - Augmentation de la salinité résiduelle - Nécessité de contrôler la conductivité, le pH, la concentration en Cl⁻, la dureté de l'eau et la concentration en SO₄²⁻ - Formation de sous-produits (ex. chlorate)	(Jermakka et al., 2015)
	Systèmes bio électrochimiques	- Production d'énergie électrique - Efficacité d'enlèvement de composés azotés élevée	- Sensible aux variations de température et de pH. - Pas encore appliqué à grande échelle	
Géochimique	Sorption sur zéolite	- Régénération facile (récupération de N-NH₃ par stripping) - Capacité d'échange cationique élevée - Les zéolites présentent une capacité de sorption élevée vis-à-vis du NH₄⁺ (20-28 mg/g de NH₄⁺)	- Nécessité de prétraitement physique ou chimique - Capacité de sorption est influencée par plusieurs facteurs : leur composition minéralogique, la granulométrie, la porosité, le pH du milieu et la composition ionique de l'eau - Inhibition de la sorption du N-NH₃ en présence des anions SO₄²⁻ et Cl⁻	

Tableau 2.1 Résumé des avantages et limites des différents procédés de traitement du N-NH₃ (suite)

Type	Méthode	Avantages	Limites	Références
	Sorption sur des matériaux à base de carbone	- Surface spécifique élevée et structures poreuses favorisent la sorption de N-NH₃ - Alternative économique et durable	- Efficacité et stabilité du charbon actif ou biochar peuvent être influencées par la présence d'ions dans les eaux minières - Nécessité d'un prétraitement pour enlever les ions compétiteurs (ex. Ca²⁺, Mg²⁺)	
Procédé d'oxydation avancée	Ozonation à microbulles	- Efficacité d'enlèvement du N-NH₃ pouvant atteindre 100% - Faible temps de contact requis (2 à 3 h) - Génération de microbulles augmentant le transfert de masse de gaz-liquide	- Formation de sous-produits toxiques (ex. nanoparticules métalliques) - Coûts d'investissement élevés - Efficacité dépendante du pH et de la concentration initiale en N-NH₃ - Nécessite un contrôle rigoureux des conditions opératoires	(Khuntia et al., 2013; Marcotte, 2020; Ryskie et al., 2020)

Les procédés chimiques, tels que l'électro-oxydation, sont adaptés aux climats froids car ils ne dépendent pas de la température. Cette méthode est efficace pour traiter le N-NH_3 , mais elle peut être inhibée par la présence de certains anions (CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) et elle génère des sous-produits indésirables. Les systèmes bio-électrochimiques, quant à eux, représentent une technologie prometteuse, capable de générer de l'énergie tout en traitant les composés azotés. Toutefois, leur sensibilité aux variations de pH et de température, ainsi que leur faible niveau de maturité technologique, limitent leur application à l'échelle industrielle.

Les procédés géochimiques, notamment la sorption sur zéolites ou matériaux à base de carbone, offrent une bonne capacité de rétention de N-NH_3 grâce à leur surface spécifique et leur porosité. Ils sont relativement simples à mettre en œuvre et permettent la récupération de l'azote. Cependant, leur efficacité dépend fortement des caractéristiques physico-chimiques de l'eau (pH, salinité, anions compétiteurs) et un prétraitement est souvent nécessaire pour maximiser leur efficacité.

Ces contraintes expliquent que, dans les conditions froides et souvent salines caractéristiques des sites miniers nordiques, l'application de ces procédés soit souvent limitée, tant sur le plan technique qu'économique. Les faibles températures ralentissent les réactions chimiques et biologiques, tandis que la salinité peut inhiber certains agents de traitement ou endommager les équipements. De plus, les coûts associés à l'adaptation des technologies à ces environnements extrêmes, notamment en matière d'isolation thermique, de matériaux résistants à la corrosion, ou de transport, rendent leur mise en œuvre moins rentable.

2.3 Procédé d'ozonation

Face aux limites des méthodes de traitement conventionnelles en conditions extrêmes, les procédés d'oxydation avancée (POA) émergent comme une alternative prometteuse pour l'enlèvement des contaminants présents dans les effluents miniers. Les POA sont des technologies qui permettent la dégradation de contaminants résistants aux traitements conventionnels, par la production d'espèces fortement réactives telles que les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), qui possèdent un potentiel d'oxydation élevé (2,8 V) (Zaviska et al., 2009). Ces procédés sont pertinents pour le traitement des eaux minières, dont la composition chimique est complexe et variable, nécessitant des technologies capables de dégrader efficacement différents contaminants. Divers oxydants sont donc utilisés, seuls ou combinés, pour déclencher des réactions d'oxydation avancée, et le **tableau 2.2** présente certains des plus couramment employés.

Le choix d'un oxydant dans les procédés de POA repose sur plusieurs critères, parmi lesquels la réactivité vis-à-vis des contaminants ciblés, la stabilité chimique et les coûts d'approvisionnement et d'exploitation. Des paramètres liés à la qualité de l'eau, tels que le pH, la température, la salinité, la présence de matières organiques dissoutes ou des anions compétitifs, influencent également fortement l'efficacité du traitement.

Tableau 2.2 Les différents oxydants utilisés en traitement des eaux, classés selon leur potentiel redox

Oxydant	Potentiel redox (V)	Références
Radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)	2,8	(Zaviska et al., 2009)
Ferrate VI (FeO_4^{2-})	2,2	(Tiwari & Lee, 2011)
Ozone (O_3)	2,07	(Muruganandham et al., 2014)
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	1,78	(Muruganandham et al., 2014)
Acide hypochloreux (HClO)	1,49	(Zaviska et al., 2009)
Perchlorate (ClO_4^-)	1,39	(Tiwari & Lee, 2011)
Chlore (Cl_2)	1,36	(Zaviska et al., 2009)

Dans le cadre de cette étude, l'objectif est le traitement du N-NH_3 dans un climat froid. Il est donc essentiel de choisir une méthode efficace pour traiter ce contaminant à faible température. Parmi les POA efficaces à basse température figurent le peroxone ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$), les procédés de type Fenton (H_2O_2 avec catalyseur Fe^{3+}), les ferrates (Fe(VI)) ainsi que les microbulles d'ozone.

- Le procédé peroxone s'avère inefficace pour enlever le N-NH_3 dans un effluent synthétique, car le H_2O_2 réagit plus rapidement avec les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) qu'avec le N-NH_3 (Ryskie, 2017).
- Le procédé Fenton permet un enlèvement efficace du SCN^- , mais traite une faible quantité de N-NH_3 avec une efficacité d'environ 22% (Gonzalez-Merchan et al., 2016b).
- Les ferrates (Fe(VI)) constituent des oxydants puissants, capables de traiter jusqu'à 99% du N-NH_3 (Gonzalez-Merchan et al., 2016a). Toutefois, dans des effluents miniers complexes, la présence de précurseurs de N-NH_3 , tels que les thiocyanates (SCN^-), peut

limiter leur efficacité. En effet, en présence de SCN^- , l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 peut chuter à environ 30% (Gonzalez-Merchan et al., 2016a).

- Les microbulles d'ozone permettent notamment l'enlèvement du N-NH_3 avec une efficacité supérieure à 99%. Par ailleurs, cette technologie peut être utilisée pour l'oxydation de divers contaminants présents dans les eaux minières, tels que les composés azotés (cyanure, thiocyanate, cyanate, azote ammoniacal et nitrites), ainsi que certains métaux et métalloïdes (Zuttah, 1999; Nava et al., 2003; Ryskie et al., 2020; Marcotte et al., 2021; Ryskie et al., 2023). Ces contaminants sont susceptibles de persister dans l'environnement et de poser des risques significatifs de toxicité. De plus, cette méthode ne génère pas de sous-produits toxiques et n'entraîne pas d'augmentation de la salinité résiduelle dans l'effluent final (Neculita et al., 2020), ce qui en fait une solution particulièrement adaptée aux conditions de salinité élevée.

Dans le secteur minier, l'ozonation est déjà industrialisée et utilisée pour traiter le cyanure dans les eaux impactées par les activités minières (Gottschalk et al., 2009). Cependant, son application au traitement du N-NH_3 reste à démontrer dans des effluents à forte salinité, comme ceux du nord canadien.

L'ozone est un gaz instable, ce qui impose sa production in situ, directement sur le lieu d'utilisation. Il est généralement généré à partir d'oxygène médical (O_2) ou d'air selon les réactions décrites aux Équations 2.5 et 2.6 (Zuttah, 1999; Gottschalk et al., 2009).



Étant donné sa réactivité élevée et son instabilité, l'ozone ne peut pas être stocké et doit être immédiatement transféré dans la phase aqueuse pour entrer en contact avec les contaminants cibles. Ce transfert gaz-liquide est un paramètre clé dont l'efficacité conditionne la quantité d'ozone disponible pour les réactions d'oxydation.

La suite du processus est que, une fois dissous, l'ozone participe à diverses réactions chimiques simultanées, directes ou indirectes, dont l'issue dépend des caractéristiques du milieu (pH, température, présence de contaminants, etc.).

En raison des risques liés au mélange d’ozone et d’oxygène liquide (risque d’explosion), des mesures de sécurité strictes doivent être mises en place : une ventilation adéquate et des capteurs de détection d’ozone sont indispensables pour assurer un environnement de travail sûr.

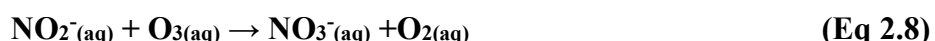
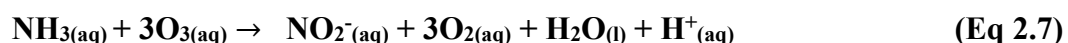
2.3.1 Mécanisme de réaction d’oxydation du N-NH₃ par l’ozone

L’ozone constitue un oxydant puissant capable de traiter le N-NH₃ selon deux voies réactionnelles distinctes qui peuvent opérer simultanément selon les conditions du milieu. La compréhension de ces mécanismes est essentielle pour optimiser l’efficacité du traitement.

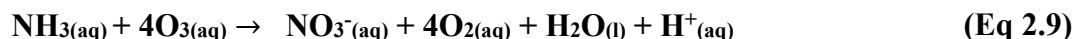
L’ozone peut oxyder le N-NH₃ soit par un mécanisme direct, via une réaction entre l’ozone et l’ammoniac, soit par un mécanisme indirect impliquant la formation de radicaux hydroxyles (•OH) hautement réactifs (Hoigne & Bader, 1978; Monteagudo et al., 2003; Ryskie, 2017). Ce mécanisme repose sur la décomposition de l’ozone au contact de l’eau, un processus qui se produit principalement à l’interface gaz–liquide, lors du transfert de l’ozone vers la phase aqueuse. La **figure 2.2** illustre ce mécanisme réactionnel, mettant en évidence la formation des radicaux hydroxyles responsables de l’oxydation de l’ammoniac par voie indirecte.

Voie directe: Oxydation par l’ozone

L’oxydation directe du NH₃ par l’ozone est particulièrement rapide, car la vitesse de réaction entre O₃ et NH₃ est environ 20 fois supérieure à celle avec NH₄⁺ (Hoigné et al., 1985). Cette oxydation se déroule selon une séquence réactionnelle en deux étapes décrites aux Équations 2.7 et 2.8 (Hoigne & Bader, 1978; Khuntia et al., 2013).



La réaction globale s’exprime comme suit :



Comme le montrent les équations 2.7, 2.8 et 2.9, chaque mole de NH₃ oxydée génère un ion H⁺, ce qui engendre une diminution progressive du pH de la solution au cours du traitement de N-NH₃. Cette baisse de pH peut réduire l’efficacité de l’oxydation, car la réactivité de l’ammoniac avec l’ozone dépend fortement de sa spéciation : à pH élevé, la forme non ionisée (NH₃), beaucoup plus réactive avec l’O₃ que le NH₄⁺ (Hoigne & Bader, 1978), prédomine dans la solution (comme le montre la figure 2.1) (Appelo, 2015). Pour maintenir une vitesse de réaction élevée et garantir un

traitement optimal du N-NH₃, il est donc nécessaire de contrôler et de maintenir un pH élevé tout au long du processus.

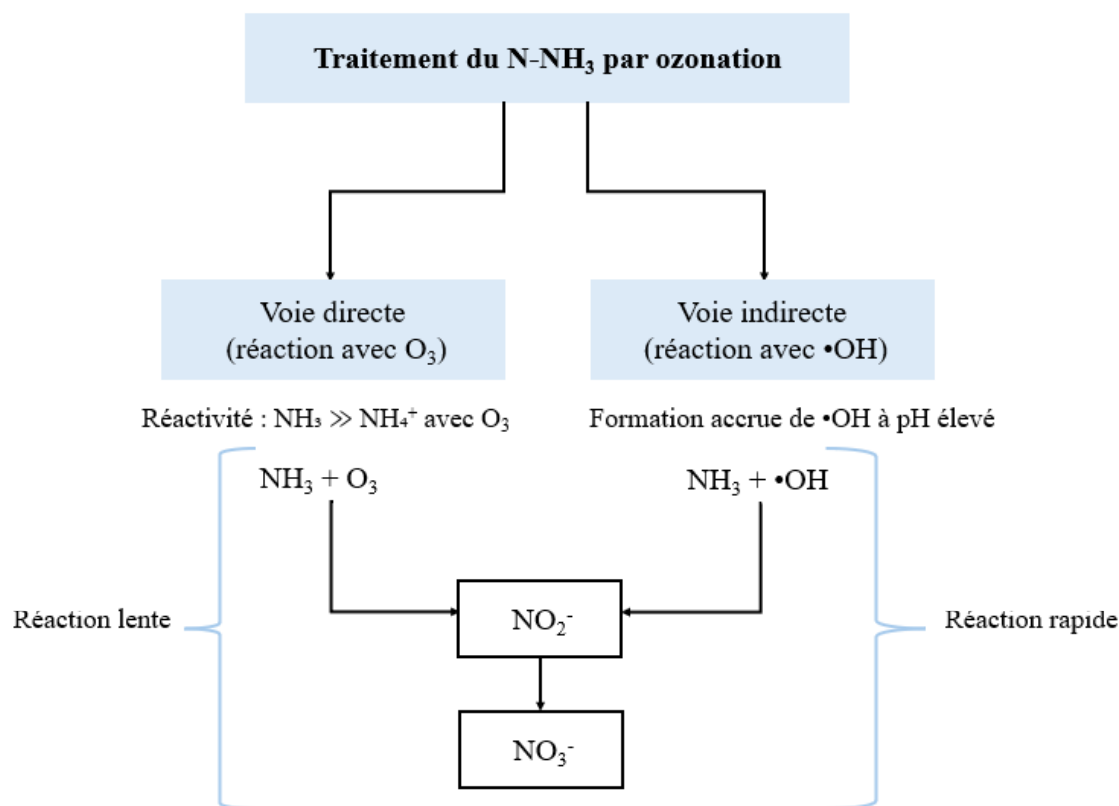


Figure 2.2 Diagramme du mécanisme de la réaction d'oxydation de l'ammoniac par l'ozone (inspiré de Hoigne & Bader, 1978)

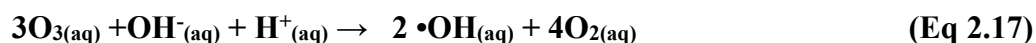
Voie indirecte: Oxydation par les radicaux hydroxyles

Dans le milieu aqueux, l'ozone subit une auto-décomposition favorisée par un pH alcalin, lors de laquelle il réagit avec les ions hydroxyles (OH⁻), entraînant la formation de radicaux hydroxyles (•OH) hautement réactifs. L'ozonation du NH₃ peut donc se dérouler par une voie indirecte à l'aide des radicaux hydroxyles (•OH). Pour démontrer le rôle de ces radicaux, l'alcool tert-butyl (TBA) a été utilisé comme agent inhibant la réaction du •OH avec l'ammoniac. L'ajout de TBA dans une plage de pH de 7 à 10 a entraîné une diminution de l'efficacité d'enlèvement du NH₃ à chaque pH. Cette diminution était plus marquée à pH élevé, démontrant que le radical •OH contribue à l'oxydation du N-NH₃, et que son rôle s'intensifie avec l'augmentation du pH, l'efficacité d'enlèvement passant de 9% à pH 9 à 21% à pH 10 (Liu et al., 2019b).

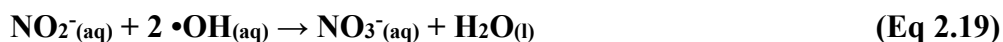
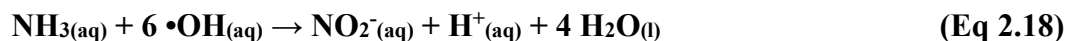
Le mécanisme en chaîne impliquant les radicaux de l'ozone peut être divisé en trois étapes distinctes : l'initiation, la propagation et la terminaison (Gottschalk et al., 2009). La première étape, appelée initiation, correspond à la décomposition de l'ozone, qui conduit à la formation d'oxydants secondaires tels que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Le mécanisme de génération de ces radicaux peut être représenté par les réactions décrites aux Équations 2.10 à 2.16 (Hoigne & Bader, 1978; Monteagudo et al., 2003; Gottschalk et al., 2009).



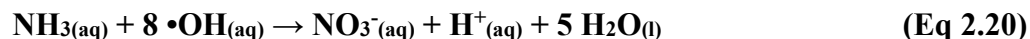
La réaction globale (Équation 2.17), obtenue en combinant les réactions décrites aux Équations 2.10 à 2.16, montre qu'une mole d'ozone génère en moyenne 2/3 de mole de radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$).



Le potentiel d'oxydation du $\bullet\text{OH}$ (2,80 V) est supérieur à celui de l' O_3 (2,07 V), ce qui en fait un oxydant puissant (Zaviska et al., 2009). Ces radicaux sont instables et réagissent immédiatement avec une autre molécule afin d'obtenir l'électron manquant (Gottschalk et al., 2009). Ils contribuent ainsi à oxyder rapidement le N-NH₃ en NO_2^{-} puis en NO_3^{-} , selon les réactions décrites aux Équations 2.18 et 2.19 (Kuo et al., 1997; Chen et al., 2018; Liu et al., 2019b).



La réaction globale s'exprime telle que présentée à l'Équation 2.20.



Ce mécanisme réactionnel dépend fortement de la qualité de l'eau usée (Hoigne & Bader, 1978). C'est pour cette raison qu'une connaissance approfondie des réactions directes et indirectes (Équations 2.7-2.20) permet d'ajuster les conditions opératoires, telles que la concentration en ozone et le temps de contact, afin de maximiser l'efficacité de l'enlèvement du NH_3 , tout en réduisant la consommation d'ozone et la formation de sous-produits indésirables. Cette relation entre mécanisme et efficacité de procédé peut être décrite à l'aide de modèles cinétiques: l'oxydation du N- NH_3 en solution suit un modèle d'ordre un, tel que présenté à l'équation 2.21 (Zuttah, 1999; Wu, 2022).

$$\text{Ln} \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = -K \times t \quad (\text{Eq 2.21})$$

Avec C_t (mg/L): la concentration de NH_3 au temps t (min), K (min^{-1}): la constante de vitesse d'oxydation, C_0 (mg/L) : Concentration initiale de NH_3 .

Cette relation permet de déterminer la constante de vitesse K , en suivant l'évolution de la concentration en N- NH_3 au cours du temps.

Au-delà des seules considérations cinétiques, la modélisation globale des procédés d'ozonation repose sur l'identification et l'analyse des phénomènes fondamentaux mis en jeu. Comme l'illustre la **figure 2.3**, ces phénomènes peuvent être classés en trois processus:

- **Physiques:** qui dépendent du type de réacteur et des conditions hydrodynamiques, incluant l'agitation et le transfert de masse gaz-liquide.
- **Chimiques:** influencés par la nature et la concentration des réactifs, comprenant des réactions directes (entre O_3 et les composés cibles) et indirectes (via les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$).
- **Physico-chimiques:** qui dépendent du régime cinétique, et qui modulent les interactions entre transfert de masse et réactions chimiques.

La compréhension de ces processus permet de développer des modèles prédictifs robustes, favorisant une meilleure maîtrise du procédé d'ozonation et une adaptation aux effluents spécifiques. Pour conclure, l'ozone est l'un des oxydants les plus prometteurs pour le traitement du N- NH_3 dans les eaux minières en climat froid, particulièrement lorsqu'il est injecté sous forme

de microbulles (Khuntia et al., 2013; Ryskie et al., 2020; Marcotte et al., 2021; Mzoughi et al., 2025). Toutefois, l'efficacité de ce procédé en conditions de forte salinité reste à valider.

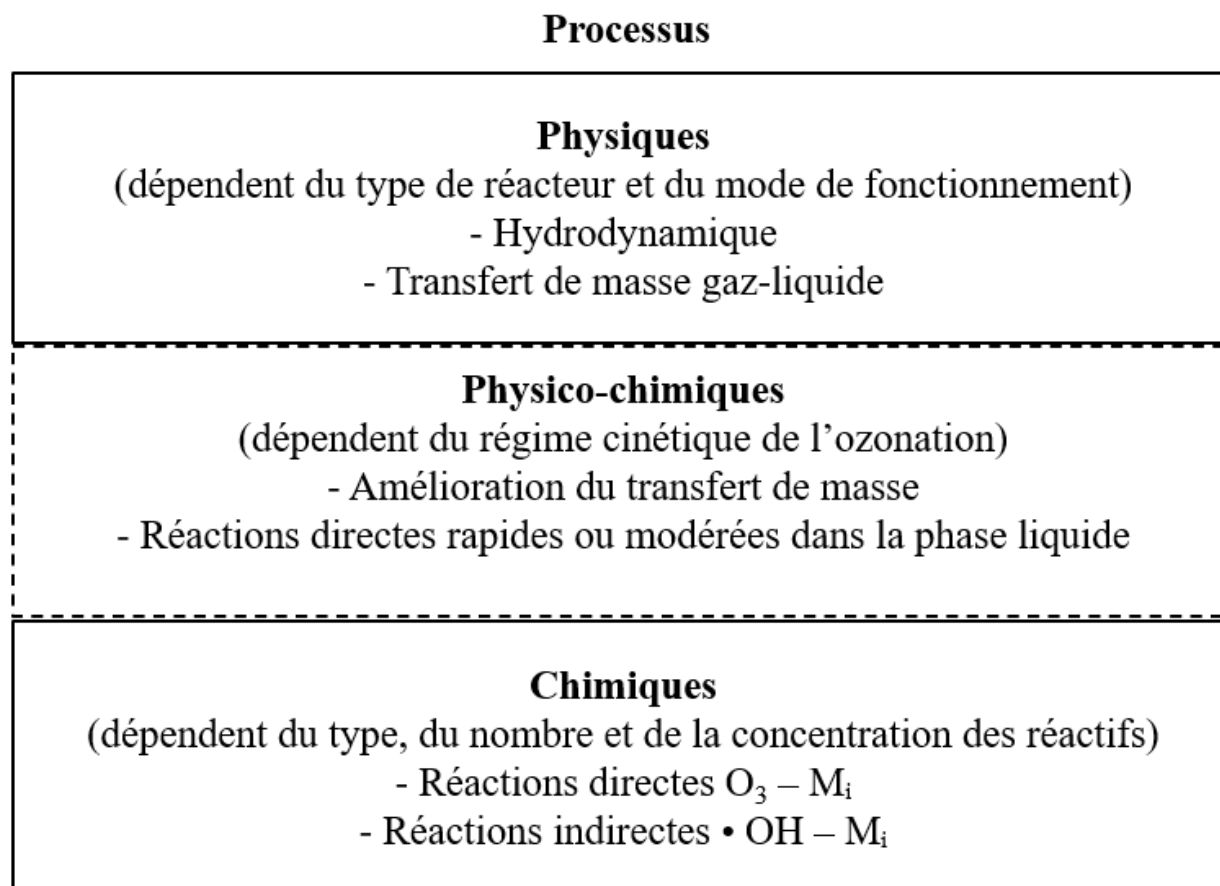


Figure 2.3 Processus physiques, chimiques et physico-chimiques intervenant dans la modélisation de l'ozonation (tiré de Gottschalk et al., 2009)

2.4 Paramètres influençant l'enlèvement du N-NH₃ par ozonation

Le processus d'ozonation est influencé par de multiples facteurs, qui peuvent être regroupés en trois catégories principales: les paramètres opérationnels, les interactions chimiques et les paramètres physico-chimiques, comme illustré à la **figure 2.4**. L'interaction entre ces différents paramètres détermine le comportement de l'ozone en solution, la génération des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) et l'efficacité des réactions d'oxydation impliquées dans l'enlèvement du N-NH₃. Une compréhension approfondie de ces facteurs est essentielle pour identifier les conditions optimales de traitement et ainsi maximiser les performances du procédé d'ozonation.

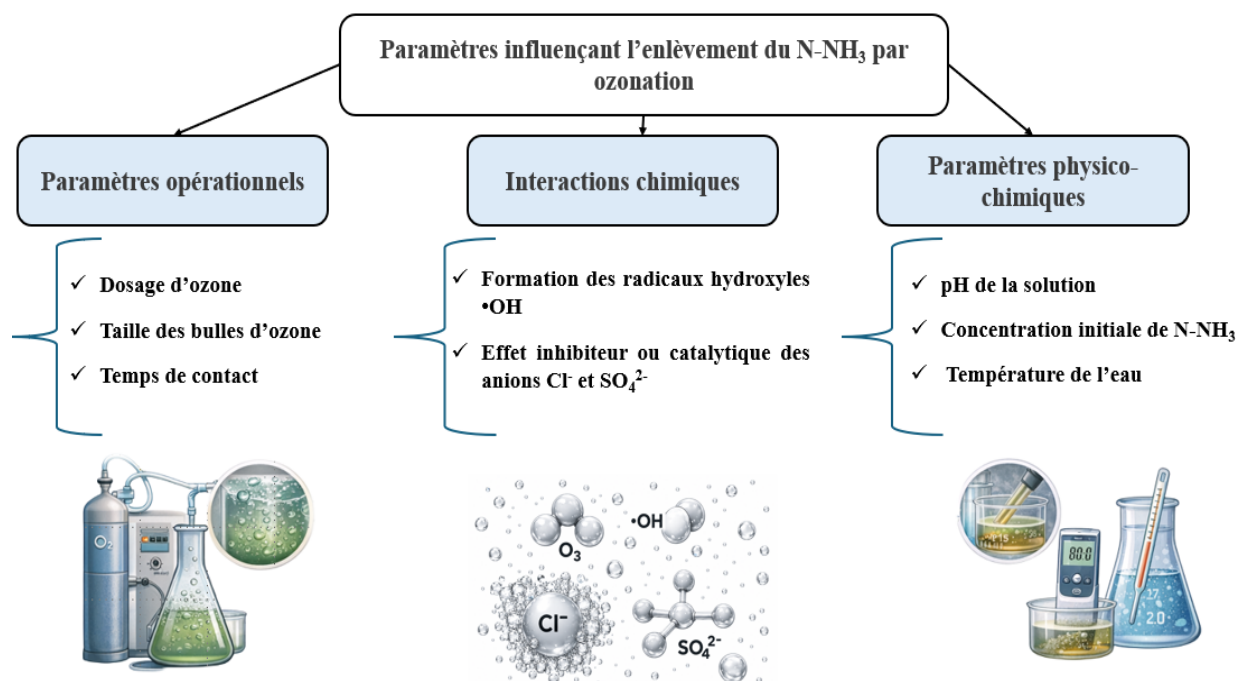


Figure 2.4 Principaux paramètres opératoires et physico-chimiques influençant le traitement du N-NH₃ par ozonation

2.4.1 Paramètres opérationnels

- Dosage d'ozone

Le dosage d'ozone constitue un paramètre déterminant dans le traitement du N-NH₃, car il conditionne la disponibilité de l'agent oxydant dans le milieu réactionnel. Ce transfert dans la phase liquide est essentiel pour qu'il puisse dégrader le contaminant ciblé efficacement. Dans le cadre de cette étude, l'ozone est injecté dans un réacteur en mode semi-batch, ce qui implique un transfert progressif du gaz vers la solution, à travers un contacteur gaz-liquide. L'efficacité de ce transfert influence directement la quantité d'ozone réellement disponible pour réagir avec le contaminant. La concentration cumulée d'ozone transférée dans le liquide peut être décrite par l'Équation 2.22 (Gottschalk et al., 2009).

$$A = \int_0^t \frac{Q_G}{V_L} \times (C_{G0} - C_{Gf}) \quad (\text{Eq 2.22})$$

Avec A (mg/L): concentration d'ozone transférée, Q_G : débit d'ozone, C_{G0} et C_{Gf} sont les concentrations initiales et finales d' O_3 , V_L : volume d'effluent à traiter.

Selon cette relation décrite à l'Équation 2.22, la concentration d'ozone transférée est proportionnelle au débit de gaz injecté. Une augmentation du débit favorise donc l'accumulation d'ozone dissous, ce qui stimule à la fois les réactions directes avec NH_3 et la réaction indirecte via les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$). Cette dynamique a été clairement démontrée par Khuntia et al. (2013), qui ont observé une accélération significative de la vitesse de réaction lorsque le débit de production d'ozone a été augmenté de $5,6 \cdot 10^{-7}$ kg/s à $1,7 \cdot 10^{-6}$ kg/s. Dans une autre étude, il a été démontré qu'un débit de 20 g O_3 /h permettait d'atteindre une efficacité d'enlèvement du N- NH_3 d'environ 20%, tandis qu'un dosage de 75 g O_3 /h appliqué pendant 2 h permettait d'obtenir une efficacité proche de 70% (Ryskie, 2017). Dans les deux cas, la consommation spécifique d'ozone est restée similaire, soit environ 25 g d' O_3 par gramme de N- NH_3 traité. Par ailleurs, un dosage d'ozone de 22 g/h permet d'atteindre une efficacité d'enlèvement de N- NH_3 élevée (jusqu'à 99%) (Mzoughi et al., 2025). De plus, pour un effluent contenant 30 mg/L de N- NH_3 , le temps de traitement nécessaire diminue de 60 min avec un dosage de 8 g O_3 /h à seulement 30 min lorsque le dosage est porté à 16,5 g O_3 /h, sans altérer l'efficacité du processus, qui reste d'environ 82% (Marcotte et al., 2021). Une efficacité élevée d'enlèvement du N- NH_3 peut également être obtenue avec de faibles dosages d'ozone, à condition que des catalyseurs appropriés soient utilisés. Par exemple, une efficacité de 83,1% a été rapportée avec un dosage aussi faible que 0,048 g/h d' O_3 , grâce à l'application combinée de l'ozonation catalytique et des ultrasons, qui favorisent la génération de radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) (Liu et al., 2019a). De même, des efficacités d'enlèvement supérieures à 85% ont été atteintes avec un dosage de 0,75 g O_3 /h en présence de catalyseurs métalliques (Chen et al., 2018; He et al., 2022). En outre, une concentration initiale élevée de 1600 mg/L de N- NH_3 a pu être efficacement traitée avec un dosage modéré de 5 g O_3 /h, atteignant une efficacité d'enlèvement de 82% (Wu, 2022). Cette efficacité accrue a été attribuée à l'utilisation de nano-bulles, lesquelles augmentent significativement la surface d'échange gaz-liquide et prolongent le temps de rétention de l'ozone dans la phase aqueuse, ce qui améliore le transfert de masse, intensifie la production de radicaux ($\bullet OH$), et renforce le processus d'oxydation. Sur le plan théorique, la consommation stœchiométrique d'ozone pour l'oxydation complète de N- NH_3 est estimée à 13,7 g O_3 /g N- NH_3 , correspondant à 4 moles d'ozone par mole d'azote selon la réaction globale décrite à l'Équation 2.9. Toutefois, en conditions réelles, cette consommation

est souvent plus élevée en raison de réactions secondaires, de la décomposition de l’ozone et de la présence d’autres substances oxydables dans les effluents.

Les essais réalisés sur des effluents miniers confirment que la charge en contaminants influence fortement les besoins en ozone. Environ 2000 mg O_3/L sont nécessaires pour diminuer la concentration en $N-NH_3$ en dessous de 5 mg/L dans un effluent fortement contaminé, tandis qu’un effluent moins contaminé nécessitait seulement 750 mg O_3/L pour atteindre le même seuil (Marcotte et al., 2021). Ces observations sont cohérentes avec des études récentes menées sur des effluents issus de l’industrie des éléments de terres rares, où 80 mg/L d’ozone permettait d’obtenir une efficacité de 82% avec une concentration initiale de $N-NH_3$ modérée (101 mg/L) (Feng & Zhao, 2024). Ces résultats mettent en évidence la relation directe entre la concentration initiale de $N-NH_3$, les autres contaminants présents dans l’eau et le dosage d’ozone nécessaire pour atteindre une efficacité élevée.

Enfin, il a été observé que la consommation spécifique d’ozone (g O_3/g $N-NH_3$) est plus élevée pour les faibles concentrations de $N-NH_3$. Par exemple, dans un mélange réel, une diminution de 1,1 à 0,1 mg/L de $N-NH_3$ en 30 min a nécessité 366,7 g O_3/g $N-NH_3$, contre seulement 11,4 g/g pour diminuer la concentration de $N-NH_3$ de 56,1 à 24,0 mg/L dans un autre mélange (Ryskie et al., 2023). Ce phénomène s’explique par la difficulté croissante d’enlever les faibles concentrations de $N-NH_3$, et par les pertes d’ozone dues à sa décomposition ou à des réactions non spécifiques.

Néanmoins, l’amélioration de l’efficacité du traitement du $N-NH_3$ induite par l’augmentation du débit d’ozone n’est pas linéaire. Au-delà d’un certain seuil, l’accroissement du dosage d’ozone ne se traduit plus par un gain significatif de l’oxydant, tout en engendrant des coûts supplémentaires et des pertes liées à la décomposition ou aux réactions secondaires. Il est donc crucial d’optimiser ce dosage afin de concilier l’efficacité du traitement et la maîtrise des ressources.

- Taille des bulles d’ozone

L’utilisation de catalyseurs (ex. MgO , $MC-FeCo$) pour le traitement de $N-NH_3$ a été largement étudiée dans la littérature. Bien que ces procédés catalytiques puissent offrir une efficacité notable, ils présentent plusieurs limitations. En effet, le remplacement périodique des catalyseurs engendre non seulement des coûts élevés en matière d’entretien et d’exploitation, mais représente également un risque accru de contamination secondaire et une sensibilité à l’encrassement, compromettant ainsi la durabilité du traitement (Chen et al., 2018; Liu et al., 2019b; Yang & Liu, 2022; Feng & Zhao, 2024). Ces inconvénients justifient la recherche d’alternatives plus efficaces,

économiquement viables et respectueuses de l'environnement. Dans ce contexte, l'ozonation à l'aide de microbulles d'ozone est une solution prometteuse, capable d'améliorer les efficacités du traitement, tout en réduisant les impacts environnementaux. La taille des bulles constitue un paramètre critique influençant directement le transfert de masse entre l'ozone (phase gazeuse) et l'eau (phase liquide). En comparaison avec les bulles millimétriques, les microbulles (diamètre inférieur à 100 μm) possèdent une surface interfaciale beaucoup plus élevée, une vitesse de remontée significativement réduite et une durée de résidence prolongée dans l'eau. Ces caractéristiques favorisent une dissolution plus efficace de l'ozone, permettant ainsi une diminution des doses nécessaires pour atteindre une efficacité équivalente (Xiong et al., 2018). Deux mécanismes majeurs permettent d'expliquer cette amélioration. D'une part, les microbulles présentent une pression interne plus élevée et un potentiel zêta de surface important. Selon la loi de Henry, la solubilité d'un gaz est proportionnelle à sa pression. De plus, cette pression favorise la formation de microbulles, en facilitant la compression et la dissolution du gaz dans le liquide (Liang et al., 2025). D'autre part, à pH alcalin, les microbulles d'ozone subissent une auto-décomposition générant des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), augmentant ainsi l'efficacité oxydante du procédé (Hoigne & Bader, 1978; Khuntia et al., 2013). Cette réaction secondaire contribue à améliorer la cinétique d'oxydation des contaminants, en particulier dans le cas du N-NH_3 .

Plusieurs études ont mis en évidence l'efficacité supérieure des microbulles d'ozone. Dans une étude comparative, les microbulles permettaient un taux de transfert d'ozone supérieur, avec une constante de vitesse de $0,3018 \text{ min}^{-1}$, contre $0,2014 \text{ min}^{-1}$ pour les bulles conventionnelles (Liu et al., 2010). Cette amélioration de taux de transfert d'ozone dans l'eau usée a également été confirmée avec une efficacité d'enlèvement du N-NH_3 de 48% avec l'utilisation des bulles d'ozone de l'ordre de micromètre contre 21% avec les bulles conventionnelles en 90 min (Ryskie, 2017). À une échelle encore plus fine, les nano-bulles offrent des avantages encore plus marqués. En raison de leur surface spécifique extrêmement élevée et de leur comportement dynamique unique, elles permettent une augmentation considérable de la vitesse de réaction. Une multiplication par près de 4 de la constante de vitesse d'oxydation, passant de $0,017 \text{ min}^{-1}$ (bulles conventionnelles) à $0,064 \text{ min}^{-1}$ (nano-bulles), a été démontrée (Wu, 2022).

Un autre facteur déterminant est la faible vitesse de remontée des bulles de petite taille, qui prolonge leur temps de résidence dans le réacteur. Cette durée accrue de contact entre l'ozone et le

contaminant renforce la disponibilité de l’ozone dissous, améliore la répartition spatiale dans le milieu réactionnel et accroît l’efficacité globale de l’oxydation (Liang et al., 2025).

Enfin, la diminution de la taille des bulles contribue à une meilleure efficacité énergétique du procédé avec une diminution de la consommation énergétique de 33% par rapport aux bulles millimétriques, et de 16% par rapport à des bulles d’environ 100 μm (Liu et al., 2025), soulignant ainsi l’intérêt de contrôler précisément le diamètre des bulles pour maximiser l’efficacité de traitement de N-NH_3 , tout en réduisant les coûts opérationnels.

- Temps de contact

Le temps de contact entre l’ozone dissous et l’eau usée est reconnu comme un paramètre déterminant dans l’efficacité globale du procédé d’oxydation. Ce facteur intègre à la fois le transfert de masse (diffusion de l’ozone dans la phase aqueuse) et la cinétique réactionnelle (vitesse à laquelle l’ammoniac est transformé en produits oxydés par l’ozone moléculaire ou par les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$). Lorsqu’un temps de contact insuffisant est appliqué, la conversion du N-NH_3 est limitée, ce qui entraîne une diminution de l’efficacité du traitement du N-NH_3 . Par exemple, avec une ozonation catalysée par du MgO , seulement 80% du N-NH_3 ont été enlevés après 60 min de traitement, indiquant une cinétique incomplète dans ces conditions (Liu et al., 2019b). Ce résultat confirme la nécessité d’un temps de contact plus long pour assurer un traitement efficace de ce contaminant. Des efficacités supérieures à 90% ont été observées après 120 min d’ozonation dans le traitement des effluents miniers, mettant en évidence l’importance de ce paramètre dans les systèmes d’ozonation (Ryskie et al., 2020; Ryskie et al., 2023; Mzoughi et al., 2025). Dans une autre étude, une efficacité d’enlèvement de l’ammoniac de l’ordre de 85% a été atteinte en 120 min avec un débit optimal de 1 L/min, après deux cycles d’ozonation, ce qui confirme l’effet cumulatif du temps et du dosage d’ozone (Luo et al., 2015).

Par ailleurs, une diminution du temps de traitement peut être obtenue par l’intégration de technologies avancées, telles que les ultrasons (US), dans les procédés d’ozonation catalytique. Il a été montré qu’en présence du catalyseur $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$, une efficacité de 81,6% était obtenue après 120 min (Liu et al., 2019a). Toutefois, lorsque les US sont couplés à ce procédé, une efficacité légèrement supérieure de 83,4% est atteinte en seulement 60 min, illustrant ainsi la synergie entre les US et l’ozonation dans l’accélération des réactions d’oxydation (Liu et al., 2019a).

En résumé, il peut être conclu qu’un temps de contact suffisant représente une condition essentielle pour garantir un traitement efficace du N-NH_3 , permettant d’atteindre des concentrations

résiduelles inférieures à 0,5 mg/L dans l'effluent final, conformément aux exigences du REMMD (Gouvernement du Canada, 2025). L'optimisation de ce paramètre, en combinaison avec un débit d'ozone adéquat, permet d'améliorer les performances du procédé d'ozonation tout en limitant la consommation d'énergie et les coûts d'exploitation.

2.4.2 Paramètres physico-chimiques

- pH de la solution

Le pH est un paramètre clé qui détermine l'oxydant prédominant dans le réacteur. En milieu acide, l'ozone est majoritaire et privilégie une réaction directe pour l'enlèvement du N-NH₃. En revanche, en conditions basiques, sa décomposition s'accélère, produisant rapidement des radicaux •OH qui favorisent une réaction indirecte, généralement plus rapide pour dégrader ce contaminant (Hoigne & Bader, 1978). De plus, le pH joue un rôle primordial dans l'efficacité du traitement du N-NH₃, et son rôle a été largement documenté dans la littérature (Hoigne & Bader, 1978; Zuttah, 1999; Khuntia et al., 2013; Ryskie et al., 2020; Marcotte et al., 2021). Depuis 1975, les études ont montré que l'oxydation de N-NH₃ à pH 9 est 10 à 20 fois plus rapide qu'à un pH 7 (Singer & Zilli, 1975). Cette différence s'explique à la fois par la spéciation du N-NH₃ et par la voie réactionnelle selon le pH du milieu. Conformément à ces observations, l'augmentation du pH favorise l'accélération de la cinétique d'oxydation du N-NH₃, avec une constante de vitesse qui augmente de 0,0128 min⁻¹ (pH 8) à 0,021 min⁻¹ (pH 11,5) (Zuttah, 1999). De plus, une augmentation du pH de 7 à 9 a été associée à une élévation de la vitesse de traitement du N-NH₃, passant de $9,11 \times 10^{-5}$ à 0,07 mg/(L·min) pendant une période de 60 min, ce qui confirme l'influence significative du pH sur l'efficacité de l'oxydation par O₃ (Liu et al., 2019b). Cette amélioration est également confirmée par une étude montrant qu'un passage du pH de 5 à 9 augmente l'efficacité d'enlèvement du N-NH₃ de 55 à 75%, pour une concentration initiale faible (2 mg/L), lors d'un traitement par ozonation catalytique utilisant Cu-Co/γ-Al₂O₃ comme catalyseur. Cependant, au-delà de pH 11, une diminution de l'efficacité est observée, ce qui s'explique par le fait que le point de charge nulle (pH pzc) du catalyseur, situé à 8,6, est largement inférieur à ce pH. Ainsi, la surface du catalyseur devient déprotonée et fortement chargée négativement, ce qui peut inhiber certaines réactions d'oxydation (Liu, 2024).

Comme discuté précédemment, le pH influence la spéciation de N-NH₃ dans l'eau. En milieu alcalin, la forme non ionisée NH₃ prédomine, ce qui accélère l'oxydation par l'ozone. Par exemple, la fraction de NH₃ atteint environ 0,56 à pH 9, alors qu'elle n'est que de 6×10^{-4} à pH 6, illustrant

l'effet majeur du pH sur la disponibilité de NH_3 pour la réaction (Khuntia et al., 2013). Par ailleurs, le pH influence également la décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) (Beltran, 2003; Ryskie, 2017). En présence d'ions OH^- , l'ozone peut déclencher une série de réactions conduisant à la formation de ces radicaux hautement réactifs, ce qui améliore l'efficacité de l'oxydation indirecte du N- NH_3 comme le montre la **figure 2.2**. Plusieurs études indiquent que, dans ces conditions (pH alcalin), l'efficacité d'enlèvement du N- NH_3 dépasse 90% à pH 9, et peut atteindre jusqu'à 99% (Khuntia et al., 2013; Chen et al., 2018; Ryskie et al., 2020; Marcotte et al., 2021; Ryskie et al., 2023; Mzoughi et al., 2025). Même à des valeurs proches (pH 9,5), des efficacités similaires ont été observées (Marcotte et al., 2021), confirmant que cette plage de pH favorise à la fois la réactivité chimique et une consommation modérée d'ozone.

Il convient également de noter que le contrôle du pH constitue un paramètre clé dans le processus d'ozonation de N- NH_3 . En absence de système tampon, l'oxydation progressive de l'ammoniac conduit à la formation de produits azotés oxydés, notamment les nitrates, ce qui s'accompagne d'une acidification du milieu réactionnel. Cette diminution du pH entraîne une diminution de la fraction de NH_3 au profit de l'ion NH_4^+ , moins réactif vis-à-vis de l'ozone, et se traduit ainsi par un ralentissement progressif de la cinétique d'ozonation. Par ailleurs, la variation du pH influence l'équilibre entre les voies d'oxydation directe par l'ozone et les mécanismes indirects impliquant des radicaux réactifs, rendant l'interprétation des mécanismes réactionnels plus complexe. Dans ce contexte, l'intégration d'un système de régulation du pH, notamment par l'utilisation de solutions tampons, apparaît nécessaire afin de maintenir des conditions réactionnelles stables et d'assurer une efficacité optimale du traitement tout au long du procédé.

Dans certaines études, un pH initial élevé (10–11) a été utilisé pour favoriser l'enlèvement de N- NH_3 (Luo et al., 2015; He et al., 2022; Feng & Zhao, 2024). Toutefois, un ajustement du pH en fin de traitement peut alors être nécessaire afin de respecter les normes environnementales (Gouvernement du Canada, 2025; MELCCF, 2025). Cette étape d'ajustement est essentielle pour respecter les exigences réglementaires, puisque la Directive 019 exige que le pH des rejets miniers se situe entre 6 et 9,5 (MELCCF, 2025).

En résumé, un pH proche de 9 constitue un compromis optimal, à la fois pour maximiser l'efficacité de l'ozonation (Khuntia et al., 2013; Chen et al., 2018; Ryskie et al., 2020; Marcotte et al., 2021; Ryskie et al., 2023; Mzoughi et al., 2025) et pour répondre aux exigences réglementaires. Le pH constitue le facteur clé déterminant la forme chimique de l'ammoniac et des espèces chlorées. Par

conséquent, un contrôle rigoureux du pH est indispensable pour la conduite des expériences. Afin d'obtenir des résultats fiables et de clarifier le mécanisme de l'ozonation, l'utilisation d'un tampon (ex. NaOH) est recommandée.

- Concentration initiale de N-NH₃

La concentration initiale en N-NH₃ joue un rôle fondamental dans l'efficacité du procédé d'ozonation. Une concentration plus élevée en N-NH₃ favorise généralement une meilleure efficacité d'enlèvement, ce qui s'explique par une plus grande disponibilité de ce contaminant dans l'eau pour la réaction d'oxydation. Cette tendance a été confirmée par plusieurs études, où une efficacité d'enlèvement supérieure à 99% a été atteinte pour des concentrations initiales élevées de 58,5 mg/L, tandis qu'une concentration plus faible de 1,1 mg/L ne permettait qu'un enlèvement d'environ 95% (Ryskie et al., 2023). De même, une efficacité d'enlèvement proche de 99% a également été rapportée pour une concentration en N-NH₃ de 89,65 mg/L, tandis qu'elle ne dépassait pas 59% pour une concentration plus faible de 17,82 mg/L (Marcotte et al., 2021). Ces résultats illustrent clairement que les concentrations plus élevées favorisent une oxydation plus rapide, ce qui explique pourquoi, d'un point de vue cinétique, la diminution des faibles concentrations nécessite généralement un temps de traitement plus long que celui requis pour des concentrations initiales élevées. Il a été observé que le temps nécessaire pour réduire une concentration de 100 mg/L à 1 mg/L est similaire à celui requis pour atteindre un enlèvement complet à partir de 1 mg/L de N-NH₃ (Khuntia et al., 2013). Un comportement similaire a été remarqué pour la diminution de la concentration de N-NH₃ de 246 à 58 mg/L, qui requiert un temps proche de celui nécessaire pour passer de 68 à 0,7 mg/L (Ryskie, 2017). De plus, la diminution d'une concentration de 1600 à 680 mg/L s'effectue sur une durée comparable à celle requise pour passer de 680 à 288 mg/L (Wu, 2022).

Dans les effluents complexes tels que ceux issus de l'industrie minière, la composition chimique de l'eau usée influe également sur l'efficacité de l'ozonation. Il a été établi que les espèces telles que le SCN⁻, le CN⁻ et le CNO⁻ sont oxydées de manière préférentielle avant le N-NH₃, selon un ordre de réactivité bien défini (SCN⁻ > CN⁻ > CNO⁻ > N-NH₃) (Ryskie et al., 2020; Marcotte et al., 2021; Mzoughi et al., 2025). En conséquence, une concurrence pour les radicaux hydroxyles (•OH) et l'ozone dissous est exercée par ces contaminants prioritaires, ce qui retarde l'oxydation du N-NH₃ et prolonge le temps requis pour atteindre des concentrations résiduelles conformes aux normes environnementales.

En conclusion, l'optimisation du procédé d'ozonation doit tenir compte à la fois de la cinétique de réaction dépendante de la concentration initiale, et de la présence de contaminants intermédiaires, qui influencent l'efficacité globale de l'enlèvement du N-NH_3 .

- Température de l'eau

La température constitue un paramètre déterminant dans le procédé d'ozonation, car elle affecte simultanément la solubilité de l'ozone dans l'eau et la cinétique des réactions d'oxydation du N-NH_3 . La **figure 2.5** illustre clairement ce double effet de la température :

- ✓ À basse température, l'ozone est plus soluble, ce qui peut favoriser son transfert en phase aqueuse.
- ✓ À température élevée, la cinétique des réactions est accélérée, ce qui peut améliorer la vitesse de traitement de ce contaminant dans l'eau.

Des températures faibles (environ 10 °C) peuvent ralentir partiellement l'oxydation du N-NH_3 (Zuttah, 1999). À l'inverse, lors du traitement d'un effluent réel, l'interruption du procédé après 90 min a été attribuée à une augmentation de la température jusqu'à 40 °C, ce qui a réduit l'efficacité globale du processus de traitement de N-NH_3 (Ryskie, 2017). Toutefois, dans des conditions expérimentales contrôlées (effluent synthétique, pH optimisé), il a été observé que la température, qu'elle soit basse (13 °C) ou élevée (40 °C), n'avait pas d'impact sur l'efficacité de l'ozonation (Marcotte et al., 2021). Il a également été montré qu'une légère augmentation du pH à une température constante (de 9,5 à 10 à 10 °C) pouvait améliorer l'efficacité d'utilisation de l'ozone (OUE) de 58,3 à 73,5% (Marcotte et al., 2021). Cela suggère que, à basse température, la spéciation de l'ammoniac pourrait être à l'origine de la baisse d'efficacité du procédé. Par ailleurs, les auteurs soulignent que des essais supplémentaires à une température de 5 °C sont nécessaires afin de tirer des conclusions claires (Marcotte et al., 2021). Dans le cadre d'une ozonation catalytique, l'effet de la température devient plus marqué. En effet, une augmentation de température de 0 à 20 °C permet une amélioration significative de la dégradation de N-NH_3 , de 77 à 91% (Liu et al., 2019b). Bien que la température ait un effet direct sur la solubilité de l'ozone et la vitesse des réactions, son influence sur l'efficacité globale de traitement du N-NH_3 demeure modérée dans les conditions optimales. Par conséquent, l'utilisation d'une température ambiante dans cette étude permet de simplifier l'opération du procédé, tout en maintenant une efficacité acceptable, en accord avec les observations de la littérature.

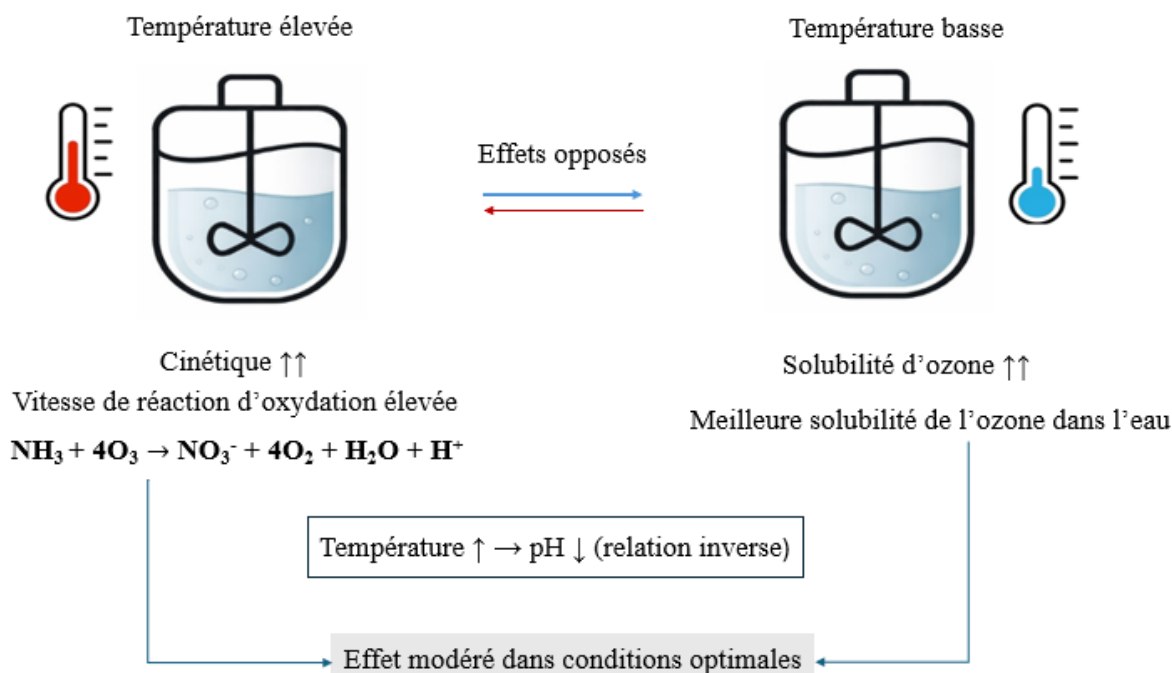


Figure 2.5 Influence opposée de la température sur la solubilité de l'ozone et la vitesse des réactions d'oxydation

Le **tableau 2.3** présente une synthèse des paramètres opérationnels et physico-chimiques optimaux identifiés dans la littérature pour le traitement du N-NH₃ par ozonation. De manière générale, les procédés utilisant des microbulles ou nano-bulles d'ozone et/ou des catalyseurs métalliques (MgO, Co₃O₄, MC-FeCo) permettent d'atteindre des efficacités supérieures à 80%, même pour des concentrations initiales en N-NH₃ élevées (jusqu'à 1600 mg/L).

En résumé, le traitement du N-NH₃ par ozonation peut être fortement optimisé par un contrôle précis du pH, du dosage d'ozone, du temps de réaction, et de l'utilisation de catalyseurs ou de bulles fines, ce qui confirme la robustesse et la flexibilité de cette technologie pour différents types d'effluents et conditions opérationnelles.

2.5 Effet de la salinité sur l'efficacité d'enlèvement du N-NH₃ par ozonation

2.5.1 Définition

La salinité des effluents miniers représente la concentration des sels inorganiques dissous dans l'eau, incluant principalement Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ et HCO₃⁻, de la matière organique soluble et des autres espèces dissoutes (ex. métaux, minéraux) (van Dam et al., 2014;

Pinto et al., 2016). Cette composition varie considérablement en fonction du type de minerai exploité, des méthodes d'extraction, et des conditions géologiques et climatiques du site minier.

Dans les régions nordiques, la salinité des effluents est influencée par des processus géochimiques spécifiques au pergélisol. Ce sol gelé en permanence agit habituellement comme une barrière physique, piégeant les sels dans les couches profondes du sol. Cependant, le dégel du pergélisol, accéléré par le réchauffement climatique et les activités minières (forage, dynamitage, infrastructures), libère ces sels vers les eaux souterraines et de surface, aggravant la charge saline des effluents (Gude, 2016; Skierszkan et al., 2025).

Parmi les anions contribuant le plus à la salinité, nous retrouvons particulièrement les SO_4^{2-} et les Cl^- . Ces deux anions sont dominants dans les milieux nordiques (Skierszkan et al., 2025):

- SO_4^{2-} proviennent majoritairement de l'oxydation des minéraux sulfurés (comme la pyrite, FeS_2), un phénomène accentué par le dégel du pergélisol qui expose ces minéraux à l'oxygène et à l'eau. Ce processus génère un drainage minier acide (DMA), libérant non seulement des sulfates, mais aussi des métaux et de l'acidité, qui amplifient l'altération chimique des roches environnantes.
- Cl^- sont souvent liés à l'intrusion ancienne d'eaux marines dans les sols pendant les transgressions postglaciaires (pergélisol salin d'origine marine) et aux apports anthropiques (sels utilisés pour le déglacage des routes et équipements miniers).

De plus, les cycles de gel et de dégel favorisent un phénomène de cryoconcentration, qui accentue la salinité des eaux interstitielles en concentrant les sels résiduels restés en phase liquide. Lorsque le pergélisol subit une dépressurisation, notamment en cas de dégel localisé ou d'effondrement thermique, ces saumures concentrées peuvent être expulsées vers la surface, contribuant à la contamination des eaux environnantes. Cette salinité accrue et persistante constitue un enjeu environnemental majeur, car elle peut perturber les équilibres écologiques des milieux aquatiques récepteurs et compromettre l'efficacité des procédés de traitement.

D'un point de vue analytique, la salinité est souvent estimée par la conductivité électrique (CE) et les solides dissous totaux (TDS). Une CE élevée traduit une forte concentration en ions dissous, et les TDS incluent aussi bien les composés inorganiques que la fraction organique dissoute, issue notamment de matières biodégradables servant de substrat microbien. Même après traitement, une part significative de ces sels reste en solution, maintenant une salinité élevée dans les rejets.

Tableau 2.3 Paramètres optimaux rapportés dans la littérature pour le traitement du N-NH₃ par ozonation

Type d'effluent	Méthode de traitement	Concentration du N-NH ₃ (mg/L)	Efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ (%)	Conditions optimales	Références
Effluent réel	Ozonation	55	99	pH 11, temps de réaction de 30 min, débit d'air 10 L/min, Pourcentage massique d'O ₃ 2,63%, ratio O ₃ :NH ₃ de 24 g/g, température de 22 °C	(Zuttah, 1999)
Effluent synthétique	Microbulles d'ozone	100	99	pH 9, temps de réaction de 120 min, dosage d'ozone 6,12 g/h, volume de 20 L, température de 25 °C; test en mode continu	(Khuntia et al., 2013)
Effluent synthétique	Ozonation en deux étapes	100	60 (étape 1 d'ozonation)	pH initial 11, temps de réaction de 120 min, dosage d'ozone 1 L/min (3,5 g/h), volume d'effluent 500 mL, température de 25 °C	(Luo et al., 2015)
			85 (2 étapes d'ozonation)		
Effluent synthétique	O ₃ / MgO-Co ₃ O ₄	50	85	pH 9, temps de réaction de 120 min, dosage d'ozone 12 mg/min (0,72 g/h), concentration de catalyseur 1 g/L, Rapport molaire entre MgO et Co ₃ O ₄ de 8:2	(Chen et al., 2018)
Effluent synthétique	O ₃ avec catalyseur MgO	50	80	pH 9, temps de réaction de 60 min, concentration d'ozone 4,56 mg/L, dosage de catalyseur 0,1 g/L, volume d'effluent 250 mL, température de 10 °C	(Liu et al., 2019b)

Tableau 2.3 Paramètres optimaux rapportés dans la littérature pour le traitement du N-NH₃ par ozonation (suite)

Type d'effluent	Méthode de traitement	Concentration du N-NH ₃ (mg/L)	Efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ (%)	Conditions optimales	Références
Effluent réel	Microbulles d'ozone	22 - 43	28 - 99	pH 9, temps de réaction de 120 min, dosage d'ozone 75 g/h, débit d'air 8 L/min, volume d'effluent 100 L, température initiale entre 10 et 24 °C, mode batch	(Ryskie et al., 2020)
Effluent synthétique	Ozonation catalytique MgO	50	96	pH = 9; temps de réaction de 120 min; concentration d'ozone : 12 mg/min (0,72 g/h); dosage de catalyseur : 1 g/L	(Yang & Liu, 2022)
Effluent synthétique	Ozonation avec nano-bulles	1600	82	pH 8, temps de réaction de 30 min, dosage d'ozone 5 g/h, débit d'air 0,45 L/min, température de 25 °C	(Wu, 2022)
Effluent réel	Microbulles d'ozone	1,1 - 58,5	95 - 99	pH 9, temps de résidence hydraulique de 1,5 à 2 h, dosage d'ozone 11 g/h, débit d'eau 1,3 L/min, volume d'effluent 15 L, mode continu	(Ryskie et al., 2023)
Effluent réel issu de l'industrie des éléments de terres rares	Ozonation catalysée par MC-FeCo	101	82	pH 10, temps de réaction de 120 min, concentration d'ozone 80 mg/L, débit d'air 1,5 L/min, volume d'effluent 500 mL	(Feng & Zhao, 2024)
Effluent réel	Microbulles d'ozone	67 - 400	99 - 100	pH 9, temps de réaction entre 1 et 2,5 h, dosage d'ozone 22 g/h, débit d'air 1,3 L/min, volume d'effluent 15 L, température de 20 °C, mode batch	(Mzoughi et al., 2025)

Dans le cadre du traitement du N-NH_3 par ozonation, la salinité peut influencer la spéciation chimique, modifier la cinétique des réactions d'oxydation, et favoriser ou inhiber l'efficacité de ce procédé. Comprendre la composition et le comportement des sels dissous est donc indispensable pour analyser rigoureusement leur impact sur l'efficacité d'ozonation appliqué aux eaux minières.

2.5.2 Effet de salinité sur l'écosystème aquatique

La salinité accrue dans les eaux minières constitue un facteur de risque environnemental majeur, susceptible d'engendrer des effets toxiques sur les écosystèmes aquatiques (Simmons, 2012; van Dam et al., 2014; Gude, 2016; Limouni, 2025). Cette problématique est d'ailleurs documentée aussi bien dans le contexte des traitements passifs que des traitements actifs des drainages miniers, soulignant son caractère transversal (Ben Ali et al., 2019). Les mécanismes d'impact identifiés incluent :

- Une pression osmotique élevée, causée par des concentrations accrues en sels dissous, peut entraîner un stress physiologique et une perturbation des échanges ioniques chez les organismes aquatiques. Ce stress osmotique se traduit souvent par une diminution de la croissance et une altération des fonctions enzymatiques (Hintz & Relyea, 2019). Par exemple, chez la *truite arc-en-ciel*, les alevins nouvellement éclos exposés à 3000 mg Cl^-/L de sel NaCl pendant 25 jours ont présenté une diminution de 9% de leur longueur et de 27% de leur masse (Hintz & Relyea, 2017a). Néanmoins, des truites plus âgées exposées à 2000 et 4000 mg Cl^-/L n'ont montré aucun effet sur la croissance (Hintz & Relyea, 2017b). Ces résultats suggèrent que les premiers stades de vie des organismes aquatiques sont particulièrement sensibles aux sels dissous.
- La toxicité peut être attribuée à des ions majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+), pris individuellement ou en combinaison. Par exemple, des concentrations élevées de chlorure ($>50 \text{ g/L}$) peuvent interférer avec la régulation osmotique et perturber l'équilibre acido-basique, tandis que les sulfates peuvent induire des troubles ioniques et altérer la reproduction chez certaines espèces (Elphick et al., 2011; Canedo-Arguelles et al., 2013; Limouni, 2025).

L'ozonation par microbulles d'ozone n'engendre pas de salinité ajoutée si le pH de l'eau est autour de 9 (Neculita et al., 2020). En revanche, en milieu acide ou neutre, une augmentation de pH est requise pour que l'efficacité du procédé soit optimisée (Ryskie et al., 2023). Ce qui peut nécessiter que des sels soient ajoutés (par exemple NaOH), contribuant ainsi à l'augmentation de la salinité des effluents traités.

2.5.3 Effet de Cl^- sur l'oxydation du N-NH_3 par ozonation

L'effet de Cl^- sur l'oxydation de l'azote ammoniacal par ozonation est ambivalent, résultant d'une synergie entre des phénomènes physiques liés au transfert de masse et des effets chimiques associés à la formation d'espèces chlorées réactives (ECR). Ces mécanismes influencent à la fois la cinétique du procédé, les voies réactionnelles et la formation de sous-produits.

2.5.3.1 Amélioration du transfert de masse par les microbulles

La salinité élevée, due à la présence de Cl^- , améliore le transfert de l'ozone du gaz vers la phase liquide. Les sels dissous agissent comme des inhibiteurs de coalescence, réduisant la taille des microbulles d'ozone et augmentant ainsi la surface de contact gaz-liquide. Cette amélioration se traduit par une augmentation significative du coefficient volumique de transfert de masse ($k_L a$). Lu et al. (2023) ont quantifié cette amélioration, observant une augmentation du $k_L a$ de 130% dans un milieu contenant 50 g/L de Cl^- par rapport à un milieu sans sel. Cette optimisation physique a un impact direct sur la cinétique du traitement. Mzoughi et al. (2025) ont démontré que, dans des conditions alcalines optimales (pH 9), le temps de traitement pour un enlèvement de 99,9% du N-NH_3 passait de 105 à 90 min lorsque la concentration en Cl^- augmentait de 2,4 à 18 g/L. Ainsi, l'augmentation de la concentration en Cl^- semble améliorer l'efficacité apparente du procédé en renforçant le transfert de masse gaz-liquide.

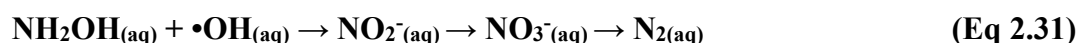
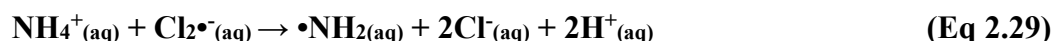
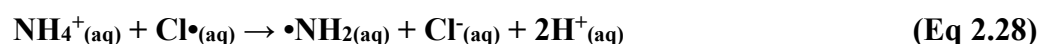
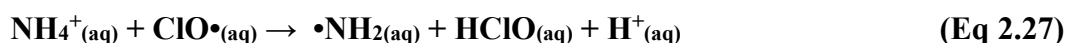
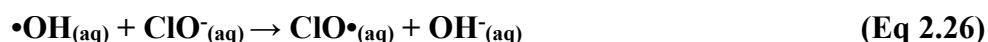
2.5.3.2 Modification des mécanismes d'oxydation par les ECR

Au-delà de son rôle physique, le Cl^- influence profondément la chimie de l'ozonation. Le traitement du N-NH_3 repose sur une combinaison de : (i) **voie directe** (ozone moléculaire), et (ii) **voie indirecte** (radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$).

En milieu salin, les anions Cl^- agissent comme piègeurs de radicaux $\bullet\text{OH}$, conduisant à la formation d'ECR telles que $\text{Cl}\bullet$, $\text{Cl}_2\bullet^-$ et $\text{ClO}\bullet$ (Levanov et al., 2019; Wang, 2021; Liu & Wang, 2023). Ces espèces possèdent des potentiels d'oxydoréduction élevés ($\text{Cl}\bullet$: $E_0 = 2,55 \text{ V}$, $\text{Cl}_2\bullet^-$: $E_0 = 2,13 \text{ V}$ et $\text{ClO}\bullet$: $E_0 = 1,5\text{--}1,8 \text{ V}$) (Wang et al., 2019), leur conférant une capacité oxydante élevée.

Contrairement à l'ozone et aux radicaux $\bullet\text{OH}$, qui réagissent préférentiellement avec NH_3 , les ECR présentent une réactivité accrue vis-à-vis de NH_4^+ . Ce comportement explique l'observation d'un enlèvement efficace du N-NH_3 en milieu acide (pH ≈ 6) lors de l'utilisation de NH_4Cl , alors qu'aucun enlèvement notable n'est observé avec $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Yang & Liu, 2022).

Les principales réactions impliquées dans la formation et l'action des ECR sont résumées par les Équations 2.23 à 2.31. Ces espèces conduisent à la formation d'intermédiaires réactionnels ($\bullet\text{NH}_2$ et NH_2OH), puis à l'oxydation finale vers NO_3^- puis N_2 (Yalap & Balcioglu, 2009; Levanov et al., 2015; Wang, 2021; An et al., 2025).



En agissant à la fois comme piègeur de radicaux hydroxyles et comme précurseur d'ECR, le Cl^- modifie profondément les voies d'oxydation du N- NH_3 , conduisant à une redistribution des contributions relatives des oxydants et à une efficacité accrue vis-à-vis de NH_4^+ dans les milieux acides notamment.

2.5.3.3 Influence globale de Cl^- sur l'efficacité d'enlèvement du N- NH_3

Les résultats rapportés dans la littérature indiquent que l'influence de Cl^- sur l'efficacité d'enlèvement du N- NH_3 par ozonation est fortement conditionnée par les paramètres opératoires, notamment le pH, la salinité, la concentration initiale en azote ammoniacal et la configuration du POA (**Tableau 2.4**). Les tendances observées suggèrent que le Cl^- peut agir soit comme facteur limitant, soit comme facteur synergique, selon le régime réactionnel dominant.

Dans le cas de l'ozonation catalytique, une augmentation modérée de la salinité (0,03 à 0,09 g/L) conduit à une diminution progressive de l'efficacité d'enlèvement du N- NH_3 (de 100 à 80%) (Zhang, 2021). Cette tendance suggère que, même à faible concentration, les Cl^- peuvent interagir

avec les sites actifs du catalyseur ou piéger partiellement les radicaux hydroxyles générés à la surface catalytique, réduisant ainsi l'efficacité globale du procédé. Cela indique que, dans les systèmes catalytiques, l'effet chimique inhibiteur du Cl^- peut prévaloir sur l'effet physique, en particulier lorsque la salinité reste relativement faible.

Tableau 2.4 Influence de Cl^- sur l'efficacité de l'ozonation pour l'enlèvement du N-NH_3

Méthode	Cl ⁻ (g/L)	Concentration initiale du N- NH ₃ (mg/L)	Efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ (%)	Conditions	Références
Ozonation catalytique (MgO/Co ₃ O ₄)	0,03	30	100	pH 8, 50 min, 85 mg O ₃ /min, 30 °C	(Zhang, 2021)
	0,069		90		
	0,09		80		
Ozonation	5	70	25	pH 7, 4 h, 0,105 mM O ₃ , 25 °C	(Yang & Liu, 2022)
	14		45		
	5		87	pH 9, 4 h, 0,105 mM O ₃ , 25 °C	
	14		73		
UV/Ozonation avec un catalyseur à base de fer (Fe)	0	30	14	pH 7, 60 min, 55 mg/L O ₃	(An et al., 2025)
	5		83		
	10		88		
	15		100		
	30		97		
Ozonation	2,4	110	100	pH 9, 2 h, 22 g O ₃ /h, 20 °C	(Mzoughi et al., 2025)
	18		99,9		

À pH 7, l'ozonation du N-NH_3 présente des efficacités globalement limitées (25 à 45%) malgré l'augmentation de la concentration en Cl^- (4 à 13 g/L) (Yang & Liu, 2022). Toutefois, cette amélioration reste accompagnée d'une augmentation notable de la constante cinétique (de 0,33 à 0,60 mM h^{-1}), suggérant que le Cl^- contribue positivement à la cinétique du procédé. Cette amélioration peut être attribuée à une meilleure dissolution de l'ozone liée à la salinité, combinée à la formation d'ECR capables d'oxyder partiellement NH_4^+ . Néanmoins, l'efficacité demeure limitée en raison de la stabilité relative de NH_4^+ à pH neutre et de la faible contribution de l'ozonation directe. Dans le système d'oxydation avancée UV/Ozonation catalysée, l'augmentation progressive de la salinité (0 à 15 g/L) conduit à une augmentation importante de

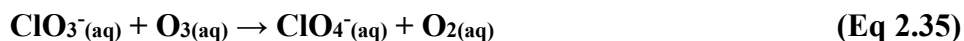
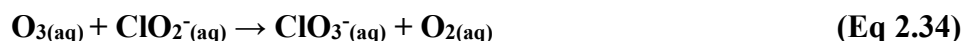
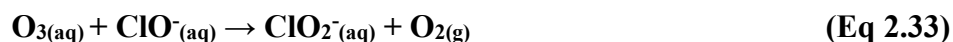
l'efficacité, passant de 14 à 100%, avant de légèrement diminuer à 97% à 30 g/L (An et al., 2025). Cette tendance traduit une synergie optimale entre UV, ozone et Cl^- , favorisant la photolyse de l'ozone, la génération accrue de $\bullet\text{OH}$ et la formation contrôlée d'ECR. La légère diminution de l'efficacité d'enlèvement de N-NH_3 observée à forte salinité (30 g/L Cl^-) suggère l'existence d'un seuil optimal de Cl^- , au-delà duquel les effets inhibiteurs (piégeage excessif des $\bullet\text{OH}$) commencent à dominer.

À pH 9, des efficacités d'enlèvement quasi complètes ($\approx 100\%$) sont obtenues pour des concentrations en Cl^- allant de 2,4 à 18 g/L (Mzoughi et al., 2025). Cette stabilité de la performance, indépendamment de la salinité, indique que le procédé est principalement contrôlé par le transfert de masse et l'oxydation indirecte via les radicaux $\bullet\text{OH}$, favorisés par la forme non protonée NH_3 . L'augmentation de la salinité agit ici principalement comme amplificateur du transfert gaz-liquide, réduisant le temps de traitement sans compromettre l'efficacité.

L'analyse comparative des études présentées met en évidence que le rôle du Cl^- dans l'ozonation du N-NH_3 est contextuel. Son effet peut être synergique ou inhibiteur selon le pH, la salinité et la configuration du procédé, soulignant la nécessité d'une optimisation conjointe des paramètres opératoires afin de maximiser l'efficacité de traitement, tout en limitant les effets indésirables. Parmi ces derniers figurent le piégeage des radicaux $\bullet\text{OH}$ par les Cl^- à forte concentration, qui ralentit l'oxydation, la surconsommation d'ozone, ainsi que la formation potentielle de sous-produits chlorés indésirables (ex. chlorate (ClO_3^-), perchlorate (ClO_4^-)).

2.5.3.4 Formation de sous-produits oxydés

La réaction entre Cl^- et O_3 peut également générer des sous-produits oxydés tels que le ClO_3^- et le ClO_4^- , potentiellement toxiques, via les réactions décrites aux Équations 2.32 à 2.35 (Kang et al., 2008; Rao et al., 2010; Levanov et al., 2019; Zhang, 2021; Yuan et al., 2022).



La formation des espèces réactives chlorées (ClO_x^-) peut également contribuer à l'oxydation du N-NH_3 , mais uniquement dans des conditions acides (Liu et al., 2019b). Donc, le mécanisme de

traitement du N-NH₃ peut s'effectuer soit par voie directe (attaque par l'O₃), soit par voie indirecte (radicaux •OH), soit encore par l'action des espèces chlorées réactives (ClO_x•).

La formation de ces produits dérivés du Cl⁻, en particulier le chlorate (ClO₃⁻) et le perchlorate (ClO₄⁻), ne dépend pas uniquement de la présence de Cl⁻ et d'ozone, mais est également fortement influencée par les conditions opératoires, telles que le pH, la concentration en ozone et la composition chimique du milieu réactionnel.

Des vitesses de réaction respectives de $5,3 \cdot 10^{-9}$ mol/(L.min) pour la formation de ClO₃⁻ et de $0,9 \cdot 10^{-12}$ mol/(L.min) pour celle de ClO₄⁻ ont été observées à pH 9 (Rao et al., 2010). Ces sous-produits peuvent présenter une toxicité supplémentaire, et leur formation est fortement conditionnée par le pH. Dans cette étude, les essais seront menés à pH alcalin (pH 9), une condition favorable au traitement du N-NH₃. Bien que l'absence de formation de sous-produits oxydés du chlore (tels que les chlorates et perchlorates) ait été observée dans des conditions similaires de forte salinité (Mzoughi et al., 2025), il demeure nécessaire de déterminer un intervalle optimal de concentrations en Cl⁻ permettant d'assurer à la fois une ozonation efficace du N-NH₃ (objectif < 0,5 mg/L) (Gouvernement du Canada, 2025) et une formation minimale de sous-produits potentiellement problématiques.

L'analyse de la littérature met en évidence que l'influence des anions Cl⁻ sur le traitement de N-NH₃ par ozonation est intrinsèquement multifactorielle et résulte d'une interaction étroite entre des effets physiques et chimiques. D'un point de vue physique, l'augmentation de la salinité induite par la présence de Cl⁻ favorise la formation de microbulles d'ozone, améliore la dispersion du gaz et accroît significativement le transfert de masse gaz-liquide, conduisant à une augmentation du k_La et à une diminution du temps de traitement. Sur le plan chimique, le Cl⁻ modifie profondément les voies d'oxydation en agissant comme piègeur de radicaux hydroxyles et comme précurseur d'ECR (Cl•, Cl₂•⁻, ClO•). Ces espèces redirigent le mécanisme d'oxydation et jouent un rôle déterminant dans l'oxydation de N-NH₃, en particulier en milieu acide ou neutre, où l'ozonation directe et radicalaire est moins efficace. Néanmoins, à des concentrations élevées en Cl⁻ (> 30 g/L), des effets compétitifs ou inhibiteurs peuvent apparaître, notamment par recombinaison radicalaire ou par la formation de sous-produits oxydés du chlore (chlorates et perchlorates), dont la génération dépend fortement des conditions opératoires. Ainsi, l'effet du Cl⁻ sur l'ozonation du N-NH₃ ne peut être interprété de manière univoque : il constitue un levier d'optimisation du procédé lorsqu'il est maîtrisé, mais nécessite une détermination d'un domaine optimal de salinité permettant de

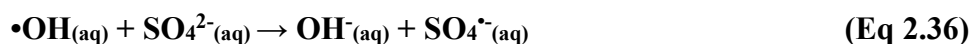
maximiser l'efficacité d'enlèvement, tout en limitant les risques environnementaux associés aux sous-produits chlorés.

2.5.4 Effet de SO_4^{2-} sur l'oxydation du N-NH_3 par ozonation

Le **tableau 2.5** présente un résumé des principales études portant sur l'influence de SO_4^{2-} sur l'efficacité de l'ozonation pour l'enlèvement du N-NH_3 . Contrairement aux Cl^- dont l'impact est non linéaire et fortement dépendant de la concentration, les sulfates semblent seulement exercer un effet inhibiteur modéré sur l'oxydation de N-NH_3 . L'intensité de l'inhibition associée aux SO_4^{2-} varie essentiellement selon le type de procédé (ozonation à microbulles ou combinée) et la présence de catalyseurs (Chen et al., 2018; Liu et al., 2019a; Zhang, 2021; Feng & Zhao, 2024).

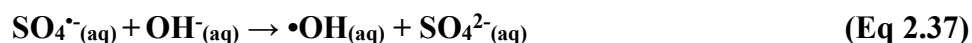
En ozonation catalytique, une diminution systématique de l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 est observée en présence de SO_4^{2-} . Dans un système $\text{O}_3 / \text{MgO-Co}_3\text{O}_4$ à pH 9, l'efficacité passe de 85 à 77% en présence de 50 mg/L SO_4^{2-} (Chen et al., 2018). Dans un système similaire à pH 8, une diminution de 100 à 90% est observée pour 96 mg/L SO_4^{2-} (Zhang, 2021). Des tendances analogues sont rapportées dans d'autres systèmes catalytiques, notamment une diminution de 73 à 54% en présence de 50 mg/L SO_4^{2-} dans un système MC-FeCo à pH 10 (Feng & Zhao, 2024), ainsi qu'une baisse de 53 à 46% dans un système Cu-Co/ γ - Al_2O_3 à pH 9 (Liu, 2024). Ces résultats confirment un effet inhibiteur systématique des SO_4^{2-} en ozonation catalytique, observable dès des concentrations de 50 à 100 mg/L. Cet effet est attribué à deux mécanismes principaux : (i) la compétition des SO_4^{2-} avec le N-NH_3 pour les radicaux $\bullet\text{OH}$, et (ii) l'adsorption des SO_4^{2-} sur les sites actifs des catalyseurs, entraînant une diminution de la production d'espèces oxydantes à la surface. Le second mécanisme est spécifique aux systèmes catalytiques et absent en ozonation simple (Zhang, 2021; Liu, 2024).

La réaction de piégeage des radicaux $\bullet\text{OH}$ par le SO_4^{2-} conduit à la formation de radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) selon l'Équation 2.36 (Yalap & Balcioglu, 2009; Wang & Xu, 2012; Liu et al., 2019a).

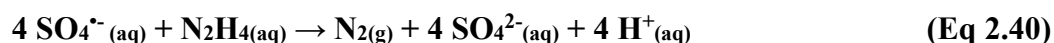


Les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ formés possèdent un potentiel redox élevé ($E^\circ = 2,5\text{-}3,1 \text{ V}$), mais leur contribution dans les systèmes d'ozonation à microbulles reste limitée pour deux raisons principales. D'une part, la constante de réaction des SO_4^{2-} avec les $\bullet\text{OH}$ est nettement inférieure à celle de l'oxydation directe du NH_3 par $\bullet\text{OH}$ ($k = 9,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ce qui favorise la réactivité directe des $\bullet\text{OH}$ avec le NH_3 en conditions compétitives (Wardman, 1988). D'autre part, en milieu

alcalin, les $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sont rapidement reconvertis en SO_4^{2-} avec régénération de $\bullet\text{OH}$ selon l'Équation 2.37 (Chen et al., 2019; Gao, 2020).



Cette réaction limite l'accumulation de ces radicaux sulfatés en solution et contribue au maintien de la disponibilité de radicaux $\bullet\text{OH}$ pour traiter le contaminant. Enfin, la formation de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ dans les systèmes d'ozonation à microbulles reste peu efficace comparée aux procédés d'activation de persulfate ou de peroxymonosulfate, où leur génération est fortement amplifiée par activation thermique, UV ou catalytique (Li et al., 2022; Huang et al., 2024). Lorsque des $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sont présents même avec faibles quantités, leur réactivité avec le NH_3 ($1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est inférieure à celle des $\bullet\text{OH}$, indiquant une contribution cinétique secondaire (Liu & Wang, 2023). Les mécanismes réactionnels proposés incluent les Équations de 2.38 à 2.40 (Feizi et al., 2026).



Le radical $\text{NH}_2^{\bullet}$ peut conduire à la formation de N_2 via l'intermédiaire N_2H_4 selon les conditions opératoires, ce qui rend la contribution globale difficile à quantifier sans analyses spécifiques.

En ozonation à microbulles sans catalyseur, l'effet inhibiteur des SO_4^{2-} est fortement réduit voire négligeable. Une concentration de 0,7 g/L n'altère pas significativement l'enlèvement du N- NH_3 en ozonation à microbulles (32 à 0,2 mg/L en 90 min) (Ryskie, 2017). Des concentrations plus élevées, jusqu'à 2,4 g/L, ne réduisent pas l'efficacité du procédé, avec une efficacité d'enlèvement de 99,7% maintenue (Mzoughi et al., 2025). Un enlèvement complet est rapporté jusqu'à 3 g/L SO_4^{2-} (Limouni, 2025). Par ailleurs, les SO_4^{2-} peuvent améliorer le transfert de masse en réduisant la taille des bulles d' O_3 , ce qui accroît l'aire interfaciale gaz-liquide (Lu et al., 2023; Qin, 2026).

Dans ce contexte, les études disponibles se concentrent principalement sur l'ozonation catalytique et rapportent des concentrations en SO_4^{2-} généralement inférieures à 100 mg/L, pour lesquelles un effet inhibiteur est observé dès 50 à 96 mg/L. À l'inverse, les travaux réalisés en ozonation à microbulles sans catalyseur mettent en évidence une meilleure tolérance du procédé, aucune diminution significative de l'efficacité n'étant rapportée jusqu'à des concentrations de 3 g/L SO_4^{2-} , soit des niveaux environ 30 fois supérieurs aux seuils d'inhibition observés en ozonation

catalytique. Cependant, ces travaux restent limités à un nombre restreint de concentrations testées de manière ponctuelle, sans analyse systématique de la relation concentration-efficacité permettant de décrire l'évolution de l'efficacité d'enlèvement de N-NH_3 en fonction de la concentration en SO_4^{2-} . Par ailleurs, les conditions opératoires et les matrices étudiées diffèrent entre les travaux, notamment en comparaison avec les effluents miniers canadiens caractérisés par des matrices anioniques mixtes dominées par Cl^- et SO_4^{2-} .

Dans ce cadre, la présente étude vise à combler cette lacune en évaluant l'effet des SO_4^{2-} sur une gamme systématique de concentrations (0,1-2,5 g/L) en conditions contrôlées, afin de caractériser la robustesse de l'ozonation à microbulles en milieu sulfaté et de déterminer l'existence éventuelle d'un seuil d'inhibition dans des effluents miniers réels.

2.6 Synthèse

La présence de N-NH_3 dans les effluents miniers découle principalement de la dissolution des résidus d'explosifs azotés, de l'utilisation de réactifs azotés au traitement du minerai et du procédé de cyanuration. Sa toxicité pour la faune aquatique, même à de faibles concentrations, ainsi que sa contribution à la consommation d'oxygène dissous dans les milieux récepteurs, justifient un encadrement réglementaire strict, notamment par le REMMD et par la Directive 019 (Gouvernement du Canada, 2025; MELCCF, 2025). Cette problématique revêt une importance particulière dans les régions nordiques, où les faibles températures ($< 5\text{ }^\circ\text{C}$), les longs hivers et l'isolement des sites diminuent davantage l'efficacité des technologies de traitement. Les procédés biologiques de nitrification, largement employés pour l'enlèvement du N-NH_3 dans les eaux usées municipales, présentent des performances instables dans ce contexte. La sensibilité de la biomasse nitrifiante aux températures inférieures à $10\text{ }^\circ\text{C}$, aux fortes charges salines et aux variations brusques de composition en restreint l'application aux effluents miniers nordiques. Les procédés physico-chimiques conventionnels, tels que le stripping à l'air, l'échange d'ions ou la chloration au point de rupture, se heurtent quant à eux à des contraintes énergétiques, à la production de résidus concentrés à gérer ou à la formation de sous-produits chlorés indésirables. Dans ce contexte, l'ozonation en microbulles est considérée comme une technologie prometteuse. La réduction du diamètre des bulles accroît l'aire interfaciale spécifique et prolonge le temps de contact du gaz dans le réacteur, ce qui améliore le transfert de masse de l'ozone vers la phase aqueuse. La diminution des bulles favorise en outre la production de radicaux $\bullet\text{OH}$, espèces oxydantes non sélectives capables de dégrader le N-NH_3 sans ajout de réactifs chimiques externes. Leur faible sensibilité

aux basses températures et l'absence de génération de salinité résiduelle renforcent l'intérêt de ce procédé pour les sites miniers isolés. L'efficacité de l'ozonation demeure toutefois fortement conditionnée par la composition physico-chimique de la matrice traitée, et plus particulièrement par sa salinité. En présence de Cl^- , les radicaux $\bullet\text{OH}$ peuvent réagir avec Cl^- afin de génèrent des espèces réactives du chlore (ERC). Ces dernières agissent comme des piègeurs des radicaux $\bullet\text{OH}$, modifiant les voies réactionnelles et favorisant la conversion du N-NH_3 en N_2 . En revanche, les anions SO_4^{2-} semblent avoir un effet limité sur l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 par ozonation. Cette revue de la littérature met ainsi en évidence plusieurs lacunes dans les connaissances. Tout d'abord, l'influence de la salinité sur l'efficacité de l'enlèvement du N-NH_3 par ozonation dans les eaux minières n'a pas été étudiée de manière systématique. De plus, l'effet combiné des anions Cl^- et SO_4^{2-} , présents simultanément dans les effluents miniers, sur l'efficacité de l'enlèvement du N-NH_3 demeure peu documenté. Dans ce contexte, le présent travail vise à évaluer de manière systématique l'effet des sels dissous, en particulier du Cl^- , du SO_4^{2-} ainsi que de leur combinaison, sur :

- ✓ L'efficacité d'enlèvement du N-NH_3
- ✓ La formation de sous-produits oxydants tels que les ClO_3 et ClO_4^- ,
- ✓ La cinétique de réaction de l'ozonation.

L'approche retenue s'appuie sur une démarche expérimentale en conditions contrôlées, menée à l'aide d'un réacteur d'ozonation en microbulles à l'échelle laboratoire. Ce dispositif permettra de simuler les caractéristiques des eaux minières réelles tout en assurant une maîtrise des paramètres étudiés.

Les résultats attendus fourniront des résultats originaux sur les effets spécifiques de la salinité, permettant ainsi de mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliqués et d'optimiser les conditions opératoires du procédé. Dans une perspective de traitement des eaux minières et de gestion durable des ressources en eaux, cette étude contribuera à l'adaptation des technologies d'ozonation pour des environnements salins, et à soutenir une gestion durable des eaux minières, dans un contexte de plus en plus contraignant sur le plan réglementaire et environnemental.

Tableau 2.5 Influence de SO_4^{2-} sur l'efficacité de l'ozonation pour l'enlèvement du N-NH_3

Méthode de traitement	SO_4^{2-} (mg/L)	Concentration du N-NH_3 (mg/L)	Efficacité d'enlèvement du N-NH_3 (%)	Conditions	Références
O_3 / $\text{MgO-Co}_3\text{O}_4$	0	50	85	pH 9, temps de réaction 120 min, dosage d' O_3 12 mg/min (0,72 g/h)	(Chen et al., 2018)
	50		77		
Ozonation catalytique par le composite $\text{MgO/Co}_3\text{O}_4$	0	30	100	pH initial 8, temps de réaction 50 min, débit d' O_3 85 mg/min, température de réaction 30 °C	(Zhang, 2021)
	96		90		
Ozonation catalysée par MC-FeCo	0	50	73	pH 10, temps de réaction 120 min, concentration d' O_3 80 mg/L; concentration de catalyseur 1 g/L	(Feng & Zhao, 2024)
	50		54		
Ozonation avec $\text{Cu-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	2	53	pH 9, temps de réaction 30 min, dosage d' O_3 10 mg/L, concentration de catalyseur 200 mg/L	(Liu, 2024)
	50		46		
Ozonation	700	32	99	pH 9, temps de réaction 120 min, dosage d'ozone 75 g/h, température 24 °C	(Ryskie, 2017)
Ozonation	2400	110	99,7	pH 9, temps de réaction 1 à 2,5 h, dosage d' O_3 22 g/h, débit de gaz 1,3 L/min, température 20 °C	(Mzoughi et al., 2025)
Ozonation	3000	85	100	pH 9, temps de réaction 3 à 4 h, dosage d' O_3 11 g/h, température 20 °C	(Limouni, 2025)

CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

L'objectif général de ce projet de maîtrise est d'évaluer l'effet de la salinité sur l'efficacité du traitement par ozonation à microbulles de N-NH₃ présent dans les eaux minières. La salinité, principalement associée à la présence de Cl⁻ et de SO₄²⁻, est susceptible d'interférer avec les mécanismes d'oxydation du N-NH₃. Afin d'étudier rigoureusement ces interactions, une démarche méthodologique structurée en deux grandes phases a été adoptée : une phase expérimentale sur des effluents synthétiques, suivie d'une phase de validation sur des eaux minières réelles.

La première phase repose sur la préparation d'effluents synthétiques à concentrations variables en Cl⁻ et en SO₄²⁻. Cette approche permet d'étudier séparément l'effet de chacun de ces anions sur le traitement du N-NH₃. L'effet individuel du Cl⁻ est étudié (OS1: S1 à S9 allant de 0,025 à 30 g/L), puis celui du SO₄²⁻ (OS1: S10 à S16 allant de 0,1 à 2,5 g/L), et enfin leur effet combiné (OS2: S17 à S20). Cette approche systématique permet de distinguer les contributions respectives de chaque anion et d'identifier d'éventuels effets positifs ou négatifs sur l'efficacité du procédé d'ozonation sur l'enlèvement du N-NH₃ et la formation des sous-produits potentiellement problématiques.

La deuxième phase consiste à valider les résultats obtenus sur des eaux minières réelles, dont la composition chimique est plus complexe. Deux eaux minières réelles ont été utilisées afin de représenter les deux types de salinité étudiés lors des essais sur des effluents synthétiques: l'effluent R1, dont la salinité est principalement due aux Cl⁻, et l'effluent R2, dont la salinité est essentiellement associée aux SO₄²⁻. Le choix de ces deux effluents est cohérent avec la logique expérimentale du projet: chacun d'eux constitue un cas représentatif de l'un des deux types de salinité dominante étudiés, permettant ainsi de confronter les résultats obtenus en conditions synthétiques à la réalité des eaux minières.

La démarche méthodologique générale de ce projet de maîtrise est synthétisée dans la **figure 3.1**, qui illustre les quatre étapes méthodologiques principales: (1) la préparation des effluents synthétiques, (2) la caractérisation physico-chimique avant ozonation, (3) la réalisation des essais d'ozonation, et (4) la caractérisation après traitement. Les sections suivantes détaillent chacune de ces étapes.

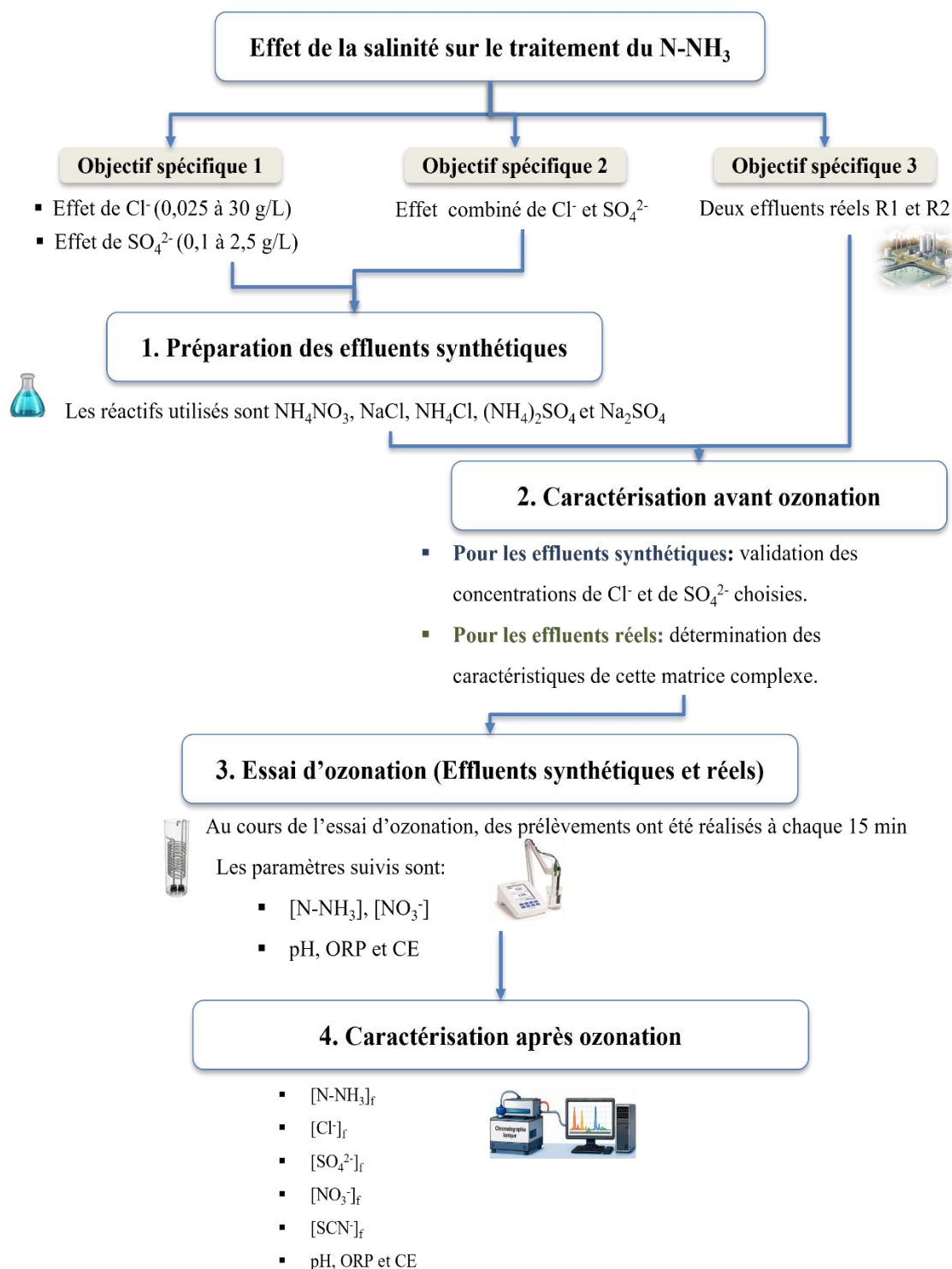


Figure 3.1 Vue d'ensemble schématique des expérimentations et des objectifs liés au projet de maîtrise

3.1 Essais d'ozonation à microbulles

Le dispositif d'ozonation à microbulles utilisé dans le cadre de cette étude (**Figures 3.2 et 3.3**) est composé de quatre éléments principaux (un générateur d'ozone, un système de refroidissement, une pompe à microbulles et un réacteur d'ozonation).

L'ozone est produit par un générateur Primozone® GM1, alimenté en oxygène médical (pureté > 99,5%, N° CAS : 7782-44-7). Pour l'ensemble des essais, le débit d'ozone a été fixé à 16 g-O₃/h. Afin d'assurer une production d'ozone stable, le générateur est couplé à un refroidisseur Lauda Ultracool maintenant la température à environ 10 °C.

La dispersion de l'ozone dans l'effluent est assurée par une pompe de recirculation NIKUNI KTM20N alimentée à 60 Hz. La dépression à l'aspiration, de -25 kPa, assure l'entraînement autonome du gaz ozoné, tandis que la mise en pression à 250 kPa au refoulement force sa dissolution dans la phase liquide. La détente qui suit provoque la nucléation de microbulles. En aval de la pompe, un mélangeur statique OHR MX-E15 homogénéise le mélange gaz-liquide et réduit davantage le diamètre des bulles, ce qui accroît l'aire interfaciale spécifique et améliore le transfert de masse de l'ozone vers l'effluent à traiter.

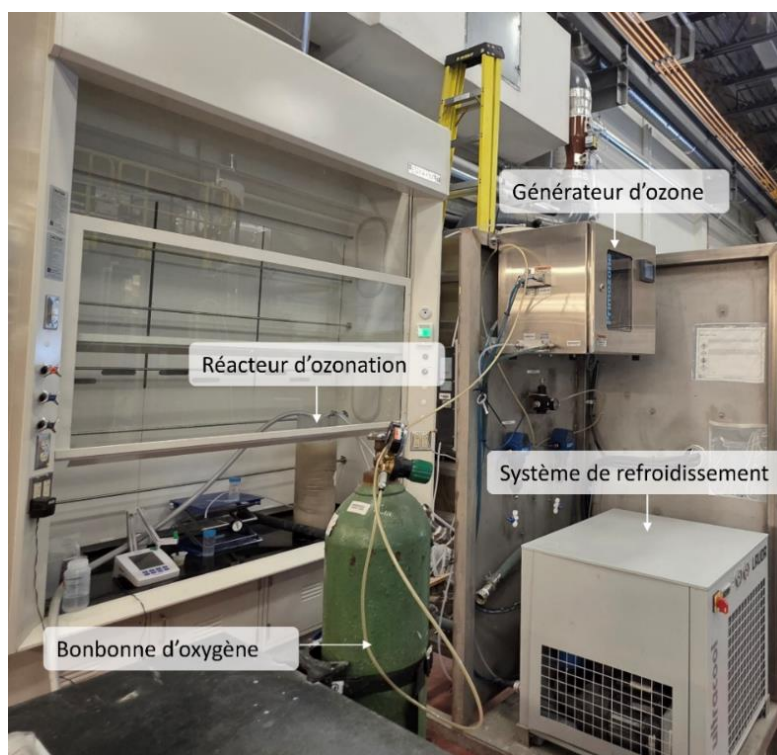


Figure 3.2 Pilote expérimental d'ozonation à microbulles

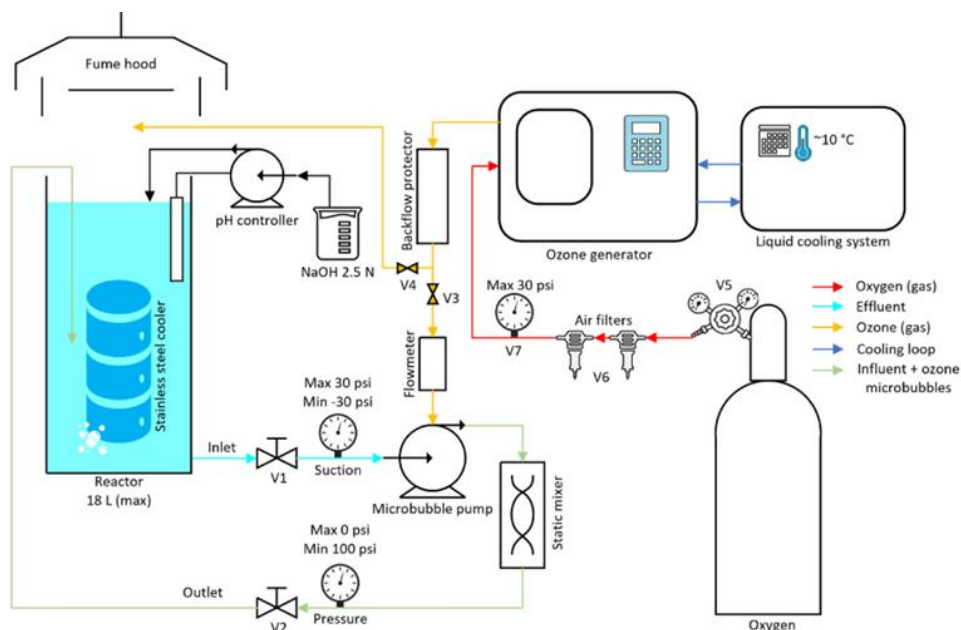


Figure 3.3 Dispositif d’ozonation à microbulles à l’échelle pilote (tiré de Ryskie et al., 2023)

Les essais ont été conduits dans un réacteur contenant 15 L d’effluent. Deux paramètres opératoires ont été maintenus constants afin d’assurer la stabilité et la reproductibilité du procédé. La température a été régulée à 20 °C par un circuit de refroidissement à eau, afin de limiter la diminution de la solubilité de l’ozone et d’éviter l’accélération de sa décomposition à des températures plus élevées. Le pH a été maintenu à 9 par addition d’une solution de NaOH à 2,5 N et suivi en continu à l’aide d’une électrode immergée dans le réacteur, avec des mesures réalisées toutes les 2 min en début d’essai pour suivre les variations rapides de pH liées aux réactions d’oxydation du N-NH₃.

La durée des essais variait entre 60 et 270 min selon la composition de l’effluent traité. Le traitement était poursuivi jusqu’à ce que la concentration en N-NH₃ soit inférieure à 0,5 mg/L, conformément aux exigences du REMMD (Gouvernement du Canada, 2025).

3.1.1 Effluents synthétiques

Des effluents synthétiques ont été préparés à partir d’eau déionisée, avec l’ajout de réactifs appropriés, en ajustant les concentrations en Cl⁻ et en SO₄²⁻ selon un plan expérimental structuré afin de répondre aux OS1 et OS2 (**Tableau 3.1**). La concentration en N-NH₃ a été fixée à 50 mg/L pour l’ensemble des solutions, valeur représentative des effluents miniers canadiens (Zuttah, 1999; Agnico Eagle Mines, 2017; Ryskie, 2017). Un effluent de référence (S0), exempt de Cl⁻ et de SO₄²⁻,

a été inclus comme témoin afin d'isoler l'effet de la salinité sur l'efficacité du traitement de N- NH₃ par ozonation.

Tableau 3.1 Composition des effluents synthétiques et objectifs expérimentaux

Solution	N-NH ₃ (mg/L)	Cl ⁻ (g/L)	SO ₄ ²⁻ (g/L)	Sels utilisés	Objectif
S0	50	0	0	NH ₄ NO ₃	Référence (sans salinité)
S1	50	0,025	0	NH ₄ NO ₃ et NaCl	Objectif spécifique 1
S2	50	0,25	0	NH ₄ Cl et NaCl	
S3	50	0,5	0		
S4	50	1	0		
S5	50	2,5	0		
S6	50	15	0		
S7	50	20	0		
S8	50	25	0		
S9	50	30	0		
S10	50	0	0,1		
S11	50	0	0,25	Na ₂ SO ₄ et (NH ₄) ₂ SO ₄	
S12	50	0	0,5		
S13	50	0	0,75		
S14	50	0	1,2		
S15	50	0	2		
S16	50	0	2,5		
S17	50	0,025	0,25	NaCl, Na ₂ SO ₄ et (NH ₄) ₂ SO ₄	Objectif spécifique 2
S18	50	1	1,2	NaCl, Na ₂ SO ₄ et NH ₄ Cl	
S19	50	2,5	2,5		
S20	50	25	2,5		

Les concentrations en Cl⁻ et en SO₄²⁻ ont été définies en se basant sur les gammes de concentrations observées dans les effluents miniers réels, couvrant trois niveaux de salinité : faible, moyen et élevé (Wagner et al., 2002; Laliberte, 2015; Gonzalez-Merchan et al., 2018; Grimault, 2025; Limouni, 2025). Pour les chlorures, les concentrations testées s'étendent de 0,025 à 30 g/L, réparties en trois gammes : faible (0,025-0,5 g/L), moyenne (0,5-2,5 g/L) et élevée (2,5-30 g/L). Pour les sulfates, les concentrations varient de 0,1 à 2,5 g/L, selon les mêmes trois niveaux: faible (0,1-0,5 g/L), moyen (0,5-1 g/L) et élevé (1-2,5 g/L). Pour chaque gamme, des valeurs représentatives ont été sélectionnées afin d'évaluer de manière systématique l'influence de chaque niveau de concentration sur le traitement du N-NH₃ par ozonation.

Dans un premier temps, les effets individuels du Cl^- (S1 à S9) et du SO_4^{2-} (S10 à S16) ont été étudiés séparément, conformément à OS1. Dans un second temps, quatre effluents combinant les deux anions (S17 à S20) ont été préparés pour évaluer leurs effets sur le traitement du N-NH_3 , conformément à OS2. Les concentrations combinées ont été sélectionnées sur la base des résultats obtenus lors des essais individuels, afin de cibler les conditions les plus représentatives et les plus susceptibles de révéler des interactions entre les deux anions.

Ces effluents synthétiques ont été préparés à l'aide des sels appropriés (NH_4NO_3 , NH_4Cl , NaCl , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), puis homogénéisés afin d'assurer une distribution uniforme des anions. Les solutions ont été préparées juste avant l'expérience et introduites dans le réacteur d'ozonation, garantissant ainsi la stabilité chimique des différentes espèces et la reproductibilité des résultats. Les calculs détaillés des masses de réactifs nécessaires pour atteindre les concentrations cibles sont présentés dans le protocole expérimental présenté en **Annexe A**.

3.1.2 Effluents réels

Afin d'évaluer l'influence de la salinité sur l'efficacité du procédé d'ozonation, des essais ont été réalisés sur des effluents réels en complément des matrices synthétiques.

Deux échantillons d'effluents réels provenant de deux sites miniers distincts et fournis par des partenaires industriels ont été étudiés. Ces effluents représentent des matrices réelles présentant des compositions chimiques contrastées. Chaque effluent correspond à un type de salinité dominante étudié dans ce projet de maîtrise. La composition chimique des effluents, déterminée avant les essais d'ozonation, est présentée au **tableau 3.2**. La concentration en azote oxydable a été calculée en additionnant les concentrations de N-NH_3 , de NO_2^- et de SCN^- .

Tableau 3.2 Caractérisation des effluents réels avant les essais d'ozonation

Effluent réel	pH	CE (mS/cm)	Cl^- (g/L)	SO_4^{2-} (g/L)	N-NH_3 (mg/L)	SCN^- (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	[N oxydable] (mg/L)
R1	5,07	84,9	62,5	1,2	431	<1	92	500
R2	7,03	5,9	0,5	3	134	55,3	94,4	300

L'effluent R1 est caractérisé par une forte concentration en N-NH_3 et une salinité élevée principalement due aux Cl^- , avec une concentration de 62,5 g/L (**Tableau 3.2**). Les essais d'ozonation conduits sur cet effluent visent à évaluer dans quelle mesure une forte concentration

en Cl^- peut, en captant l' O_3 et les radicaux $\bullet\text{OH}$, réduire l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 et augmenter la consommation spécifique d' O_3 .

L'effluent R2 est caractérisé par une salinité principalement due aux SO_4^{2-} , avec une concentration de 2,9 g/L, ainsi qu'une concentration en N-NH_3 de 134 mg/L. Cet effluent contient également des SCN^- (55 mg/L), des précurseurs de N-NH_3 , portant ainsi la concentration totale en azote oxydable à environ 189 mg N/L. Les essais d'ozonation réalisés sur cet effluent visent à évaluer l'impact d'une matrice riche en SO_4^{2-} sur l'enlèvement de l'azote oxydable total. La comparaison avec les matrices synthétiques permet ainsi de valider les observations obtenues et d'évaluer l'efficacité du procédé dans des conditions représentatives des eaux minières réelles.

3.2 Analyses physico-chimiques des effluents synthétiques et réels

Afin de caractériser de manière approfondie les effluents étudiés, un ensemble d'analyses physico-chimiques a été réalisé tout au long des essais à des temps prédéfinis (chaque 15 min). Ces analyses permettent de suivre l'évolution des paramètres clés de l'effluent à traiter et d'évaluer l'efficacité du procédé d'ozonation.

3.2.1 Mesure du pH, du POR et de la CE

Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre calibré avec des solutions étalons de pH connu avant chaque utilisation. Lors des essais d'ozonation, le pH a été suivi directement dans le réacteur à intervalles réguliers de 15 min afin de suivre son évolution au cours du traitement. En raison des réactions d'oxydation du N-NH_3 pouvant entraîner des variations du pH, celui-ci était ajusté et maintenu à pH 9 par addition d'une solution de NaOH à 2,5 N, afin d'assurer l'efficacité du procédé d'ozonation.

Les mesures du potentiel d'oxydo-réduction (POR) ont été effectuées à l'aide d'une sonde POR équipée d'une électrode en platine (Pt) couplée à une électrode de référence standard. Avant chaque série de mesures, la sonde a été étalonnée à l'aide d'une solution standard de potentiel connu (215 mV) afin d'assurer la précision et la fiabilité des lectures. Pour obtenir la valeur du Eh, il est nécessaire d'ajouter 204 mV à la valeur affichée par l'appareil de mesure.

La CE des effluents a été mesurée à l'aide d'un conductimètre portable calibré avant chaque utilisation avec une solution étalon de conductivité connue (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Après étalonnage, les mesures ont été réalisées directement sur les échantillons à intervalles réguliers de 15 min pendant toute la durée du traitement par ozonation.

3.2.2 Mesure de la concentration de N-NH₃

La concentration en N-NH₃ a été mesurée directement à l'aide d'une électrode sélective d'ions (ISE) de marque Thermo Fisher Scientific. Cette sonde est équipée d'une membrane hydrophobe perméable à NH₃, permettant sa diffusion sélective depuis la solution vers l'électrolyte interne. L'électrode a été calibrée à l'aide de quatre solutions étalons du N-NH₃ préparées à partir d'une solution mère de 1000 mg/L, avec des concentrations respectives de 0,5 mg/L, 15 mg/L, 30 mg/L et 50 mg/L. Dans le cadre des essais de traitement des effluents synthétiques et réels, des prélèvements ont été réalisés à des intervalles réguliers de 15 min tout au long de la réaction d'oxydation. Cette stratégie de suivi permet de caractériser l'évolution temporelle des concentrations en N-NH₃ et d'analyser les cinétiques de dégradation associées.

3.2.3 Mesure de la concentration des anions

Les concentrations en Cl⁻, en SO₄²⁻ et en NO₃⁻ ont été mesurées par chromatographie ionique à l'aide d'un appareil de Thermo Fisher Scientific équipé d'un détecteur conductimétrique. Avant l'analyse, les échantillons ont été filtrés à 0,45 µm afin d'enlever les particules susceptibles d'endommager la colonne chromatographique, puis conservés à 4 °C jusqu'à leur analyse.

En raison des fortes salinités des effluents étudiés, des dilutions appropriées ont été réalisées avant chaque analyse afin de protéger le système chromatographique. Pour les échantillons les plus concentrés, des facteurs de dilution allant jusqu'à 100 ont été appliqués.

Les analyses par chromatographie ionique ont été réalisées au début et à la fin des essais d'ozonation afin d'évaluer les variations des concentrations en Cl⁻ et en SO₄²⁻ induites par le traitement. Une attention particulière a été portée à la formation de NO₃⁻, identifié comme l'un des principaux produits d'oxydation du N-NH₃.

En complément, la formation des nitrates a été suivie au cours du temps par méthode colorimétrique (méthode Hach 8039, NitraVer® 5) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Hach DR 6000. La courbe d'étalonnage a été établie à partir d'une solution mère de NO₃⁻ à 1000 mg/L, avec des solutions étalons de 1, 3, 10 et 20 mg/L. Le suivi de la concentration en NO₃⁻ a été réalisé toutes les 15 min afin de suivre leur évolution au cours du traitement.

3.2.4 Caractérisation des métaux dissous

Dans le cas de l'effluent réel R2, caractérisé par la présence de métaux dissous (Al, Co, Mg, Mn) à différentes concentrations, la détermination de ces métaux a été réalisée avant et après le

traitement par ozonation. Les analyses ont été effectuées par spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES).

Avant l'analyse, les échantillons ont été filtrés à 0,45 µm afin d'enlever les matières en suspension et de ne conserver que la fraction dissoute. Les échantillons ont ensuite été acidifiés avec une solution d'acide nitrique (HNO₃) à 2% afin d'assurer la stabilité des métaux dissous. Enfin, les échantillons ont été conservés à 4 °C jusqu'à leur analyse.

3.2.5 Efficacité du traitement du N-NH₃ par ozonation

L'efficacité du traitement de N-NH₃, exprimée en pourcentage (%), permet de quantifier la diminution relative de la concentration en N-NH₃ dans les effluents au cours du procédé d'ozonation. Elle est calculée à partir des concentrations initiale [N-NH₃]_i et finale [N-NH₃]_f, selon l'Équation 3.1:

$$\text{Efficacité} = \frac{[N - NH_3]_i - [N - NH_3]_f}{[N - NH_3]_i} \times 100 \quad (\text{Eq 3.1})$$

Cette approche permet d'évaluer l'influence des différentes concentrations de Cl⁻ et de SO₄²⁻ sur l'enlèvement du N-NH₃ au cours des essais d'ozonation.

3.2.6 Consommation d'ozone

La consommation d'ozone au cours des essais d'ozonation a été calculée à partir du temps de traitement et du débit d'ozone injecté, selon l'Équation 3.2.

$$\text{Consommation } O_3 = \frac{t}{60} \times Q \times \frac{1000}{m} \quad (\text{Eq 3.2})$$

Où:

- t: Temps de traitement (min)
- Q: Débit d'ozone (g/h)
- m: masse de N-NH₃ traitée au cours de l'essai (mg).

3.3 Étude cinétique

Afin d'évaluer l'influence de la composition anionique sur la vitesse d'oxydation du N-NH₃, une étude cinétique a été réalisée pour l'ensemble des effluents synthétiques (S0 à S20) et réels (R1 et R2). Les concentrations résiduelles en N-NH₃ mesurées au cours du traitement ont été ajustées à des modèles cinétiques de pseudo ordres zéro, un et deux à l'aide d'Excel. Avant l'analyse, les

concentrations résiduelles en N-NH₃ inférieures à 0,5 mg/L ont été exclues en raison de l'incertitude analytique associée à la méthode utilisée pour mesurer le N-NH₃, estimée à $\pm 15\%$ dans cette gamme de concentrations.

Pour chaque effluent, le modèle cinétique le plus approprié a été déterminé à partir du coefficient de détermination (R^2) le plus élevé. Les constantes cinétiques correspondantes ont ensuite été utilisées pour comparer quantitativement l'effet des différents anions sur la vitesse d'oxydation du N-NH₃ lors de l'ozonation à microbulles.

Les trois modèles cinétiques évalués sont les suivants:

- **Modèle pseudo ordre 0**

Le modèle cinétique de pseudo ordre zéro suppose que la vitesse de dégradation du N-NH₃ demeure constante au cours du temps et est indépendante de sa concentration. Ce modèle est décrit par l'Équation 3.3 (Yang & Liu, 2022).

$$C(t) = C_0 - K_0 \times t \quad (\text{Eq 3.3})$$

Où C_0 est la concentration initiale en N-NH₃ (mg/L), K_0 la constante cinétique d'ordre 0 (mg/(L.min)) et t le temps de traitement (min).

- **Modèle pseudo ordre 1**

Le modèle cinétique de pseudo ordre 1 suppose que la vitesse de dégradation du N-NH₃ est proportionnelle à sa concentration résiduelle. Ce modèle est décrit par l'Équation 3.4 (Singer & Zilli, 1975; Zuttah, 1999; Jing et al., 2018; Wu, 2022).

$$\ln(C) = \ln(C_0) - K_1 \times t \quad (\text{Eq 3.4})$$

Où K_1 est la constante cinétique de premier ordre (min^{-1}).

- **Modèle pseudo ordre 2**

Le modèle cinétique de pseudo ordre 2 suppose que la vitesse de dégradation du N-NH₃ est proportionnelle au carré de sa concentration résiduelle. Ce modèle est décrit par l'Équation 3.5 (Kuo et al., 1997).

$$1/C = 1/C_0 + K_2 \times t \quad (\text{Eq 3.5})$$

Où K_2 est la constante cinétique de second ordre (L/(mg.min)).

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente et discute les résultats expérimentaux obtenus lors de l'évaluation de l'efficacité de l'ozonation par microbulles pour l'enlèvement de N-NH₃ dans des effluents synthétiques et réels à salinité variable en Cl⁻ et SO₄²⁻. Les résultats sont organisés selon les trois objectifs spécifiques de l'étude. La section 4.1 présente le suivi des conditions opératoires (pH et Eh) pour l'ensemble des essais. Les sections 4.2.1 et 4.2.2 répondent à l'OS1 en analysant séparément l'effet des Cl⁻ (0-30 g/L) et des SO₄²⁻ (0-2,5 g/L) sur des effluents synthétiques. La section 4.2.3 répond à l'OS2 en évaluant l'effet combiné des Cl⁻ et de SO₄²⁻. Enfin, la section 4.3 répond à l'OS3 en validant le procédé sur deux effluents miniers réels. Les données brutes de l'ensemble des paramètres mesurés au cours des essais sont présentées à l'**Annexe B**.

4.1 Suivi des conditions opératoires

4.1.1 Suivi du pH

Pour l'ensemble des essais, incluant les effluents synthétiques et les effluents réels, le pH initial, est compris entre 5,1 et 6,7 selon l'effluent. Il a été ajusté à $9 \pm 0,2$ dès les premières minutes de traitement par ajout de NaOH, puis maintenu stable dans cette plage pendant toute la durée de l'ozonation (**Figure 4.1**).

Le maintien du pH à 9 est essentiel pour deux raisons. À ce pH, l'équilibre NH₄⁺/NH₃ (pK_a = 9,25) favorise la forme non ionisée NH₃, comme l'illustre le diagramme de Pourbaix présenté à la **figure 2.1**. Cette forme est beaucoup plus réactive avec l'ozone que la forme ionique NH₄⁺ (Hoigne & Bader, 1978; Khuntia et al., 2013). Le pH alcalin favorise également la décomposition de l'ozone et la formation d'espèces radicalaires, notamment •OH (comme le montrent les équations 2.10 à 2.17), ce qui peut contribuer à l'oxydation indirecte du N-NH₃. Dans ces conditions, l'oxydation du N-NH₃ peut s'accompagner d'une production d'acidité liée à la formation d'acide nitrique (HNO₃), lequel se dissocie en solution pour libérer des H⁺, ce qui justifie l'ajout contrôlé de NaOH afin de maintenir le pH dans la plage ciblée. Cette stabilisation du pH est essentielle pour comparer les efficacités entre les différentes matrices, puisque la spéciation NH₃/NH₄⁺ et la stabilité de l'ozone dépend fortement du pH.

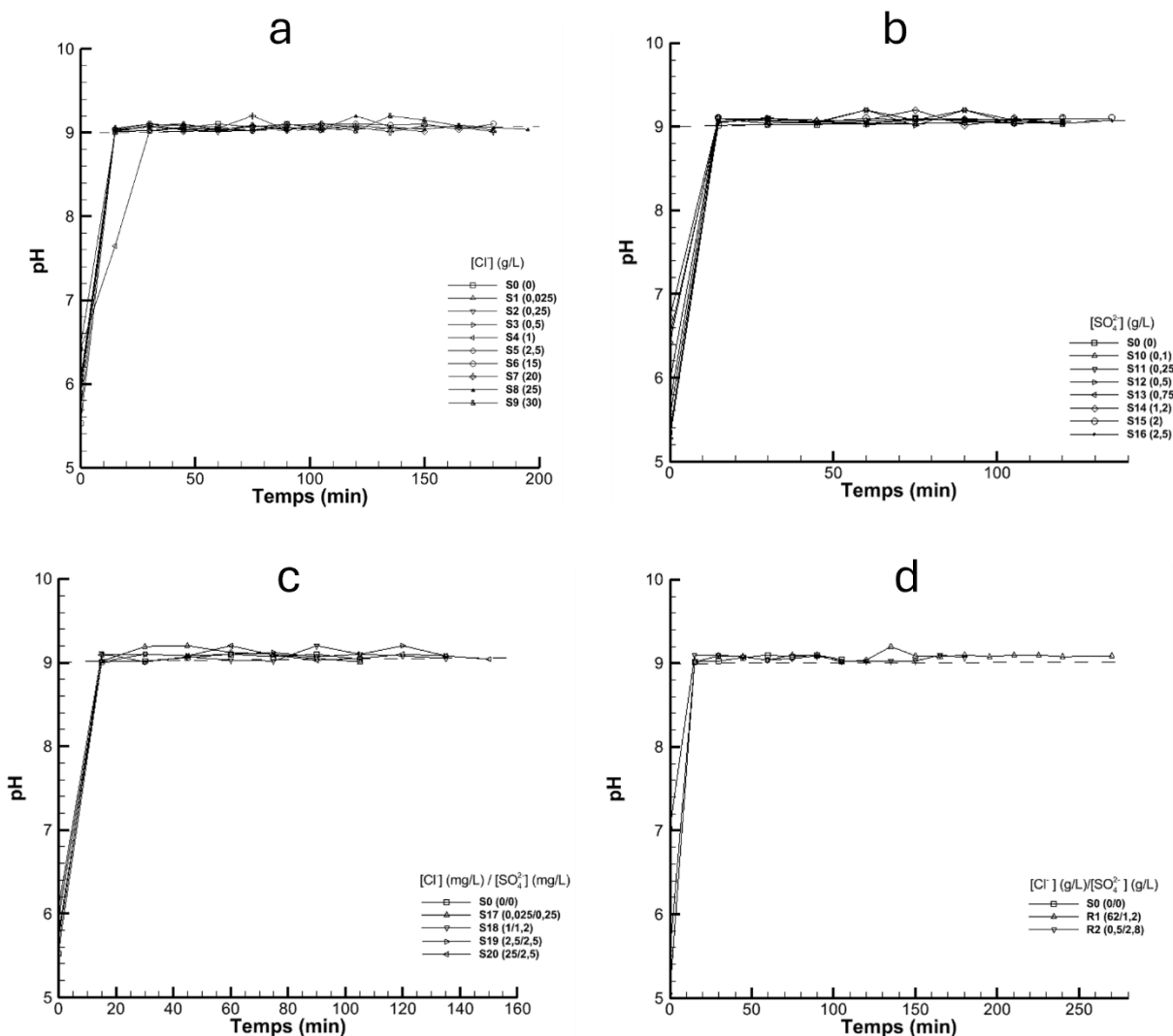


Figure 4.1 Évolution du pH en fonction du temps pour les effluents synthétiques évaluant l'effet des Cl^- (a), des SO_4^{2-} (b), leur effet combiné (c), ainsi que pour les effluents réels R1 et R2 (d)

D'un point de vue opérationnel, le pH final de tous les effluents traités est demeuré proche de 9. Cette plage reste compatible avec les exigences de rejet applicables aux effluents miniers, qui imposent généralement un pH compris entre 6 et 9,5 (selon la Directive 019) (MELCCF, 2025). Aucun ajustement de pH après l'ozonation n'est donc nécessaire avant le rejet de l'effluent final, ce qui représente un avantage par rapport aux procédés d'oxydation avancée opérant à pH acide, comme le procédé Fenton/Fenton-like (Ryskie et al., 2021), qui nécessitent ensuite un ajustement de pH avant le rejet dans le milieu récepteur.

4.1.2 Suivi du Eh

Pour la majorité des effluents synthétiques et réels, le Eh augmente progressivement au cours du traitement, passant de valeurs initiales de 320 - 511 mV à des valeurs finales de 600 - 1025 mV selon la composition anionique de l'effluent (**Figure 4.2**). Cette tendance indique que le milieu devient progressivement plus oxydant au cours de l'ozonation, cohérentes avec la zone de stabilité thermodynamique des NO_3^- dans le diagramme du Pourbaix de l'azote (Appelo, 2015).

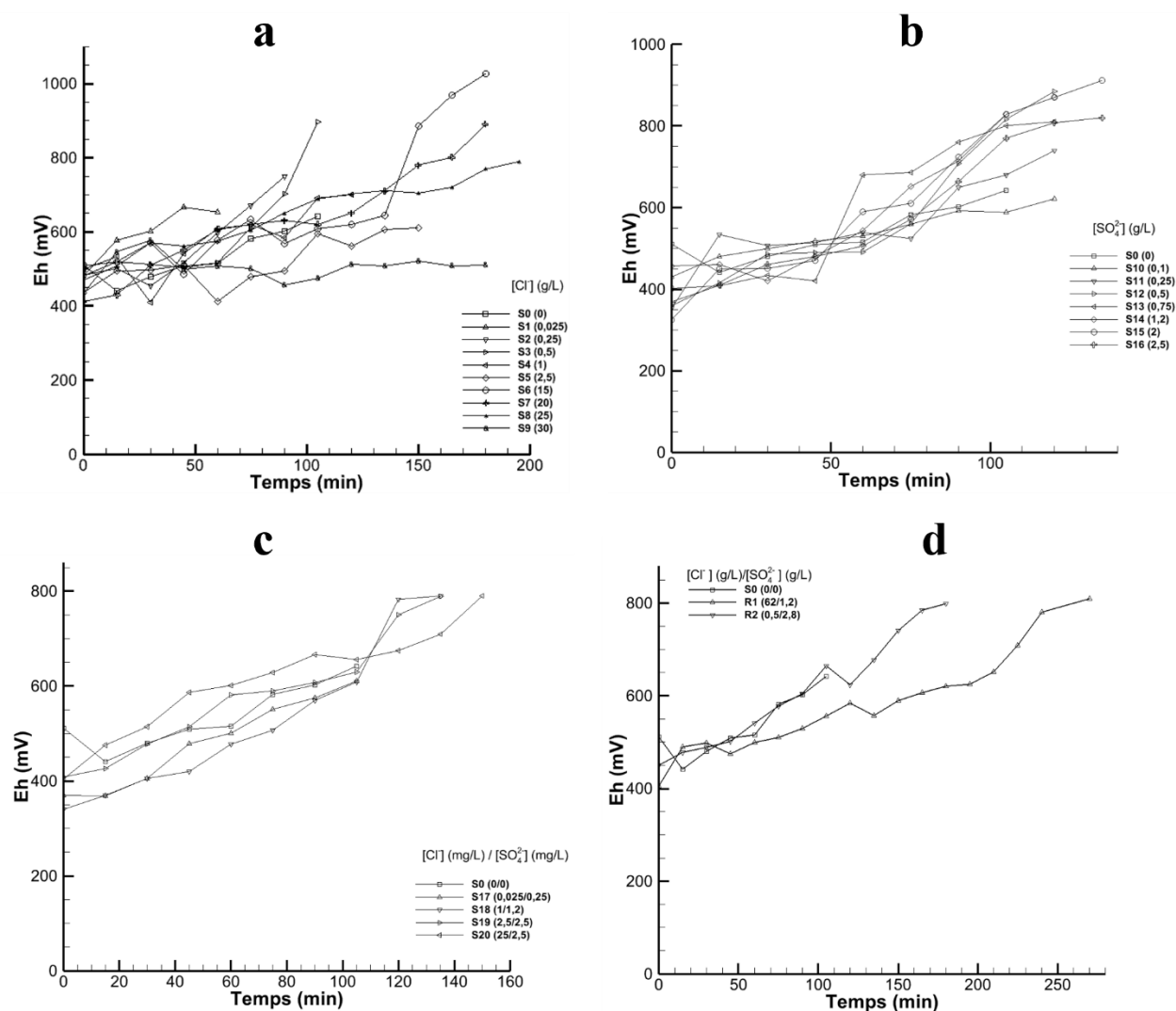


Figure 4.2 Évolution du Eh en fonction du temps pour les effluents synthétiques évaluant l'effet des Cl^- (a), des SO_4^{2-} (b), leur effet combiné (c), ainsi que pour les effluents réels R1 et R2 (d)

L'effluent S9, contenant 30 g/L de Cl^- seulement, présente un comportement distinct: le Eh demeure voisin de 500 mV entre 0 et 180 min. Cette stagnation est cohérente avec une limitation du pouvoir oxydant disponible pour l'oxydation du N-NH₃. Ce comportement contraste avec celui de S20 (25 g/L Cl^- et 2,5 g/L SO_4^{2-}) et de R1 (62,5 g/L Cl^- dans une matrice réelle complexe), pour lesquels le Eh augmente progressivement. Ces résultats suggèrent que le comportement du système oxydant ne dépend pas uniquement de la concentration absolue en chlorures, mais également de la composition globale de la matrice, de la force ionique, de la présence d'autres anions et de la demande concurrente en ozone (Hoigne & Bader, 1978; Ryskie, 2017; Marcotte et al., 2021; Lu et al., 2023).

4.2 Effluents synthétiques

4.2.1 Effet des Cl^- sur l'efficacité du traitement du N-NH₃ par ozonation

Afin de répondre à l'OS1, dix effluents synthétiques (S0-S9) ont été testés avec des concentrations en Cl^- variant de 0 à 30 g/L, gamme représentative des concentrations rencontrées dans les effluents miniers réels canadiens (Wagner et al., 2002; Neculita et al., 2020; Grimault, 2025).

Afin d'évaluer l'impact des Cl^- , les efficacités d'enlèvement du N-NH₃ obtenues pour les effluents salins ont été comparées à celles de l'effluent témoin S0 (sans Cl^-). Dans cet effluent de référence, l'enlèvement complet du N-NH₃ est atteint après 105 min d'ozonation (**Figures 4.3 et 4.4**), pour une consommation d'ozone de 21,6 g O₃/g N-NH₃. La concentration en NO₃⁻ augmente simultanément de 222 à 410 mg/L, soit une production nette de 187 mg/L attribuable à l'oxydation du N-NH₃, la valeur initiale provenant du NH₄NO₃ utilisé comme source de N-NH₃. L'analyse des résultats révèle que l'influence des Cl^- sur l'oxydation du N-NH₃ est principalement contrôlée par le ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$, qui apparaît comme le paramètre déterminant du procédé. En fonction de ce ratio, trois régimes distincts peuvent être identifiés: une zone favorable, une zone de transition et une zone d'inhibition.

- **Zone favorable :** Faibles concentrations en Cl^- ([0 - 0,5] g/L, ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3 \leq 10$) (S0 → S3)

Dans cette gamme, l'ajout de Cl^- améliore les performances par rapport à S0. Une faible concentration en Cl^- (S1, 0,025 g/L) diminue la concentration en N-NH₃ en dessous de 0,1 mg/L en 60 min (- 45 min par rapport à S0) avec une efficacité de 100% et une consommation d'O₃ réduite de 42% (12,6 contre 21,6 g O₃/g N-NH₃). L'augmentation de la concentration en Cl^- à 0,25

g/L (S2) puis à 0,5 g/L (S3) maintient une efficacité $\geq 99,9\%$, le temps de traitement passant à 90 puis à 105 min pour des consommations de 18,1 et de 21,6 g O_3 /g N- NH_3 respectivement. La **figure 4.5** montre que les concentrations en NO_3^- finales restent comparables à S0, confirmant le maintien de la voie d'oxydation $NH_3 \rightarrow NO_3^-$ (équations 2.9 et 2.20). Ce comportement résulte de deux mécanismes complémentaires. Sur le plan physique, l'augmentation de la salinité stabilise les bulles et limite leur coalescence, accroissant le coefficient volumique de transfert de masse (k_{LA} , de 0,65 à 1,5 min^{-1} à 50 g/L de NaCl, soit +130%) et réduisant le diamètre d_{32} des bulles de 1,08 à 0,17 mm (Lu et al., 2023). Sur le plan chimique, le ratio $Cl^-/N-NH_3$ restant faible, le piégeage des $\bullet OH$ par les Cl^- demeure négligeable et la voie d'oxydation indirecte via les $\bullet OH$ reste prédominante. La réaction directe entre l'ozone moléculaire et les Cl^- est par ailleurs largement lente (constante de vitesse de 0,003 $M^{-1}s^{-1}$), ce qui limite la production de chlore actif (HOCl) (Tanaka & Matsumura, 2003), et confirme que l'ozone demeure disponible pour l'oxydation du N- NH_3 dans cette gamme. À titre comparatif, une efficacité élevée a également été rapportée en ozonation catalytique (MgO/Co_3O_4) à pH 8 pour un ratio $Cl^-/N-NH_3$ de 1 à 3, avec 84% d'azote total enlevé en 60 min (Zhang, 2021), ce qui illustre qu'à faible ratio les Cl^- n'inhibent pas l'oxydation du N- NH_3 .

- **Zone de transition :** Concentrations intermédiaires à fortes en Cl^- ([1 – 25] g/L), $10 \leq \text{ratio } Cl^-/N-NH_3 \leq 500$) (S4 à S8)

Au-delà de 0,5 g/L Cl^- , la cinétique ralentit progressivement tout en conservant un enlèvement final $\geq 99,8\%$. Le temps de traitement passe de 120 min (S4, 1 g/L ; 25,2 g O_3 /g N- NH_3) à 150 min (S5, 2,5 g/L ; 30,5 g O_3 /g N- NH_3). Ce ralentissement se stabilise ensuite: S6 (15 g/L) et S7 (20 g/L) atteignent tous deux 99,9% en 180 min pour des consommations d' O_3 quasi identiques (36,1 et 36,5 g O_3 /g N- NH_3), malgré une concentration en Cl^- multipliée par 6 à 8 par rapport à S5. Cette quasi-invariance entre S6 et S7 suggère un équilibre entre la formation d'ECR inhibitrices et leur contribution partielle à l'oxydation. S8 (25 g/L) constitue la limite de cette zone, avec le temps de traitement le plus long de la série (195 min) et la consommation d'ozone la plus élevée (39,7 g O_3 /g N- NH_3) ; la concentration résiduelle en N- NH_3 demeure néanmoins $< 0,5$ mg/L, conforme à la limite du REMMD (Gouvernement du Canada, 2025). Ces résultats indiquent que l'augmentation de la concentration en Cl^- jusqu'à 25 g/L n'altère pas l'efficacité finale d'enlèvement du N- NH_3 , mais entraîne une augmentation progressive du temps de traitement et de la consommation d' O_3 (**Figure 4.6**). Ce ralentissement est attribuable à la formation d'ECR, dont la concentration

s'intensifie avec celle des Cl^- . Les Cl^- réagissent avec les $\bullet\text{OH}$ pour former des espèces telles que $\text{Cl}\bullet$ et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (équations 2.24 à 2.32). Bien que fortement oxydantes, ces espèces sont moins sélectives et moins réactives vis-à-vis du NH_3 que le $\bullet\text{OH}$ (Yang & Liu, 2022; An et al., 2025), d'où une compétition réactionnelle qui diminue la vitesse d'oxydation du contaminant. La stabilité des concentrations en Cl^- avant et après ozonation (variation $< 8\%$ pour S1-S8) confirme l'absence de formation de ClO_3^- et de ClO_4^- . Ce résultat est cohérent avec la littérature, qui rapporte un taux de formation de ClO_4^- extrêmement faible à partir des chlorures par ozonation, même en conditions fortement oxydantes et à fortes concentrations en Cl^- et en O_3 (Rao et al., 2010; Grimault, 2025). Par ailleurs, la formation d'ECR demeure possible selon les équations 2.24 à 2.32. Ces espèces interviennent dans des cycles radicalaires de production et de régénération, sans consommation nette des anions Cl^- , comme le confirme la stabilité des concentrations en Cl^- avant et après ozonation. Afin de déterminer si ces ECR contribuent effectivement à l'oxydation du N- NH_3 via la voie $\text{N-NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$ (Yang & Liu, 2022; An et al., 2025), le bilan stœchiométrique en NO_3^- constitue l'indicateur le plus direct. Pour S4-S8, les NO_3^- mesurés sont comparables aux valeurs théoriques calculées (200 mg/L NO_3^-), avec des écarts de 3 à 8% attribuables à l'incertitude analytique. Ce résultat confirme que la voie d'oxydation $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_3^-$ est maintenue pour l'ensemble des effluents de la zone de transition, et que la contribution des ECR à la voie $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$ est négligeable dans cette gamme de concentrations ($1\text{--}25 \text{ g/L Cl}^-$). Ces observations permettent d'écarter l'hypothèse d'une participation majeure des ECR à l'oxydation du N- NH_3 dans la zone de transition, le ralentissement cinétique observé étant attribuable exclusivement au piégeage progressif des $\bullet\text{OH}$ par les ECR, et non à une contribution oxydante nette de ces espèces.

- **Zone d'inhibition :** Fortes concentrations en Cl^- (30 g/L), $500 < \text{ratio Cl}^-/\text{N-NH}_3 \leq 600$ (S9)

À 30 g/L Cl^- , l'effluent S9 présente un comportement d'inhibition marqué, caractérisé par une stagnation de la concentration en N- NH_3 autour de 35 mg/L dès 75 min . L'efficacité d'enlèvement atteint un plateau à $32,8\%$ après 180 min , comme le montre la **figure 4.4**, et demeurant supérieure à la limite réglementaire du REMMD (Gouvernement du Canada, 2025). La formation de NO_3^- est négligeable ($49,5 \text{ mg/L}$ en 180 min ; **Figure 4.5**) et la consommation d'ozone est la plus basse de la série ($12,3 \text{ g O}_3/\text{g N-NH}_3$), ce qui indique une limitation globale des voies d'oxydation avancée plutôt qu'une conversion complète du N- NH_3 en NO_3^- ou en N_2 . La stabilité du potentiel redox autour de 500 mV (section 4.1.2) suggère une diminution de la production d'espèces oxydantes

réactives disponibles pour l'oxydation du N-NH_3 . Cette inhibition observée est cohérente avec la littérature. À 50 g/L Cl^- , la concentration maximale en $\bullet\text{OH}$ ne représente plus que 23% de celle mesurée sans sel (Lu et al., 2023), et un effet inhibiteur similaire apparaît dès ≈ 30 g/L de salinité en UV/ozonation catalysée au fer (An et al., 2025). L'effet dépend toutefois fortement du pH et du ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$: en milieu alcalin, un ratio Cl^-/N élevé (50/1) diminue l'efficacité (73 contre 87% à 1/1), alors qu'en milieu neutre ou acide il accélère au contraire le traitement et favorise la formation d'azote gazeux (Yang & Liu, 2022); une salinité de 36 g/L peut même rester sans effet lorsque le ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ demeure autour de 90 (Mzoughi et al., 2025).

Ces résultats de la présente étude indiquent que la transition vers une zone d'inhibition du procédé se situe approximativement dans l'intervalle 25-30 g/L de Cl^- , dans les conditions opératoires considérées. Cette estimation demeure toutefois indicative en raison de la résolution expérimentale limitée dans cette gamme de concentrations. Une caractérisation plus fine, basée sur des incréments plus faibles, serait nécessaire afin d'affiner la zone de transition et de définir plus précisément le seuil d'inhibition.

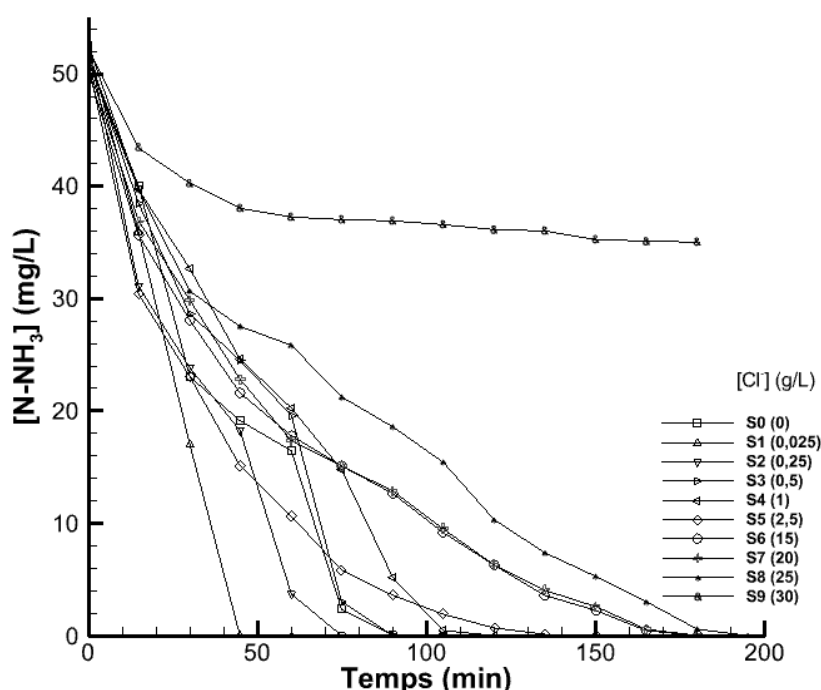


Figure 4.3 Influence de la concentration en Cl^- sur l'évolution de la concentration en N-NH_3 pour les effluents synthétiques (S0 à S9) en fonction du temps

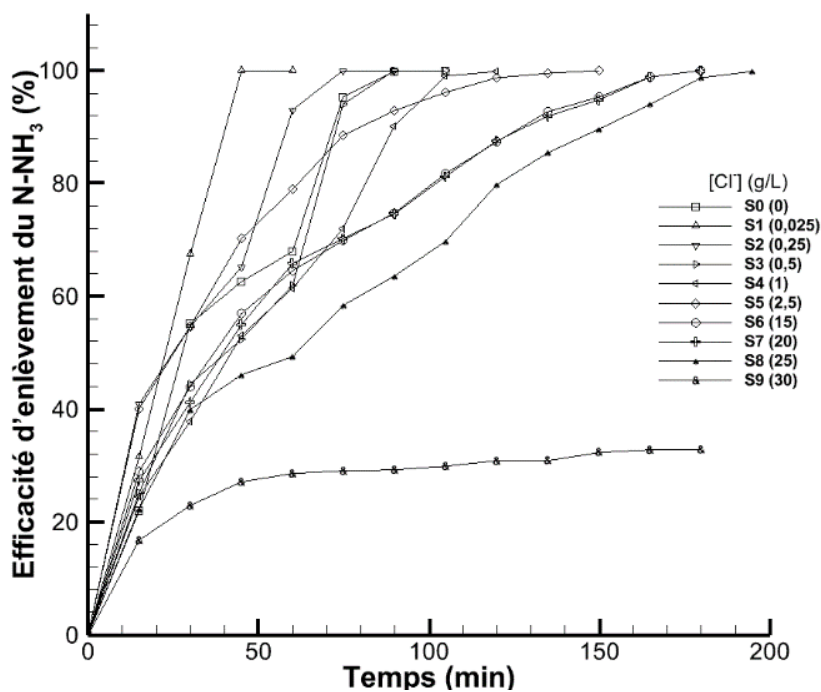


Figure 4.4 Influence de la concentration en Cl^- sur l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 pour les effluents synthétiques (S0 à S9) en fonction du temps

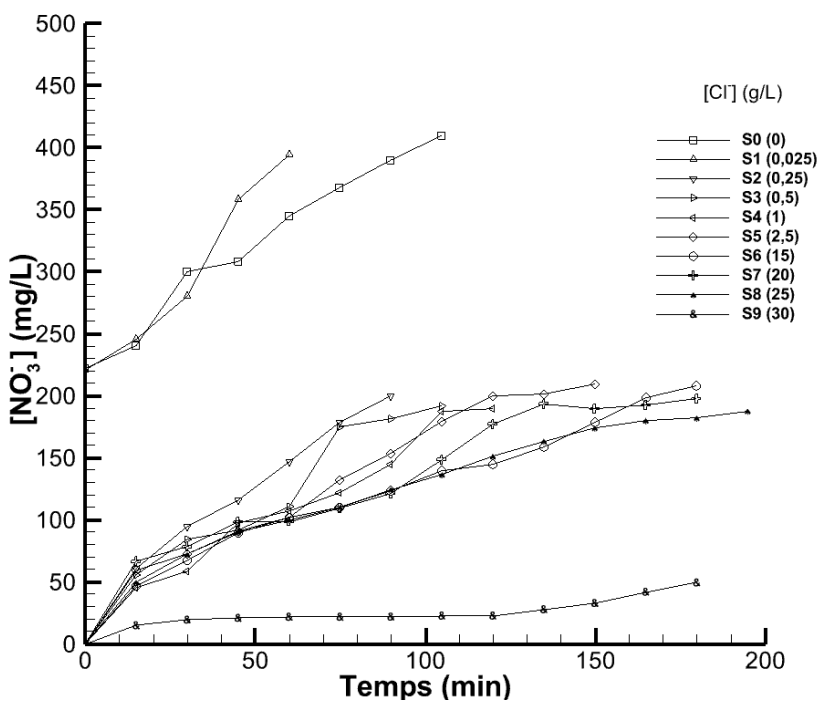


Figure 4.5 Influence de la concentration en Cl^- sur l'évolution de la concentration en NO_3^- pour les effluents synthétiques (S0 à S9) en fonction du temps

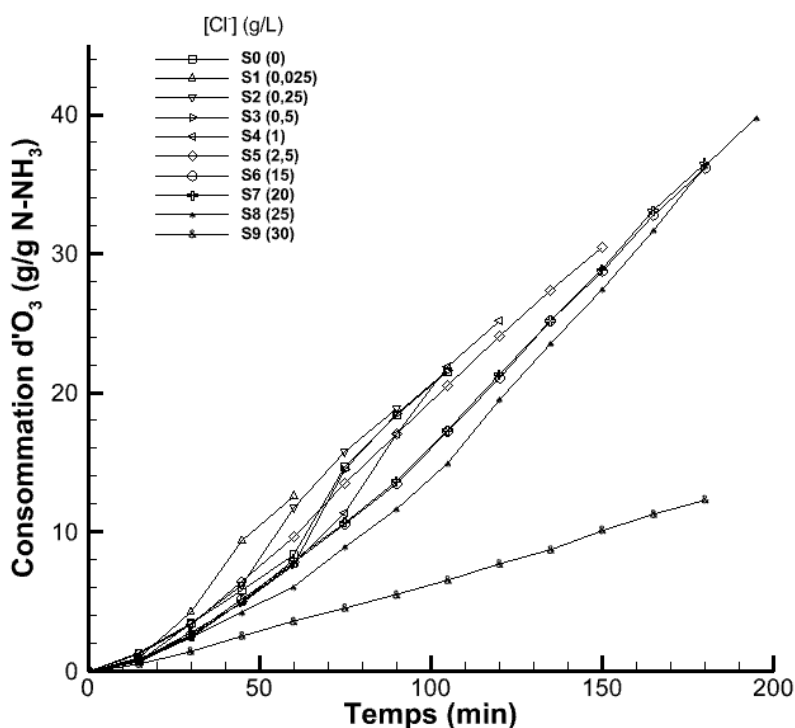


Figure 4.6 Influence de la concentration en Cl^- sur la consommation d' O_3 pour les effluents synthétiques (S0 à S9) en fonction du temps

Le comportement des Cl^- , caractérisé par une transition d'un effet favorable à une inhibition marquée selon le ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$, souligne la nécessité de considérer l'effet couplé des autres anions présents dans les effluents miniers. Parmi ceux-ci, les SO_4^{2-} constituent l'anion majoritaire dans la plupart des matrices réelles, alors que leur influence sur l'oxydation du N-NH_3 par ozonation demeure encore limitée et peu caractérisée. Leur effet a été ainsi évalué dans la section suivante, dans des conditions opératoires comparables.

4.2.2 Effet des SO_4^{2-} sur l'efficacité du traitement du N-NH_3 par ozonation

Contrairement aux Cl^- , dont l'effet sur le traitement du N-NH_3 est fortement conditionné par le ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ et peut conduire à une inhibition totale au-delà de 30 g/L (section 4.2.1), les SO_4^{2-} influencent la cinétique d'oxydation du N-NH_3 de manière beaucoup moins marquée. Sur toute la gamme testée (0,1-2,5 g/L SO_4^{2-}), tous les effluents S10-S16 atteignent un enlèvement supérieur à 99% (Figures 4.7 et 4.8). Le temps de traitement demeure constant à 120 min pour les effluents

S10 à S14 (0,1-1,2 g/L SO_4^{2-}), avant d'augmenter légèrement à 135 min pour S15 et S16, correspondant respectivement à 2 et 2,5 g/L SO_4^{2-} . La consommation d' O_3 (**Figure 4.9**) reste comprise entre 23,6 et 27,2 g O_3 /g N- NH_3 , soit une augmentation de seulement 11% alors que la concentration en SO_4^{2-} est multipliée par 25 (0,1 $\rightarrow$ 2,5 g/L), témoignant de la faible sensibilité du procédé aux SO_4^{2-} dans les conditions testées.

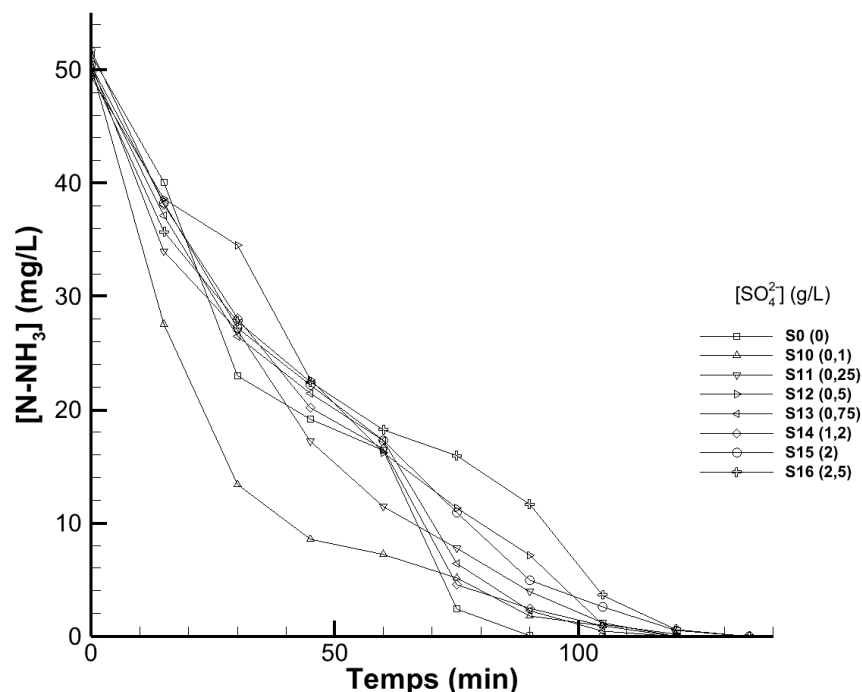


Figure 4.7 Influence de la concentration en SO_4^{2-} sur l'évolution de la concentration en N- NH_3 pour les effluents synthétiques (S0, S10 à S16) en fonction du temps

Une accélération cinétique initiale est observée à faibles concentrations en SO_4^{2-} : à 15 min, S10 atteint 45% d'enlèvement contre 22% pour S0, attribuable à l'effet des SO_4^{2-} sur la diminution de la taille des microbulles d' O_3 et l'amélioration du transfert de masse gaz-liquide (Lu et al., 2023; Qin, 2026). Cet effet positif s'atténue à mesure que la concentration en SO_4^{2-} augmente (34% à 15 min pour S11), les fluctuations observées ensuite (30% pour S12, 47% pour S13 et 50% pour S16 à 30 min) ne présentant pas de tendance corrélée à la concentration en SO_4^{2-} et n'affectant pas l'efficacité finale du procédé d'ozonation.

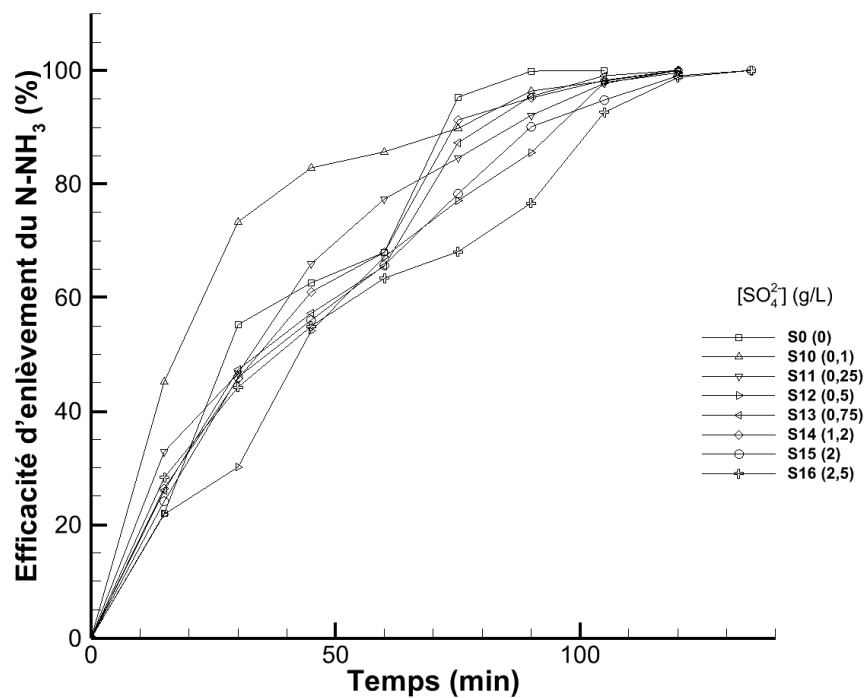


Figure 4.8 Influence de la concentration en SO_4^{2-} sur l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 pour les effluents synthétiques (S0, S10 à S16) en fonction du temps

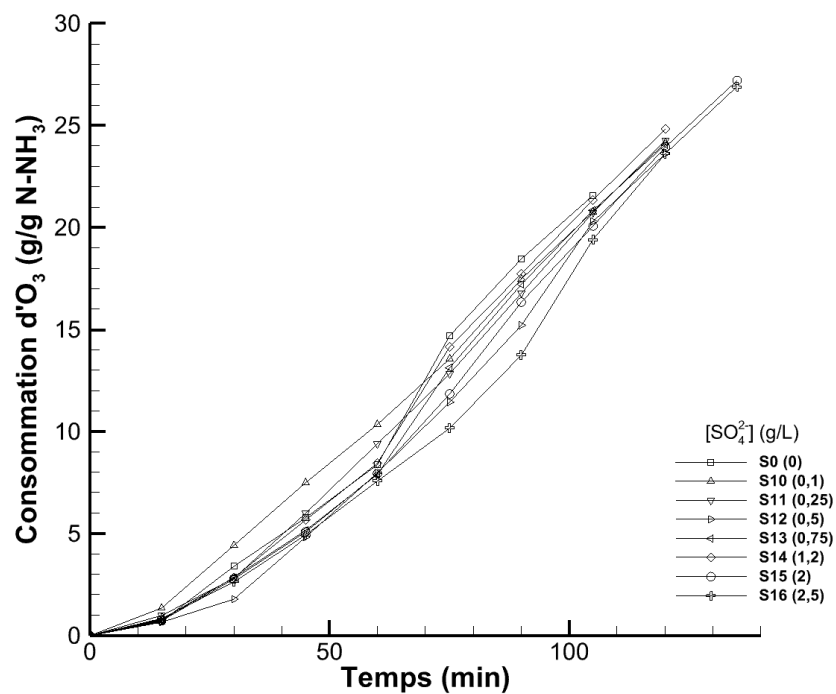


Figure 4.9 Influence de la concentration en SO_4^{2-} sur la consommation d' O_3 pour les effluents synthétiques (S0, S10 à S16) en fonction du temps

L'absence d'effet inhibiteur global peut être expliquée par plusieurs mécanismes complémentaires. Dans le système étudié, la formation de radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ via la réaction avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ demeure cinétiquement défavorisée dans le système étudié en l'absence de PS ou PMS, limitant ainsi leur génération à des quantités négligeables (Li et al., 2022; Huang et al., 2024). Cette limitation contraste avec les procédés d'oxydation avancée activés, tels que le système O_3/PMS , dans lequel la production simultanée de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et de $\cdot\text{OH}$ est accrue (0,45 mol $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{mol O}_3$ et 0,43 mol $\cdot\text{OH}/\text{mol O}_3$ consommé), confirmant que la formation efficace de radicaux sulfate nécessite des conditions d'activation spécifiques (Yang et al., 2015). Par ailleurs, en conditions alcalines (pH 9, dans cette étude), les $\text{SO}_4^{\cdot-}$ éventuellement formés, même à des faibles concentrations, sont rapidement reconvertis en SO_4^{2-} avec régénération simultanée de $\cdot\text{OH}$, ce qui maintient la disponibilité des espèces oxydantes actives pour l'oxydation du N-NH_3 (Chen et al., 2019; Gao, 2020). Enfin, l'analyse du bilan en NO_3^- (**Figure 4.10**) pour S11 à S16 montre des NO_3^- mesurés (194-207 mg/L) proches des valeurs théoriques attendues, avec des écarts de 3 à 9% non corrélés à la concentration en SO_4^{2-} et attribuables aux incertitudes analytiques (comme discuté à la section 4.2.1). Ces résultats confirment la prédominance de la voie d'oxydation $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_3^-$ et suggèrent une contribution négligeable des voies impliquant les $\text{SO}_4^{\cdot-}$ vers la formation de N_2 . Dans ce contexte, l'effet global des SO_4^{2-} résulte d'un équilibre entre une formation limitée de radicaux sulfate et des effets physiques favorisant le transfert de masse, conduisant à une influence globale négligeable sur l'efficacité finale d'enlèvement du contaminant. Cette faible sensibilité aux SO_4^{2-} est cohérente avec la littérature pour les systèmes d'ozonation sans catalyseur. En ozonation à microbulles, un enlèvement de 99% du N-NH_3 était maintenu en présence de 0,7 g/L SO_4^{2-} dans un effluent réel ($[\text{N-NH}_3]_i = 32 \text{ mg/L}$, pH 9, débit d' $\text{O}_3 = 75 \text{ g/h}$), indiquant que la concentration en SO_4^{2-} n'a pas constitué un facteur limitant dans ces conditions (Ryskie, 2017). Cette robustesse est confirmée à des concentrations plus élevées: un enlèvement de 99,7% était maintenu en présence de 2,4 g/L SO_4^{2-} ($[\text{N-NH}_3]_i = 110 \text{ mg/L}$, pH 9, débit d' $\text{O}_3 = 22 \text{ g/h}$), soit une concentration comparable à la valeur maximale testée dans la présente étude (Mzoughi et al., 2025). Un enlèvement complet du N-NH_3 a également été rapporté à 3 g/L SO_4^{2-} ($[\text{N-NH}_3]_i = 85 \text{ mg/L}$, pH 9, débit d' $\text{O}_3 = 11 \text{ g/h}$), soit une concentration 20% supérieure à la valeur maximale testée dans la présente étude, confirmant l'absence de seuil d'inhibition jusqu'à cette concentration dans des conditions opératoires comparables (Limouni, 2025). L'ensemble de ces résultats, obtenus sur une

gamme de 0,7 à 3 g/L en SO_4^{2-} ozonation à microbulles sans catalyseur, confirme la robustesse du procédé en milieu sulfaté. En électro-oxydation, une concentration de 6 g/L SO_4^{2-} , soit 2,4 fois supérieure à la concentration maximale testée dans la présente étude, n'a diminué l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 que de 97 à 88%, illustrant la faible réactivité des SO_4^{2-} vis-à-vis des espèces oxydantes dans le système (Mandal et al., 2020). Contrairement à l'ozonation à microbulles, l'ozonation catalytique présente une sensibilité plus élevée aux SO_4^{2-} . Une diminution de l'efficacité de 100 à 90% a été observée en présence de seulement 96 mg/L SO_4^{2-} dans un système d'ozonation catalytique $\text{MgO/Co}_3\text{O}_4$ à pH 8 (Zhang, 2021). Une tendance comparable a été rapportée pour une concentration de 50 mg/L SO_4^{2-} dans un système analogue, avec une diminution de 85 à 77% à pH 9 (Chen et al., 2018). Ces concentrations inhibitrices (50-96 mg/L) sont 25 à 50 fois inférieures aux concentrations sans effet en ozonation à microbulles sans catalyseur, soulignant la différence fondamentale entre les deux procédés.

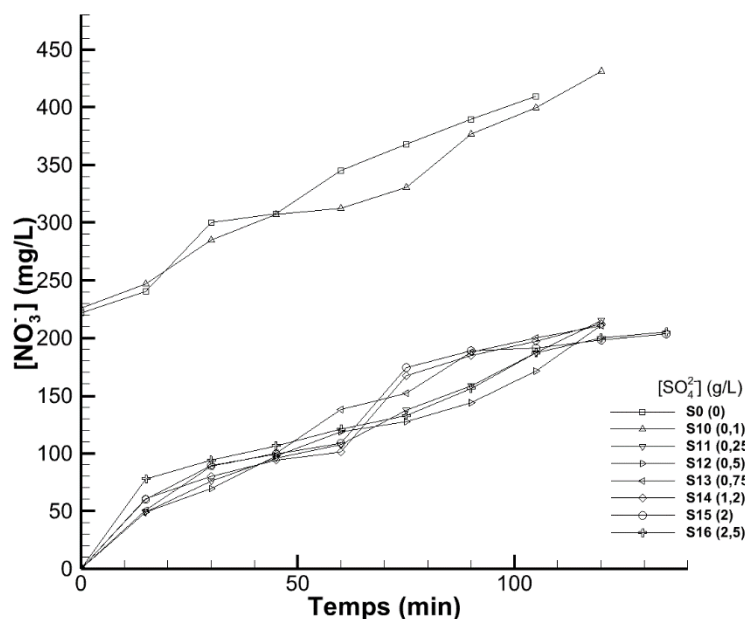


Figure 4.10 Influence de la concentration en SO_4^{2-} sur l'évolution de la concentration en NO_3^- pour les effluents synthétiques (S0, S10 à S16) en fonction du temps

Les sections 4.2.1 et 4.2.2 ont caractérisé séparément l'effet des Cl^- et des SO_4^{2-} sur le traitement du N-NH_3 par ozonation à microbulles, mettant en évidence deux comportements distincts: les Cl^- exercent un effet non linéaire conditionné par le ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$, tandis que les SO_4^{2-}

n'induisent aucune inhibition dans la gamme testée (0,1-2,5 g/L). Les effluents miniers réels étant caractérisés par la présence simultanée de ces deux anions à des concentrations variables, la nature de leur interaction combinée sur la cinétique d'oxydation du N-NH₃, qu'elle soit additive, positive ou négative par rapport aux effets individuels, demeure à établir. La section suivante évalue l'effet combiné des Cl⁻ et des SO₄²⁻ afin de déterminer le régime d'interaction dominant dans les conditions opératoires utilisées.

4.2.3 Effet combiné des Cl⁻ et des SO₄²⁻

Les résultats de cette section montrent que l'ensemble des effluents S17-S20, y compris S20 (25 g/L Cl⁻ + 2,5 g/L SO₄²⁻), atteignent une efficacité finale de 99,8% et respectent la limite du REMMD (< 0,5 mg/L N) (Gouvernement du Canada, 2025). Trois comportements se distinguent selon le niveau de concentration.

- **Effet positif:** Faibles concentrations du Cl⁻ et SO₄²⁻ (S17)

L'effluent synthétique S17 (0,025 g/L Cl⁻ + 0,25 g/L SO₄²⁻) présente les meilleures performances de la série combinée: 99,9% d'enlèvement en 105 min pour une consommation de 21 g O₃/g N- NH₃, légèrement inférieure à S0 (21,6 g O₃/g N-NH₃). La cinétique initiale est nettement plus rapide que celle de la référence: à 15 min, l'efficacité atteint 36,8 contre 22% pour S0, et 84 contre 68% à 60 min (**Figures 4.11 et 4.12**). Le temps de traitement (105 min) s'établit entre ceux des deux anions pris séparément à ces concentrations, tandis que la cinétique initiale dépasse celle de S0. Cet effet positif relève du mécanisme physique identifié dans la littérature et discuté aux sections 4.2.1 et 4.2.2: la présence des deux anions inhibe la coalescence des microbulles d'O₃, réduit leur taille et améliore le transfert de masse gaz-liquide, sans piéger significativement les •OH disponibles pour l'oxydation du N- NH₃ (Qin, 2026).

- **Effet additif faible:** Concentrations intermédiaires du Cl⁻ et SO₄²⁻ (S18-S19)

À des concentrations intermédiaires (1 g/L Cl⁻ + 1,2 g/L SO₄²⁻ pour S18 ; 2,5 g/L Cl⁻ + 2,5 g/L SO₄²⁻ pour S19), l'amélioration dans S17 n'est plus observée, et les performances correspondent à un effet additif modéré des deux anions. Les deux effluents atteignent 99,8% en 135 min, avec des efficacités à 60 min (67,1 et 65,7%) légèrement inférieures à S0 (68%). L'augmentation simultanée des concentrations en Cl⁻ et SO₄²⁻ entre S18 et S19 n'entraîne aucune variation des performances globales (même temps de traitement et même consommation d'O₃), indiquant une saturation cumulative de l'effet des deux anions dans cette gamme. Par rapport aux deux anions pris séparément à des concentrations comparables (S4 et S14: tous les deux à 120 min), la combinaison

n'allonge le traitement que de 15 min, traduisant un effet additif modéré. Cet allongement semble résulter d'une compétition cumulative des deux anions vis-à-vis des $\bullet\text{OH}$: les Cl^- forment des ECR et les SO_4^{2-} forme des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Ces deux effets demeurent cependant modérés dans cette gamme de concentrations: les ECR issues des Cl^- sont insuffisantes pour bloquer totalement les $\bullet\text{OH}$ (contrairement à S9, section 4.2.1), et les $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se reconvertissent quasi instantanément en $\bullet\text{OH}$ à pH 9 (section 4.2.2), limitant leur effet inhibiteur et maintenant une activité oxydante suffisante pour atteindre un enlèvement quasi complet. Ces résultats sont cohérents avec la littérature: à pH 9, les efficacités d'enlèvement du N- NH_3 obtenues en présence de SO_4^{2-} sous forme $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (25,93%) et de Cl^- sous forme NH_4Cl (24,57%) ont été quasi identiques durant 1 h d'ozonation (Yang & Liu, 2022), confirmant que dans la gamme de concentrations intermédiaires testée, la compétition des deux anions vis-à-vis des $\bullet\text{OH}$ produit un effet additif modéré sans inhibition significative de la voie d'oxydation $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_3^-$.

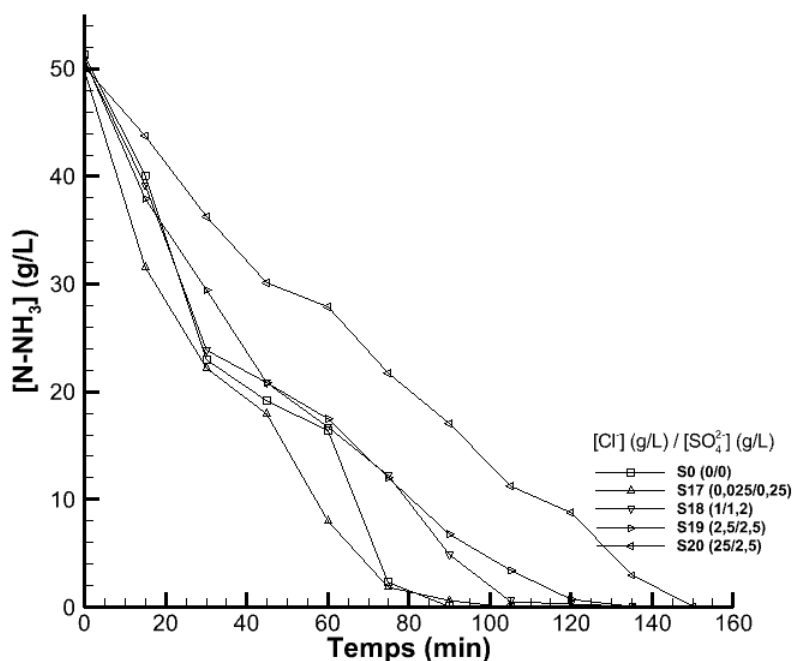


Figure 4.11 Influence de la concentration en Cl^- et SO_4^{2-} sur l'évolution de la concentration en N- NH_3 pour les effluents synthétiques (S0, S17 à S20) en fonction du temps

▪ **Effet positif marquée:** Forte concentration en Cl^- (S20)

L'effluent synthétique S20 (25 g/L Cl^- + 2,5 g/L SO_4^{2-}) présente le comportement le plus remarquable de la série étudiée. La concentration en N- NH_3 décroît de 50 à 0,08 mg/L en 150 min

(99,8%), pour une consommation d' O_3 de 30 g O_3 /g N- NH_3 (**Figure 4.13**). Comparativement à l'effluent S8, contenant uniquement 25 g/L Cl^- , l'ajout de 2,5 g/L SO_4^{2-} réduit le temps nécessaire pour atteindre la concentration résiduelle cible de 195 à 150 min et diminue la consommation d' O_3 de 10 g O_3 /g N- NH_3 . Une première hypothèse repose sur une contribution chimique des SO_4^{2-} à la formation d'ECR. En effet, les radicaux $SO_4^{\bullet-}$ peuvent réagir avec les Cl^- pour former des $Cl^{\bullet}$ supplémentaires (Lutze et al., 2015), susceptibles d'oxyder le N- NH_3 selon la voie menant à la formation de N_2 . Toutefois, cette hypothèse n'est pas confirmée par le bilan des NO_3^- . L'écart entre la concentration de NO_3^- théorique, attendue d'après le bilan azoté, et la concentration mesurée atteint 9% pour S20, une valeur comparable à celles observées pour les autres effluents et qui ne montre aucune corrélation avec les concentrations en Cl^- ou en SO_4^{2-} (**Figure 4.14**). Ces résultats indiquent que la voie dominante d'oxydation demeure la conversion du NH_3 en NO_3^- , tandis que la contribution éventuelle des ECR à la formation de N_2 reste limitée dans les conditions étudiées.

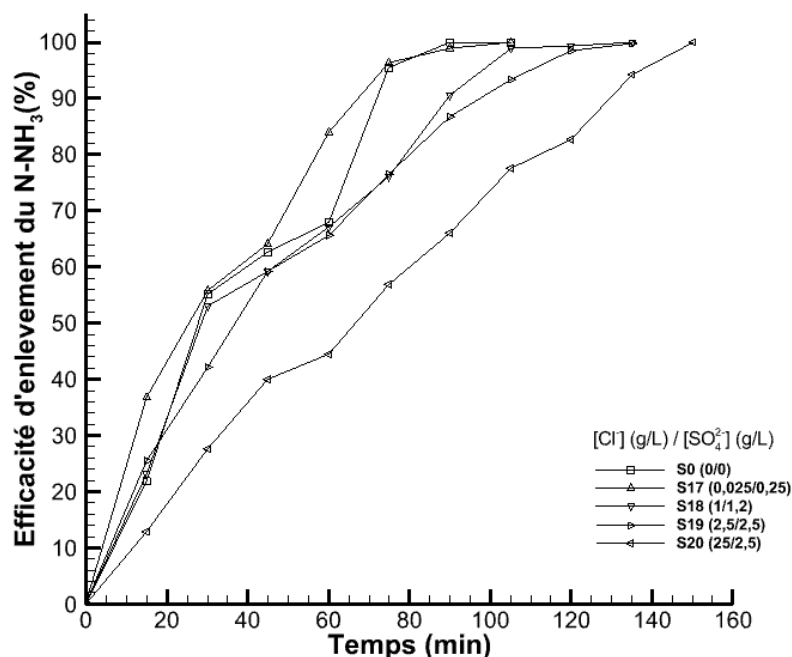


Figure 4.12 Influence de la concentration en Cl^- et SO_4^{2-} sur l'efficacité d'enlèvement du N- NH_3 pour les effluents synthétiques (S0, S17 à S20) en fonction du temps

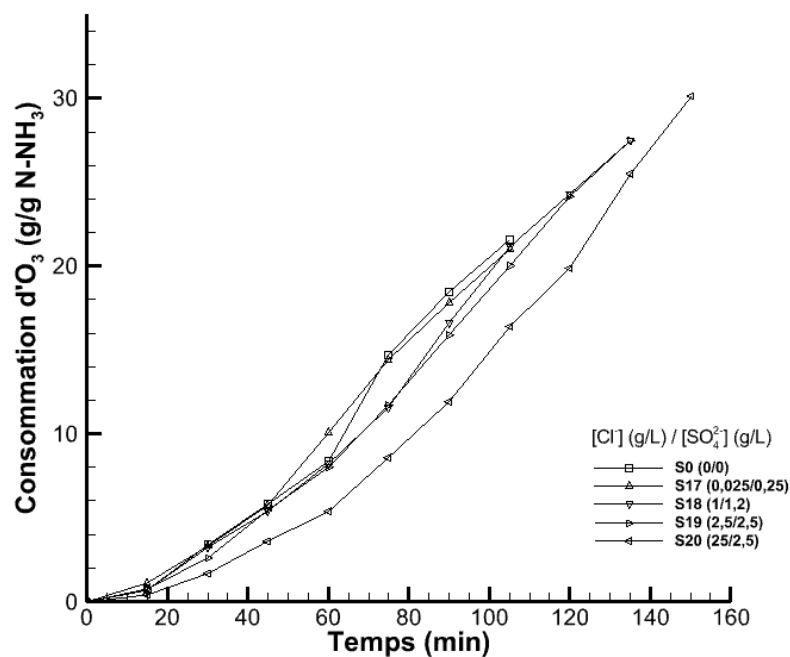


Figure 4.13 Influence de la concentration en Cl^- et SO_4^{2-} sur la consommation d' O_3 pour les effluents synthétiques (S0, S17 à S20) en fonction du temps

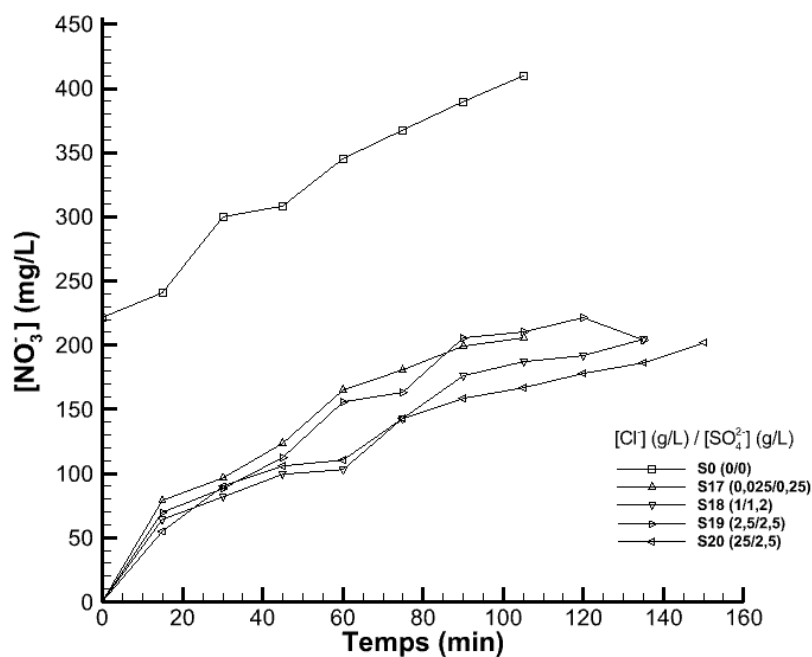


Figure 4.14 Influence de la concentration en Cl^- et SO_4^{2-} sur l'évolution de la concentration en NO_3^- pour les effluents synthétiques (S0, S17 à S20) en fonction du temps

L'amélioration observée pour S20 est donc attribuée principalement à un effet physique. Bien que les deux anions Cl^- et SO_4^{2-} favorisent individuellement le transfert de masse gaz-liquide de l' O_3 , leur présence simultanée pourrait renforcer cet effet. Cette amélioration du transfert de masse compenserait partiellement le piégeage des radicaux $\bullet\text{OH}$ par les ECR générées à forte concentration en Cl^- , ce qui expliquerait les performances supérieures de S20 par rapport à S8.

Les résultats obtenus sur les effluents synthétiques (S0-S20) permettent d'identifier les principaux mécanismes contrôlant l'effet de la salinité sur le traitement du N- NH_3 par ozonation à microbulles. Le ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ constitue le paramètre clé de l'efficacité du procédé, structurant trois zones successives (favorable, transition, inhibition). Les SO_4^{2-} , dont l'effet individuel est négligeable dans la gamme testée (0,1-2,5 g/L), jouent un rôle atténuateur en présence de fortes concentrations en Cl^- , comme l'illustre S20. Ces résultats ont toutefois été obtenus en conditions simplifiées ($[\text{N-NH}_3]_0$ fixée à 50 mg/L, absence de précurseurs d'azote ammoniacal). Les effluents miniers réels présentent des matrices anioniques complexes dont la demande en O_3 et les interactions anioniques ne peuvent être prédites à partir des seuls essais synthétiques, ce qui justifie l'évaluation du procédé sur les effluents réels R1 et R2 présentée à la section suivante.

4.3 Effluents réels

Cette section présente les résultats du traitement par microbulles d'ozone de deux effluents miniers réels aux matrices ioniques contrastées: i) R1 (salinité dominée par les Cl^-) et ii) R2 (salinité dominée par les SO_4^{2-}). Ces essais visent à valider, dans des matrices réelles complexes, les tendances observées avec les effluents synthétiques (sections 4.2).

L'effluent R1 (62,5 g/L Cl^- , 1,2 g/L SO_4^{2-} , 431 mg/L N- NH_3) atteint un enlèvement quasi complet du N- NH_3 après 270 min d'ozonation, la concentration résiduelle passant de 431 à 0,013 mg/L (**Figures 4.15 et 4.16**), conforme à la limite REMMD (Gouvernement du Canada, 2025). Durant la phase initiale (0-105 min), les faibles efficacités (21% à 60 min, contre 68% pour S0) s'expliquent par deux mécanismes concurrents: (i) la forte concentration en Cl^- favorise la formation d'ECR, entraînant une consommation partielle des radicaux $\bullet\text{OH}$ (section 4.2.1); (ii) les 92 mg/L de NO_2^- consomment préférentiellement l' O_3 , limitant sa disponibilité pour l'oxydation du NH_3 . L'amélioration de la cinétique à partir de 105 min coïncide avec l'épuisement quasi total des NO_2^- (< 0,7 mg/L), entraînant une augmentation de la fraction d'oxydant disponible pour le NH_3 . Cette transition est cohérente avec l'évolution des NO_3^- (**Figure 4.17**), qui suggère un changement de régime réactionnel: une phase initiale dominée par l'oxydation des NO_2^- , suivie

d'une phase principalement gouvernée par l'oxydation du NH_3 . Le bilan azoté révèle toutefois une voie secondaire. L'oxydation complète des 431 mg/L de N-NH_3 et des 92 mg/L de NO_2^- produirait théoriquement $\approx 1,7$ g/L de NO_3^- , alors que la valeur maximale mesurée n'atteint que 1 g/L. Cet écart ($\sim 40\%$) indique une conversion partielle du N-NH_3 en N_2 , attribuée à l'intervention des ECR générées par les fortes concentrations en Cl^- . Cette voie réactionnelle secondaire concorde avec les résultats obtenus sur une saumure résiduaire contenant 17 g/L de Cl^- , dans laquelle l'ozonation a favorisé la conversion d'une fraction importante de N-NH_3 en N_2 (Tanaka & Matsumura, 2003).

Le résultat marquant de R1 réside dans le contraste avec les essais synthétiques. Malgré une concentration en Cl^- largement supérieure au seuil d'inhibition identifié sur les effluents synthétiques (25-30 g/L; section 4.2.1), R1 atteint un enlèvement complet, là où S9 (30 g/L Cl^- seuls) plafonnait à 32,8%. Cette contradiction s'explique par l'analyse des résultats en termes de ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$, identifié comme paramètre clé sur les effluents synthétiques. Avec une concentration en N-NH_3 de 431 mg/L, R1 présente un ratio d'environ 145, correspondant à la zone de transition (20-500), contrairement au régime d'inhibition observé à des ratios proches de 600 (S9). Le procédé d'ozonation reste donc efficace dans cette zone, bien que le temps de traitement et la consommation d' O_3 augmentent. Cette robustesse est, en outre, renforcée par deux mécanismes propres à la matrice réelle. Sur le plan physique, les deux anions améliorent le transfert de masse gaz-liquide (Lu et al., 2023; Qin, 2026). Sur le plan chimique, les ECR issues des Cl^- ne se limitent pas à piéger les $\bullet\text{OH}$ mais contribuent partiellement à l'oxydation du N-NH_3 par la voie $\text{N-NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$, comme l'indique l'écart en NO_3^- . La demande en ozone atteint en conséquence 465,4 g $\text{O}_3/\text{g N-NH}_3$ (≈ 22 fois celle de S0; **Figure 4.18**), reflétant la consommation cumulée de l'oxydant par les Cl^- , les NO_2^- et la forte charge initiale en N-NH_3 . Ce comportement est cohérent avec les résultats obtenus sur des matrices réelles de composition similaire. Un enlèvement complet du N-NH_3 (concentration finale de 0,01 mg/L) a été rapporté pour un effluent contenant 52,7 g/L Cl^- , 1,3 g/L SO_4^{2-} et 104 mg/L N-NH_3 (ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3 = 500$, zone de transition), soit des conditions comparables à celles de R1 en termes de salinité (Limouni et al., 2026). La robustesse du procédé a également été confirmée jusqu'à 60 g/L Cl^- pour des effluents contenant jusqu'à 370 mg/L N-NH_3 (Grimault, 2025), démontrant que le seuil d'inhibition identifié sur effluents synthétiques (25-30 g/L Cl^- seul, section 4.2.1) n'est pas une limite du procédé mais dépend de la composition anionique de la matrice, et notamment de la présence simultanée de SO_4^{2-} qui semble atténuer l'effet inhibiteur des Cl^- via l'amélioration du transfert de masse (section 4.2.3).

L'ensemble de ces résultats confirme la robustesse de l'ozonation à microbulles en milieu fortement salin à dominance chlorurée, à condition que le ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ soit pris en compte dans l'évaluation des performances du procédé.

L'effluent R2 (0,5 g/L Cl^- , 2,9 g/L SO_4^{2-} , 133,6 mg/L N- NH_3) atteint 99,9% d'enlèvement après 180 min, la concentration résiduelle diminue à 0,1 mg/L (**Figure 4.15**), conformément aux exigences du REMMD (Gouvernement du Canada, 2025). Une phase transitoire initiale est observée, caractérisée par une augmentation de la concentration en N- NH_3 de 134 à 160 mg/L après 15 min, attribuée à l'oxydation des SCN^- (55,3 mg/L), lesquels constituent une source secondaire de N- NH_3 . Une fois cette contribution épuisée, l'oxydation du N- NH_3 devient dominante, conduisant à une diminution progressive jusqu'à l'enlèvement complet. Le bilan massique de l'azote indique une oxydation principalement orientée vers la voie $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_3^-$. En tenant compte des concentrations initiales en N- NH_3 (133,6 mg/L), SCN^- (55,3 mg/L) et NO_2^- (94,4 mg/L), la concentration théorique finale en NO_3^- est estimée à environ 0,8 g/L, ce qui est en accord avec la valeur mesurée (0,75 g/L, écart de 6%). La totalité de l'azote oxydé est donc récupérée sous forme de NO_3^- , sans contribution majeure de la voie vers N_2 . Ce comportement est cohérent avec la composition matricielle de R2. Le faible ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ (4) correspond à la zone favorable identifiée sur les effluents synthétiques (≤ 10), dans lequel les Cl^- améliorent le transfert de masse gaz-liquide sans engendrer de piégeage significatif des radicaux $\bullet\text{OH}$ ni de formation importante d'ECR. Les SO_4^{2-} (2,9 g/L) exercent un effet limité, en accord avec les effluents synthétiques S15-S16 (2-2,5 g/L SO_4^{2-}). La demande en ozone (96,1 g O_3 /g N- NH_3) est principalement attribuée à l'oxydation concurrente des SCN^- et des NO_2^- . Elle demeure nettement inférieure à celle observée pour R1, confirmant qu'à faible ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$, l'ozone est utilisé de manière plus sélective pour l'oxydation du N- NH_3 . Les résultats obtenus pour R2 confirment ainsi l'efficacité du traitement par microbulles d'ozone pour des effluents miniers à dominance sulfatée. Ces résultats sont cohérents avec la littérature pour les systèmes d'ozonation à microbulles en milieu sulfaté. Un enlèvement complet du N- NH_3 a été rapporté pour un effluent réel de composition similaire à R2 (2,5 g/L SO_4^{2-} , 0,18 g/L Cl^- , 103 mg/L N- NH_3 , ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3 \approx 1,7$, zone favorable), confirmant que la présence de SO_4^{2-} à cette concentration n'a pas affecté l'efficacité du procédé dans des conditions opératoires comparables (Grimault, 2025). De même, un enlèvement complet du N- NH_3 a été rapporté pour un effluent contenant jusqu'à 3 g/L SO_4^{2-} et 0,4 g/L Cl^- (N- NH_3 initial = 85 mg/L, pH 9) (Limouni et al., 2026), soit une concentration en SO_4^{2-} supérieure de 20% à la

valeur maximale testée dans la présente étude, confirmant l'absence de seuil d'inhibition lié aux SO_4^{2-} jusqu'à cette concentration. Ce comportement contraste avec celui observé en ozonation catalytique, où une inhibition significative a été observée dès 50-96 mg/L SO_4^{2-} (Chen et al., 2018; Zhang, 2021; Feng & Zhao, 2024; Liu, 2024), soulignant l'avantage de l'ozonation à microbulles pour le traitement des effluents miniers à salinité sulfatée.

Par ailleurs, l'effluent R1 ne présente pas de teneurs significatives en métaux dissous, sa matrice étant essentiellement saline et dominée par les Cl^- ; aucune analyse ICP n'y a donc été réalisée. Seul l'effluent R2 a fait l'objet d'une caractérisation des métaux. Les analyses ICP de l'effluent R2 avant et après ozonation indiquent que les métaux dissous y sont présents à de faibles concentrations (Fe: 0,004 mg/L; Mn: 0,659 mg/L; Cu: 0,008 mg/L; Cd: 0,007 mg/L; Zn: 0,054 mg/L). La présence de métaux dissous dans les effluents miniers peut aussi influencer l'efficacité de l'ozonation. À faibles concentrations, certains métaux comme Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ou Ag^{2+} peuvent jouer un rôle catalytique, favorisant la génération de radicaux libres et améliorant la vitesse de réaction (Nawrocki & Kasprzyk-Hordern, 2010; Wang & Xu, 2012; Ryskie et al., 2023). Ce phénomène explique pourquoi plusieurs études explorent l'ajout de catalyseurs à base de métaux pour améliorer l'oxydation de N-NH_3 , notamment par l'utilisation de MC-FeCo ou composites métalliques (He et al., 2022; Feng & Zhao, 2024). Cependant, à des concentrations plus élevées, certains métaux peuvent interférer avec les réactions d'ozonation ou former des complexes avec les espèces azotées, réduisant ainsi l'efficacité globale du traitement (Ryskie et al., 2023). Dans ce cas, la précipitation préalable de ces métaux sous forme d'hydroxydes métalliques est recommandée afin de limiter leur impact sur la toxicité des effluents vis-à-vis de la vie aquatique. Dans le cas de R2, les faibles concentrations métalliques mesurées confirment que le ralentissement cinétique observé est principalement attribuable aux SCN^- et NO_2^- plutôt qu'à une interférence métallique. Au-delà de l'enlèvement du N-NH_3 , l'ozonation diminue la concentration de plusieurs métaux, le Mn passant de 0,659 à 0,047 mg/L et l'As de 0,674 à 0,035 mg/L, ce qui confirme l'intérêt de ce procédé pour améliorer la qualité globale de l'effluent.

Les sections précédentes ont mis en évidence, sur la base des efficacités d'enlèvement et des bilans azotés, l'existence de trois régimes réactionnels dont la distribution dépend du ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$, et confirmés sur les effluents réels R1 et R2. Afin de renforcer ce cadre d'interprétation sur une base quantitative, une approche cinétique est adoptée.

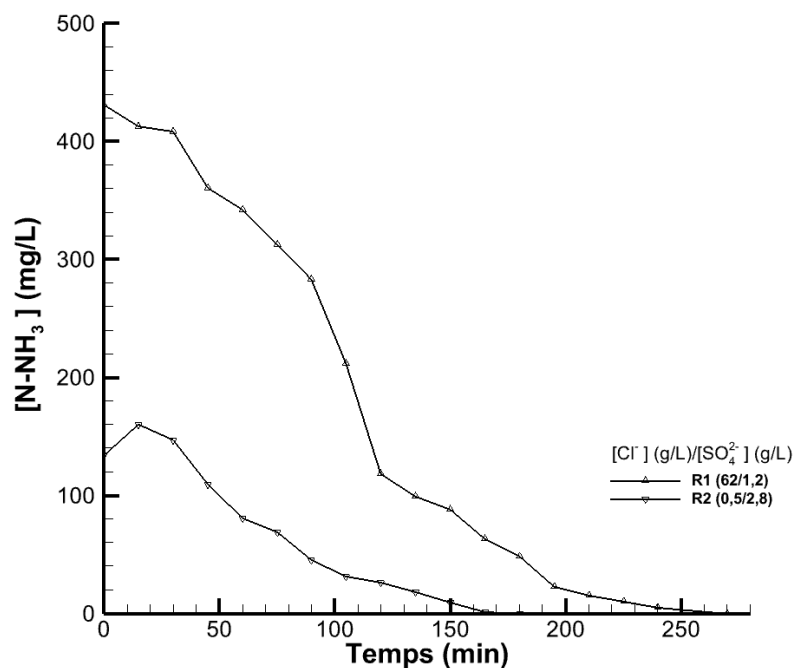


Figure 4.15 Évolution de la concentration en N-NH_3 pour les effluents miniers réels R1 et R2 en fonction du temps

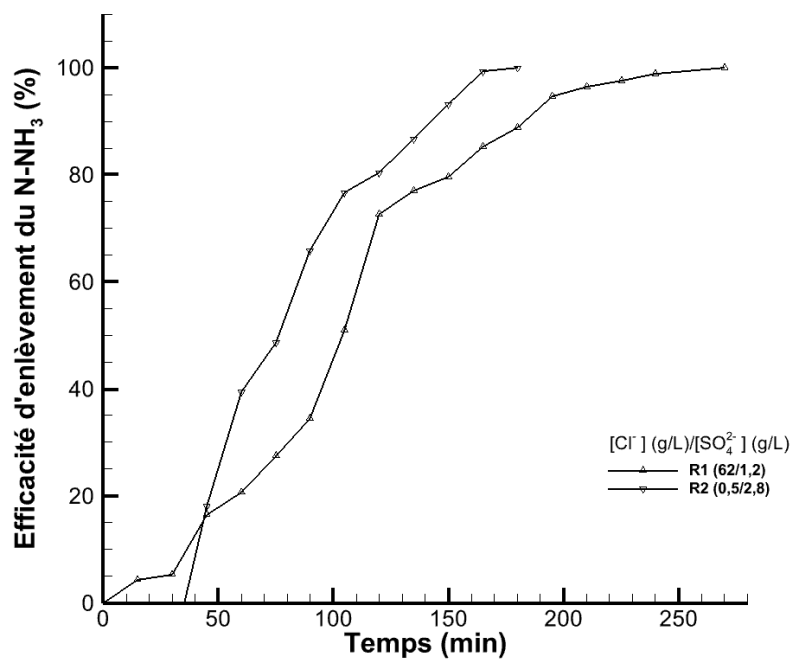


Figure 4.16 Évolution de l'efficacité d'enlèvement du N-NH_3 pour les effluents miniers réels R1 et R2 en fonction du temps

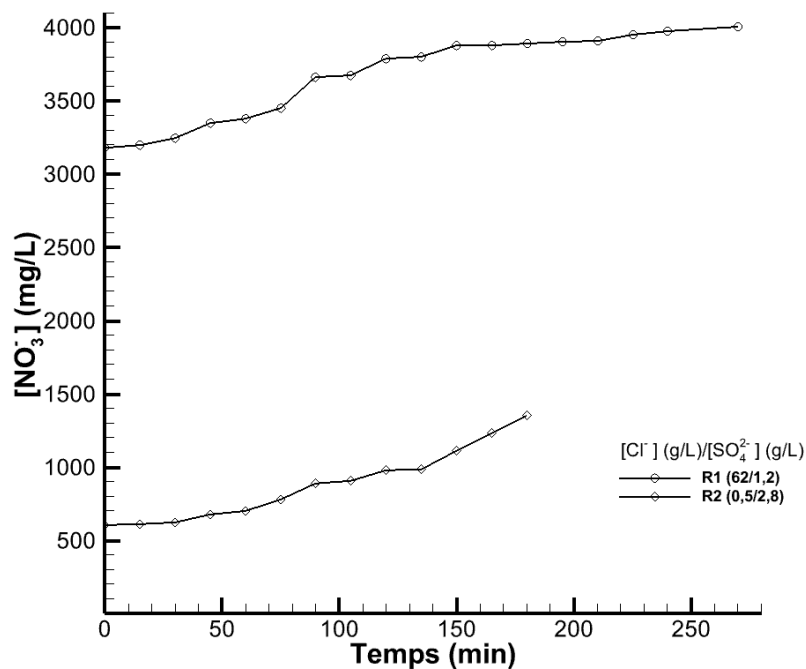


Figure 4.17 Évolution de la concentration en NO_3^- pour les effluents miniers réels R1 et R2 en fonction du temps

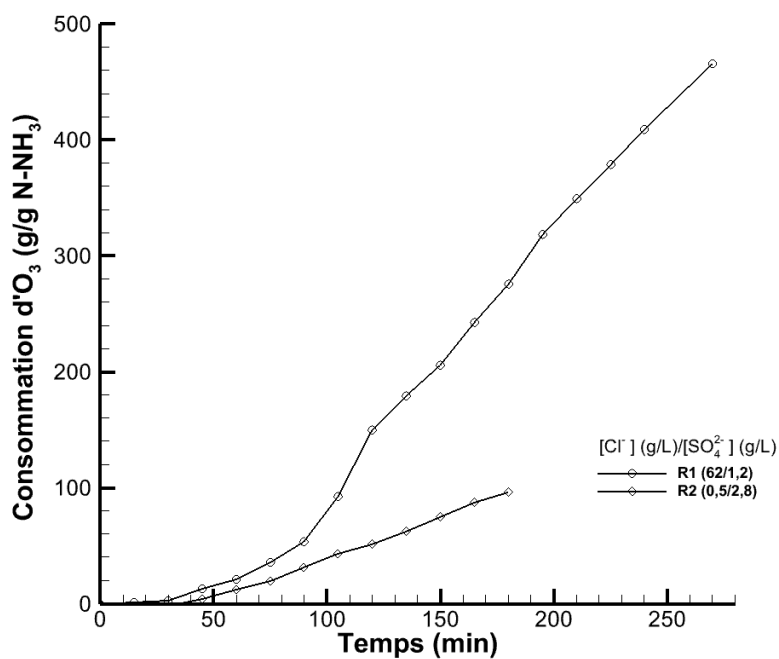


Figure 4.18 Évaluation de la consommation d' O_3 pour les effluents miniers réels R1 et R2 en fonction du temps

4.4 Analyse cinétique de l'oxydation du N-NH₃

La cinétique d'oxydation du N-NH₃ a été évaluée pour l'ensemble des effluents synthétiques (S0- S20) et réels (R1 et R2). Le suivi cinétique a porté uniquement sur la concentration en N-NH₃ au cours du traitement. Les données expérimentales ont été ajustées à des modèles de pseudo ordre 0, 1 et 2 afin d'identifier l'ordre réactionnel le plus représentatif de chaque régime. Les constantes cinétiques apparentes K_0 , K_1 et K_2 , ainsi que les coefficients de détermination R^2 associés, sont présentés à l'**Annexe C**. L'évolution de ces constantes en fonction de la concentration en Cl⁻ et de la composition anionique des effluents traduit les changements de mécanismes d'oxydation identifiés précédemment (sections 4.2 et 4.3).

Pour les effluents faiblement à moyennement chargés en Cl⁻ (S0-S4), le modèle de pseudo ordre zéro présente les meilleurs ajustements, avec des R^2 compris entre 0,94 et 0,98. Dans cette gamme de concentrations, la vitesse de réaction demeure pratiquement indépendante de la concentration en N-NH₃, comme l'illustre la valeur de K_0 obtenue pour S3 (0,58 mg/(L·min), **Figure 4.19**). Ce comportement confirme que le contaminant ne constitue pas un facteur limitant, ce qui est cohérent avec la zone favorable identifiée à la section 4.2.1, où les Cl⁻ favorisent le transfert de masse sans piéger significativement les radicaux •OH. L'augmentation de la concentration en Cl⁻ au-delà de 2,5 g/L (S5-S8) s'accompagne d'une transition vers une cinétique de pseudo-premier ordre. La constante cinétique obtenue pour S6 ($K_1 = 0,02 \text{ min}^{-1}$, **Figure 4.19**) traduit une diminution de la vitesse d'oxydation, attribuable à la compétition croissante entre l'oxydation du N-NH₃ et les réactions impliquant les ECR dans le milieu. Cette valeur est comparable à celle rapportée pour un système d'ozonation conventionnel ($0,017 \text{ min}^{-1}$) (Wu, 2022), ce qui confirme que la présence de Cl⁻ à ces concentrations (15 à 25 g/L) ramène la cinétique de l'ozonation à microbulles au niveau d'un procédé à macro-bulles. Elle demeure par ailleurs du même ordre que la constante de $0,02 \text{ min}^{-1}$ obtenue à pH 11,5 (Zuttah, 1999), ce qui indique que l'ozonation à microbulles atteint à pH 9, une cinétique comparable à celle de l'ozonation conventionnelle à pH 11,5. L'efficacité favorable des microbulles est ainsi partiellement compensée par l'effet inhibiteur des ECR issues des Cl⁻ (section 4.2.1). À 30 g/L de Cl⁻ (S9), l'évolution du N-NH₃ ne suit pas une cinétique de pseudo-second ordre sur l'ensemble de la période de traitement, en raison de l'apparition d'un plateau résiduel à environ 35 mg/L après 120 min. Toutefois, durant la phase initiale de décroissance, les données expérimentales sont mieux ajustées par un modèle de pseudo-second ordre, avec une constante cinétique $K_2 = 7 \times 10^{-5} \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ (**Figure 4.19**). Ce comportement

montre une inhibition progressive de l'oxydation, probablement associée à la consommation des espèces oxydantes par les anions chlorure et à la diminution de la disponibilité des radicaux hydroxyles. Contrairement aux chlorures, les sulfates n'induisent pas de modification notable du régime cinétique. Pour les effluents sulfatés (S10-S16), le modèle de pseudo-premier ordre demeure le plus représentatif, avec des constantes cinétiques K_1 autour de $0,03 \text{ min}^{-1}$ (**Figure 4.20**). Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues dans la zone de transition des chlorures, confirmant le faible impact des SO_4^{2-} sur la cinétique d'oxydation du N-NH₃ dans la gamme de concentrations étudiée (0,1- 2,5 g/L). Les effluents contenant simultanément des Cl^- et des SO_4^{2-} conservent également un comportement de pseudo-premier ordre pour l'ensemble des effluents combinés (S17-S20), et leurs constantes reproduisent les trois régimes d'interaction définis à la section 4.2.3. La constante la plus élevée de la série est obtenue pour S17 (0,025 g/L Cl^- + 0,25 g/L SO_4^{2-} , $K_1 = 0,05 \text{ min}^{-1}$, **Figure 4.21**), en accord avec l'effet positif observé à faibles concentrations, où les deux anions favorisent le transfert de masse sans piéger significativement les $\bullet\text{OH}$. S18 (1 g/L Cl^- + 1,2 g/L SO_4^{2-}) présente une constante cinétique intermédiaire ($K_1 = 0,029 \text{ min}^{-1}$), se situant entre celles des effluents sulfatés seuls et celles de la zone de transition, traduisant quantitativement l'effet additif modéré résultant de la compétition cumulative des deux anions vis-à-vis des $\bullet\text{OH}$. S20 (25 g/L Cl^- + 2,5 g/L SO_4^{2-}) présente la constante cinétique la plus faible de la série combinée ($K_1 = 0,02 \text{ min}^{-1}$), comparable à celle de S7-S8 (zone de transition), confirmant que malgré la forte concentration en Cl^- , la présence de SO_4^{2-} maintient le système dans un régime cinétique de pseudo-premier ordre sans basculer vers l'ordre 2 caractéristique de l'inhibition totale observée pour S9. La progression $K_1(\text{S17}) > K_1(\text{S18}) > K_1(\text{S20})$ valide quantitativement, par une approche cinétique indépendante, les trois régimes d'interaction identifiés à la section 4.2.3.

L'analyse cinétique de l'effluent réel R1 révèle un comportement biphasique et le modèle de pseudo-premier ordre ne parvient pas à représenter adéquatement la cinétique d'oxydation de notre contaminant. Une phase initiale lente ($t = 0$ à 90 min) est d'abord observée, au cours de laquelle la concentration en N-NH₃ diminue de 431 à 283 mg/L, soit un enlèvement de 34%; le modèle de pseudo-premier ordre surestime alors nettement la vitesse de dégradation, prédisant une concentration de 149 mg/L à $t = 90$ min, soit une valeur 2,4 fois inférieure à celle observée. Cette phase est suivie d'une accélération marquée ($t = 90$ à 165 min), durant laquelle la concentration chute de 283 à 43 mg/L et où le modèle sous-estime cette fois la vitesse réelle, avant qu'un ralentissement final ne soit observé ($t = 165$ à 240 min), pour lequel le modèle surestime de nouveau

la cinétique. Cette allure lente-rapide-lente s'explique par une compétition initiale pour l'ozone entre le N-NH₃, le Cl⁻ et le NO₂⁻ présent dans R1: le Cl⁻ avec une concentration de 62,5 g/L génère des espèces chlorées réactives diminuant la disponibilité de l'ozone pour traiter le contaminant d'intérêt. De plus, le NO₂⁻ constitue une demande prioritaire en O₃ durant la phase initiale, et l'ozone n'est mobilisé pour l'oxydation du N-NH₃ qu'une fois le NO₂⁻ épuisé. Un modèle à trois réactifs en compétition (Cl⁻, N-NH₃ et NO₂⁻) serait ainsi plus représentatif du mécanisme réel et davantage pertinent pour le dimensionnement industriel. Par comparaison, l'effluent réel R2 suit un modèle de pseudo-premier ordre avec une constante cinétique de 0,018 min⁻¹ (**Figure 4.22**), une valeur quasi identique à celle de R1 (0,019 min⁻¹) malgré des matrices ioniques fondamentalement différentes (62,5 g/L de Cl⁻ pour R1 contre 2,9 g/L de SO₄²⁻ pour R2); cette convergence apparente mérite une analyse détaillée, car elle résulte de mécanismes inhibiteurs distincts conduisant, par coïncidence, à des vitesses comparables. Pour R1, la constante cinétique est comparable à celle de S6-S8, cohérente avec le positionnement de R1 dans la zone de transition (ratio Cl⁻/N-NH₃ = 145, section 4.3.1). Pour R2, la constante cinétique est inférieure à celle des effluents sulfatés synthétiques à concentrations comparables (S15-S16), malgré un positionnement dans la zone favorable (ratio Cl⁻/N-NH₃ = 4). Ce ralentissement est principalement attribuable à la présence de SCN⁻ (55,3 mg/L) et de NO₂⁻ (94,4 mg/L), qui exercent une demande prioritaire en O₃ avant l'oxydation du N-NH₃, réduisant la disponibilité des •OH pour l'oxydation du contaminant cible (Ryskie et al., 2020; Marcotte et al., 2021).

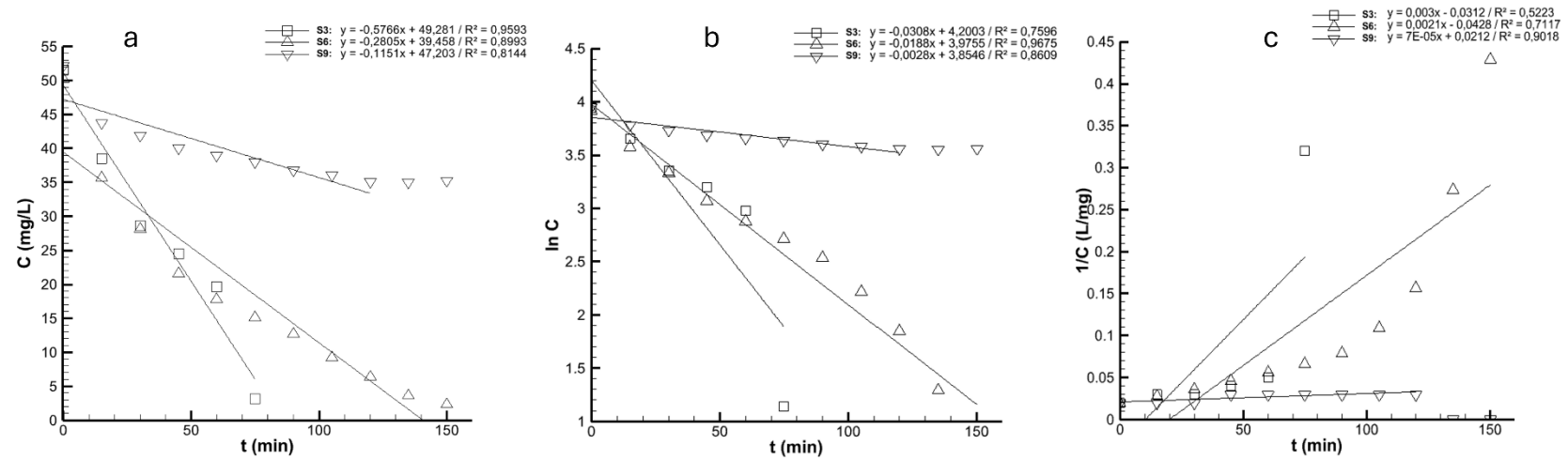


Figure 4.19 Étude cinétique de l'oxydation du N-NH_3 pour les effluents S3, S6 et S9 selon les ordres 0 (a), 1 (b) et 2 (c)

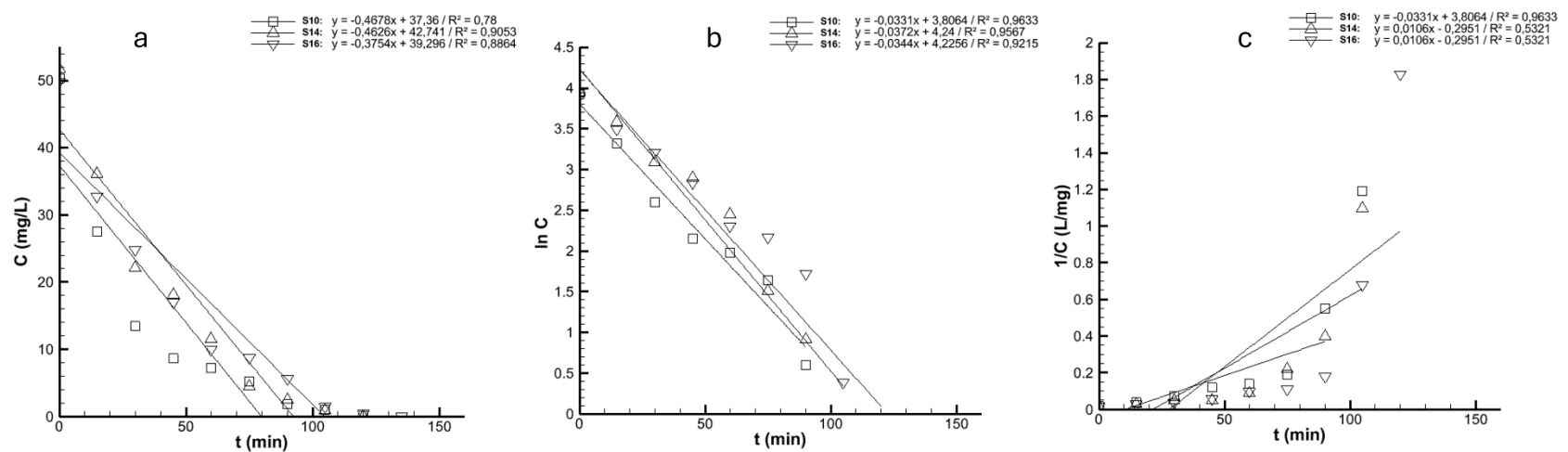


Figure 4.20 Étude cinétique de l'oxydation du N-NH_3 pour les effluents S10, S14 et S16 selon les ordres 0 (a), 1 (b) et 2 (c)

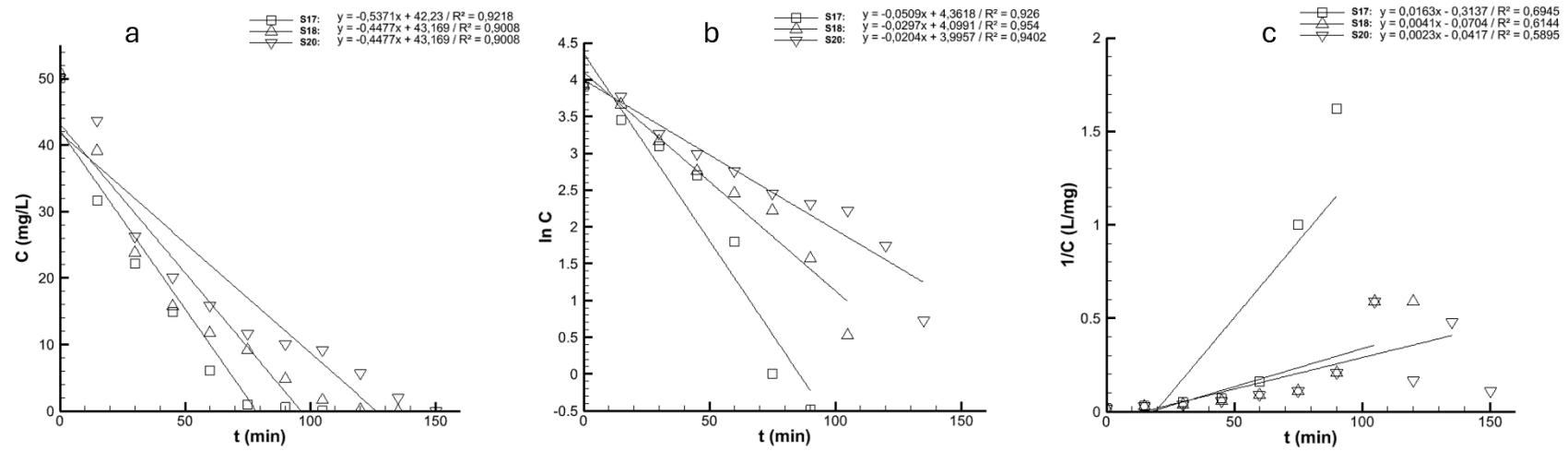


Figure 4.21 Étude cinétique de l'oxydation du N-NH_3 pour l'effluent S17, S18 et S20 selon les ordres 0 (a), 1 (b) et 2 (c)

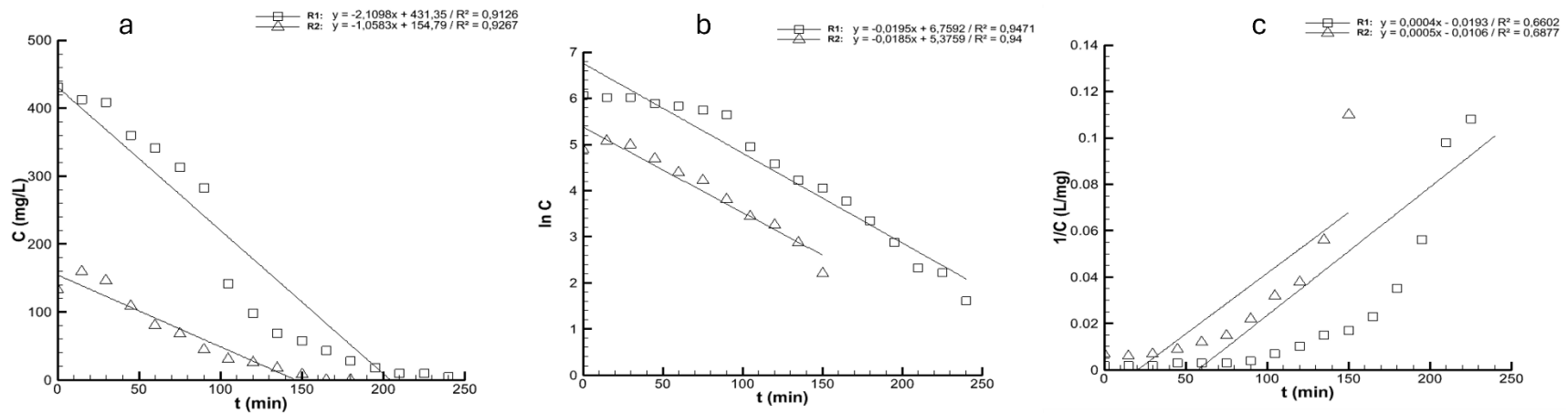


Figure 4.22 Étude cinétique de l'oxydation du N-NH_3 pour les effluents R1 et R2 selon les ordres 0 (a), 1 (b) et 2 (c)

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce chapitre présente une analyse critique des résultats exposés au chapitre 4 concernant le traitement de N-NH_3 par ozonation à microbulles dans des effluents miniers caractérisés par différents niveaux de salinité. La discussion est structurée autour de cinq axes principaux: (i) l'influence du ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ en tant que paramètre déterminant du procédé, (ii) les mécanismes réactionnels associés à la présence des Cl^- et des SO_4^{2-} , (iii) les voies de conversion du N-NH_3 , (iv) l'évaluation de l'efficacité de l'ozonation à microbulles pour le traitement du N-NH_3 dans des effluents miniers à salinité variable, ainsi que (v) l'analyse cinétique d'oxydation du N-NH_3 , en lien avec les trois régimes réactionnels identifiés.

5.1 Ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ comme paramètre déterminant du procédé

L'un des principaux résultats de cette étude est la mise en évidence du ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ comme paramètre déterminant de l'efficacité du traitement du N-NH_3 par ozonation à microbulles. Les résultats montrent que la performance du procédé dépend davantage du ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ que de la concentration absolue en chlorures. Cette approche permet notamment d'expliquer de manière cohérente les résultats obtenus avec les effluents synthétiques et réels. À titre d'exemple, l'effluent synthétique S9 présente une inhibition marquée du traitement à 30 g/L de Cl^- , tandis que l'effluent réel R1 atteint un enlèvement complet du N-NH_3 malgré une concentration en chlorures de 62,5 g/L. Cette différence s'explique par leurs ratios massiques $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ respectifs, d'environ 600 pour S9 et 145 pour R1. Ainsi, bien que plus salin, l'effluent R1 demeure dans la zone de transition, alors que S9 atteint la zone d'inhibition en raison de sa plus faible concentration initiale en N-NH_3 . Le ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ possède une signification physicochimique directe puisqu'il reflète l'équilibre entre la charge en chlorures, susceptible de modifier la disponibilité des espèces oxydantes réactives, et la charge en N-NH_3 à traiter. Contrairement à une concentration absolue en Cl^- , ce ratio intègre simultanément les effets de la salinité et de la charge en N-NH_3 , ce qui en fait un indicateur plus pertinent pour évaluer et comparer la performance du procédé entre différentes matrices aqueuses. Cette interprétation permet également d'expliquer la variabilité des seuils de salinité rapportés dans la littérature. Plusieurs études ont, en effet, décrit l'effet des Cl^- à partir de concentrations absolues, sans rapporter la charge en N-NH_3 associée, ce qui conduit à des seuils contradictoires. Un effet inhibiteur a ainsi été observé dès 30 g/L de Cl^- lors d'un traitement

par UV/ozonation catalysée au fer, attribué au piégeage des radicaux $\bullet\text{OH}$ par les Cl^- et à la formation d'ECR moins réactives vis-à-vis du NH_3 (An et al., 2025). Par contraste, une salinité plus élevée, de 36 g/L, est demeurée sans effet significatif sur l'efficacité, une charge en N- NH_3 plus importante maintenant le ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ autour de 90 (Mzoughi et al., 2025). Ces deux observations, opposées en termes de salinité absolue, deviennent cohérentes dès lors qu'elles sont rapportées au ratio massique. Le rôle déterminant de ce ratio était confirmé en milieu alcalin, où un ratio molaire $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ élevé (50/1) a entraîné une diminution de l'efficacité d'enlèvement de 87 à 73%, alors qu'un ratio faible (1/1) l'a préservée (Yang & Liu, 2022). Ces valeurs du ratio rapportées dans la littérature se situent dans la plage correspondant à la zone de transition définie dans la présente étude ($20 \leq \text{ratio } \text{Cl}^-/\text{N-NH}_3 \leq 500$), zone caractérisée par un ralentissement modéré de la cinétique d'oxydation sans inhibition complète du traitement. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude permettent ainsi de proposer un cadre d'interprétation fondé sur le ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$, distinguant trois zones de fonctionnement: une zone favorable ($\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3 \leq 10$), une zone de transition ($20 \leq \text{Cl}^-/\text{N-NH}_3 \leq 500$) et une zone d'inhibition ($\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3 \approx 600$). La **figure 5.1** synthétise ce cadre d'interprétation en associant à chaque zone le régime dominant, le mécanisme principal, l'ordre cinétique, la voie de conversion du N- NH_3 et l'efficacité d'enlèvement.

Augmentation du ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$			
	Zone favorable $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3 \leq 10$	Zone de transition $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3 \leq 500$	Zone d'inhibition $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3 \approx 600$
Régime dominant	Effet physique dominant	Effets physiques et chimiques en compétition	Effet chimique dominant
Mécanismes principaux	Amélioration du transfert de masse 	Compétition entre l'amélioration du transfert de masse et le piégeage des radicaux par Cl^- 	Piégeage des radicaux $\bullet\text{OH}$ par les Cl^- $\bullet\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ECR (moins réactives)}$
Espèces oxydantes disponibles	$\bullet\text{OH}$ O_3	$\bullet\text{OH}$ O_3 ECR	ECR ($\text{Cl}^\bullet$, $\text{Cl}_2^\bullet$, $\text{ClO}^\bullet$) $\bullet\text{OH}$ fortement diminués
Cinétique d'oxydation du N- NH_3	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Voies de conversion du N- NH_3	$\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NO}_3^-$ (voie principale)	$\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NO}_3^-$ (voie principale) $\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2$ (voie secondaire – R1)	$\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{X}} \text{NO}_3^-$
Efficacité d'enlèvement du N- NH_3	Élevée	Modérée	Faible

Figure 5.1 Cadre conceptuel de l'influence du ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ sur l'oxydation du N- NH_3 par ozonation à microbulles

Ce critère constitue un outil prédictif pertinent pour évaluer la performance du procédé dans des effluents de compositions variables. Toutefois, la position exacte du seuil d'inhibition demeure approximative et nécessiterait des essais complémentaires avec des incréments plus fins de concentration en chlorures dans cette zone critique.

5.2 Mécanismes réactionnels associés à la présence des Cl^- et des SO_4^{2-}

La transition d'une zone favorable à une zone d'inhibition s'interprète comme la superposition de deux actions des anions. Sur le plan physique, l'augmentation de la force ionique inhibe la coalescence des microbulles, accroît le coefficient volumique de transfert de masse et réduit le diamètre des bulles (Lu et al., 2023), un effet bénéfique présent dans l'ensemble des régimes. Sur le plan chimique, les Cl^- piègent les radicaux $\bullet\text{OH}$ pour former des ECR moins sélectives et moins réactives vis-à-vis du NH_3 dans des conditions alcalines (Yang & Liu, 2022; An et al., 2025). L'effet net observé résulte de la prédominance relative de l'une ou l'autre de ces actions à mesure que le ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ augmente: l'effet physique domine dans la zone favorable, les deux actions s'équilibrent dans la zone de transition, et le piégeage radicalaire devient prédominant dans la zone d'inhibition. La faible influence des SO_4^{2-} sur l'efficacité du procédé d'ozonation s'explique par une différence fondamentale de comportement entre les SO_4^{2-} et les Cl^- . D'une part, en l'absence d'agents activateurs tels que le PS ou le PMS, la conversion des SO_4^{2-} en radicaux sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ demeure cinétiquement limitée, ce qui restreint leur formation à des concentrations négligeables (Li et al., 2022; Huang et al., 2024). De plus, les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ susceptibles d'être formés en milieu alcalin sont rapidement reconvertis en sulfate, tout en régénérant des radicaux hydroxyle $\bullet\text{OH}$ (Chen et al., 2019). Par conséquent, la capacité oxydante globale du système demeure préservée et aucune consommation nette des espèces oxydantes n'est observée.

5.3 Voies de conversion du N-NH₃

L'analyse du bilan stœchiométrique en NO_3^- a permis d'identifier les principales voies de conversion du N-NH₃ au cours de l'ozonation à microbulles. En effet, lorsque l'oxydation du N-NH₃ conduit majoritairement à la formation de nitrate, les concentrations finales en NO_3^- peuvent être prédites à partir de la concentration en N-NH₃ oxydée. La conversion d'une fraction du N-NH₃ en azote gazeux N_2 se traduit par une concentration en NO_3^- inférieure à celle prédite théoriquement.

Pour la quasi-totalité des effluents étudiés, qu'ils soient synthétiques ou réels, les concentrations mesurées en NO_3^- sont demeurées en accord avec les valeurs théoriques calculées, les écarts observés étant cohérents avec les incertitudes analytiques. Ces résultats démontrent que l'oxydation du N- NH_3 s'effectue principalement selon la voie $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_3^-$ dans les conditions expérimentales évaluées. L'effluent réel R1 constitue toutefois une exception notable. Malgré un enlèvement quasi complet du N- NH_3 , la concentration finale en NO_3^- mesurée est inférieure d'environ 40% à la valeur théorique attendue à partir du bilan. Cet écart suggère qu'une fraction du N- NH_3 a été convertie en N_2 plutôt qu'en NO_3^- . Cette observation coïncide avec la concentration exceptionnellement élevée en Cl^- de cet effluent (62,5 g/L) et appuie l'hypothèse selon laquelle les ECR générées dans ces conditions favorisent partiellement la voie $\text{N-NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$. Les résultats obtenus indiquent ainsi que l'activation de cette voie secondaire n'est pas liée à la complexité de la matrice, mais plutôt à l'importance de la charge chlorée. Ces observations sont cohérentes avec la littérature, qui montre que l'orientation des voies réactionnelles dépend à la fois de la concentration en Cl^- et du pH du milieu (Yang & Liu, 2022; An et al., 2025).

5.4 Influence de la salinité sur le traitement des effluents miniers

En milieu chloré, illustré par R1 (62,5 g/L de Cl^- et 431 mg/L de N- NH_3), la salinité exerce un effet plus marqué, mais conditionné par le ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ plutôt que par la concentration absolue. Avec un rapport de 145, l'effluent réel R1 demeure dans le régime de transition et atteint un enlèvement complet du N- NH_3 , alors que sa concentration en Cl^- dépasse largement le seuil d'inhibition identifié sur les effluents synthétiques chlorés seuls (25-30 g/L). La robustesse du procédé en milieu fortement chloré a été confirmée jusqu'à 60 g/L de Cl^- pour des effluents miniers contenant 370 mg/L de N- NH_3 (Grimault, 2025), tant que ce rapport demeure dans le régime de transition. En milieu sulfaté, illustré par R2, le procédé maintient une efficacité d'enlèvement du N- NH_3 supérieure à 99% jusqu'à 3 g/L de SO_4^{2-} , confirmant le faible effet de cet anion sur l'oxydation du contaminant d'intérêt. Ce résultat est cohérent avec la littérature sur des matrices minières réelles dans des conditions opératoires comparables, où une forte concentration en SO_4^{2-} n'inhibe pas la réaction d'oxydation (Ryskie, 2017; Grimault, 2025; Limouni et al., 2026).

5.5 Analyse cinétique

L'analyse cinétique confirme les tendances observées à partir des efficacités d'enlèvement du N- NH_3 . L'évolution de l'ordre cinétique de réaction, passant d'un régime de pseudo ordre zéro à

un pseudo-premier puis à un pseudo-second ordre, traduit une modification progressive des mécanismes dominants de dégradation. Le régime de pseudo ordre zéro correspond à des conditions où le N-NH_3 n'est pas limitant. Le régime de pseudo premier ordre reflète une compétition croissante pour les espèces réactives, tandis que le régime de pseudo-second ordre indique que la vitesse de réaction devient davantage dépendante de la concentration en N-NH_3 en raison d'une limitation en oxydants. L'évolution des constantes cinétiques observée dans les différents effluents synthétiques appuie ainsi l'existence des trois régimes d'interaction identifiés à partir de ratio massique.

Les constantes cinétiques obtenues pour les effluents réels R1 et R2 sont similaires malgré leurs compositions anioniques contrastées. Ce résultat montre que des cinétiques comparables peuvent être associées à des mécanismes limitants différents. Dans l'effluent R1, le ralentissement de la dégradation du N-NH_3 est principalement attribuable au piégeage des radicaux $\bullet\text{OH}$ par les espèces compétitrices radicalaires (ECR). Dans l'effluent R2, le ralentissement observé est principalement associé à l'oxydation des SCN^- . Cette voie réactionnelle implique une succession de réactions conduisant à la formation de cyanure CN^- , puis de cyanate CNO^- , dont l'oxydation génère du NH_3 . Ainsi, une fraction de l'ozone disponible est consommée par la conversion de ces espèces, tandis que du N-NH_3 est simultanément produit au cours de la première phase du traitement. Cette génération secondaire de N-NH_3 augmente la charge à traiter et contribue à limiter la vitesse d'enlèvement du N-NH_3 (Ryskie et al., 2020; Marcotte et al., 2021).

Les constantes cinétiques mesurées pour R1 et R2 demeurent du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature pour l'ozonation conventionnelle (Zuttah, 1999; Wu, 2022). Cette observation suggère que, dans ces matrices fortement chargées en espèces dissoutes, l'amélioration du transfert de masse apportée par les microbulles est en grande partie compensée par la consommation des oxydants par les précurseurs de l'azote ammoniacal ainsi que par le piégeage des radicaux hydroxyles par les espèces compétitrices présentes dans le milieu.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Plusieurs procédés existent pour traiter le N-NH₃, qu'ils soient physiques, biologiques ou chimiques, chacun avec ses avantages et ses limites. Dans les régions nordiques, l'une des principales contraintes demeure la faible température, qui réduit l'efficacité des procédés conventionnels, notamment biologiques, et la forte salinité des effluents miniers, dont l'effet sur le traitement du N-NH₃ restait peu documenté.

Ce mémoire visait à évaluer expérimentalement l'influence de la composition anionique sur le traitement du N-NH₃ par ozonation à microbulles, en poursuivant trois objectifs spécifiques: évaluer l'effet des Cl⁻, des SO₄²⁻ et de leur combinaison sur l'efficacité d'enlèvement du N- NH₃ sur matrices synthétiques, valider ces tendances sur deux effluents miniers réels aux matrices contrastées, et quantifier l'effet de la composition anionique sur la cinétique d'oxydation du N- NH₃. Pour atteindre ces objectifs, des essais en mode semi-batch ont été conduits à pH 9 et 20 °C sur 21 effluents synthétiques (S0-S20) et deux effluents miniers réels (R1 et R2), avec un débit d'O₃ constant de 16 g/h. Les concentrations en Cl⁻ variaient de 0 à 30 g/L (S0-S9), celles en SO₄²⁻ de 0,1 à 2,5 g/L (S10-S16), et quatre combinaisons Cl⁻/SO₄²⁻ ont été étudiées (S17-S20). Les paramètres suivis comprenaient, en cours de traitement, la concentration résiduelle en N-NH₃, Eh, pH, CE, les concentrations en NO₃⁻ ainsi que la consommation d'O₃; et en début et en fin de traitement, les concentrations en Cl⁻ et en SO₄²⁻ afin de caractériser les voies d'oxydation et de vérifier l'impact de la composition anionique sur l'efficacité de traitement du N-NH₃.

Les résultats obtenus démontrent que l'influence des Cl⁻ sur l'enlèvement du N-NH₃ par ozonation à microbulles dépend principalement du ratio massique Cl⁻/N-NH₃ plutôt que de la concentration absolue en Cl⁻. Trois régimes de comportement ont été mis en évidence. Lorsque le ratio Cl⁻/N- NH₃ est inférieur ou égal à 10 (S0 à S3), les chlorures favorisent le transfert de masse gaz- liquide sans réduire significativement la disponibilité des radicaux •OH, permettant ainsi un enlèvement complet du N-NH₃ en 60 à 105 min. Pour des ratios compris entre 20 et 500 (S4 à S8), la formation d'ECR ralentit progressivement la cinétique d'oxydation, tout en maintenant des efficacités supérieures à 99%. Au-delà d'un rapport d'environ 600 (S9: 30 g/L Cl⁻), une inhibition marquée du procédé est observée, l'efficacité étant limitée à 32,8% en raison du piégeage quasi complet des radicaux •OH. Les résultats indiquent ainsi que le seuil critique d'inhibition se situe entre 25 et 30 g/L de Cl⁻.

Contrairement aux chlorures, les SO_4^{2-} n'ont présenté aucun effet inhibiteur dans la gamme de concentrations étudiée (0,1 à 2,5 g/L). Les efficacités d'enlèvement du N-NH_3 sont demeurées supérieures à 99,6% pour l'ensemble des effluents sulfatés (S10 à S16). Même lorsque la concentration en SO_4^{2-} a été multipliée par 25, le temps de traitement n'a augmenté que de 15 min et la consommation d' O_3 de 11%, confirmant la faible influence de cet anion sur les performances du procédé.

L'étude des effluents contenant simultanément des chlorures et des sulfates a révélé des interactions variables selon les concentrations en sels. Un effet favorable a été observé à faibles concentrations (S17), tandis qu'un comportement additif a été constaté à des concentrations intermédiaires (S18 et S19). À forte concentration en chlorures (S20), la présence de SO_4^{2-} a réduit le temps de traitement de 45 min par rapport à l'effluent chloré correspondant, mettant en évidence une atténuation partielle de l'inhibition induite par les chlorures.

Les essais réalisés sur des effluents miniers réels ont confirmé la robustesse du procédé dans des matrices complexes. L'effluent R1 (62,5 g/L Cl^- , $[\text{N-NH}_3] = 431$ mg/L, ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3 = 145$, zone de transition) a atteint un enlèvement complet du N-NH_3 en 270 min, cohérent avec les tendances observées pour les effluents synthétiques de la zone de transition (S4-S8), le temps de traitement plus long étant attribuable à la concentration initiale en N-NH_3 8 fois supérieure à celle des essais synthétiques et à la présence de NO_2^- exerçant une demande prioritaire en O_3 . L'effluent R2 (2,9 g/L SO_4^{2-} , 0,525 g/L Cl^- , $[\text{N-NH}_3] = 133,6$ mg/L, ratio $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3 = 4$, zone favorable) a atteint une efficacité de 99,9% en 180 min, confirmant la robustesse du procédé en milieu sulfaté identifiée pour les effluents synthétiques S10-S16. Dans les deux cas, les concentrations résiduelles respectaient les exigences du REMMD (Gouvernement du Canada, 2025).

Les analyses cinétiques ont confirmé ces observations en mettant en évidence une transition d'une cinétique d'ordre zéro dans la zone favorable vers une cinétique de premier ordre dans les effluents chlorés de transition, sulfatés, combinés et réels, puis vers une cinétique d'ordre deux dans la zone d'inhibition. Cette évolution confirme le rôle crucial du ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ sur l'efficacité et la cinétique d'oxydation du N-NH_3 par ozonation à microbulles, indépendamment de la concentration absolue en Cl^- .

Dans l'ensemble, cette étude met en évidence la capacité de l'ozonation à microbulles à assurer un traitement efficace du N-NH_3 dans des matrices minières présentant des niveaux élevés de salinité. Les performances observées confirment que le ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ constitue un paramètre

clé à considérer pour optimiser l'efficacité du procédé. Malgré la présence de fortes concentrations en sels dissous, des efficacités d'enlèvement supérieures à 99% ont été obtenues dans la majorité des effluents synthétiques et réels. De plus, la conversion majoritaire du N-NH_3 en nitrates favorise la diminution du risque de toxicité associé aux rejets miniers et renforce l'intérêt de cette technologie dans une perspective de gestion durable des eaux minières.

Plusieurs travaux complémentaires pourraient être réalisés afin d'approfondir la compréhension des mécanismes observés et d'évaluer le potentiel d'application industrielle du procédé:

- ✓ Détermination plus précise du seuil critique d'inhibition associé aux chlorures par la réalisation d'essais avec des incréments plus fins de concentration en Cl^- dans l'intervalle compris entre 25 et 30 g/L.
- ✓ Confirmation du rôle du ratio massique $\text{Cl}^-/\text{N-NH}_3$ comme paramètre déterminant du procédé à l'aide d'essais réalisés à ratio constant, mais à concentrations absolues variables en Cl^- et en N-NH_3 . Cette approche permettrait d'isoler l'effet du ratio et de vérifier son influence indépendamment des concentrations individuelles des deux espèces.
- ✓ Étude de l'influence du pH sur les mécanismes d'oxydation en milieu fortement salin. Des essais réalisés à pH neutre permettraient notamment d'évaluer l'effet des espèces chlorées réactives sur la conversion du N-NH_3 en N_2 et de déterminer si l'inhibition observée à pH 9 serait modifiée.
- ✓ Évaluation des performances du procédé en mode continu afin de valider son applicabilité à l'échelle industrielle et d'examiner sa stabilité face aux variations de débit et de composition des effluents.
- ✓ Évaluation de l'intégration d'une étape de post-traitement visant la diminution de la salinité résiduelle, telle que l'osmose inverse, puisque l'ozonation n'entraîne pas l'enlèvement des sels dissous.

RÉFÉRENCES

- Agnico Eagle Mines. (2017). Meliadine brine project – project description saline effluent discharge into marine environment, rankin inlet Number of p.
<https://www.scribd.com/document/370745442/>
- An, W., Xiao, S., Liu, H., & Ma, L., 2025. UV irradiation enhanced removal of ammonia nitrogen and mineralization of typical organic pollutants of high-chlorine wastewater in catalytic ozonation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13 (1).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115395>
- Ansari, A. J., Alharbi, S., Bustamante, H., Duong, H.C., Gao, L., Johir, M.A.H., Luo, W., Nghiem, L.D.,. 2025. Nanobubble technology for water treatment: Fundamentals, transformative opportunities, and challenges to full-scale applications. *Journal of Water Process Engineering*, 78, 108746. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.108746>
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. . (2015). Redox processes. In *Geochemistry, groundwater and pollution* (pp. 415-487). CRC Press.
- Bailey, B. L., Smith, L. J. D., Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Smith, L., & Sego, D. C., 2013. The diavik waste rock project: persistence of contaminants from blasting agents in waste rock effluent *Applied Geochemistry*, 36, 256-270.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.04.008>
- Beltran, F. J. (2003). *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems* (1st ed.). Boca Raton, FL (États-Unis) CRC Press. 384 p.
- Ben Ali, H. E., Neculita, C. M., Molson, J. W., Maqsoud, A., & Zagury, G. J., 2019. Performance of passive systems for mine drainage treatment at low temperature and high salinity: A review. *Minerals Engineering*, 134, 325-344. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.010>
- Canedo-Arguelles, M., Kefford, B. J., Piscart, C., Prat, N., Schafer, R. B., & Schulz, C. J., 2013. Salinisation of rivers: an urgent ecological issue. *Environmental Pollution*, 173, 157-167.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.011>
- Chen, C., Feng, H., & Deng, Y., 2019. Re-evaluation of sulfate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for treatment of raw municipal landfill leachate. *Water Research*, 153, 100-107. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.013>

- Chen, Y., Wu, Y., Liu, C., Guo, L., Nie, J., Chen, Y., & Qiu, T., 2018. Low-temperature conversion of ammonia to nitrogen in water with ozone over composite metal oxide catalyst. *Journal of Environmental Sciences*, 66, 265-273. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.04.032>
- Chlot, S. (2013). *Nitrogen and phosphorus interactions and transformations in cold-climate mine water recipients* [Doctoral Thesis, Lulea University of Technology, Suède, 32 p.].
- Dale, C., Laliberte, M., Oliphant, D., & Ekenberg, M. (2015). *Wastewater treatment using MBBR in cold climates* Mine water solutions in extreme environments, Vancouver, BC, Canada (pp. 1-17).
- Douglas Gould, W., King, M., Mohapatra, B. R., Cameron, R. A., Kapoor, A., & Koren, D. W., 2012. A critical review on destruction of thiocyanate in mining effluents. *Minerals Engineering*, 34, 38-47. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.04.009>
- Elphick, J. R., Bergh, K. D., & Bailey, H. C., 2011. Chronic toxicity of chloride to freshwater species: effects of hardness and implications for water quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30 (1), 239-246. <https://doi.org/10.1002/etc.365>
- Feizi, R., Kakavandi, B., Hassani, A., & Ghanbari, F., 2026. Treatment of landfill leachate via two-stage advanced oxidation processes: Photo-electrochemical activation of peroxymonosulfate and percarbonate/ozone/MnO₂@carbon. *Journal of Water Process Engineering*, 82. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.109416>
- Feng, N., Wang, Guozhen, & Zhao, S., Song, Leshan, Zhang, Ying, Jin, Yihang, Tong, Jiaxin, Wu, Haiyan, Xie, Jianping 2024. Treatment of ammonium nitrogen wastewater using MC-FeCo catalyzed ozonation combined with biological denitrification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 133, 311-321. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.12.002>
- Gao, H. Y., Huang, C. H., Mao, L., Shao, B., Shao, J., Yan, Z. Y., Tang, M., Zhu, B. Z., 2020. First direct and unequivocal electron spin resonance spin-trapping evidence for pH-dependent production of hydroxyl radicals from sulfate radicals. *Environmental Science & Technology*, 54 (21), 14046-14056. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04410>
- Gonzalez-Merchan, C., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Paquin, M., Benhammadi, M., & Neculita, C. M., 2016a. Ferrates performance in thiocyanates and ammonia degradation in gold mine effluents. *Minerals Engineering*, 95, 124-130. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.022>

- Gonzalez-Merchan, C., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Paquin, M., Benhammadi, M., & Neculita, C. M., 2016b. Influence of contaminant to hydrogen peroxide to catalyzer molar ratio in the advanced oxidation of thiocyanates and ammonia nitrogen using Fenton-based processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (4), 4129-4136. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.001>
- Gonzalez-Merchan, C., Genty, T., Paquin, M., Gervais, M., Bussière, B., Potvin, R., & Neculita, C. M., 2018. Influence of ferric iron source on ferrate's performance and residual contamination during the treatment of gold mine effluents. *Minerals Engineering*, 127, 61-66. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.07.014>
- Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2009). *Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications* (2nd edition ed.). Weinheim, Germany Wiley-VCH. 378 p.
- Gouvernement du Canada. (2025). Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamants (REMMD) (DORS/2002-222) Gouvernement du Canada. Number of 92 p. <http://lois-laws.justice.gc.ca>
- Grimault, A. (2025). *Traitement des contaminants azotés dans les effluents miniers* [Mémoire de maîtrise, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. , Rouyn-Noranda, Canada 294 p.]. <https://depositum.uqat.ca/id/eprint/1727>
- Gude, V. G., 2016. Desalination and sustainability - An appraisal and current perspective. *Water Research* 89, 87-106. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.012>
- He, C., Chen, Y., Guo, L., Yin, R., & Qiu, T., 2022. Catalytic ozonation of NH_4^+ -N in wastewater over composite metal oxide catalyst. *Journal of Rare Earths*, 40 (1), 73-84. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.11.003>
- Hintz, W. D., & Relyea, R. A., 2017a. Impacts of road deicing salts on the early-life growth and development of a stream salmonid: Salt type matters. *Environmental Pollution* 223, 409-415. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.040>
- Hintz, W. D., & Relyea, R. A., 2017b. A salty landscape of fear: responses of fish and zooplankton to freshwater salinization and predatory stress. *Oecologia*, 185 (1), 147-156. <https://doi.org/10.1007/s00442-017-3925-1>

- Hintz, W. D., & Relyea, R. A., 2019. A review of the species, community, and ecosystem impacts of road salt salinisation in fresh waters. *Freshwater Biology*, 64 (6), 1081-1097. <https://doi.org/10.1111/fwb.13286>
- Hoigne, J., & Bader, H., 1978. Ozonation of water: Kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals. *Environmental Science & Technology*, 12 (1), 79-84. <https://doi.org/10.1021/es60137a005>
- Hoigné, J., Bader, H., Haag, W. R., & Staehelin, J., 1985. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. III. Inorganic compounds and radicals. *Water Research*, 19 (8), 993-1004. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90368-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(85)90368-9)
- Huang, Y., Li, X., & Feng, K., 2024. Effect of chloride ions on the reactive species change pathway and removal performance in the MW/Co²⁺/PMS process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (6), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114537>
- Jermakka, J., Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H., & Vikman, M., 2015. Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in subarctic conditions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45 (7), 703-748. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.900238>
- Jing, L., Chen, B., Wen, D., Zheng, J., & Zhang, B., 2018. The removal of COD and NH₃-N from atrazine production wastewater treatment using UV/O₃: experimental investigation and kinetic modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (3), 2691-2701. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0701-z>
- Kang, N., Jackson, W. A., Dasgupta, P. K., & Anderson, T. A., 2008. Perchlorate production by ozone oxidation of chloride in aqueous and dry systems. *Science of The Total Environment* 405 (1-3), 301-309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.010>
- Khuntia, S., Majumder, S. K., & Ghosh, P., 2013. Removal of ammonia from water by ozone microbubbles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (1), 318-326. <https://doi.org/10.1021/ie302212p>
- Kuo, C.-H., Yuan, F., & Hill, D. O., 1997. Kinetics of oxidation of ammonia in solutions containing ozone with or without hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (10), 4108-4113. <https://doi.org/10.1021/ie9702082>

- Laliberte, M., 2015. Reducing the toxicity of gold-mine effluent using biological reactors and precipitation. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 32 (1), 1-5. <https://doi.org/10.1007/bf03402351>
- Levanov, A. V., Isaikina, O. Y., Gasanova, R. B., Uzhel, A. S., & Lunin, V. V., 2019. Kinetics of chlorate formation during ozonation of aqueous chloride solutions. *Chemosphere*, 229, 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.105>
- Levanov, A. V., Isaykina, O. Y., Amirova, N. K., Antipenko, E. E., & Lunin, V. V., 2015. Photochemical oxidation of chloride ion by ozone in acid aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research* 22 (21), 16554-16569. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4832-9>
- Li, Z., Sun, Y., Liu, D., Yi, M., Chang, F., Li, H., & Du, Y., 2022. A Review of sulfate radical-based and singlet oxygen-based advanced oxidation technologies: Recent advances and prospects. *catalysts*, 12 (10), 1-18. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/catal12101092>
- Liang, J., Fei, Y., Yin, Y., Han, Q., Liu, Y., Feng, L., & Zhang, L., 2025. Advancements in wastewater treatment: A comprehensive review of ozone microbubbles technology. *Environmental Research* 266, 120469. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.120469>
- Limouni, W. (2025). *Évaluation de la toxicité des effluents miniers et métallurgiques : rôles de la spéciation, des interactions entre contaminants et des traitements avancés* [Thèse de doctorat, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Canada 214 p.]. <https://depositum.uqat.ca/id/eprint/1728>
- Limouni, W., Neculita, C. M., Couture, P., & Rosa, E., 2026. Effect of microbubble ozonation advanced oxidation on contaminant removal and toxicity reduction to *Daphnia magna* in mining and metallurgical effluents. *Journal of Water Process Engineering*, 89, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2026.110316>
- Liu, C., Chen, Y., He, C., Yin, R., Liu, J., & Qiu, T., 2019a. Ultrasound-enhanced catalytic ozonation oxidation of ammonia in aqueous solution. *Environmental Research and Public Health*, 16 (12). <https://doi.org/10.3390/ijerph16122139>
- Liu, H., Chen, L., & Ji, L., 2019b. Ozonation of ammonia at low temperature in the absence and presence of MgO. *Journal of Hazardous Materials* 376, 125-132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.034>

- Liu, S., He, Zixiang, Liao, Xiaobin, Liu, Xinyue Gao, Menglan Zhang, Huayu Zou, Jing Zhou, Zhenming Yuan, Baoling Yang, Zhimin. 2024. Catalytic ozonation performance and mechanisms of Cu-Co/ γ -Al₂O₃ to achieve antibiotics and ammonia simultaneously removal in aquaculture wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 191, 552-564. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.08.088>
- Liu, S., Wang, Q., Zhai, X., Huang, Q., & Huang, P., 2010. Improved pretreatment (coagulation-floatation and ozonation) of younger landfill leachate by microbubbles. *Water Environment Research* 82 (7), 657-665. <https://doi.org/10.2175/106143010x12609736966522>
- Liu, X., Jin, J., Gao, Y., Zhou, Z., Zhang, F., & Geng, J., 2025. Regulation mechanism of optimal bubble diameter for ozone wastewater treatment. *Water Research*, 270, 122852. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122852>
- Liu, X., & Wang, J., 2023. Selective oxidation of ammonium to nitrogen gas by advanced oxidation processes: Reactive species and oxidation mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11 (3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110263>
- Lu, K., Ren, T., Yan, N., Huang, X., & Zhang, X., 2023. Revisit the role of salinity in heterogeneous catalytic ozonation: The trade-off between reaction inhibition and mass transfer enhancement. *Environmental Science & Technology*, 57 (47), 18888-18897. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00595>
- Luo, X., Yan, Q., Wang, C., Luo, C., Zhou, N., & Jian, C., 2015. Treatment of ammonia nitrogen wastewater in low concentration by two-stage ozonization. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12 (9), 11975-11987. <https://www.mdpi.com/1660-4601/12/9/11975>
- Lutze, H. V., Kerlin, N., & Schmidt, T. C., 2015. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate. *Water Research*, 72, 349-360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.006>
- Mandal, P., Gupta, A. K., & Dubey, B. K., 2020. Role of inorganic anions on the performance of landfill leachate treatment by electrochemical oxidation using graphite/PbO₂ electrode. *Journal of Water Process Engineering*, 33. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101119>

- Marcotte, P. (2020). *Performance evaluation of pilot scale ozonation system for nitrogen-based contaminants removal in mine impacted water* [Master's thesis, Polytechnique Montréal, Rouyn-Noranda, Canada 111 p.]. <https://publications.polymtl.ca/5235/>
- Marcotte, P., Aubé, E., Dubé, C., & Neculita, C. M. (2021). *Performance of microbubbles ozonation for the removal of nitrogen-based contaminants in mine impacted water* Proceedings of the Symposium on Mines and the Environment, Rouyn-Noranda, Qc, Canada, June (pp. 14-16).
- MELCCF, G. d. Q., Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs, . (2025). Directive 019 sur l'industrie minière. Québec, Canada Gouvernement du Québec. Number of 97 p. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/>
- Monteagudo, J. M., Rodríguez, L., & Villaseñor, J., 2003. Advanced oxidation processes for destruction of cyanide from thermoelectric power station waste waters. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79 (2), 117-125. <https://doi.org/10.1002/jctb.947>
- Muruganandham, M., Suri, R., Jafari, S., Sillanpää, M., Lee, G.-J., Wu, J., & Swaminathan, M., 2014. Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2014 (1), 821674. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2014/821674>
- Mzoughi, M., Hermassi, M., Bélanger, É., Genty, T., & Neculita, C. N. M. C. M. (2025). *Enhancing ammonia nitrogen removal from saline mining effluents: A hybrid approach with ozone microbubbles and precipitation*, 2025 International Mine Water Association Conference (IMWA 2025 – Time to Come), Braga, Portugal & Oviedo, Spain (pp. 682-688).
- Nava, F., Uribe, A., & Pérez, R., 2003. Use of ozone in the treatment of cyanide containing effluents. *European Journal of Mineral Processing & Environmental Protection*, 3 (3), 316-323.
- Nawrocki, J., & Kasprzyk-Hordern, B., 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (1-2), 27-42. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.033>
- Neculita, C. M., Coudert, L., Rosa, E., & Mulligan, C. N. (2020). *Future prospects for treating contaminants of emerging concern in water and soils/sediments*. 589-605 p.

- Pinto, P. X., Al-Abed, S. R., Balz, D. A., Butler, B. A., Landy, R. B., & Smith, S. J., 2016. Bench-scale and pilot-scale treatment technologies for the removal of total dissolved solids from coal mine water: A Review. *Mine Water and the Environment*, 35 (1), 94-112. <https://doi.org/10.1007/s10230-015-0351-7>
- Qin, Z. W., Fang Yuan, Yue Ma, Guoxin Yu, Yin Duan, Yutong Bao, Ruiling Wu, Changyong. 2026. Revealing the influencing pathways and mechanisms of inorganic salts on the catalytic ozonation of petrochemical wastewater. *Engineering Environment*, 20 (1). <https://doi.org/10.1007/s11783-026-2115-y>
- Rao, B., Anderson, T. A., Redder, A., & Jackson, W. A., 2010. Perchlorate formation by ozone oxidation of aqueous chlorine/oxy-chlorine species: role of Cl_xO_y radicals. *Environmental Science & Technology*, 44 (8), 2961-2967. <https://doi.org/10.1021/es903065f>
- Ryskie, S., Bélanger, E., Neculita, C. M., Couture, P., & Rosa, E., 2023. Influence of ozone microbubble enhanced oxidation on mine effluent mixes and *Daphnia magna* toxicity. *Chemosphere*, 329. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138559>
- Ryskie, S., Gonzalez-Merchan, C., Neculita, C. M., & Genty, T., 2020. Efficiency of ozone microbubbles for ammonia removal from mine effluents. *Minerals Engineering*, 145:106071. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106071>
- Ryskie, S., Neculita, C. M., Rosa, E., Coudert, L., & Couture, P., 2021. Active treatment of contaminants of emerging concern in cold mine water using advanced oxidation and membrane-related processes: A Review. *Minerals*, 11 (3). <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/min11030259>
- Ryskie, S. b. (2017). *Traitement de l'azote ammoniacal dans les effluents miniers contaminés au moyen de procédés d'oxydation avancée*, [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Rouyn-Noranda, Canada 130 p.]. <https://publications.polymtl.ca/2486/>
- Simmons, J. A., 2012. Toxicity of major cations and anions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , and SO_4^{2-}) to a macrophyte and an alga. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31 (6), 1370-1374. <https://doi.org/10.1002/etc.1819>
- Singer, P. C., & Zilli, W. B., 1975. Ozonation of ammonia in wastewater. *Water Research*, 9 (2), 127-134. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(75\)90001-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(75)90001-9)

- Skierszkan, E. K., Dockrey, J. W., & Lindsay, M. B. J., 2025. Metal mobilization from thawing permafrost Is an emergent risk to water resources. *ACS ES&T Water*, 5 (1), 20-32. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.4c00789>
- Tanaka, J., & Matsumura, M., 2003. Application of ozone treatment for ammonia removal in spent brine. *Advances in Environmental Research*, 7 (4), 835-845. [https://doi.org/10.1016/s1093-0191\(02\)00079-5](https://doi.org/10.1016/s1093-0191(02)00079-5)
- Tiwari, D., & Lee, S.-M. (2011). Ferrate (VI) in the treatment of wastewaters: a new generation green chemical. In *Waste Water Treatment and Reutilization* (Vol. 12, pp. 241-276).
- United States Environmental Protection Agency. (2013). Aquatic life ambient water quality criteria for ammonia – freshwater (EPA-822-R-13-001) Washington, DC, USA,: Office of Science and Technology Washington. Number of 255 p.
- van Dam, R. A., Harford, A. J., Lunn, S. A., & Gagnon, M. M., 2014. Identifying the cause of toxicity of a saline mine water. *PLoS One* 9 (9):e106857. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0106857>
- Vinot, H., & Larpent, J. P., 1984. Water pollution by uranium ore treatment works. *Hydrobiologia*, 112 (2), 125-129. <https://doi.org/10.1007/bf00006916>
- Wagner, R., Liu, L., & Grondin, L. (2002). Toxicity treatment evaluation of mine final effluent - using chemical and physical treatment methods Lakefield, ON, Canada: SGS Minerals Services. Number of 6 p.
- Wang, H., Shen, Y., Lou, Z., Zhu, N., Yuan, H., & Liu, C., 2019. Hydroxyl radicals and reactive chlorine species generation via E^+ -ozonation process and their contribution for concentrated leachate disposal. *Chemical Engineering Journal*, 360, 721-727. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.213>
- Wang, J. L., H. Ma, D. Wang, Y. Yao, G. Yue, Q. Gao, B. Wang, S. Xu, X., 2021. Degradation of organic pollutants by ultraviolet/ozone in high salinity condition: Non-radical pathway dominated by singlet oxygen. *Chemosphere*, 268, 128796. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128796>
- Wang, J. L., & Xu, L. J., 2012. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (3), 251-325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>

- Wardman, P., 1988. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18 (4), 1637-1755. <https://doi.org/10.1063/1.555843>
- Wu, Y. T., Wei Zhang, Yang Fan, Wei Liu, Fang Zhao, Jiayin Wang, Mengmeng Liu, Yu Lyu, Tao. 2022. Nanobubble technology enhanced ozonation process for ammonia removal. *Water*, 14 (12). <https://doi.org/10.3390/w14121865>
- Xiong, X., Wang, B., Zhu, W., Tian, K., & Zhang, H., 2018. A Review on ultrasonic catalytic microbubbles ozonation processes: properties, hydroxyl radicals generation pathway and potential in application. *Catalysts*, 9 (1). <https://doi.org/10.3390/catal9010010>
- Xu, Z., Cao, J., Qin, X., Qiu, W., Mei, J., & Xie, J., 2021. Toxic effects on bioaccumulation, hematological parameters, oxidative stress, immune responses and tissue structure in fish exposed to ammonia nitrogen: A Review. *Animals* 11 (11). <https://doi.org/10.3390/ani11113304>
- Yalap, K. S., & Balcioglu, I. A., 2009. Effects of inorganic anions and humic acid on the photocatalytic and ozone oxidation of oxytetracycline in aqueous solution. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 12 (1), 134-143. <https://doi.org/DOI:10.1515/jaots-2009-0117>
- Yang, Y., Jiang, J., Lu, X., Ma, J., & Liu, Y., 2015. Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: A novel advanced oxidation process. *Environmental Science & Technology*, 49 (12), 7330-7339. <https://doi.org/10.1021/es506362e>
- Yang, Y., & Liu, H., 2022. The mechanisms of ozonation for ammonia nitrogen removal: An indirect process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (5), 108525. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108525>
- Yuan, Y., Garg, S., Wang, Y., Li, W., Chen, G., Gao, M., . . . Waite, T. D., 2022. Influence of salinity on the heterogeneous catalytic ozonation process: Implications to treatment of high salinity wastewater. *Hazardous Materials* 423 (Pt B), 127255. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127255>
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J.-F., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22 (4), 535-564. <https://doi.org/10.7202/038330ar>

- Zhang, Z. A., Huiying Fu, Ming-Lai Hu, Yi-bo Liu, Jianqiao Ji, Yuxi Vasanthakumar, V. Yuan, Baoling. 2021. A new insight into catalytic ozonation of ammonia by $\text{MgO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ composite: The effects, reaction kinetics and mechanism. Chemical Engineering Journal, 418. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129461>
- Zuttah, Y. (1999). *Destruction de l'ammoniac dans les effluents miniers* [Mémoire de maîtrise, Faculté des sciences et de génie de l'Université Laval, Québec Québec, Canada 121 p.].

ANNEXE A PROTOCOLE D'ESSAI D'OZONATION À MICROBULLES POUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS SYNTHETIQUES ET RÉELS

A.1 Objectif des essais

Ce protocole vise à évaluer l'efficacité de l'ozonation pour l'enlèvement de N-NH_3 présent dans des effluents synthétiques et réels. L'étude se concentre sur l'influence de la salinité, en analysant l'effet individuel et combiné de Cl^- et SO_4^{2-} sur le traitement de ce contaminant. Pour réduire la complexité de la matrice d'eau, des essais sont réalisés sur des effluents synthétiques caractérisés par une prédominance d'anions chlorures, d'anions sulfates, ou d'une combinaison des deux.

A.2 Matériel et réactifs

Le matériel requis pour la préparation des effluents synthétiques et la réalisation des essais d'ozonation comprend :

- Générateur d'ozone : Primozone® GM1
- Système de diffusion d'ozone
- Réacteur en mode batch d'un volume utile permettant de traiter 15 litres d'effluent
- Sonde sélective (ISE) (Thermo Fisher Scientific) au N-NH_3
- Sonde du pH, POR et conductivité électrique
- Flacons, Balance, Agitateur, Filtres à seringue de 0,45 μm , Seringues et Bêchers.

Concernant les réactifs, on a besoin d'utiliser :

- Réactifs chimiques: Nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), chlorure d'ammonium (NH_4Cl), chlorure de sodium (NaCl), sulfate de sodium (Na_2SO_4) et sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)
- Eau ultrapure (15 L par essai)

A.3 Effluents testés

Afin d'étudier l'influence spécifique des anions Cl^- et SO_4^{2-} sur le traitement du N-NH_3 (fixé à une concentration cible de 50 mg/L), 21 effluents synthétiques (S0 à S20) ont été préparés. Les solutions sont élaborées à partir de 15 L d'eau désionisée, par dissolution de sels appropriés (NH_4NO_3 , NH_4Cl , NaCl , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), préalablement pesés. L'utilisation d'effluents synthétiques permet de simplifier la complexité des matrices réelles et de faire varier une seule espèce chimique à la fois.

- Solution de référence (S0): ne contenant ni Cl^- ni SO_4^{2-} , elle sert de base pour évaluer l'influence de la salinité.
- Série Chlorures (S1 à S9): La concentration en Cl^- varie de 0,025 g/L à 30 g/L, sans ajout de sulfates.
- Série Sulfates (S10 à S16): La concentration en SO_4^{2-} varie de 0,1 g/L à 2,5 g/L, sans ajout de chlorures.
- Série Combinée (S17 à S20): Évalue l'effet synergique ou antagoniste de la présence simultanée de Cl^- et de SO_4^{2-} .

Les masses de sels à dissoudre pour atteindre ces concentrations cibles dans 15 L d'eau désionisée sont détaillées dans le **tableau A.1**.

Tableau A.2 Masses théoriques des réactifs pour la préparation de 15 L d'effluents synthétiques

Solution	NH_4Cl (g)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (g)	NaCl (g)	Na_2SO_4 (g)	NH_4NO_3 (g)
S0	0	0	0	0	4,29
S1	0	0	0,62	0	4,29
S2	2,87	0	3,05	0	0
S3	2,87	0	9,23	0	0
S4	2,87	0	21,6	0	0
S5	2,87	0	58,69	0	0
S6	2,87	0	367,79	0	0
S7	2,87	0	491,42	0	0
S8	2,87	0	615,06	0	0
S9	2,87	0	738,70	0	0
S10	0	0	0	2,22	4,29
S11	0	3,54	0	1,74	0
S12	0	3,54	0	7,29	0
S13	0	3,54	0	12,83	0
S14	0	3,54	0	22,81	0
S15	0	3,54	0	40,56	0
S16	0	3,54	0	51,65	0
S17	0	3,54	0,62	1,74	0
S18	2,87	0	21,6	26,62	0
S19	2,87	0	58,69	55,45	0
S20	2,87	0	615,06	55,45	0

Les essais réalisés sur des effluents synthétiques permettent d'analyser de manière précise l'influence de chaque anion, considéré séparément puis en combinaison. Par ailleurs, deux effluents réels ont été retenus pour valider les résultats obtenus en conditions synthétiques.

A.4 Mise en place des essais d'ozonation

Pour le traitement du N-NH₃ par ozonation :

1. Préparation et ajustement de la solution
 - Verser la solution préparée (synthétique ou réelle) dans le réacteur d'ozonation.
 - Ajuster le pH à 9 avec l'ajout de NaOH (2,5 mol/L).
2. Injection de l'ozone et démarrage du traitement
 - Mettre en marche le générateur d'ozone et injecter le gaz dans la solution via le diffuseur.
 - Définir le temps de traitement à partir du moment où la concentration en N-NH₃ atteint la valeur finale ciblée inférieure à 0,5 mg/L.
3. Prélèvements et analyses
 - Prélever des échantillons toutes les 15 min et mesurer: concentration du N-NH₃, concentration du NO₃⁻, potentiel redox (POR) et conductivité électrique.
 - Mesurer les concentrations initiales et finales de Cl⁻ et SO₄²⁻, ainsi que les nitrites et nitrates, afin de valider l'efficacité de l'oxydation du N-NH₃.

A.5 Traitement et interprétation des résultats

L'exploitation des données recueillies permettra de:

- ✓ Calculer l'efficacité d'enlèvement du N-NH₃ et la consommation d'ozone en fonction du temps.
- ✓ Comparer l'efficacité du traitement du N-NH₃:
 - Entre la solution de référence (S0) et les solutions enrichies en chlorures (S1-S9) afin d'évaluer l'effet des anions Cl⁻,
 - Entre la solution de référence (S0) et les solutions enrichies en sulfates (S10-S16) afin d'étudier l'effet des anions SO₄²⁻,
 - Entre les solutions contenant simultanément des chlorures et des sulfates (S17-S20) afin d'évaluer l'effet combiné des deux anions.

- ✓ Étudier l'effet de la salinité sur des effluents miniers réels, en comparant un effluent dont la salinité est principalement due aux chlorures à un effluent dont la salinité est principalement due aux sulfates.

ANNEXE B DONNÉES EXPÉRIMENTALES: PARAMÈTRES PHYSICOCIMIQUES ET EFFICACITÉ D'ENLÈVEMENT DU N-NH₃ AU COURS DES ESSAIS D'OZONATION

Tableau B.5 Paramètres physicochimiques pour les effluents synthétiques (S0 → S9)

Effluent synthétique	Temps (min)	pH	Eh (mV)	CE (μS/cm)	[N-NH ₃] (mg/L)	Efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ (%)	Consommation d'O ₃ (g/g N-NH ₃)
S0	0	5,53	511	471	51,32	0	0
	15	9,01	441	54	40,06	21,9	0,68
	30	9,02	480	558	23,01	55,2	3,4
	45	9,06	509	579	19,17	62,6	5,79
	60	9,1	515	605	16,43	67,9	8,37
	75	9,07	582	633	2,38	95,4	14,68
	90	9,1	602	670	0,09	99,8	18,44
	105	9,04	642	688	0,005	99,9	21,55
S1	0	5,9	481	544	52,3	0	0
	15	9,02	577	52	35,85	31,4	0,99
	30	9,08	601	681	16,98	67,5	4,24
	45	9,03	666	743	0,015	99,9	9,41
	60	9,02	654	788	0	100	12,55
S2	0	6,04	483	860	52,52	0	0
	15	9,04	501	782	31,04	40,9	1,29
	30	9,07	454	887	23,85	54,6	3,44
	45	9,04	517	925	18,28	65,2	6,16
	60	9,01	597	979	3,69	92,9	11,72
	75	9,03	671	982	0,027	99,9	15,75
	90	9,05	750	965	0,003	99,9	18,1
S3	0	5,98	482	1420	51,532	0	0
	15	9,04	519	1447	38,512	25,3	0,78
	30	9,02	513	1476	28,604	44,5	2,75
	45	9,05	503	1509	24,531	52,4	4,86
	60	9,03	517	1580	19,644	61,9	7,65
	75	9,02	611	1577	3,123	93,9	14,52
	90	9,07	703	1605	0,032	99,9	18,54
	105	9,02	897	1635	0,004	99,9	21,64
S4	0	6,42	498	3080	52,549	0	0
	15	9,02	532	2880	39,673	24,5	0,77

Tableau B.1 Paramètres physicochimiques pour les effluents synthétiques (S0 → S9) (suite)

Effluent synthétique	Temps (min)	pH	Eh (mV)	CE (μS/cm)	[N-NH ₃] (mg/L)	Efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ (%)	Consommation d'O ₃ (g/g N-NH ₃)
	30	9,07	410	2860	32,633	37,9	2,39
	45	9,03	542	2780	24,633	53,1	5,03
	60	9,08	608	2790	20,264	61,4	7,75
	75	9,05	620	2870	14,755	71,9	11,34
	90	9,1	583	2980	5,182	90,1	17,05
	105	9,05	692	2940	0,525	99	21,85
	120	9,06	701	3060	0,064	99,8	25,19
S5	0	5,86	437	6060	50,821	0	0
	15	9,03	494	6400	30,419	40,14	1,224
	30	9,02	497	6190	23,051	54,6	3,332
	45	9,01	511	6300	15,128	70,23	6,425
	60	9,04	412	6340	10,714	78,92	9,626
	75	9,07	479	6350	5,846	88,49	13,493
	90	9,1	495	6380	3,603	92,98	16,998
	105	9,05	595	6700	1,941	96,18	20,530
	120	9,08	561	6410	0,682	98,66	24,067
	135	9,05	607	6420	0,213	99,58	27,32
	150	9,01	611	6450	0,019	99,96	30,48
S6	0	6,04	509	38100	50,199	0	0
	15	9,04	519	37500	35,686	28,91	0,87
	30	9,1	570	34300	28,125	43,97	2,65
	45	9,08	485	34100	21,587	56,99	5,15
	60	9,07	578	33300	17,794	64,55	7,78
	75	9,02	632	32800	15,11	69,90	10,53
	90	9,09	569	33200	12,646	74,81	13,52
	105	9,1	608	32700	9,165	81,74	17,23
	120	9,1	620	32100	6,358	87,33	21,04
	135	9,09	644	35700	3,647	92,74	25,14
	150	9,1	886	32200	2,331	95,36	28,72
	165	9,04	967	32500	0,555	98,89	32,76
	180	9,1	1025	33700	0,035	99,93	36,12
S7	0	5,69	412	43100	50,726	0	0
	15	9,05	430	40300	36,842	27,37	0,83
	30	9,1	510	40800	29,824	41,21	2,51
	45	9,03	550	39000	22,82	55,01	5,02

Tableau B.1 Paramètres physicochimiques pour les effluents synthétiques (S0 → S9) (suite)

Effluent synthétique	Temps (min)	pH	Eh (mV)	CE (μS/cm)	[N-NH ₃] (mg/L)	Efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ (%)	Consommation d'O ₃ (g/g N-NH ₃)
	60	9,05	607	39700	17,331	65,83	8,01
	75	9,2	619	37700	15,11	70,21	10,68
	90	9,03	630	38600	12,869	74,63	13,63
	105	9,1	620	40300	9,542	81,19	17,29
	120	9,07	650	41500	6,321	87,54	21,31
	135	9,01	710	41900	4,127	91,86	25,16
	150	9,08	780	41700	2,607	94,86	28,87
	165	9,07	801	41500	0,591	98,83	33,09
	180	9,01	890	41700	0,046	99,91	36,49
S8	0	6,03	470	48200	51,032	0	0,0
	15	9,03	507	47500	39,671	22,26	0,7
	30	9,07	570	46500	30,69	39,86	2,4
	45	9,1	562	56600	25,546	49,94	4,6
	60	9,04	575	49500	20,864	59,12	7,2
	75	9,03	604	48300	18,24	64,26	9,8
	90	9,1	650	47210	15,623	69,39	12,7
	105	9,04	689	46200	11,478	77,51	16,6
	135	9,07	710	47300	7,423	85,45	23,5
	150	9,04	705	51300	5,324	89,57	27,4
	165	9,09	720	54700	3,045	94,03	31,7
	180	9,06	770	50900	0,657	98,71	36,3
	195	9,04	789	51200	0,087	99,83	39,7
S9	0	6,45	435	65700	52,142	0	0
	15	9,01	545	61300	43,783	16,03	0,50
	30	9,09	577	71400	41,861	19,72	1,23
	45	9,1	499	72400	39,998	23,29	2,19
	60	9,1	507	62100	38,979	25,24	3,16
	75	9,03	501	64200	37,988	27,14	4,25
	90	9,03	457	61300	36,789	29,44	5,53
	105	9,09	475	62500	36,062	30,83	6,75
	120	9,1	512	63200	35,078	32,72	8,19
	135	9,2	508	64300	35,009	32,85	9,25
	150	9,15	521	62500	35,245	32,40	10,14
	165	9,08	509	61700	35,055	32,77	11,28
	180	9,03	511	62900	35,023	32,83	12,33

Tableau B. 6 Paramètres physicochimiques pour les effluents synthétiques (S10 → S16)

Effluent synthétique	Temps (min)	pH	Eh (mV)	CE ((μ S/cm)	[N-NH ₃] (mg/L)	Efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ (%)	Consommation d'O ₃ (g/g N-NH ₃)
S10	0	5,69	430	712	50,326	0	0
	15	9,1	480	705	27,571	45,2	1,36
	30	9,09	500	845	13,42	73,33	4,43
	45	9,07	518	854	8,606	82,9	7,51
	60	9,02	530	907	7,242	85,61	10,34
	75	9,03	559	905	5,164	89,74	13,55
	90	9,04	592	932	1,827	96,4	17,46
	105	9,07	589	1034	0,916	98,18	20,75
	120	9,02	622	1005	0,02	99,96	24,15
S11	0	6,5	353	664	50,564	0,00	0
	15	9,05	534	650	33,075	34,59	1,049
	30	9,1	507	652	20,012	60,42	3,666
	45	9,05	514	742	16,241	67,88	6,178
	60	9,03	539	791	10,469	79,30	9,623
	75	9,1	524	773	6,773	86,61	13,137
	90	9,06	650	808	1,976	96,09	17,492
	105	9,03	680	852	1,082	97,86	20,782
	120	9,06	740	893	0,032	99,94	24,255
S12	0	5,28	360	1088	48,982	0	0
	15	9,04	416	1099	32,884	32,86	0,966
	30	9,11	486	1077	21,819	55,45	3,260
	45	9,04	490	999	15,972	67,39	5,942
	60	9,2	491	1012	11,834	75,84	8,916
	75	9,01	560	996	10,01	79,56	11,692
	90	9,2	708	987	5,185	89,41	15,767
	105	9,03	817	1120	2,077	95,76	19,700
	120	9,04	885	1170	0,174	99,64	23,428
S13	0	5,35	402	1561	50,125	0	0,00
	15	9,1	408	1622	27,12	45,90	1,38
	30	9,03	434	1654	20,442	59,22	3,56
	45	9,05	420	1750	18,461	63,17	5,70
	60	9,2	680	1799	15,303	69,47	8,36
	75	9,07	686	1880	8,414	83,21	12,51
	90	9,2	760	1879	4,895	90,23	16,28
	105	9,07	800	1889	1,475	97,06	20,43

Tableau B.2 Paramètres physicochimiques pour les effluents synthétiques (S10 → S16) (suite)

Effluent synthétique	Temps (min)	pH	Eh (mV)	CE ((μS/cm)	[N-NH ₃] (mg/L)	Efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ (%)	Consommation d'O ₃ (g/g N-NH ₃)
	120	9,1	810	1923	0,009	99,98	24,06
S14	0	6,43	457	2110	51,725	0	0
	15	9,1	460	2260	36,076	30,25	0,94
	30	9,07	420	2320	22,11	57,25	3,55
	45	9,06	480	2360	18,184	64,84	6,04
	60	9,07	544	2320	11,585	77,60	9,63
	75	9,2	652	2330	4,545	91,21	14,15
	90	9,01	714	2330	2,499	95,17	17,72
	105	9,1	828	2370	0,912	98,24	21,34
	120	9,03	870	2350	0,02	99,96	24,82
S15	0	6,72	325	3570	50,389	0	0
	15	9,1	450	3610	37,237	26,10	0,78
	30	9,03	451	3620	21,227	57,87	3,49
	45	9,05	470	3520	17,171	65,92	5,97
	60	9,1	590	3680	14,313	71,59	8,65
	75	9,07	611	3770	10,947	78,27	11,83
	90	9,08	724	3860	4,975	90,12	16,34
	105	9,08	828	3710	2,61	94,82	20,06
	120	9,1	870	3870	0,509	98,99	23,94
S16	135	9,1	912	3910	0,012	99,97	27,20
	0	5,96	369	4570	49,827	0	0
	15	9,1	410	4380	32,785	34,20	1,02
	30	9,06	460	4370	24,873	50,08	2,99
	45	9,03	480	4520	17,037	65,81	5,90
	60	9,03	506	4500	10,035	79,86	9,55
	75	9,07	572	4610	8,754	82,43	12,32
	90	9,1	664	4370	5,604	88,75	15,92
	105	9,06	770	4520	1,475	97,04	20,30
S16	120	9,03	808	4570	0,547	98,90	23,65
	135	9,07	820	4670	0,027	99,95	26,89

Tableau B.7 Paramètres physicochimiques pour les effluents synthétiques (S17 → S20)

Effluent synthétique	Temps (min)	pH	Eh (mV)	CE ((μS/cm)	[N-NH ₃] (mg/L)	Efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ (%)	Consommation d'O ₃ (g/g N-NH ₃)
S17	0	5,72	370	787	50,023	0	0
	15	9,02	368	807	31,626	36,78	1,10
	30	9,19	405	852	22,164	55,69	3,34
	45	9,2	479	889	14,938	70,14	6,32
	60	9,12	501	1016	6,075	87,86	10,55
	75	9,1	551	1021	0,998	98,00	14,71
	90	9,05	575	1287	0,617	98,77	17,79
	105	9,01	611	1301	0,032	99,94	21
S18	0	5,65	340	5010	50,923	0	0
	15	9,11	370	4810	39,139	23,14	0,71
	30	9,01	405	4760	23,893	53,08	3,24
	45	9,07	420	4600	15,846	68,88	6,31
	60	9,03	477	4800	11,732	76,96	9,41
	75	9,02	507	4670	9,25	81,84	12,50
	90	9,2	570	4800	4,85	90,48	16,59
	105	9,1	608	5020	1,7	96,66	20,67
	120	9,08	782	4840	0,326	99,36	24,29
S19	0	5,92	408	9100	51,04	0	0
	15	9,01	426	9170	35,985	29,50	0,9
	30	9,1	477	9460	27,501	46,12	2,82
	45	9,08	514	9250	19,826	61,16	5,62
	60	9,1	581	9310	15,53	69,57	8,52
	75	9,12	590	9380	9,033	82,30	12,60
	90	9,07	607	9260	4,803	90,59	16,65
	105	9,1	629	9660	1,421	97,22	20,84
	120	9,2	750	9500	0,792	98,45	24,12
S20	0	6,04	404	48700	50,215	0	0
	15	9,09	475	49100	43,702	12,97	0,39
	30	9,1	514	58800	26,269	47,69	2,87
	45	9,08	587	48400	20,113	59,95	5,42
	60	9,2	601	47600	15,896	68,34	8,24
	75	9,09	628	48900	11,696	76,71	11,56
	90	9,03	666	48200	10,102	79,88	14,44

Tableau B.3 Paramètres physicochimiques pour les effluents synthétiques (S17 → S20) (suite)

Effluent synthétique	Temps (min)	pH	Eh (mV)	CE ((μS/cm)	[N-NH ₃] (mg/L)	Efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ (%)	Consommation d'O ₃ (g/g N-NH ₃)
	105	9,05	656	48100	9,233	81,61	17,21
	120	9,1	675	49700	5,767	88,52	21,34
	135	9,08	709	47900	2,089	95,84	25,99
	150	9,04	790	49400	0,079	99,84	30,08

Tableau B.8 Paramètres physicochimiques pour les effluents réels R1 et R2

Effluent synthétique	Temps (min)	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S/cm}$)	[N-NH ₃] (mg/L)	Efficacité d'enlèvement du N-NH ₃ (%)	Consommation d'O ₃ (g/g N-NH ₃)
Effluent R1	0	5,07	405	84900	430,93	0	0
	15	9,01	490	85000	412,34	4,31	1,12
	30	9,08	498	83700	408,04	5,31	2,75
	45	9,07	475	83500	360,27	16,40	12,72
	60	9,03	499	83400	341,77	20,69	21,40
	75	9,09	510	84200	312,64	27,45	35,49
	90	9,1	529	83900	282,73	34,39	53,35
	105	9,01	556	82600	141,38	67,19	121,61
	120	9,03	584	82600	98,2	77,21	159,71
	135	9,2	557	81400	68,8	84,03	195,55
	150	9,08	589	82700	57,8	86,59	223,88
	165	9,07	607	87100	43,4	89,93	255,77
	180	9,1	620	85400	28,37	93,42	289,84
	195	9,09	625	85400	17,79	95,87	322,25
	210	9,07	652	84900	10,231	97,63	353,39
	225	9,1	708	86100	9,234	97,86	379,53
	240	9,09	780	87100	5,023	98,83	408,87
	270	9,08	809	86400	0,013	100	465,39
Effluent R2	0	7,03	450	5890	133,59	0	0
	15	9,1	478	6640	160,24	-19,95	-1,6
	30	9,09	489	6090	146,92	-9,98	-1,6
	45	9,07	502	6190	109,45	18,07	4,34
	60	9,03	541	6460	80,86	39,47	12,65
	75	9,05	578	6260	68,63	48,63	19,49
	90	9,08	604	6350	45,56	65,89	31,69
	105	9,02	665	6790	31,178	76,66	43,01
	120	9,02	624	6560	26,214	80,38	51,54
	135	9,02	677	6650	17,845	86,64	62,5
	150	9,1	741	6410	9,058	93,22	74,72
	165	9,08	785	6710	0,985	99,26	87,52
	180	9,06	798	6510	0,119	99,91	96,1

ANNEXE C ETUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DU N-NH₃

Tableau C.2 Constantes cinétiques (K₀, K₁, K₂) et coefficients de détermination (R²) des modèles d'ordres 0, 1 et 2 pour l'oxydation du N-NH₃ des effluents synthétiques (S0-20) et réels (R1 et R2)

Effluent	[N-NH ₃] (mg/L)	[Cl ⁻] (g/L)	[SO ₄ ²⁻] (g/L)	K ₀ (mg/(L.min))	R ₀ ²	K ₁ (min ⁻¹)	R ₁ ²	K ₂ (L/(mg.min))	R ₂ ²
S0	50	0	0	0,608	0,945	0,035	0,802	0,004	0,528
S1	50	0,025	0	0,936	0,940	0,037	0,965	1,33 10 ⁻³	0,601
S2	50	0,25	0	0,736	0,945	0,039	0,850	0,0035	0,623
S3	50	0,5	0	0,577	0,959	0,031	0,759	0,003	0,522
S4	50	1	0	0,486	0,979	0,022	0,895	0,0015	0,636
S5	50	2,5	0	0,422	0,873	0,03	0,989	0,004	0,766
S6	50	15	0	0,28	0,899	0,019	0,967	0,0021	0,712
S7	50	20	0	0,286	0,903	0,018	0,976	0,0019	0,739
S8	50	25	0	0,259	0,913	0,015	0,976	0,0014	0,732
S9	50	30	0	0,115	0,814	0,003	0,861	7 10 ⁻⁵	0,902
S10	50	0	0,1	0,468	0,78	0,033	0,963	0,0047	0,701
S11	50	0	0,25	0,434	0,883	0,035	0,951	0,0072	0,668
S12	50	0	0,5	0,445	0,89	0,023	0,983	0,0017	0,839
S13	50	0	0,75	0,424	0,845	0,023	0,948	0,0017	0,792
S14	50	0	1,2	0,463	0,905	0,037	0,957	0,0079	0,622
S15	50	0	2	0,38	0,885	0,033	0,956	0,01	0,446
S16	50	0	2,5	0,375	0,886	0,034	0,921	0,011	0,532
S17	50	0,025	0,25	0,537	0,921	0,051	0,926	0,016	0,694
S18	50	1	1,2	0,447	0,90	0,03	0,954	0,0041	0,614
S19	50	2,5	2,5	0,401	0,928	0,034	0,933	0,008	0,622
S20	50	25	2,5	0,33	0,868	0,02	0,940	0,0023	0,589
R1	431	62,5	1,2	2,11	0,913	0,019	0,947	0,0006	0,605
R2	133,6	0,5	2,9	1,058	0,927	0,0185	0,94	0,0005	0,688