

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

TRAITEMENT DE L'AZOTE AMMONIACAL DANS LES EFFLUENTS MINIERES
CONTAMINÉS AU MOYEN DE PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

SÉBASTIEN RYSKIE

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

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

FÉVRIER 2017



BIBLIOTHÈQUE

Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue
Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue a obtenu l'autorisation de l'auteur 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'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre. Il est donc interdit de reproduire ou de publier en totalité ou en partie ce document sans l'autorisation de l'auteur.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue obtained the permission of the author to use a copy of this document for non-profit 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. Neither the whole document, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

Ce mémoire intitulé :

TRAITEMENT DE L'AZOTE AMMONIACAL DANS LES EFFLUENTS MINIERES
CONTAMINÉS AU MOYEN DE PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

présenté par : RYSKIE Sébastien

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

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

M. PABST Thomas, Ph. D., président

Mme NECULITA Carmen Mihaela, Ph. D., membre et directrice de recherche

M. GENTY Thomas, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. MERCIER Guy, Ph. D., membre

DÉDICACE

À ma famille

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier Carmen Neculita pour le temps qu'elle a donné à me conseiller, à me supporter et à me guider tout au long de mon parcours, j'apprécie énormément. Elle est d'une bonté incroyable et c'est une personne avec qui on prend plaisir à travailler à ses côtés.

Je désire aussi remercier Thomas Genty pour son support lors de la réalisation de mes essais. C'est une personne sur qui l'on peut compter et il est toujours disponible pour aider lorsque nécessaire. Ce fût très agréable de travailler en sa compagnie.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe du CTRI qui m'ont aidé à faire des analyses tout au long du projet. Le temps que vous avez donné à la réalisation de ce projet est très apprécié.

Je remercie toutes les compagnies ainsi que les gens concernés qui ont investi dans ce projet sans quoi, rien de tout ceci n'aurait été possible.

RÉSUMÉ

L'industrie minière est celle qui déplace le plus grand volume de matériel. L'utilisation d'explosifs, afin d'extraire le minerai du sol, ainsi que l'utilisation du cyanure, pour l'extraction des métaux précieux tels que l'or, génèrent du N-NH₃ qui se retrouve à l'effluent final. Même s'il n'est pas normé, en étant toxique pour les poissons, ce dernier nécessite une bonne gestion et même un traitement afin de pouvoir se conformer aux normes gouvernementales qui exigent de rejeter un effluent non toxique pour les truites et daphnies. Plusieurs types de technologies existent afin de traiter le N-NH₃ soit physiques, biologiques et chimiques, mais elles ont toutes leurs avantages et limites. Les froides températures de la région d'Abitibi-Témiscamingue rendent parfois les procédés plus traditionnels moins efficaces, par exemple les procédés biologiques.

Ce projet avait pour objectifs de traiter le N-NH₃ de plusieurs effluents synthétiques et réels provenant de plusieurs mines avec des procédés d'oxydation avancée soit avec l'utilisation de l'O₃, des UV et du H₂O₂. Les essais ont d'abord été faits en mode batch avec des effluents synthétiques puis avec des effluents réels en utilisant la meilleure méthode. Finalement, un essai en continu avec un des effluents réels a été réalisé pour vérifier la faisabilité du projet.

Les essais avec les microbulles et l'O₃ ont donné les meilleurs résultats. En effet, plus de 92,6 % de la concentration présente de N-NH₃, soit 70 mg/L initialement dans un volume de 100 L, a réussi à être traité à pH 9 avec un effluent synthétique en 90 minutes. L'utilisation du Br comme catalyseur augmente l'efficacité de traitement. La combinaison de H₂O₂ avec l'O₃ n'était pas efficace et a même inhibé le traitement. La combinaison des UV avec l'O₃ est moins efficace que l'O₃ seul, dans les conditions testées.

Les essais réalisés avec des effluents réels ont permis de démontrer que les paramètres de l'eau à traiter ont une influence importante sur l'efficacité de traitement. En effet, la présence de CN⁻, CNO⁻, SCN⁻ et de métaux influence le traitement. Étant difficilement oxydable, le N-NH₃ est le dernier à être oxydé ce qui rend les effluents parfois difficiles à traiter. Des efficacités d'enlèvement de N-NH₃ variant entre 27,8 et 99,3 % ont été obtenues pour les différents effluents.

L'essai en continu avec l'effluent réel a permis de démontrer la faisabilité du traitement à grande échelle. En effet, 99,1 % de la concentration de N-NH₃ a été traitée à un débit de 1,11 L/min sur une durée de traitement de 570 minutes. Des étapes de traitement supplémentaires ont permis

d'enlever la couleur rose obtenue après l'ozonation et ainsi obtenir un effluent traité de qualité acceptable.

ABSTRACT

The mining industry is the one that moves the largest volume of material. The use of explosives, to extract ore from the soil, as well as the use of cyanide, for the extraction of precious metals such as gold, generate $\text{NH}_3\text{-N}$ which is found in the final effluent. Although it is not regulated, but being toxic to fish, it requires a good management and even a treatment to comply with government standards that require the discharge of a non-toxic effluent to trout and daphnia. Several types of technologies exist to treat $\text{NH}_3\text{-N}$ as physical, biological and chemical, but all have their advantages and limitations. The cold temperatures in the region of Abitibi-Témiscamingue sometimes make traditional processes less efficient, such as biological processes.

The objectives of this project were to treat the $\text{NH}_3\text{-N}$ of several synthetic and real effluents from several mines with advanced oxidation processes either with the use of O_3 , UV and H_2O_2 . The tests were first performed in batch mode, with synthetic effluents, and then with actual effluents using the best method. Finally, a continuous test with one of the real effluents was carried out to verify the feasibility of the project.

Testing with microbubbles and O_3 gave the best results. Indeed, more than 92.6 % of the initial concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$, i.e. 70 mg/L in a volume of 100 L, was successfully treated at pH 9 with a synthetic effluent in 90 minutes. The use of Br as a catalyst increased treatment efficiency. The combination of H_2O_2 with O_3 was not effective and even inhibited the treatment. The combination of UV with O_3 was less efficient than O_3 alone, under the conditions tested.

Tests carried out with real effluents showed that the parameters of the water to be treated have a significant influence on the treatment efficiency. Indeed, the presence of CN^- , CNO^- , SCN^- and metals influences the treatment. Since it is difficult to oxidize, $\text{NH}_3\text{-N}$ is the last to be oxidized, which makes the effluents sometimes difficult to treat. $\text{NH}_3\text{-N}$ removal efficiencies varying between 27.8 and 99.3 % were obtained for the various effluents.

The continuous testing performed with the real effluent allowed to demonstrate the feasibility of large-scale treatment. Indeed, 99.1 % of the concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$ was treated at a flow rate of 1.11 L/min, over a treatment time of 570 minutes. Additional treatment steps have removed the pink color obtained after the ozonation and thus obtained a treated effluent of acceptable quality.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT.....	VII
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVII
LISTE DES ANNEXES.....	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte	1
1.2 Problématique.....	1
1.3 Nouvelles approches et limites.....	2
1.4 Objectifs	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
2.1 Cycle de l'azote.....	5
2.2 Azote ammoniacal.....	6
2.3 Nitrite-nitrate.....	8
2.4 Cyanure	9
2.5 Méthodes de traitement	10
2.5.1 Physiques.....	11
2.5.2 Biologiques.....	12
2.5.3 Chimiques.....	15

2.5.4	Procédés d'oxydation avancée	21
CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES		35
3.1	Analyses paramétriques.....	36
3.2	Préparation des essais.....	38
3.2.1	Essais en mode batch avec des effluents synthétiques.....	38
3.2.2	Essais en mode batch avec des effluents réels	43
3.2.3	Essai en continu avec un effluent réel.....	43
3.3	Analyses physico-chimique des effluents	46
3.3.1	Mesure du pH, de la température et du potentiel d'oxydo-réduction.....	46
3.3.2	Mesure de la concentration de N-NH ₃	46
3.3.3	Mesure de la concentration des anions.....	46
3.3.4	Mesure de la concentration des métaux	47
3.3.5	Mesure de l'alcalinité.....	47
3.3.6	Mesure de la concentration de CNT.....	48
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....		49
4.1	Essais en mode batch avec des effluents synthétiques.....	49
4.1.1	Effet de la taille des bulles	49
4.1.2	Effet de la concentration de N-NH ₃ initiale	50
4.1.3	Effet du dosage de O ₃	52
4.1.4	Effet du pH.....	55
4.1.5	Effet du volume d'eau à traiter.....	57
4.1.6	Effet de l'utilisation du catalyseur Br ⁻	59
4.1.7	Effet de la combinaison du H ₂ O ₂ avec l'O ₃	62
4.1.8	Effet de la combinaison des UV avec l'O ₃	62

4.1.9	Effet du stripping à pH élevé.....	64
4.2	Essais en mode batch avec des effluents réels	65
4.3	Essai en continu avec un effluent réel.....	73
CHAPITRE 5	DISCUSSION GÉNÉRALE	79
5.1	Comparaison des différents types d'essais.....	79
CHAPITRE 6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	81
BIBLIOGRAPHIE	83
ANNEXES	90

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Recommandations des concentrations d'azote ammoniacal pour la protection de la vie aquatique (mg/L N-NH ₃) (adapté de RCQE-CCME, 2010).....	7
Tableau 2.2 : Toxicité due à l'effet combiné du cyanure et de l'ammoniac pour le Chabot (Zuttah, 1999).....	10
Tableau 2.3 : Comparaison des différentes méthodes de traitement de N-NH ₃ (traduit de Jermakka et al., 2015).....	19
Tableau 2.4 : Potentiel d'oxydation des différents composés oxydants utilisés en traitement des eaux	22
Tableau 2.5 : Procédés d'oxydation avancée (traduit de Litter et Quici, 2010)	23
Tableau 3.1 : Analyses paramétriques effectuées lors du projet	37
Tableau 4.1 : Paramètres physico-chimiques pour l'essai réalisé avec l'effluent R	69
Tableau 4.2 : Paramètres physico-chimiques pour l'essai réalisé avec l'effluent G	69
Tableau 4.3 : Paramètres physico-chimiques pour l'essai réalisé avec l'effluent C	69
Tableau 4.4 : Paramètres physico-chimiques pour l'essai réalisé avec l'effluent H	70
Tableau 4.5 : Paramètres physico-chimiques pour l'essai réalisé avec l'effluent I.....	70
Tableau 4.6 : Paramètres physico-chimiques pour l'essai de vérification de stripping réalisé avec l'effluent I	70
Tableau 4.7 : Résultats d'analyses initiaux de l'effluent I	73
Tableau 4.8 : Résultats d'analyses pour le démarrage de l'essai en continu avec l'effluent I.....	74
Tableau 4.9 : Résultats d'analyses de l'essai en continu avec l'effluent I à l'intérieur du réacteur d'ozonation	76
Tableau 4.10 : Résultats d'analyses pour l'essai en continu avec l'effluent I à la sortie du décanteur	76
Tableau 4.11 : Compilation des résultats pour les différents essais.....	78

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Modèle conceptuel illustrant les diverses formes et réactions selon l'état d'oxydation du cycle de l'azote (tiré de Jermakka et al., 2015).....	5
Figure 2.2 : Pourcentage de la forme non ionisée NH_3 en solution aqueuse en fonction du pH et de la température (adapté de RCQE-CCME, 2010).....	7
Figure 2.3 : Catégories des différentes formes de cyanure retrouvées (traduit de Botz, 1999).....	9
Figure 2.4 : Mécanisme d'enlèvement de N-NH_3 à l'aide de membrane perméable (tiré de Kartohardjono, 2012)	12
Figure 2.5 : Mécanisme d'oxydation de NH_3 par O_3 et $\cdot\text{OH}$ (tiré de Hoigné et Bader, 1978)	23
Figure 2.6 : Principe de fonctionnement du phénomène sonochimique, de la formation des bulles à la cavitation ainsi que les conditions de réactions l'englobent (tiré de Wang et Xu, 2012)30	30
Figure 2.7 : Mécanismes d'oxydation des polluants organiques à l'anode active (encadré pointillé) et l'anode non active (tiré de Wang et Xu, 2012).....	31
Figure 2.8 : Principe de fonctionnement du procédé photocatalytique qui agit sur le catalyseur semi-conducteur (tiré de Wang et Xu, 2012).....	33
Figure 3.1 : Durées requises pour effectuer les différents essais de traitement de N-NH_3	36
Figure 3.2 : Configuration de l'essai réalisé en colonne avec le diffuseur	39
Figure 3.3 : Configuration de l'essai réalisé en colonne avec les microbulles	39
Figure 3.4 : Configuration des essais réalisés dans le réacteur d'ozonation de 4 L	40
Figure 3.5 : Configuration de l'essai réalisé avec le générateur d' O_3 2VTTL dans la cuve d'ozonation	41
Figure 3.6 : Configuration de l'essai réalisé avec le générateur d' O_3 Magnum 200 dans la cuve d'ozonation	41
Figure 3.7 : Configuration de l'essai réalisé avec le générateur d' O_3 et les UV	42
Figure 3.8 : Configuration de l'essai en continu réalisé avec l'effluent I	45

Figure 4.1 : Concentration de N-NH ₃ et taux d'enlèvement en fonction du temps des essais réalisés avec des bulles grossières et des microbulles.....	49
Figure 4.2 : Masse de N-NH ₃ traitée et consommation d'O ₃ en fonction du temps des essais réalisés avec des bulles grossières et des microbulles.....	50
Figure 4.3 : Concentration de N-NH ₃ et efficacité d'enlèvement en fonction du temps des essais réalisés à des concentrations différentes	51
Figure 4.4 : Masse de N-NH ₃ traitée et consommation d'O ₃ en fonction du temps des essais réalisés à des concentrations différentes	51
Figure 4.5 : Concentration et taux d'enlèvement de N-NH ₃ en fonction du temps pour les essais à différents dosages de O ₃	53
Figure 4.6 : Masse de N-NH ₃ traitée et consommation de O ₃ en fonction du temps pour les essais à différents dosages de O ₃	54
Figure 4.7 : Température en fonction du temps pour les essais réalisés à différents dosages de O ₃	54
Figure 4.8 : Concentration et taux d'enlèvement de N-NH ₃ en fonction du temps pour les essais à différents pH.....	55
Figure 4.9 : Masse de N-NH ₃ traitée et consommation d'O ₃ en fonction du temps pour les essais réalisés à différents pH.....	56
Figure 4.10 : pH en fonction du temps pour l'essai réalisé à pH 11 non maintenu.....	57
Figure 4.11 : Concentration et taux d'enlèvement de N-NH ₃ pour les essais réalisés avec différents volumes d'eau	58
Figure 4.12 : Masse de N-NH ₃ traitée et consommation d'ozone en fonction du temps pour les essais réalisés avec différents volumes d'eau	58
Figure 4.13 : Concentration et taux d'enlèvement de N-NH ₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec le bromure à différents pH	59
Figure 4.14 : Masse de N-NH ₃ traitée et consommation d'O ₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec le bromure à différents pH	60

Figure 4.15 : Concentration et taux d'enlèvement de N-NH ₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec le bromure à différents dosages	61
Figure 4.16 : Masse de N-NH ₃ traitée et consommation d'O ₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec le bromure à différents dosages	61
Figure 4.17 : Concentration de N-NH ₃ en fonction du temps pour l'essai réalisé avec du H ₂ O ₂ en combinaison avec l'O ₃	62
Figure 4.18 : Concentration et taux d'enlèvement de N-NH ₃ en fonction du temps pour l'essai réalisé avec les UV en combinaison avec l'O ₃	63
Figure 4.19 : Masse de N-NH ₃ traitée et consommation d'O ₃ en fonction du temps pour l'essai réalisé avec les UV en combinaison avec l'O ₃	64
Figure 4.20 : Concentration et taux d'enlèvement de N-NH ₃ en fonction du temps pour l'essai effectué pour vérifier l'effet du stripping	64
Figure 4.21 : Concentration de N-NH ₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec des effluents réels	65
Figure 4.22 : Taux d'enlèvement de N-NH ₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec des effluents réels	66
Figure 4.23 : Masse de N-NH ₃ traitée en fonction du temps pour les essais réalisés avec des effluents réels	66
Figure 4.24 : Consommation d'O ₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec les effluents C, H et I	67
Figure 4.25 : Consommation d'O ₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec les effluents R et G	67
Figure 4.26 : Système de traitement complet utilisé lors de l'essai en continu avec l'effluent I	75
Figure 5.1 : Description du principe de fonctionnement du mélangeur statique OHR (tirée de http://www.ohr-labo.com/en/mixer1.html)	90
Figure 5.2 : Mélangeur statique OHR (tirée de http://www.ohr-labo.com/en/mixer1.html)	90

Figure 5.3 : Fiche technique du générateur d'O ₃ Magnum 200 d'Absolute Ozone (tirée de http://www.absoluteozone.com/magnum-200.html).....	91
Figure 5.4 : Fiche technique du générateur d'O ₃ d'Ozomax (tirée de la fiche fournie par le fournisseur).....	92
Figure 5.5 : Unité pilote de désinfection par UV (tirée de la fiche fournie par le fournisseur)	93
Figure 5.6 : Pompe à microbulles KTM de Nikuni (tirée de http://www.nikunijapan.com/_src/13092/ktmcatalog.pdf)	94
Figure 5.7 : Configuration initiale des essais	95
Figure 5.8 : Générateur d'O ₃ Ozomax	96
Figure 5.9 : Configuration d'un essai avec mélangeur statique pour injection de H ₂ O ₂	97
Figure 5.10 : Configuration d'un essai combinant la colonne et l'unité pilote UV pour injection d'O ₃ avec un venturi en passant par un flash reactor.....	97
Figure 5.11 : Configuration de l'essai réalisé avec l'unité pilote UV pour former des microbulles avec un venturi ainsi que la pompe centrifuge du pilote.....	98
Figure 5.12 : Première configuration de la pompe à microbulles avec la colonne	99
Figure 5.13 : Configuration d'un essai réalisé avec un refroidisseur au glycol et la colonne	100
Figure 5.14 : Glycol contenu dans le refroidisseur	101
Figure 5.15 : Fabrication maison d'une bobine de refroidissement avec un tuyau de cuivre.....	101
Figure 5.16 : Configuration du branchement de la pompe à microbulles avec des vannes et une jauge de pression	102
Figure 5.17 : Bulles formées à l'intérieur de la colonne par la pompe à microbulles	103
Figure 5.18 : Analyseur de N-NH ₃ en continu branché sur l'unité pilote UV.....	103
Figure 5.19 : Configuration du branchement de la pompe à microbulles avec le mélangeur statique OHR en incluant les vannes et les jauge de pression sur la colonne.....	104
Figure 5.20 : Bulles formées avec la pompe à microbulles et le mélangeur statique OHR.....	104
Figure 5.21 : Essai réalisé avec une bouteille « Eska ».....	105

Figure 5.22 : Configuration de la pompe à microbulle avec le mélangeur statique OHR branchés sur l'unité pilote UV	105
Figure 5.23 : Essai réalisé avec une bouteille « Eska » autre prise de vue	106
Figure 5.24 : Essai réalisé en continu.....	107
Figure 5.25 : Contrôleur de pH automatique utilisé lors de l'essai en continu.....	107
Figure 5.26 : Couleur obtenue dans la cuve d'ozonation lors de l'essai en continu	108
Figure 5.27 : Vue du dessus dans le décanteur lors de l'essai en continu	108
Figure 5.28 : Vue de proche à l'intérieur du décanteur lors de l'essai en continu	109
Figure 5.29 : Décanteur, réservoir de coagulation-floculation et colonne d'aération	109
Figure 5.30 : Décantation des flocs dans le décanteur	110
Figure 5.31 : Autre prise de vue du système de décantation lors de l'essai en continu.....	111

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ANFO	Ammonium Nitrate Fuel Oil
Anammox	Anaerobic Ammonium Oxidation
BAF	Biological Aerated Filter
CEC	Capacité d'échange cationique
DMA	Drainage minier acide
e_{cb}^-	Niveau d'énergie des électrons
E_g	Niveau d'énergie du semi-conducteur
$h\nu$	Énergie d'irradiation
IFAS	Integrated Fixed-film Activated Sludge
ISE	Ion Selective Electrode
LP-UV	Low Pressure Ultraviolet
MBBR	Moving Bed Biofilm Reactor
MP-AES	Microwave Plasma – Atomic Emission Spectroscopy
MP-UV	Medium Pressure Ultraviolet
POA	Procédés d'oxydation avancée
P-UV	Pulsed Ultraviolet
RBC	Rotating biological contactor
SCFH	Scare Cubic Feet per Hour
TRH	Temps de rétention hydraulique
UV	Ultraviolet

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Matériel utilisé	90
Annexe B – Photos prises durant les essais.....	95

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

L'industrie minière génère le plus grand volume de matière dans le monde (Bailey *et al.*, 2012). L'utilisation d'explosifs, surtout de type ANFO (Ammonium Nitrate Fuel OIL) [pouvant contenir de 70 à 94 % de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3)], est nécessaire dans les travaux de dynamitage afin de pouvoir extraire le gisement de son emplacement naturel (Zuttah, 1999). Ces derniers ne réagissent pas complètement lors des sautages et peuvent aussi parfois se retrouver au sol lors des manipulations (Zuttah, 1999). Une fois dans l'eau, la dissolution engendre la formation d'azote ammoniacal [N-NH₃] (Matts *et al.*, 2007; Bailey *et al.*, 2012). Cette eau est ensuite pompée afin d'effectuer le dénoyage de la mine se retrouvant ainsi à l'effluent. Une autre source importante de N-NH₃ provient de l'utilisation des cyanures par dégradation incomplète dans le procédé de récupération de l'or. Il est à noter qu'une concentration aussi faible que 0,4 mg/L N-NH₃ peut être toxique pour certaines espèces de poissons (Zuttah, 1999; Jermakka *et al.*, 2015). De plus, l'ajout de l'azote par les activités humaines dans l'eau naturelle peut induire un déséquilibre dans l'activité biologique des plans d'eau en favorisant ainsi l'eutrophisation (surtout en présence des phosphates) et l'acidification (Chlot, 2013; Jermakka *et al.*, 2015).

1.2 Problématique

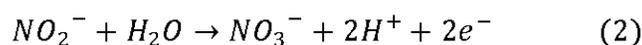
Différentes technologies permettant de traiter le N-NH₃ sont disponibles. Certaines sont utilisées et d'autres au stade de développement. Un des procédés de traitement utilisé depuis longtemps (très onéreux) est le stripping à l'air. Il est par contre déconseillé pour de grands volumes avec de faibles concentrations comme c'est le cas des effluents miniers car il est très onéreux (Jermakka *et al.*, 2015). Le traitement biologique est efficace et même considéré dans certains cas comme étant la meilleure technologie disponible économiquement (MEND, 2014). Par contre, l'activité biologique nécessite que la température de l'eau soit supérieure à 10°C, voir située entre 25 et 30°C pour être optimale, ce qui est très contraignant en conditions subarctiques (USEPA, 2002; Jermakka *et al.*, 2015).

L'oxydation biologique de NH₃ en NO₃⁻ se fait selon les réactions suivantes :

- i) La première étape consiste à oxyder l'ammoniaque en nitrites (la nitrification) via des bactéries autotrophes aérobies (p. ex. : *Nitrosomonas*)



- ii) La seconde étape du procédé est l'oxydation des nitrites en nitrates (la nitrification) avec l'action des bactéries autotrophes aérobies (p. ex. : *Nitrobacter*, *Nitrospira*)



Ces deux réactions sont un passage obligatoire lors du processus de dégradation biologique de N-NH₃ (nitrification) et nécessitent un long temps de rétention hydraulique (TRH) car ces dernières sont très lentes, cela peut aller jusqu'à plusieurs jours (Khuntia *et al.*, 2012; Jermakka *et al.*, 2015).

Selon une revue de littérature récente, le traitement biologique n'est donc pas considéré comme étant la technologie optimale à utiliser dans les conditions hivernales (comme celles du Québec et du Canada), alors qu'un traitement plus direct devrait être envisagé (p. ex. des méthodes chimiques) (Jermakka *et al.*, 2015). L'oxydation par voie chimique est, quant à elle, plus directe et plus rapide (Khuntia *et al.*, 2012). Le traitement chimique a l'avantage d'être rapide et moins sensible aux variations des paramètres de l'eau (Jermakka *et al.*, 2015). Par contre, il faut préciser que l'espèce produite, soit NO₃⁻, demeure un composé azoté qui, en présence de phosphore, peut tout de même mener à l'eutrophisation des plans d'eau même à faible température (Chlot, 2013).

1.3 Nouvelles approches et limites

Parmi les procédés chimiques, on compte l'oxydation avancée, qui permet l'oxydation du N-NH₃ à l'aide des radicaux hydroxyles ·OH, ces derniers ayant un potentiel d'oxydation élevé, soit 2.8 V (Zuttah, 1999; Wang et Xu, 2012). Comparativement aux procédés présentés plus haut, l'oxydation avancée est plus rapide, facile à opérer et maintenir, peut s'intégrer aux installations déjà existantes sans nécessiter un grand espace et ne forme pas de sous-produits de réaction indésirables (Khuntia *et al.*, 2012). Ce type de traitement est de plus en plus utilisé dans le traitement des eaux usées car il permet de détruire non seulement le N-NH₃ mais aussi d'autres contaminants toxiques récalcitrants (p. ex. : phénols, composés organiques, micro-organismes) de façon efficace (Wang et Xu, 2012).

Ainsi, l'ozonation à pH élevé est très efficace dans l'enlèvement du N-NH₃ permettant de passer d'une concentration aussi élevée que 60-100 mg/L à une concentration inférieure à 1 mg/L, en environ 30 à 60 minutes (Zuttah, 1999; Khuntia *et al.*, 2012).

L'utilisation des rayons ultraviolets (UV) comme méthode de traitement de N-NH₃ est aussi possible. Cette approche a déjà été utilisée lors de la dégradation naturelle dans les bassins à l'aide du soleil, mais elle peut aussi être combinée à l'ozonation ainsi qu'au peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) afin d'augmenter la production de radicaux ·OH (USEPA, 1999; Litter et Quici, 2010; Wang et Xu, 2012). Par ailleurs, plusieurs travaux de recherche ont démontré qu'il existe une synergie entre ces différentes méthodes d'oxydation avancée qui augmentent l'efficacité de traitement par rapport à chaque procédé pris individuellement (Corrêa *et al.*, 2010; Litter et Quici, 2010; Wang et Xu, 2012).

Dans le cas de ce projet, plusieurs procédés d'oxydation avancée seront testés et comparés sur des effluents miniers réels afin de voir le rendement épuratoire ainsi que d'évaluer les facteurs d'impact. Plusieurs composés retrouvés dans les effluents miniers peuvent avoir des impacts positifs ou négatifs selon leur concentration. L'oxydation catalytique homogène en présence de métaux dissous (Fe²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Cr³⁺ et Zn²⁺) peut avoir lieu jusqu'à une certaine concentration, au-delà de celle-ci l'effet inverse est perçu car ils peuvent consommer les radicaux ·OH produits (Wang et Xu, 2012). En plus de ces additifs, normalement présents dans l'eau, il peut y avoir une diminution de l'efficacité en présence d'autres ions (CO₃²⁻, HCO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ et de NO₂⁻) qui peuvent réagir avec les radicaux ·OH plus rapidement que le NH₃ (Hoigné et Bader, 1978; Wang et Xu, 2012). D'autre part, les NO₂⁻ et NO₃⁻ exposés aux rayons UV, peuvent à leur tour former des radicaux ·OH (Wang et Xu, 2012). Très peu d'études utilisant ces technologies ont été réalisées avec des effluents miniers, il sera donc pertinent à l'aide de ce projet de mettre à jour les connaissances scientifiques et techniques qui permettront peut-être de développer une nouvelle alternative de traitement de N-NH₃ dont le besoin est bien présent.

1.4 Objectifs

L'objectif général de ce projet est d'évaluer l'efficacité du traitement de l'azote ammoniacal dans les effluents miniers par des procédés d'oxydation avancée.

Les objectifs spécifiques sont les suivants :

1. Réaliser une étude paramétrique des différents procédés d'oxydation avancée avec des effluents synthétiques et réels provenant de différentes mines en opération, par des essais en système batch (sans écoulement);
2. Sélectionner le procédé optimal et le valider par des essais en système type colonne (avec écoulement);
3. Évaluer la faisabilité de l'application du procédé à l'échelle industrielle.

Afin d'atteindre ces objectifs, plusieurs essais seront réalisés en laboratoire. Les résultats obtenus permettront de vérifier la faisabilité en utilisant également les résultats d'une étude préliminaire technico-économique. L'application au domaine minier pourrait ensuite être envisageable et permettrait ainsi d'adapter cette technologie aux besoins de l'industrie.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Cycle de l'azote

L'azote est naturellement présent dans l'environnement sous formes organiques, inorganiques et gazeuses. Il peut être transformé d'une forme à une autre par les organismes vivants selon des processus complexes servant ainsi de source nutritive ou énergétique (Chlot, 2013). La figure 2.1 illustre un modèle conceptuel du cycle de l'azote dans la nature selon l'état d'oxydation. L'azote présent sous sept états de valence, de -3 à +5 peut être réduit ou oxydé par les organismes mais aussi par les phénomènes naturels tels que les éclairs (Chlot, 2013; Jermakka *et al.*, 2015). Les transformations naturelles majeures de l'azote sont la nitrification, dénitrification, anammox et l'ammonification (Jermakka *et al.*, 2015). Servant de source de croissance pour la flore aquatique, un apport élevé en azote par les activités humaines peut induire un déséquilibre dans l'activité biologique des plans d'eau en favorisant ainsi l'eutrophisation et l'acidification (Chlot, 2013; Jermakka *et al.*, 2015).

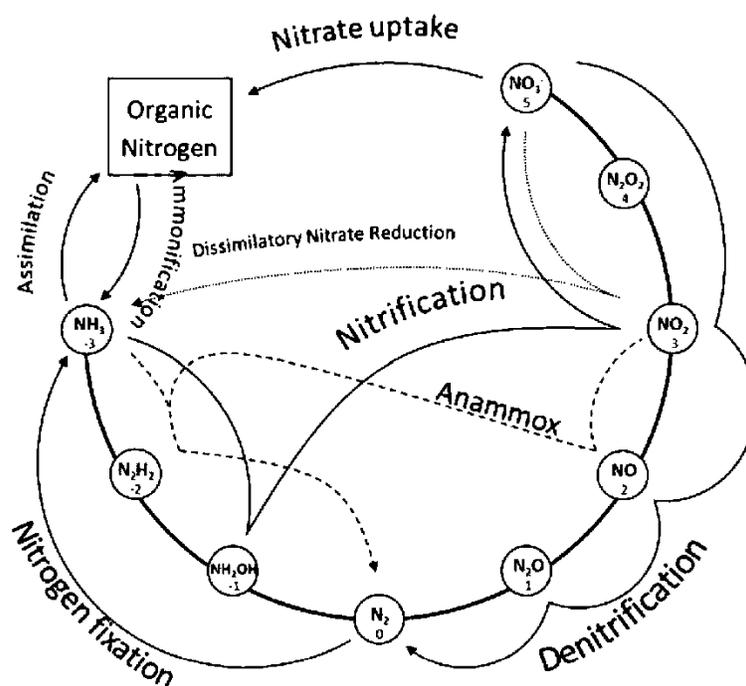


Figure 2.1 : Modèle conceptuel illustrant les diverses formes et réactions selon l'état d'oxydation du cycle de l'azote (tiré de Jermakka *et al.*, 2015)

2.2 Azote ammoniacal

Le N-NH₃ est présent dans l'eau naturellement mais les activités minières ont pour conséquence d'augmenter sa concentration. Il est retrouvé sous deux formes, la forme ionique (ammonium ou NH₄⁺) et la forme gazeuse (ammoniac ou NH₃) (Zuttah, 1999). La somme de ces deux formes est habituellement analysée et exprimée en N-NH₃. Étant très soluble dans l'eau, ce dernier est facilement transporté dans l'eau de dénoyage et l'eau de procédé (Jermakka *et al.*, 2015). L'utilisation d'explosifs de type ANFO, contenant généralement de 70 % à 94 % de nitrate d'ammonium, est l'une des plus importantes sources de contamination (Zuttah, 1999). Ces derniers libèrent un bon nombre de produits suite aux réactions complexes de l'explosion qui sont CO₂, N₂, H₂O, H₂, O₂, CO, CH₄, NO₂, NO et NH₄. Au contact de l'eau, le nitrate d'ammonium se décompose rapidement en ammonium et en nitrates (équations 3 et 4) (Bailey *et al.*, 2012).



Les explosifs se retrouvent en contact avec l'eau lorsque les mineurs les transportent et en déversent par terre ou bien provient des dynamitages qui ne sont pas efficaces à 100 %, laissant ainsi des quantités non détonnées dans les trous de forage. De l'eau est utilisée aussi pour les forages en plus de l'eau qui coule des fissures du roc dans les galeries favorisant la dissolution de la poudre explosive ainsi que son transport vers l'effluent final (Zuttah, 1999). Un contrôle rigoureux lors des travaux de dynamitage ainsi que l'utilisation d'explosifs sans nitrate d'ammonium peut aider à diminuer la quantité d'ammoniac libéré (Bailey *et al.*, 2012).

La forme gazeuse de l'ammoniac NH₃ est plus toxique que la forme ionisée NH₄⁺. En effet, les molécules de gaz traversent plus facilement les membranes biologiques (RCQE-CCME, 2010). L'équilibre entre les deux phases varie selon le pH, la température et la force ionique de la solution (Jermakka *et al.*, 2015). Les concentrations toxiques varient donc grandement selon ces paramètres, plus particulièrement le pH. Des études ont permis de mettre en place un guide qui suggère les concentrations maximales en N-NH₃ avant que l'eau ne soit toxique. Le tableau 2.1 et la figure 2.2 illustrent les concentrations suggérées pour la protection de la vie aquatique ainsi que l'équilibre entre la phase ionique et gazeuse selon la variation de pH et de température. Le pH et la température

de l'eau oscillent généralement entre 6 et 9 puis entre 4 et 25 °C, respectivement, dépendamment du lieu et de la saison (RCQE-CCME, 2010).

Tableau 2.1 : Recommandations des concentrations d'azote ammoniacal pour la protection de la vie aquatique (mg/L N-NH₃) (adapté de RCQE-CCME, 2010)

Temp. (°C)	pH							
	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	10
0	281	88,8	28,1	8,90	2,83	0,911	0,304	0,051
5	186	58,7	18,6	5,89	1,87	0,610	0,209	0,041
10	124	39,4	12,5	3,96	1,26	0,417	0,147	0,035
15	84,8	26,8	8,49	2,70	0,869	0,291	0,108	0,032
20	58,4	18,5	5,86	1,87	0,607	0,208	0,081	0,029
25	40,7	12,9	4,10	1,31	0,430	0,152	0,064	0,027
30	28,8	9,12	2,91	0,933	0,311	0,114	0,052	0,026

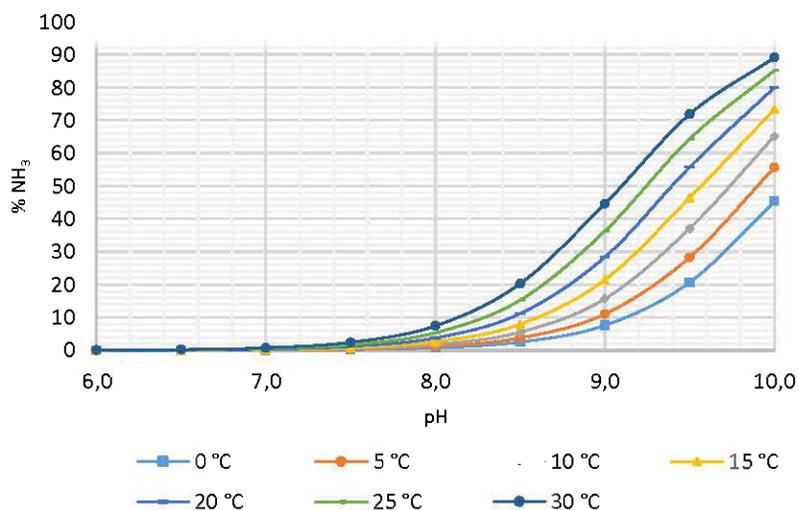


Figure 2.2 : Pourcentage de la forme non ionisée NH₃ en solution aqueuse en fonction du pH et de la température (adapté de RCQE-CCME, 2010)

En Finlande, il y a une norme sur la qualité de l'eau contenant N-NH₃ pour l'eau de poissons ainsi que l'eau brute pouvant servir comme alimentation en eau potable. Lors de demande de permis concernant le rejet d'eau industrielle dans le milieu naturel, ces valeurs doivent donc être prises en considération. Pour l'eau de poissons, des valeurs maximales de 0,025 mg NH₃/L et 1,0 mg NH₄/L

doivent être respectées. En ce qui a trait à l'eau brute avant traitement pouvant servir à l'alimentation à l'eau potable des valeurs maximales de 50 mg NO_3/L et 4,0 mg NH_4/L . Le traitement de l'eau potable doit permettre d'atteindre des valeurs de 50 mg NO_3/L , 0,5 mg NO_2/L et 0,5 mg NH_4/L . Le but de ces lignes directrices, bien qu'elles soient difficilement atteignables dans certains cas, est de permettre de prévenir une détérioration des plans d'eau en maintenant une concentration en dessous des valeurs requises (Jermakka *et al.*, 2015).

L'effet de toxicité de N-NH_3 peut aussi se faire par le biais de l'eutrophisation. Combiné au phosphore, tous deux participent à la croissance de la flore aquatique et s'ils se retrouvent en trop grande quantité dans les lacs, les algues et les plantes aquatiques se prolifèrent et captent tout l'oxygène dissous disponible. Une fois l'état d'eutrophisation atteint, il n'y a plus d'oxygène disponible pour les poissons et ceux-ci meurent par asphyxie (Chlot, 2013).

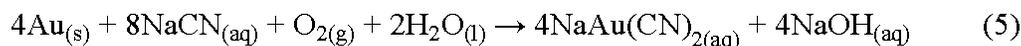
2.3 Nitrite-nitrate

Les nitrites (NO_2^-) et les nitrates (NO_3^-) font partie intégrante du cycle de l'azote. La plupart des composés azotés ont tendance à se transformer en NO_3^- . Leur formation provient surtout de l'oxydation de l'azote organique et de N-NH_3 , nommée nitrification. Les bactéries procaryotes naturellement présentes dans l'eau permettent d'oxyder le NH_3 . La réaction débute d'abord par la nitrification (équation 1) suivie de la nitratisation (équation 2) (Jermakka *et al.*, 2015).

Ces réactions consomment l'oxygène dissous contenu dans l'eau, ce qui a pour conséquence d'abaisser son niveau avec le temps et ultimement entraîner l'eutrophisation. Les nitrates sont considérés comme étant moins toxique que N-NH_3 mais peuvent tout de même avoir un effet à long terme sur la santé. En effet, en ingérant des NO_3^- , ceux-ci peuvent être réduits en NO_2^- dans l'organisme et se fixer à l'hémoglobine à la place de l'oxygène puis provoquer l'asphyxie. Ce phénomène est nommé méthémoglobinémie (Jestin, 2006; Jermakka *et al.*, 2015). Il a aussi été démontré que l'exposition prolongé aux nitrates peut mener à la formation de cancers chez les animaux (Jestin, 2006).

2.4 Cyanure

Le cyanure (CN^-) est utilisé, parfois à des concentrations très élevées, dans le traitement de minerai afin d'en extraire l'or. Cette réaction nécessite du cyanure de sodium en milieu alcalin afin de favoriser l'extraction de l'or (équation 5) (Chlot, 2013).



Étant très réactif, il peut former des complexes avec plusieurs métaux (Ag, Au, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni et Zn) lorsqu'il est en solution (Botz, 1999; Jermakka *et al.*, 2015). La figure 2.3 illustre les différentes catégories et formes de cyanure retrouvées.

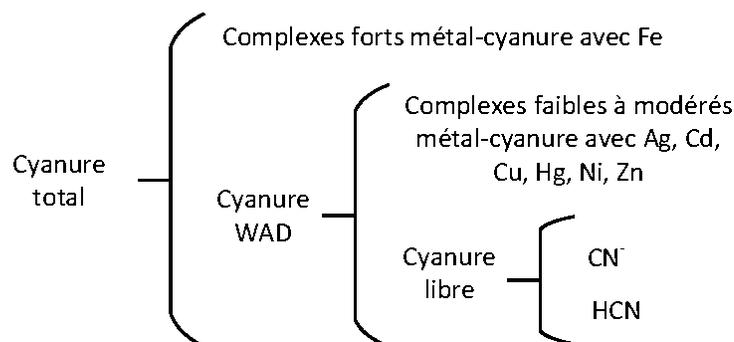
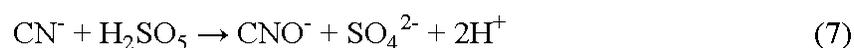
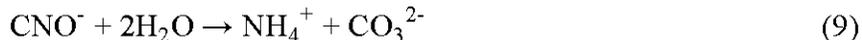
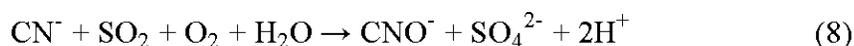


Figure 2.3 : Catégories des différentes formes de cyanure retrouvées (traduit de Botz, 1999)

La toxicité reliée au CN^- et HCN (dépendamment du pH) est très élevée et c'est pourquoi qu'il est important de maximiser sa réutilisation et de traiter les rejets. Les concentrations en CN^- totaux retrouvées dans les solutions de lixiviation sont de l'ordre de 100 à 400 mg/L, ce qui génère environ 50 à 200 mg/L d'azote total dans les effluents de procédé (Jermakka *et al.*, 2015). Le traitement des cyanures se fait généralement par le procédé de Degussa utilisant le peroxyde d'hydrogène (équation 6), par l'acide de Caro (équation 7) ou par le procédé SO_2 -Air de Inco (équation 8) (Botz *et al.*, 2005; Mudder *et al.*, 2001). Le principe de fonctionnement de ces méthodes de traitement revient à oxyder le CN^- pour former du thiocyanate (SCN^-) et du cyanate (CNO^-) qui sont moins toxiques et se dégradent rapidement pour former de l'ammoniac (équation 9) (Zuttah, 1999).





Une concentration de 1 mg/L CN⁻ totaux en moyenne mensuel dans les effluents miniers est tolérée selon la directive 019 tandis que celle de N-NH₃ n'a aucune norme (MDDELCC, 2012). Par contre, des études ont démontré qu'en présence de N-NH₃ et CN⁻, l'eau peut être plus toxique que s'il y avait présence d'un seul des deux contaminants, voir un exemple au tableau 2.2 (Zuttah, 1999).

Tableau 2.2 : Toxicité due à l'effet combiné du cyanure et de l'ammoniac pour le Chabot (Zuttah, 1999)

Combinaison	Conditions expérimentales		
	Concentration (ppm)	Température (°C)	Effet
Cyanure (CN ⁻) seul	0,2	12-14	non fatal
Ammoniac (NH ₃) seul	0,7	12-14	non fatal
CN ⁻ + NH ₃	0,10 + 0,70	12-14	mort après 156 min
	0,14 + 0,35	12-14	mort après 300 min

2.5 Méthodes de traitement

Différentes méthodes de traitement existent afin de traiter le N-NH₃, chacune d'elles a ses avantages et limites. Les effluents miniers sont générés en grands volumes caractérisés par de très légères charges en composés organiques et des concentrations en N-NH₃ faibles à modérées (Chlot, 2013). Le traitement idéal pour le domaine minier est une technologie robuste, économique, nécessitant peu d'entretien et qui n'est pas ou peu dépendant des variations de pH et de température, surtout dans les environnements froids (Chlot, 2013; Jermakka *et al.*, 2015). Parmi les catégories de technologies existantes, il y a les traitements physiques, biologiques et chimiques et chacune d'elles proposent des méthodes de traitement (Jermakka *et al.*, 2015). Bien que les différentes techniques puissent permettre de traiter N-NH₃, il peut aussi être approprié dans certains cas d'optimiser le rendement en combinant plus d'une méthode. Par exemple, en concentrant d'abord d'un plus grand volume vers un plus petit pouvant être traité par la suite. Le tableau 2.3 compile les différentes technologies de traitements en faisant ressortir les avantages et désavantages de leur utilisation.

2.5.1 Physiques

Les traitements physiques sont considérés comme étant robustes et facile d'opération mais pour des volumes élevés contenant une faible concentration en N-NH₃, ils sont inefficaces et très coûteux (Jermakka *et al.*, 2015).

2.5.1.1 Stripping

Le stripping à l'air est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'industrie. Le principe de fonctionnement réside dans le fait que l'équilibre NH₃-NH₄ varie grandement selon le pH dont le pKa est de 9.3 (Qiaosi, 2014). En effet, lorsque ce dernier est plus élevé que 10,5 et que les paramètres tels que la température et le débit d'air sont optimaux, un enlèvement de près de 95 % peut être obtenu (Jermakka *et al.*, 2015). Le NH₃ est alors séparé par évaporation et peut être soit relâché dans l'air ou recueilli dans une solution acide pour être réutilisé (Qiaosi, 2014). Les coûts associés à ce type de traitement sont très élevés dû à la nécessité d'ajouter des réactifs pour augmenter le pH, de fournir un débit d'air élevé et de maintenir une température élevée (Qiaosi, 2014; Jermakka *et al.*, 2015). De plus, le contaminant n'est pas réellement traité mais seulement transféré de matrice : de l'eau à l'air ou concentré s'il est recueilli en solution acide.

2.5.1.2 Séparation membranaire

La séparation membranaire comporte deux types de technologies. D'abord, il y a la filtration membranaire dont les pores sont très petits, de l'ordre de 1 à 10 nm, nommée nanofiltration. La nanofiltration permet d'enlever une charge en NH₄⁺ et en NO₃⁻ de 27 à 56 % et 25 % respectivement. Dans la même catégorie, l'utilisation de membranes dont les pores sont inférieurs à 1 nm, l'osmose inverse peut permettre d'enlever une plus grande charge qui peut atteindre des valeurs plus élevées que 92 % pour NH₄⁺ et plus de 96 % pour NO₃⁻. Cette dernière technologie est à l'essai sous forme de pilote. La principale limitation de cette technologie est la nécessité d'avoir un prétraitement avant la filtration afin d'éliminer tous les autres composés de l'eau. De plus, les coûts en énergie de pompage sont très élevés dû à la perte de charge induite par les membranes (Jermakka *et al.*, 2015; Paugam *et al.*, 2001). L'autre type de technologie est l'utilisation de membranes hydrophobes qui laissent passer seulement la forme gazeuse. Cette méthode relativement nouvelle permet, au moyen de membrane à fibre vide perméable au gaz, de transférer le NH₃ d'une matrice liquide basique vers une solution acide (voir figure 2.4). Le

principe de fonctionnement est que d'un côté de la membrane, il y a l'alimentation de l'effluent contaminé au N-NH₃, où il y a augmentation du pH entre 10 et 11, afin d'obtenir la forme gazeuse NH₃. Le NH₃ diffuse ensuite à travers la membrane pour aller vers une solution absorbante acide dont le pH est situé entre 1 et 2 où tout le NH₃ se change en NH₄⁺. Le processus est favorisé par la différence de pression partielle de NH₃ entre l'alimentation et la solution absorbante. Cette technologie est encore à l'étape d'essais en laboratoire mais a du potentiel car le taux d'enlèvement peut atteindre plus de 90 %.

Par contre, le contaminant N-NH₃ est seulement transféré d'une matrice à une autre ce qui permet tout de même de diminuer le volume de liquide à traiter lors d'une étape subséquente (Kartohardjono, 2012; Qiaosi, 2014).

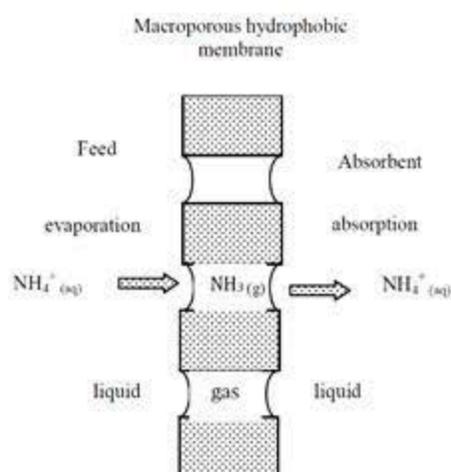


Figure 2.4 : Mécanisme d'enlèvement de N-NH₃ à l'aide de membrane perméable (tiré de Kartohardjono, 2012)

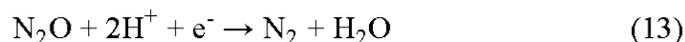
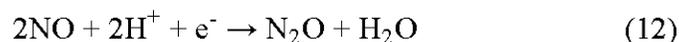
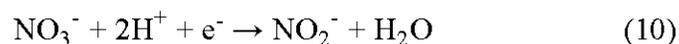
2.5.2 Biologiques

Les traitements biologiques sont réputés pour être efficaces et économiques mais doivent être surveillés de près afin de maintenir un contrôle adéquat. En effet, pour les effluents miniers dont les débits, la température, le pH et la qualité de l'eau peuvent varier, il peut être ardu d'opérer ce type de procédés. Les procédés biologiques nécessitent habituellement un apport de carbone organique comme source d'énergie et sont très sensibles aux variations de paramètres ainsi qu'à la

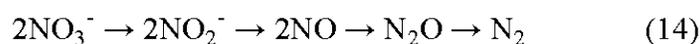
présence de substances inhibitrices toxiques. De plus, dans des environnements dont le climat est froid, le traitement devient très lent ou inactif (Jermakka *et al.*, 2015).

2.5.2.1 Étang

Les étangs ont la possibilité de traiter des petites concentrations de N-NH₃ par le principe de nitrification-dénitrification. En effet, à l'aide de bactéries, *Nitrosomas* et *Nitrobacter*, ainsi que de l'oxygène les réactions de nitritation suivi de nitratisation se font directement dans l'étang, voir équations 3 et 4. À l'aide d'une source de carbone organique C comme donneur d'électron, habituellement provenant de biomasse ou de méthanol, ainsi qu'en l'absence d'oxygène, la dénitrification peut avoir lieu. Les bactéries hétérotrophes anaérobies (p. ex. *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*) réduisent les NO₃⁻ en N₂ selon les réactions 10 à 13, respectivement (Jermakka *et al.*, 2015).



La réaction globale de dénitrification, dont toutes les étapes de réduction, est représentée par l'équation 14 (Zaitsev *et al.*, 2008).



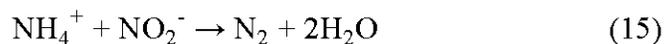
La dénitrification doit se faire en l'absence d'oxygène ainsi qu'à une température minimum de 5 °C afin d'avoir lieu autrement elle peut être très lente voire inhibée. Par ailleurs, pour augmenter l'efficacité de cette technique, l'étang peut être installé sous terre afin de maintenir un contrôle sur la température par temps froid tout en limitant le contact avec l'air (Demin *et al.*, 2010). Ce type de traitement est surtout utilisé pour enlever de faibles concentrations de N-NH₃ car le temps de réaction est très long. L'étang est de plus en plus utilisé en fin de traitement afin d'éliminer les traces de contaminants restants tels le N-NH₃ et les métaux mais aussi pour neutraliser le drainage minier acide (DMA) (Jermakka *et al.*, 2015).

2.5.2.2 Réacteur biologique de nitrification et dénitrification

Les réacteurs biologiques permettant de faire la nitrification et la dénitrification sont fréquemment utilisés dans le traitement des eaux usées et sont même considérés comme étant la meilleure technologie disponible (MEND, 2014). Par contre, pour le domaine minier, où les opérations se déroulent dans un environnement subarctique, les températures froides peuvent en restreindre l'efficacité (Jermakka *et al.*, 2015). Contrairement au traitement en étang, les réactions sont contrôlées dans des réacteurs conçus à cet effet contenant souvent un lit de biofilm, de l'agitation ainsi que l'ajout de réactifs en continu. Le principe de fonctionnement est que les bactéries peuvent se fixer sur les contacteurs, il en existe plusieurs sortes selon le type de procédé, dont la surface de contact est maximisée pouvant ainsi former de la biomasse dans les réacteurs et optimiser les réactions (Dale *et al.*, 2015; Zaitsev, 2008). Il peut être nécessaire de chauffer l'eau à grande échelle et d'ajuster le pH pour maintenir le contrôle. De plus, le procédé opère de façon aléatoire en aérobie et anaérobie afin de permettre une transformation complète du N-NH₃ en N₂ en passant par les différentes étapes de réactions. Différentes configurations de procédés existent selon le type de lit soit : les filtres de ruissellement, les contacteurs biologiques en rotation (RBC), les réacteurs à film fixe intégré avec boue activée (IFAS), les réacteurs biofilm à lit fluidisé (MBBR) et les filtres biologiques actifs (BAF) (Dale *et al.*, 2015; Jermakka *et al.*, 2015).

2.5.2.3 Anamox (oxydation anaérobique de l'ammonium)

La réaction anammox est le diminutif de « *anaerobic ammonium oxidation* ». Ce procédé permet de convertir le N-NH₃ en N₂ en état anaérobie en utilisant le NH₄⁺ comme donneur d'électron et le NO₂⁻ comme accepteur d'électron ainsi qu'en présence de bactéries anammox (Lackner *et al.*, 2014). La réaction globale d'anammox est présentée dans l'équation 15 (Hertach, 2008).



Ce type de traitement est utilisé à grande échelle depuis seulement quelques années dû à la complexité engendrée par les nombreux paramètres qui peuvent inhiber la réaction, à savoir, la concentration des substrats tels que N-NH₃ et NO₂⁻, la matière organique, les sels, les métaux lourds, les phosphates et les sulfures (Jin *et al.*, 2012; Lackner *et al.*, 2014). De plus, le contrôle de la température, du pH, de l'oxygène dissous, du potentiel redox, de l'ajout d'agents auxiliaires et de la charge de traitement sont tous des paramètres qui peuvent influencer l'efficacité du traitement

(Jin *et al.*, 2012). Par exemple, le temps de réaction peut varier entre 11 et 25 jours dans des conditions optimales de température soit 30 à 35 °C et pH 8 (Jermakka *et al.*, 2015). Ce procédé pourrait être une solution intéressante pour le futur si les recherches permettent d'optimiser les paramètres de contrôles qui sont très complexes (Jin *et al.*, 2012; Jermakka *et al.*, 2015).

2.5.2.4 Dénitrification autotrophique

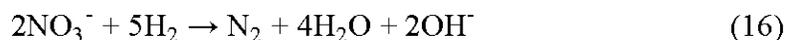
La dénitrification autotrophique utilise le soufre élémentaire (S^0) comme donneur d'électron dans la réaction de dénitrification afin d'enlever le NO_3^- , le NO_2^- et le SCN^- (Villemur *et al.*, 2015; Zhou *et al.*, 2011). Des essais de laboratoire ont démontré qu'il est possible d'enlever jusqu'à 90 % de la charge pour un temps de rétention hydraulique (TRH) de 3 h à une température située entre 20 et 25 °C puis 50 % à une température de 5 à 10 °C pour le même TRH (Zhou *et al.*, 2011; Jermakka *et al.*, 2015). Il y a aussi la dénitrification hydroautotrophique qui utilise le carbone inorganique pour oxyder le H_2 afin de réduire les NO_3^- et NO_2^- en N_2 . Ce type de procédé n'a pas encore été testé à grande échelle et pourrait avoir les mêmes limitations que les autres procédés biologiques dont beaucoup de paramètres peuvent ralentir et même inhiber les réactions (Jermakka *et al.*, 2015).

2.5.3 Chimiques

Les traitements chimiques ont l'avantage d'être très rapides et d'être moins sensibles aux variations de pH et de température (Chlot, 2013). Il existe plusieurs types de procédés chimiques, parmi ceux-ci, il y a les traitements chimiques catalytiques, électrochimiques, géochimiques ainsi que les procédés d'oxydation avancée qui seront expliqués plus en détail dans la prochaine section.

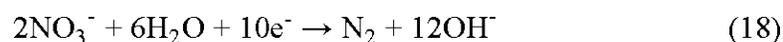
2.5.3.1 Dénitrification catalytique

La dénitrification catalytique utilise des métaux précieux (p. ex. Pt ou Pd) qui sont placés près d'un catalyseur comme le Cu, Ni, Fe, Sn, In, Ag ou bien des oxydes comme CeO_2 , SnO_2 , TiO_2 ou ZrO_2 . À l'aide du catalyseur, le NO_3^- est réduit en NO_2^- suivi d'une autre réduction pour former le N_2 ou le NH_4^+ dépendamment du pH, des concentrations et des caractéristiques du matériel, voir la réaction globale à l'équation 16 (Barrabés et Sá, 2011). Le même phénomène se produit avec des métaux zéro valents comme Al^0 , Fe^0 ou Mg^0 . Ayant un bon potentiel d'utilisation dans le traitement des eaux minières, ce type de procédé a besoin d'être étudié un peu plus avant son utilisation car il a seulement été testé à l'échelle de laboratoire (Jermakka *et al.*, 2015).



2.5.3.2 Bio-électrochimique

Les traitements bio-électrochimiques peuvent être utilisés pour enlever les composés azotés de l'eau usée. À l'aide du principe de fonctionnement en tant que pile à combustible microbienne où l'énergie chimique est convertie en électricité et des cellules microbiennes d'électrolyse qui utilisent l'énergie électrique pour séparer les éléments comme le H₂ (Jermakka *et al.*, 2015). Cela dit, la réaction qui se produit à l'anode produit l'énergie qui est utilisée à la cathode pour la dénitrification, voir les équations 17 et 18 respectivement (Ghafari *et al.*, 2008).



Cette technologie peut être employée avec un filtre à biofilm et de l'aération afin de faire la nitrification et dénitrification à même le réacteur bioélectrochimique, ce qui permet de traiter le N-NH₃ tout en récupérant de l'énergie (Wang *et al.*, 2011). Cette technologie est encore au stade d'essais en laboratoire, son utilisation pour le traitement de l'eau minière est donc à étudier.

2.5.3.3 Electrocoagulation

L'électrocoagulation est un autre type de technologie permettant de traiter N-NH₃, celle-ci se fait à l'aide d'anode sacrificielle de Fe ou Al. L'anode se dissout afin de former des cations coagulants qui vont permettre de précipiter le P et le N. Ce procédé permet non seulement de traiter le N-NH₃ mais aussi plusieurs autres contaminants, p. ex. les métaux lourds, les hydrocarbures, les matières en suspension, la couleur, les odeurs (Kuokkanen *et al.*, 2013). Un taux d'efficacité d'enlèvement de 77 à 95 % pour le NO₃⁻ et de plus de 99 % pour NH₄⁺ a pu être atteint en laboratoire ce qui rend son application au domaine minier intéressant (Jermakka *et al.*, 2015).

2.5.3.4 Membrane assistée électrochimiquement

La technologie des membranes assistées électrochimiquement combinent le stripping à l'air ainsi qu'une cellule électrochimique qui modifie le pH de la surface membranaire. En élevant le pH de la membrane (anode) à l'aide d'un courant électrique, le NH₄⁺ est converti en NH₃ puis récupéré par stripping. Le H₂ ainsi formé à la cathode peut être réutilisé pour augmenter la capacité calorifique du biogaz ou introduit dans le digesteur afin de former du méthane (Desloover *et al.*,

2012). Ce type de technique pourrait permettre d'enlever la dépendance du pH et de la température d'un stripping conventionnel réduisant ainsi les coûts en énergie nécessaires à l'opération (Jermakka *et al.*, 2015).

2.5.3.5 Sorption sur zéolite

Le procédé de sorption de N-NH₃ au moyen des zéolites utilise le phénomène d'échange ionique pour fonctionner. Les zéolites sont des aluminosilicates comportant une matrice cristalline globalement chargée négativement permettant ainsi l'échange cationique (Genty, 2009). En effet, N-NH₃ sous forme ionique NH₄⁺ peut être capté par les sites actifs de la zéolite qui, selon leur espèce (plus de 150 variétés), possède des cations (p. ex. : K⁺, Na⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺) qui peuvent être échangés (Inglezakis et Zorpas, 2012). La forme la plus fréquemment utilisée dans le domaine du traitement de N-NH₃ est la clinoptilolite, une forme naturelle qui est disponible en grande quantité, à faible coût et qui possède une grande capacité d'échange cationique (CEC) allant de 5,7 à 11,5 mg NH₄⁺/g (Jermakka *et al.*, 2015; Margeta *et al.*, 2013). En faisant circuler l'eau contaminée dans des colonnes contenant la zéolite, cette dernière peut capter le N-NH₃ jusqu'à sa saturation (Deng, 2014). Pour un traitement optimal, il est question d'un TRH d'environ 5 à 10 minutes (Luo *et al.*, 2011). La régénération de la zéolite peut alors être faite à l'aide d'une solution saline (p. ex. NaCl, KCl, K₂SO₄) tout en ajustant le pH permettant ainsi un autre cycle de traitement (Schoeman, 1986; Sutton *et al.*, 2013). Le traitement du N-NH₃ n'est pas sensible aux fluctuations de températures ce qui rend son utilisation intéressante pour les climats nordiques (Jermakka *et al.*, 2015). Il y a par contre la problématique de la compétitivité des métaux vis-à-vis le N-NH₃ qui peut grandement interférer dans l'efficacité du traitement, la chaîne de compétiteurs va comme suit : Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > NH₄⁺ > Ba²⁺ > Sr²⁺ > Na⁺ > Ca²⁺ > Fe³⁺ > Al³⁺ > Mg²⁺ (Schoeman *et al.*, 1986). Ce procédé est utile pour concentrer le N-NH₃ contenu dans un grand volume (effluent contaminé) vers un plus petit (solution régénérante) permettant ainsi de faire un traitement subséquent plus efficace à grande concentration ou même, pour revaloriser le N-NH₃ sous forme d'engrais réutilisable (Deng, 2014; Jermakka *et al.*, 2015).

2.5.3.6 Sorption sur matériaux à base de carbone

Un autre procédé pouvant traiter le N-NH₃ est la sorption sur matériaux à base de carbone. La filtration par le charbon actif est utilisée pour traiter une vaste gamme de polluants dans le domaine du traitement des eaux. Le charbon est généralement produit par la carbonisation de matière

organique telle la biomasse puis activé chimiquement ou seulement à vapeur à haute température. Pouvant aussi être utilisé tel quel sans activation, le charbon a démontré avoir une meilleure affinité pour le N-NH₃ par rapport au NO₃⁻. Cela dit, ce type de procédé pour son utilisation dans le domaine minier est encore au stade d'essais en laboratoire et peut poser des problèmes d'efficacité lorsqu'il y a présence de compétiteurs (Jermakka *et al.*, 2015).

2.5.3.7 Sorption sur sous-produits de minéraux

Le principe de sorption sur des matériaux issus de procédés de transformation des métaux tels le raffinage de l'aluminium, le procédé du fer et de l'acier, etc. L'utilisation des scories de l'acier servant de média dans les marais ou autres traitements passifs ont démontré la capacité de traiter le N-NH₃. L'utilisation dans le domaine du traitement des eaux est par contre limitée car ces produits peuvent libérer des éléments radioactifs ainsi que de faire varier le pH. Il y a plusieurs types de sous-produits et chacun a des propriétés qui peuvent apporter des bienfaits ou limiter leur utilisation. Des études approfondies sont nécessaires avant leur utilisation à grande échelle dans le domaine minier (Jermakka *et al.*, 2015).

Tableau 2.3 : Comparaison des différentes méthodes de traitement de N-NH₃ (traduit de Jermakka *et al.*, 2015)

Type	Méthode	Avantages	Limites
Physique	Stripping	Simplicité d'opération Faible coût d'investissement Facilité de combinaison avec autres technologies de traitement	pH élevé nécessaire pour un enlèvement optimal Dépendant de la température
	Membrane	Génération d'une eau de haute qualité Compact, systèmes modulaires conçus pour opérer en continu	Nécessite une pression élevée Maintenance fréquente Nécessite prétraitement
Biologique	Zones humides	Coûts d'opération faibles à modérés Adapté pour le traitement d'eau usée à faible concentration de N Convient à des volumes élevés	Nécessite un contrôle du pH et de la température Peut demander un traitement subséquent Les métaux/sels dans l'eau usée peuvent être toxiques
	Anammox	Ne nécessite pas de source de carbone Les bactéries Anammox ont une grande affinité pour NH ₄ ⁺	Les bactéries Anammox ont une faible activité métabolique et de faibles taux de croissance La réaction est inhibée lorsque [NO ₃ ⁻] > 20 mM ou [O ₂] > 2 µm et par plusieurs composés organiques Limité aux effluents contaminés détenant une forte concentration en NH ₄ ⁺ Les métaux/sels dans l'eau usée sont potentiellement toxique
	Dénitrification autotrophe avec soufre élémentaire	Le soufre élémentaire est soluble dans l'eau et très disponible Ne nécessite pas de source de carbone	Nécessite un contrôle du pH et de la température
Chimique électrochimique	Métaux zéro-valent	Coût d'opération modéré	Passivation de surface Effets du pH critiques Pas pour la réduction des espèces de N
	Électro-oxydation	Opération simple Ne nécessite pas de carbone ni de température spécifique	Requiert beaucoup de N et de Cl ⁻ Nécessite un contrôle du pH et de la température Problématiques avec Mg ²⁺ /Ca ²⁺ et SO ₄ ²⁻ Demande élevée en énergie

Type	Méthode	Avantages	Limites
	Systèmes bio-électrochimique	Production d'énergie	Stade expérimentale Nécessite un contrôle du pH et de la température
	Électrocoagulation	Faible production de boue	Analogue à la précipitation chimique Consommation de métaux
	Stripping assisté électrochimiquement	Plus faible demande en énergie que l'électro-oxydation Récupération de l'ammoniac	Enlèvement des nitrates Stade expérimentale
Géochimique	Sorption avec zéolite	Faible coût Haute CEC et assez grande capacité de sorption Facilement régénérable Possibilité de combiner avec d'autres technologies Zéolites commercialement disponibles	Prétraitement physique ou chimique peut être requis Capacité de sorption dépendante de la minéralogie de la zéolite, la taille de particule, la porosité relative, la densité et le pH ainsi que la composition ionique de la solution
	Sorption sur matériel à base de carbone	Coût faible à modéré Potentiel de précipitation des minéraux novo Possibilité de combiner avec d'autres technologies Charbon activé commercialement disponible	Traitement minéral peut être requis
	Sorption sur sous-produit minérale	Faible coût Usage productif des sous-produits Potentiel de précipitation des minéraux novo Possibilité de combiner avec d'autres technologies	Possibilité de relarguer des traces de métaux/métalloïdes Utilisation assujettie aux normes environnementales Composition et caractéristiques des sous-produits hautement variables

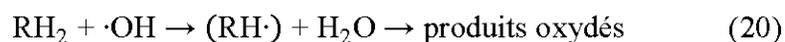
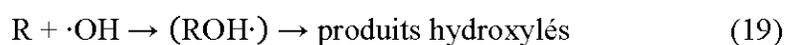
2.5.4 Procédés d'oxydation avancée

L'utilisation de procédés d'oxydation avancée (POA) dans le domaine du traitement des eaux s'est développée durant les dernières décennies. Les procédés tels que l'ozonation, l'oxydation photocatalytique et la cavitation sont présentement utilisés pour enlever ou dégrader les polluants récalcitrants en les transformant en plus petits composés qui peuvent être traité par les méthodes conventionnelles ou biologiques (Wang & Xu, 2012). L'efficacité des POA dépend du potentiel d'oxydation des réactifs mais encore plus de la formation de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) qui possèdent un très grand potentiel d'oxydation et qui permettent d'oxyder rapidement et de façon non sélective la majorité des composés organiques (Zaviska *et al.*, 2009). Le tableau 2.4 représente les différents potentiels d'oxydation pour différents composés oxydants. Le radical hydroxyle possède un des plus grands potentiels d'oxydation avec 2,81 V et son utilisation est dans le domaine du traitement des eaux car en plus de réagir rapidement, il ne contribue pas à former d'autres composés toxiques comme avec l'utilisation du chlore (Brillas *et al.*, 2009; Zuttah, 1999). Bien qu'il y ait une panoplie d'oxydants disponibles, les plus efficaces pour le traitement des eaux en oxydation avancée sont ceux menant à la formation de radicaux libres $\cdot\text{OH}$ issus des POA. Le tableau 2.5 contient différents POA classés en catégories, les procédés non-photochimiques qui utilisent les réactions chimiques pour former les $\cdot\text{OH}$ puis les procédés photochimiques qui se servent des rayons ultraviolets (UV) afin de catalyser la réaction. Il existe donc une vaste gamme de POA, certains sont encore à l'essai en laboratoire tandis que d'autres ont fait leur preuve (p. ex. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) et sont utilisés à grande échelle (Zaviska *et al.*, 2009).

Tableau 2.4 : Potentiel d'oxydation des différents composés oxydants utilisés en traitement des eaux

Composé oxydant	Potentiel (V)	Référence
Fluor (F)	3,00	Zuttah, 1999
Radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$)	2,81	Zaviska et al., 2009
Oxygène atomique (O)	2,42	Muruganandham et al., 2014
Trous chargés positivement sur dioxyde de titane (TiO_2^+)	2,35	Munter, 2001
Ferrate(VI) (FeO_4^{2-})	2,20	Tiwari & Lee, 2011
Ozone (O_3)	2,07	Muruganandham et al., 2014
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	1,78	Muruganandham et al., 2014
Permanganate (MnO_4^-)	1,70	Zuttah, 1999
Acide hypochloreux (HClO)	1,49	Zaviska et al., 2009
Perchlorate (ClO_4^-)	1,39	Tiwari et Lee, 2011
Chlore (Cl_2)	1,36	Zaviska et al., 2009
Chromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)	1,33	Tiwari et Lee, 2011
Dioxyde de chlore (ClO_2)	1,27	Muruganandham et al., 2014
Oxygène (O_2)	1,23	Muruganandham et al., 2014
Brome (Br_2)	1,06	Zaviska et al., 2009
Iode (I_2)	0,53	Zaviska et al., 2009

Formé par une rupture homolytique d'une liaison covalente, le radical $\cdot\text{OH}$ est une espèce qui possède un électron libre sur son orbital externe la rendant ainsi fortement polaire et, par le fait même, très réactive (Zaviska *et al.*, 2009). Les POA menant à la formation de $\cdot\text{OH}$ afin de traiter les divers polluants de l'eau fonctionnent tous par des séquences de réactions en chaîne entraînant généralement une propagation du radical une fois formé (Wang et Xu, 2012). Deux cas peuvent être observés lors de l'ajout de $\cdot\text{OH}$ dans un milieu aqueux en présence de molécules organiques (R), il y a les réactions d'addition électrophile et les réactions d'abstraction d'hydrogène, voir les réactions 19 et 20, respectivement (Zaviska *et al.*, 2009).



De ces deux réactions, les radicaux organiques formés peuvent soit réagir avec d'autres radicaux, cette réaction est nommée réaction de terminaison, ou bien peuvent aussi réagir avec un autre oxydant en solution, cette dernière est une réaction de propagation. La génération de $\cdot\text{OH}$ est issue de l'activation initiale de l'oxydant moléculaire, nommée réaction d'initiation (Zaviska *et al.*,

2009). Les constantes cinétiques de réaction peuvent atteindre des vitesses de l'ordre de $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (Zaviska *et al.*, 2009).

Tableau 2.5 : Procédés d'oxydation avancée (traduit de Litter et Quici, 2010)

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques	
	Type de procédé	Longueur d'onde d'irradiation (λ /nm)
Ozonation alcaline (O_3/OH^-)	Photolyse de l'eau par ultraviolet sous vide (VUV)	< 190
Ozonation avec peroxyde d'hydrogène ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2)	< 280
Fenton et procédés associés ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/ozone (UV/ O_3)	280-315
Oxydation électrochimique	Photo-Fenton (PF) et procédés associés	UV-Vis jusqu'à 450
Traitement par radiolyse- γ et faisceau d'électrons	Fer zérovalent avec UV	Gamme UV complète
Plasma non thermique (décharge par effet couronne)	Photocatalyse hétérogène (PH) avec TiO_2	UV jusqu'à 380-400
Décharge d'ultrasons (US, cavitation)	N/A	N/A
Oxydation par air humidifié	N/A	N/A
Oxydation supercritique de l'eau	N/A	N/A
Fer zérovalent (ZVI)	N/A	N/A
Ferrate	N/A	N/A

L'utilisation des $\cdot\text{OH}$ provenant des POA pour oxyder le N- NH_3 est intéressante car des études ont démontré qu'il est rapidement oxydé en NO_3^- (Hoigné et Bader, 1978; Khuntia *et al.*, 2012; Zuttah, 1999; Yang *et al.*, 2013). La figure 2.5 illustre le mécanisme d'oxydation de N- NH_3 avec l'ozone

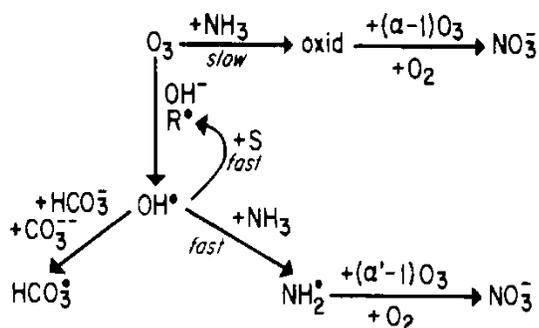
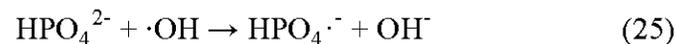
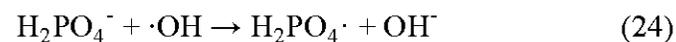
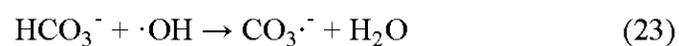


Figure 2.5 : Mécanisme d'oxydation de NH_3 par O_3 et $\cdot\text{OH}$ (tiré de Hoigné et Bader, 1978)

mais aussi avec le $\cdot\text{OH}$ qui oxyde plus rapidement. Ce mécanisme démontre aussi qu'il peut y avoir de l'interférence avec d'autres composés tels les carbonates (HCO_3^- et CO_3^{2-}) et ainsi jouer sur l'efficacité de traitement dépendamment de la qualité de l'eau (Hoigné et Bader, 1978). Les interférences peuvent aussi se manifester en présences de plusieurs autres composés naturellement présents dans les eaux usées notamment les ions Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- et NO_2^- , voir les équations 21 à 28 (Wang et Xu, 2012). Les alcools tels que méthanol, 2-propanol, n-butanol, 2-butanol, t-butanol et autres peuvent aussi se comporter en tant qu'inhibiteurs en consommant les radicaux $\cdot\text{OH}$ ce qui a pour conséquence de bloquer la réaction en chaîne (Wang et Xu, 2012; Munter, 2001).



Les NO_3^- et NO_2^- peuvent aussi participer à la réaction d'initiation de $\cdot\text{OH}$ lorsqu'ils sont en présence de rayons UV, les réactions sont représentées aux équations 29 et 30 (Wang et Xu, 2012).



Ces interactions sont donc à prendre en considération lors de l'utilisation des POA dans le traitement des effluents contaminés. L'utilisation des POA est très variée, ils sont utilisés pour le traitement des eaux de surface et souterraines, l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles, la décoloration des eaux, la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques, le traitement des eaux de piscine, la désinfection des eaux, la production d'eau ultra pure, le traitement des eaux usées industrielles, le traitement de lixiviat d'enfouissement et le traitement

des boues municipales (Zaviska *et al.*, 2009). Les sections suivantes vont décrire les différentes techniques des POA ainsi que leur application pour le traitement de N-NH₃ dans les eaux usées.

2.5.4.1 Ozone

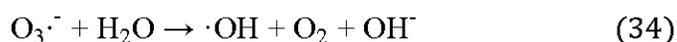
L'utilisation de l'ozone (O₃) dans le traitement de N-NH₃ est une méthode bien connue (Khuntia *et al.*, 2009). L'ozone peut être généré par des procédés qui peuvent dissocier les molécules d'O₂ en oxygène atomique (O), voir équations 31 et 32. Plusieurs source d'énergie sont capables de produire de l'ozone, il y a les décharges corona à haut voltage, les sources de chimie nucléaire, les procédés électrolytiques et les rayons ultraviolets dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 200 nm (Summerfelt et Hochheimer, 1997). L'ozone peut difficilement s'entreposer car il ne peut pas être comprimé sans générer de chaleur qui le détruit immédiatement. De plus, des mélanges d'ozone avec de l'oxygène liquide peut être réalisés mais lorsque la concentration est plus grande que 70 %, le mélange devient très explosif (Summerfelt et Hocheimer, 1997). La meilleure façon d'utiliser l'ozone est donc de le produire sur place et de l'utiliser immédiatement. La plupart des générateurs d'ozone commerciaux utilisent la technique de décharge corona, qui consiste à faire passer le l'air sec ou de l'oxygène pur entre deux surfaces parallèles dont une différence de potentiel électrique est induite (Summerfelt et Hocheimer, 1997).



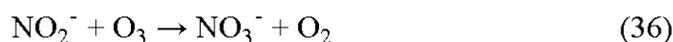
Le séchage de l'air est un facteur important à considérer car la présence d'humidité peut diminuer la production d'ozone mais aussi former de l'acide nitrique qui peut engendrer des problèmes de corrosion et endommager le générateur d'ozone. L'air doit donc être séchée à un point de rosé en dessous de -60 °C (U.S. Army Corps of Engineers, 1996). Cela dit, une alimentation d'air ambiant peut être utilisée mais il est possible d'avoir une économie d'énergie allant de 50 à 75 % avec l'utilisation d'oxygène pur ou enrichie pour la production d'ozone avec les générateurs de type corona, d'autant plus que la concentration d'ozone peut aussi être plus élevée à la sortie (Summerfelt et Hocheimer, 1997). L'ozone a une demie vie d'une durée de 12 h dans l'air ambiant, des précautions doivent donc être prises afin d'éliminer les risques dus à sa toxicité, par exemple l'installation de sonde de détection et une bonne ventilation. En effet, l'ozone est toxique pour l'humain à de très faibles concentrations (Summerfelt et Hocheimer, 1997). Les limites

d'exposition sécuritaire à l'ozone sont de 0,1 ppmv sur une période de 8 heures et 0,3 ppmv pour une courte exposition (U.S. Army Corps of Engineers, 1996). Une étape de destruction d'ozone peut être installée à la sortie du traitement, elle peut être sous forme d'un temps de contact plus long, d'un passage dans un biofiltre ou lit de charbon actif, d'un stripping dans une colonne à lit fixe (enrobage d'oxyde de manganèse ou autres) ou d'une destruction par des UV à haute intensité (Summerfelt et Hocheimer, 1997; Zuttah, 1999).

Les POA utilisant seulement l'ozone comme oxydant sont efficaces lorsque le pH est élevé (10-11) (Zuttah, 1999; Khuntia *et al.*, 2012). Les ions OH^- interviennent dans la chaîne de réactions menant à la formation de $\cdot\text{OH}$, les équations 33 et 34 représentent les différentes étapes (Wang et Xu, 2012).



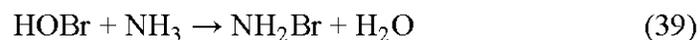
Pour le traitement de N-NH₃, le pH de l'eau est une variable importante. En effet, la forme oxydable est celle non ionisée (NH₃), voir les équations 35 et 36 (Khuntia *et al.*, 2012). La forme ionisée (NH₄⁺) est réputée ne pas être oxydable par l'ozone et $\cdot\text{OH}$ (Hoigné et Bader, 1978). Le N-NH₃ est oxydé en NO₂⁻ puis en NO₃⁻.



L'utilisation de microbulles pour alimenter le réacteur de traitement en ozone augmente l'efficacité. En effet, cela augmente la surface de l'interface gaz-liquide et augmente par le fait même l'efficacité en diminuant la vitesse d'ascension des bulles, leur donnant ainsi une plus grande longévité et demandant une plus faible quantité d'ozone (Khuntia *et al.*, 2012). D'autre part, l'oxydation de NH₃ se fait beaucoup plus rapidement par les radicaux $\cdot\text{OH}$ que par l'ozone seul, il est question d'une vitesse de l'ordre de 10⁹ fois plus élevée (Hoigné et Bader, 1978; Zaviscka *et al.*, 2009).

L'ion bromure peut être utilisé en tant que catalyseur, il permet ainsi d'accélérer la réaction d'oxydation de l'ammoniac (Zuttah, 1999). Le mécanisme de réaction est présenté dans les équations 37 à 40.



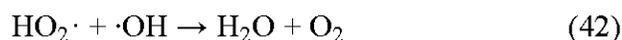


Son utilisation en tant que catalyseur nécessite de grandes quantités chargeant ainsi l'eau en bromure. Il peut être régénéré dans le système mais des réactions secondaires avec O_3 peuvent produire du bromate (BrO_3^-) qui est potentiellement cancérigène et dont les concentrations permises sont normées (Zuttah, 1999).

L'utilisation de l'ozone combiné à d'autres technologies a aussi été étudiée, les combinaisons $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{catalyseur homogène}$, $\text{O}_3/\text{ultrasons}$, etc., démontreraient une certaine synergie et augmenteraient la production de $\cdot\text{OH}$ (Wang et Xu, 2012). Ces combinaisons seront détaillées dans les prochaines sections.

2.5.4.2 Peroxyde d'hydrogène

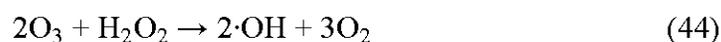
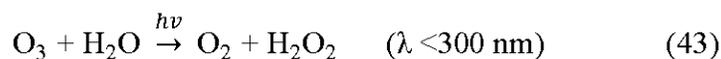
Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant bien connu utilisé dans plusieurs applications de traitement de l'eau mais aussi des sols contaminés. Bien qu'il soit un très bon oxydant dans d'autres domaines, il est complètement inefficace lorsqu'il est employé seul afin de traiter le N-NH₃ (Zuttah, 1999). La combinaison avec d'autres technologies peut, par contre, être possible afin de pouvoir produire des radicaux $\cdot\text{OH}$ (Wang et Xu, 2012). De plus, le peroxyde d'hydrogène alimenté en trop grande quantité peut réagir avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ formés et ainsi réduire l'efficacité, voir équations 41 et 42 (Muruganandham *et al.*, 2014).



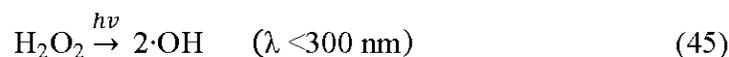
Le dosage de H_2O_2 est un paramètre important à contrôler afin de rendre la réaction optimale et celui-ci peut varier en fonction du contaminant (USEPA, 1999). Selon le type de contaminant à traiter, par exemple pour le cas de H_2O_2 , des tests peuvent permettre de d'optimiser ce paramètre. En effet, selon une étude réalisée, les résultats ont démontré que même à très faibles concentrations, le H_2O_2 n'augmente pas l'enlèvement de N-NH₃ mais au contraire, l'affaiblit car la vitesse d'oxydation de NH₃ est plus faible que la consommation de $\cdot\text{OH}$ par H_2O_2 (Zuttah, 1999; Hoigné *et al.*, 1978).

2.5.4.3 Rayons ultraviolets (photolyse et photocatalyse)

Les rayons ultraviolets peuvent contribuer à oxyder les contaminants à l'aide de la grande énergie associée à leur radiation dont la longueur d'onde est située en dessous du spectre visible (400 nm) mais plus grand que les rayons-x (100 nm) (Wang et Xu, 2012; Kommineni *et al.*, 2008). Les valeurs de longueurs d'onde effectives peuvent parfois aller jusqu'à 300 à 450 nm (Kommineni *et al.*, 2008; Litter et Quici, 2010). Les types de lampes UV les plus utilisées sont les lampes à onde continue à basse pression de vapeur de mercure (LP-UV), à moyenne pression de vapeur de mercure (MP-UV) et les lampes UV à arc de xénon pulsé (P-UV). Pour l'utilisation avec du H₂O₂ ou O₃, les LP-UV et MP-UV peuvent convenir mais les MP-UV sont réputées être meilleures avec la possibilité de faire directement de la photolyse en plus d'avoir le potentiel d'opérer à une vaste gamme de longueurs d'ondes (200 à 400 nm) (Kommineni *et al.*, 2008). Les UV sont habituellement combinés à d'autres oxydants afin de produire des radicaux ·OH tels O₃, H₂O₂, TiO₂, Fe²⁺ ou les US (Wang et Xu, 2012). Les UV servent en quelque sorte de catalyseur à la réaction, d'où l'appellation de photocatalyse, voir les équations 43 et 44 reliées aux réactions avec O₃ (Kommineni *et al.*, 2008).



La réaction avec le H₂O₂ qui mène à la formation de ·OH est présentée à l'équation 45 (Kommineni *et al.*, 2008).



Pour la même quantité d'énergie, le procédé H₂O₂/UV est réputé pour avoir la capacité de produire plus de ·OH que O₃/UV. Cela est dû la solubilité de H₂O₂ plus élevée que O₃ dans l'eau ainsi qu'au taux d'absorption des UV 17 % plus grand pour H₂O₂ à des longueurs d'ondes situées entre 200 et 300 nm (Kommineni *et al.*, 2008). D'autre part, une étude a démontré que la combinaison O₃/H₂O₂/UV génère plus de ·OH et a un pouvoir d'oxydation plus grand que les deux autres combinaisons en plaçant celles-ci selon cet ordre UV < H₂O₂/UV < O₃/UV < O₃/H₂O₂/UV (Wang et Xu, 2012).

Des précautions doivent être prises lors de l'utilisation des UV. En effet, lorsque la turbidité de l'eau à traiter est trop élevée, l'efficacité diminue car les rayons ont plus de difficulté à pénétrer.

La même chose est observée lorsque l'eau contient des composés qui s'accumulent sur la paroi protectrice des lampes, un nettoyage régulier doit donc être fait afin de palier à cette problématique (Kommineni *et al.*, 2008).

2.5.4.4 Ultrasons (sonochimique)

L'utilisation des ultrasons dans le traitement des eaux est une technologie émergente qui commence tranquillement à faire ses preuves. Ce procédé a l'avantage de n'utiliser aucun produit chimique et est facile à opérer. Son principe de fonctionnement se base sur les réactions sonochimiques qui sont des réactions de pyrolyse issues de cavitations. Les réactions de pyrolyse se produisent à haute température (2000 à 5000 K) et haute pression (500 à 10 000 atm) à l'intérieur des cavitations des bulles (Ozturk et Bal, 2015). Le processus de cavitation est généré à l'aide d'ondes sonore ayant des fréquences entre 16 kHz et 3 MHz (Zaviska *et al.*, 2009). Ce processus produit, en l'espace de quelques millisecondes, des radicaux libres $\cdot\text{OH}$ en solution qui permettent d'oxyder la matière organique et inorganique ainsi que la dégradation des composés complexes (Ozturk et Bal, 2015). La théorie des réactions sonochimiques peut être expliquée par le fait qu'il y a trois zones où les réactions se produisent soit à l'intérieur des cavitations des bulles, à l'interface gaz-liquide et dans la solution (eau) elle-même, la figure 2.6 illustre le principe (Ozturk et Bal, 2015; Wang et Xu, 2012). La réaction qui forme les radicaux $\cdot\text{OH}$ à partir de l'eau peut être vu à l'équation 46. De plus, si de l'ozone est injecté à pH élevé (> 9.5), il y a formation de $\cdot\text{OH}$ en excès en plus de ceux formés avec l'ozone et l'eau comme vu précédemment, voir équations 47 et 48 (Kidak et Ince, 2006).



Des études ont démontré une certaine efficacité quant à son utilisation dans le traitement de N-NH₃. En effet, les fréquences utilisées seraient capables non seulement de transformer le N-NH₃ en NO₃⁻ mais de le faire passer en N₂ par les réactions de pyrolyse lors de la cavitation, dans laquelle il y a une très grande température et pression (Wang *et al.*, 2008). L'utilisation d'une fréquence de 20 kHz permet l'oxydation de NH₃ (enlèvement allant jusqu'à 96 %) via ·OH qui produit du NO₃⁻

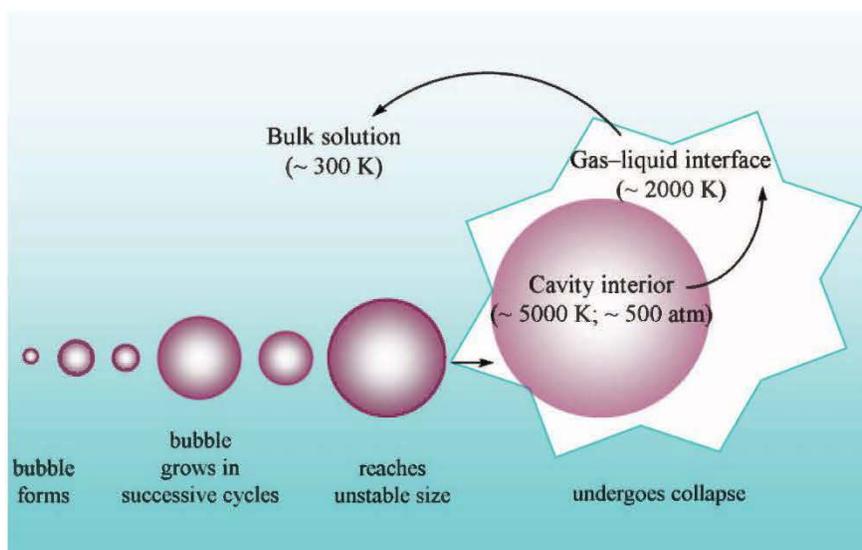


Figure 2.6 : Principe de fonctionnement du phénomène sonochimique, de la formation des bulles à la cavitation ainsi que les conditions de réactions l'englobent (tiré de Wang et Xu, 2012)

puis, ce dernier se transforme en N₂ (Wang *et al.*, 2008). D'autres études ont démontré qu'en utilisant des fréquences de l'ordre de 1,7 MHz, le taux d'enlèvement de N-NH₃ peut atteindre jusqu'à 80 % dépendamment des paramètres d'opération (pH, type d'écoulement, concentration initiale, temps de résidence hydraulique, configuration du réacteur, etc.) (Faryadi *et al.*, 2015; Ozturk et Bal, 2015; Matouq et Al-Anber, 2007). Ce type de procédé est facile d'entretien, ne nécessite pas un grand espace et son coût d'opération est faible comparativement aux autres méthodes de traitement (Ozturk et Bal, 2015).

2.5.4.5 Électro-oxydation

L'électro-oxydation fait partie de la famille des procédés électrochimiques, son principe de fonctionnement revient à l'utilisation d'une cathode et d'une anode afin de changer l'état d'oxydation des composés azotés et ainsi avoir la possibilité de traiter le N-NH₃ (Jermakka *et al.*, 2015). Les ions NH₄⁺ diffusent à travers l'anode où ils sont oxydés par la radicaux ·OH qui sont formés à la surface de l'électrode provenant de l'interaction avec l'eau. L'électro-oxydation permet

l'oxydation de deux façons : directe et indirecte. L'oxydation directe est fortement influencée par le pH, le matériel formant l'électrode, la conductivité, le potentiel appliqué et les concentrations des divers composés de l'eau (NH_3 , Cl^- , les autres ions ainsi que les composés organiques) (Jermakka *et al.*, 2015). Lorsque l'alcalinité est élevée, le NH_3 est adsorbé sur la surface de l'anode puis converti en N_2 (Jermakka *et al.*, 2015). Les différents mécanismes d'électro-oxydation sont illustrés à la figure 2.7. Ce type de technologie est aussi utilisé pour le traitement de divers composés organiques (Zaviska *et al.*, 2009). Des électrodes à forte surtension d'oxygène sont utilisées afin de permettre une oxydation dont les matériaux varient. Effectivement, l'utilisation de matériaux tels que Pt, Ti/ IrO_2 , Ti/ RuO_2 , Ti/ SnO_2 , PbO_2 , Gr, diamant dopé au bore, etc. permet de traiter divers composés organiques selon des efficacités différentes (Zaviska *et al.*, 2009; Jermakka *et al.*, 2015). L'oxydation directe permet d'oxyder directement les composés organiques mais aussi

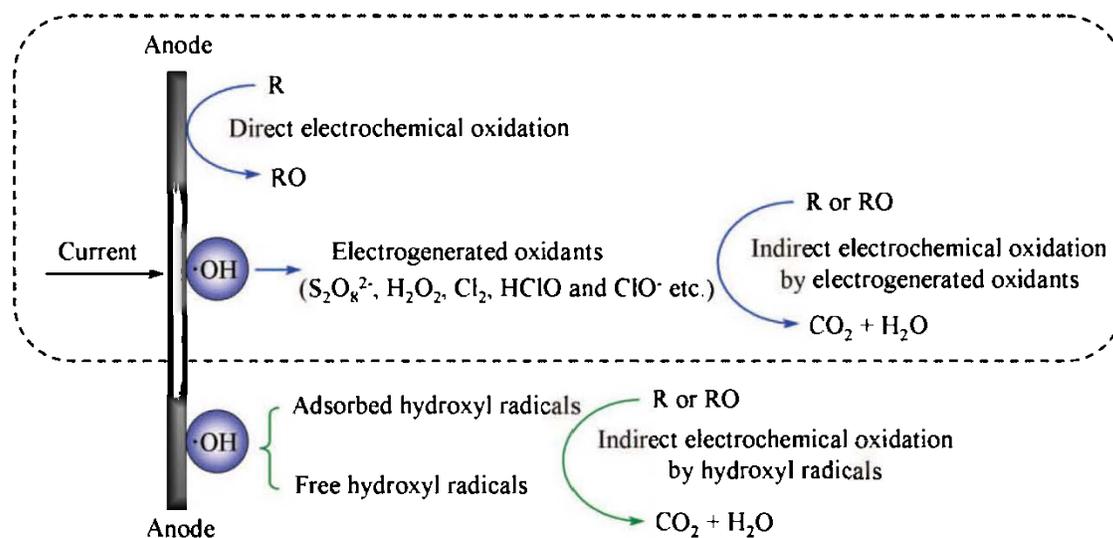
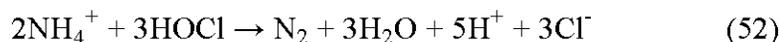


Figure 2.7 : Mécanismes d'oxydation des polluants organiques à l'anode active (encadré pointillé) et l'anode non active (tiré de Wang et Xu, 2012)

de générer des radicaux $\cdot\text{OH}$ (Wang et Xu, 2012). Cela dit, bien que l'oxydation directe peut diminuer la concentration des contaminants, l'oxydation indirecte peut faire la même chose. En effet, l'électro-oxydation permet en plus de générer des agents oxydants tels que le Cl^- , Br^- ou I^- ainsi que par la réduction de l'oxygène dissout, lesquelles permettent de générer des oxydants tels que HOCl , HBrO , IOH , I_3^- , ClO^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et H_2O_2 (Wang et Xu, 2012; Zaviska *et al.*, 2009). Par exemple, pour le traitement de N-NH_3 , une technologie utilisant l'électro-oxydation comme moyen

de traitement transforme le NH_4^+ en N_2 selon des réactions directes et indirectes avec Cl^- , voir équations 49 à 52 (Seed *et al.*, 2003).



L'électro-oxydation est présentement utilisée à grande échelle dans l'industrie minière et permet de traiter le N-NH₃ et NO₃⁻ des effluents contaminés même en climat nordique (Jermakka *et al.*, 2015). La technologie AmmEl développée par Enpar utilise un réacteur électrochimique combiné avec la zéolite (Seed *et al.*, 2003). L'eau contaminée passe dans des colonnes contenant de la zéolite où il y a sorption des ions NH₄⁺. À saturation de la zéolite, une régénération avec une solution permet de concentrer N-NH₃ d'un grand volume vers un plus petit. La solution régénérante est ensuite traitée à l'aide du réacteur électrochimique (Seed *et al.*, 2003).

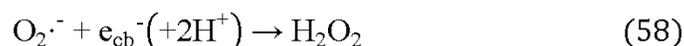
2.5.4.6 Photocatalytique (UV + TiO₂)

Le traitement photocatalytique en phase hétérogène avec des oxydes de métaux semi-conducteurs tels que TiO₂ avec UV est de plus en plus utilisée (Wang et Xu, 2012; Guo *et al.*, 2012; Zaviska *et al.*, 2009; Litter et Quici, 2010; Corrêa *et al.*, 2010). La technologie se base sur le principe de l'irradiation du catalyseur (TiO₂) à l'aide de rayons UV, ce qui permet de le photo-exciter pour former des sites donneurs ou accepteurs d'électrons et ainsi permettre des réactions d'oxydoréduction (Zaviska *et al.*, 2009). La figure 2.8 illustre le principe de fonctionnement pour la génération de radicaux ·OH. Lorsque l'énergie d'irradiation ($h\nu$) atteint ou excède le niveau d'énergie du semi-conducteur ($E_g = 3,2$ eV pour TiO₂), des électrons (e_{cb}^-) sont élevés de la couche de valence à la couche de conduction laissant des trous (h_{vb}^+) derrière, voir équations 53 et 54 (Wang et Xu, 2012). Les trous photogénérés permettent de produire des radicaux ·OH adsorbés ($\cdot\text{OH}_{ads}$), voir équation 55 (Wang et Xu, 2012). Les radicaux ·OH formés à la surface du semi-conducteur peuvent aller dans la solution ($\cdot\text{OH}_{libre}$), voir équation 56 (Wang et Xu, 2012).





Bien que la formation de $\cdot OH$ peut se faire seulement avec des rayons UV, cette dernière peut être accélérée et même augmentée en présence de peroxyde et d'ozone (Zaviska *et al.*, 2009). En effet, en ce qui concerne le peroxyde, il peut être formé à partir de l'oxygène adsorbé sur le semi-conducteur puis former des radicaux $\cdot OH$ à son tour, voir équations 57 à 60 (Wang et Xu, 2012).



L'utilisation de cette technique permet d'augmenter l'efficacité de traitement des contaminants récalcitrants. Par contre, lorsque l'eau est surchargée en composés organiques dissous (COD > 800 mg/L), le traitement peut être inefficace (Zaviska *et al.*, 2009). La réaction est aussi très sensible aux paramètres de l'eau tels que le pH, l'alcalinité et les anions (SO_4^{2-} et Cl^-), en plus de devoir séparer les particules de TiO_2 avant le rejet de l'effluent à l'environnement, une étape qui peut poser problème (Kommineni *et al.*, 2008). L'utilisation de cette technologie est encore à l'échelle

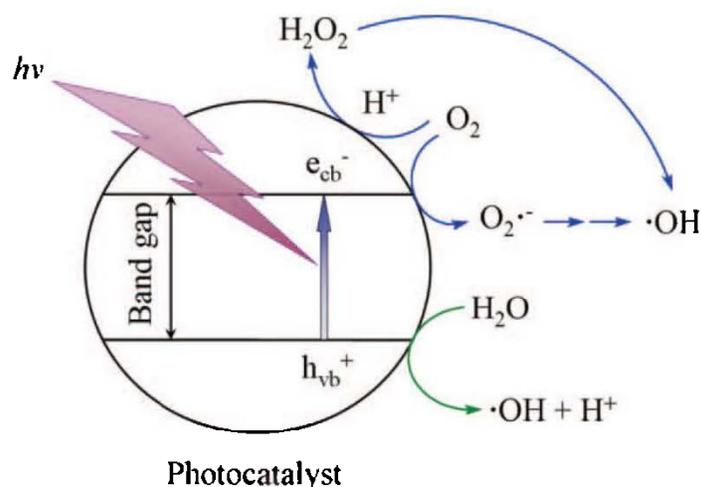


Figure 2.8 : Principe de fonctionnement du procédé photocatalytique qui agit sur le catalyseur semi-conducteur (tiré de Wang et Xu, 2012)

de laboratoire, des études sont donc encore nécessaires pour l'application à grande échelle (Mecha *et al.*, 2014). L'utilisation d'autres types d'oxydes (MgO, NiO, Co₃O₄, CuO, ZnO, Mn₃O₄, Fe₂O₃, SnO₂ et Al₂O₃) est aussi à l'étude pour le traitement de N-NH₃ (Ichikawa *et al.*, 2014).

2.5.4.7 Ferrates

Les ferrates peuvent aussi être utilisés dans les procédés d'oxydation. Le fer existe naturellement sous plusieurs formes, soit le fer métallique [Fe(0)], le fer ferreux [Fe(II)] et le fer ferrique [Fe(III)] mais des sels avec des états d'oxydation allant de +4 à +8 peuvent aussi être synthétisés en laboratoire (Sharma, 2011). À l'état d'oxydation de +6, les ferrates(VI) possèdent un potentiel d'oxydation de 2,2 V ce qui leur confère une propriété intéressante notamment en traitement des eaux (Sharma, 2011). Ils peuvent être synthétisés en voie humide (rendement de 10-15 % et pureté de plus de 90 %), sèche (rendement de moins de 50 %) et électrochimique (rendement de près de 50 % et grande pureté). Chacune des méthodes possède des avantages et désavantages mais peuvent produire du ferrate de potassium avec une bonne pureté (Sharma *et al.*, 2005). Les ferrates peuvent tout comme l'ozone oxyder des contaminants sans avoir de sous-produits à caractère toxique en plus de servir comme puissant coagulant qui peut être utilisé pour enlever les métaux, les non métaux, les radionucléides et les acides humiques (Sharma *et al.*, 2005). Quelques études ont démontré une certaine efficacité quant à leur utilisation pour le traitement de l'ammoniac (Svanks, 1976; Sharma *et al.*, 1998). En effet, la réaction d'oxydation de l'ammoniac par les ferrates peut former de l'azote, des nitrites et des nitrates. Par contre, selon les références consultées, l'efficacité d'enlèvement se situe entre 20 et 30 % pour de faibles concentrations (~0,85 mg N-NH₃/L) (Svanks, 1976; Sharma *et al.*, 1998). Des travaux de recherches récents ont permis de démontrer l'efficacité des ferrates dans l'enlèvement de N-NH₃ mais aussi du CN⁻ et des SCN⁻. Des efficacités de traitement supérieures à 90 % ont été obtenues lors des essais réalisés avec des effluents synthétiques et réels provenant de mines en activité. Par contre, en présence de SCN⁻, le N-NH₃ a plus de difficulté à être traité (Gonzalez-Merchan *et al.*, 2016a; Gonzalez-Merchan *et al.*, 2016b). L'application de ce type de traitement à grande échelle est intéressante mais des tests supplémentaires doivent être réalisés afin de démontrer la faisabilité.

CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

Afin d'atteindre les objectifs du projet, de nombreux essais ont été réalisés en laboratoire. Ces essais ont d'abord permis d'évaluer l'efficacité de traitement par des procédés d'oxydation avancée sur des effluents synthétiques, contenant une concentration connue de N-NH₃. Plusieurs configurations de procédé avec différents équipements ont été réalisées afin de permettre d'obtenir une efficacité de traitement satisfaisante.

Une fois la configuration du procédé la plus efficace déterminée, des tests ont été effectués sur les effluents synthétiques puis sur les effluents réels pour plusieurs valeurs de pH. Les effluents synthétiques ont été préparés avec de l'eau du robinet puis du sulfate d'ammonium afin d'avoir une concentration initiale de 50 mg N-NH₃/L. Cette concentration a été choisie parce qu'elle est représentative de ce qui est retrouvé dans les effluents miniers réels (Zuttah, 1999).

Des essais ont d'abord été réalisés en colonne à l'aide d'un diffuseur à bulles et en alimentant de l'ozone produit à partir de l'air provenant d'un compresseur. Il a été possible d'obtenir une concentration d'ozone plus élevée en changeant l'alimentation d'air par de l'oxygène de qualité médicale ayant une pureté élevée. Les essais s'en sont suivis avec un ajout de H₂O₂ pour voir la différence d'efficacité. Une unité pilote permettant un traitement par UV a été utilisée pour vérifier l'impact des UV sur les combinaisons suivantes : O₃ + UV; O₃ + UV + H₂O₂; UV + H₂O₂. Afin d'améliorer l'efficacité du traitement, la taille des bulles a été diminuée en changeant le système de diffusion. Un venturi a été utilisé pour vérifier la différence d'efficacité.

La configuration finale choisie pour les essais est donc le système de microbulles composé d'une pompe Nikuni puis d'un mélangeur statique OHR avec le générateur d'ozone à concentration élevée Magnum 200 d'Absolute Ozone connectés sur le réservoir du pilote UV. Les essais qui seront présentés en détail dans le mémoire de maîtrise seront ceux qui ont donné des résultats satisfaisants et consistants car plus d'une cinquantaine d'essais ont été nécessaires avant l'obtention de bons résultats.

3.1 Analyses paramétriques

Plusieurs essais ont été réalisés afin d'analyser l'impact des différents paramètres d'opération sur les procédés. Le tableau 3.1 présente les détails des essais qui ont été réalisés et qui seront présentés et interprétés dans ce rapport.

Les essais ont débuté en mode batch (sans écoulement), avec des effluents synthétiques. L'O₃ seul a été utilisé pour tester l'impact des différents paramètres tels le pH, le dosage d'O₃, la concentration initiale de N-NH₃, la taille des bulles ainsi que le volume d'eau à traiter. L'O₃ a ensuite été utilisé avec un catalyseur à base de Br⁻ à différents pH et dosages. Les combinaisons de l'O₃ avec le H₂O₂ puis avec les UV ont par la suite été testées. Un test a été réalisé avec seulement de l'O₂ pour vérifier l'impact du stripping de N-NH₃ sur le procédé.

Les tests réalisés avec les effluents synthétiques ont permis de déterminer les procédés et les paramètres optimaux à tester sur des effluents réels provenant de cinq différents sites miniers actifs. À noter que pour des raisons de confidentialité, les effluents sont représentés seulement que par une lettre soit les effluents R, G, C, H, et I. Les tests ont été effectués en utilisant l'O₃ à pH 9 pour les cinq effluents puis un test de stripping a été fait avec l'effluent I choisi pour l'essai en continu car c'est celui qui a donné les meilleurs résultats. Le choix du temps de résidence de 90 minutes pour l'essai en continu réalisé avec l'effluent I provient des résultats obtenus en mode batch. Ces derniers ont aussi déterminé le choix des opérations unitaires comme étapes de traitement supplémentaire afin d'augmenter la qualité de l'eau ainsi traitée.

La figure 3.1 suivante montre la durée des essais.



Figure 3.1 : Durées requises pour effectuer les différents essais de traitement de N-NH₃

Tableau 3.1 : Analyses paramétriques effectuées lors du projet

Analyses paramétriques					
Mode opératoire	Type d'eau	Type de procédé	Paramètre	Valeur	Analyses
Batch	Effluent synthétique	O ₃	pH	7	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
				9	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
				11 non maintenu	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
				11	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
			Dosage	20 g/h	N-NH ₃ , Température, pH, NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
				75 g/h	N-NH ₃ , Température, pH, NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
			Concentration N-NH ₃ initiale	70 mg/L	N-NH ₃ , Température, pH, NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
				250 mg/L	N-NH ₃ , Température, pH, NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
			Taille de bulles	Diffuseur poreux	N-NH ₃ , Température, pH
				Microbulles	N-NH ₃ , Température, pH, NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
		Volume d'eau	100 L	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	
			200 L	N-NH ₃ , Température, pH, NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	
		O ₃ + catalyseur Br ⁻	pH	9	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
				11	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
	Dosage		500 mg/L	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	
			1000 mg/L	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	
	O ₃ + H ₂ O ₂		Dosage	H ₂ O ₂ 50 % 40 mL aux 15 min	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
	O ₃ + UV		Longueur d'onde	254 et 185 nm en série	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
	O ₂ seul	Stripping pH	11	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	
	Effluent R	O ₃	pH	9	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , CNO, SCN, CNt
Effluent G	O ₃	pH	9	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , CNO, SCN, CNt	
Effluent C	O ₃	pH	9	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , CNO, SCN, CNt	
Effluent H	O ₃	pH	9	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , CNO, SCN, CNt	
Effluent I	O ₃	pH	9	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	
	O ₂ seul	Stripping pH	9	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	
Continu	Effluent I	O ₃	Temps de résidence	1,5 heure	N-NH ₃ , Température, pH, ORP, Alcalinité, métaux, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻

3.2 Préparation des essais

Les différents essais ont été réalisés selon un protocole bien établi afin de pouvoir effectuer une analyse comparative. Le but des analyses paramétriques est de voir l'impact des différents paramètres sur l'efficacité du procédé.

3.2.1 Essais en mode batch avec des effluents synthétiques

Les effluents synthétiques ont été préparés avec de l'eau du robinet. Du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a été ajouté à l'eau et bien mélangé afin d'obtenir la concentration en N-NH₃ désirée. La quantité de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a été pré mélangée avec de l'eau dans un bécher puis ajouté au réacteur pour être mélangé avec un agitateur pour obtenir un mélange homogène. Par exemple, 23,59 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ont été ajoutés pour avoir une concentration en N-NH₃ de 50 mg/L dans 100 L d'eau. Le volume d'eau a été mesuré à partir des graduations de la cuve d'ozonation ou selon le volume du contenant utilisé, 100 L pour la colonne d'ozonation et 4 L pour le réacteur en bouteille. Le pH a été ensuite ajusté avec une solution concentrée de NaOH. Pour les essais où il y a eu utilisation d'un catalyseur Br⁻, du NaBr a été pré mélangé avec de l'eau dans un bécher avant d'être mélangé avec l'eau dans le réacteur d'ozonation. Par exemple, 64,9 g de NaBr ont été ajoutés pour avoir une concentration en Br⁻ de 500 mg/L dans 100 L d'eau.

Différentes configurations de procédé ont été testées afin de compléter les analyses paramétriques. D'abord l'effet de la taille des bulles a été analysé. Pour ce faire, les essais ont été réalisés en colonne avec un diffuseur poreux en céramique de 7,5 pouces de diamètre de Cole-Parmer modèle EW-70025-20 pour les grosses bulles puis avec une pompe Nikuni modèle KTM32N pour les microbulles. La pression d'opération de la pompe à microbulles était de 70 psi à la sortie et de -0,25 bar à la succion. Pour ces essais, un générateur d'ozone d'Ozomax modèle 2VTTL a été utilisé avec une alimentation en oxygène de qualité médicale à un débit de 10 SCFH et une pression de 20 psi. Selon la fiche technique du fabricant, le générateur d'ozone peut fournir un débit de 20 g O₃/h avec les conditions d'opération utilisées. La figure 3.2 représente la configuration de l'essai réalisé avec le diffuseur tandis que la figure 3.3 illustre l'essai avec les microbulles.

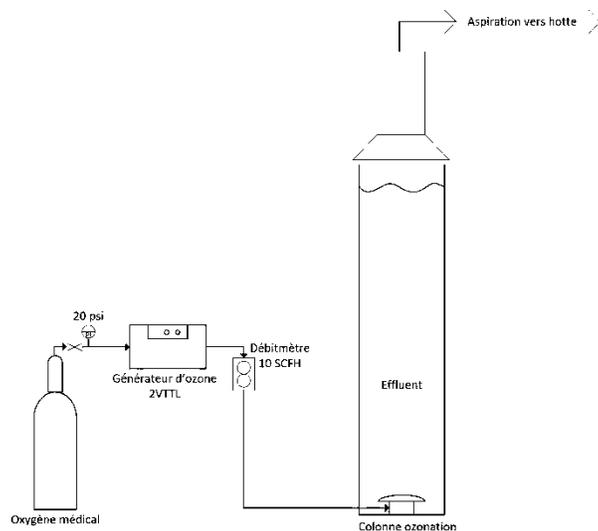


Figure 3.2 : Configuration de l'essai réalisé en colonne avec le diffuseur

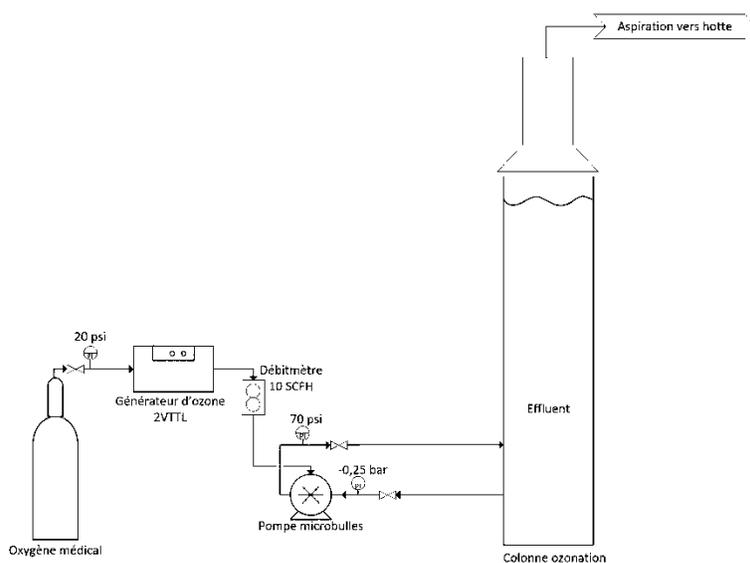


Figure 3.3 : Configuration de l'essai réalisé en colonne avec les microbulles

Pour évaluer l'impact de la concentration initiale mais aussi pour valider si la quantité d'ozone produite par le générateur d'ozone 2VTTL était suffisante, des essais ont été réalisés dans des bouteilles d'eau de 4 L comme réacteur d'ozonation. Les conditions d'opération du générateur d'ozone étaient les mêmes que dans les essais décrits précédemment. Deux diffuseurs d'aquarium en céramique en forme de tige ont été utilisés pour ces essais et insérés dans l'orifice de la bouteille.

Le prélèvement des échantillons a été réalisé avec une pipette en verre de 50 mL. La figure 3.4 représente la configuration utilisée pour ces essais.

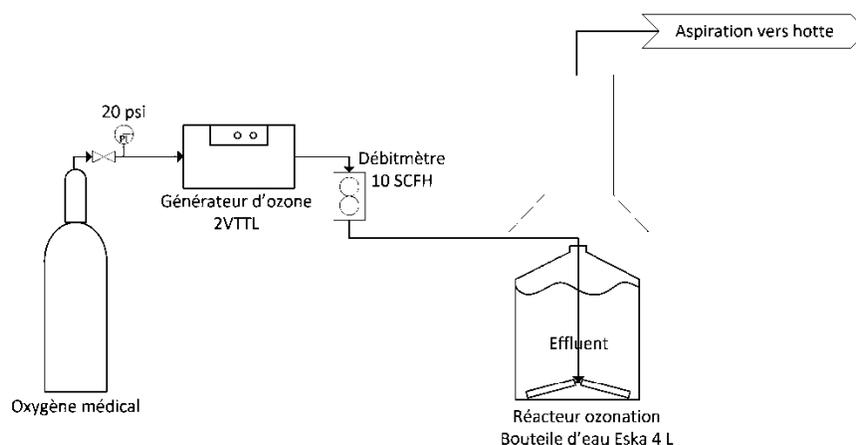


Figure 3.4 : Configuration des essais réalisés dans le réacteur d'ozonation de 4 L

Deux générateurs d'O₃ ont été utilisés soit le 2VTTL ainsi que le Magnum 200 d'Ozone Solution afin de comparer l'efficacité de traitement avec différents dosages d'O₃. Le Magnum 200 peut fournir un débit de 75 g O₃/h lorsque ce dernier est opéré sous une pression de 30 psi avec de l'oxygène médical et un débit volumique de 8 L/min selon la fiche technique du fabricant. La concentration d'O₃ s'élève à plus de 12 % tandis que celle du 2VTTL est inférieure à 10 % dans les conditions d'opération. Le débit d'O₃ du 2VTTL est le même que celui testé précédemment soit 20 g/h. La cuve de l'unité pilote de traitement par UV a été utilisée comme réacteur d'ozonation et modifiée afin de permettre d'alimenter l'O₃ par la pompe à microbulle ainsi qu'en passant par le mélangeur statique OHR modèle MX-F15. Ce dernier permet de produire de plus petites bulles qu'avec seulement la pompe à microbulles. Le mélangeur statique permet de produire des nano microbulles d'après la fiche technique du fabricant. Dans les deux cas, les essais ont été réalisés avec 200 L d'une solution préparée avec du (NH₄)₂SO₄ afin d'avoir une concentration en N-NH₃ de 50 mg/L. Le pH a été ajusté à 11 avec une solution concentrée de NaOH. Les figures 3.5 et 3.6 représentent les configurations des essais faits avec le 2VTTL et le Magnum 200 respectivement.

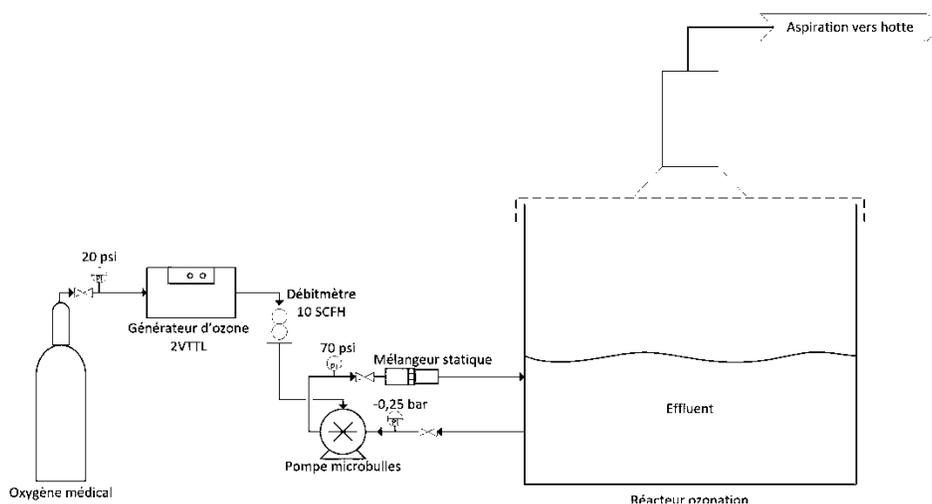


Figure 3.5 : Configuration de l'essai réalisé avec le générateur d'O₃ 2VTTL dans la cuve d'ozonation

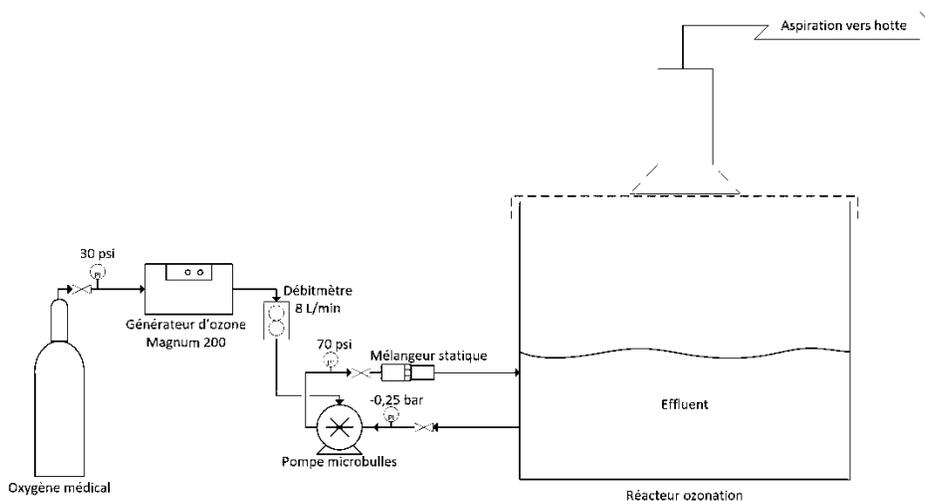


Figure 3.6 : Configuration de l'essai réalisé avec le générateur d'O₃ Magnum 200 dans la cuve d'ozonation

L'effet du pH a été testé selon 3 valeurs différentes soit à pH 7, 9 et 11. Les essais ont été réalisés selon la configuration de la figure 3.6. Des solutions de N-NH₃ ayant une concentration de 50 mg/L ont été préparées. Le pH a été maintenu tout au long des essais, un essai de plus a été fait à pH 11 sans maintenir le pH.

Différents volumes d'eau à traiter ont été testés afin de voir l'effet du volume. Les essais ont été réalisés selon la configuration de la figure 3.6. Deux solutions de N-NH₃ ayant une concentration

de 50 mg/L ont été préparées, une de 100 L et l'autre de 200 L. Le pH a été ajusté à 9 initialement mais n'a pas été maintenu.

D'autres essais ont porté sur l'effet de l'utilisation du catalyseur Br^- pendant l'ozonation. Des solutions de 100 L avec 50 mg/L de N-NH_3 ont été préparées en y ajoutant du NaBr afin d'obtenir deux concentrations de Br^- différentes soient 500 mg/L et 1000 mg/L. L'utilisation de ce catalyseur à une concentration de 1000 mg/L a aussi été testé à deux pH différents soient 9 et 11. Les essais ont été réalisés selon la configuration de la figure 3.6 en utilisant le générateur d'ozone Magnum 200 avec les conditions d'opération.

Un autre essai a été réalisé avec du H_2O_2 en combinaison avec l' O_3 . Pour ce faire 40 mL de H_2O_2 50 % a été ajouté dans la cuve toutes les 15 min à 4 reprises pendant l'ozonation. Une préparation d'une solution de 100 L ayant une concentration de 50 mg/L de N-NH_3 a été réalisée et le pH a été maintenu à 11 tout au long de l'essai. La configuration de la figure 3.6 a été utilisée selon les mêmes conditions d'opération pour l'ozonation.

L'utilisation des UV a aussi été testée en combinaison avec l'ozonation. L'essai a été réalisé avec 100 L d'une solution avec 50 mg/L de N-NH_3 dans l'unité pilote de traitement UV, les microbulles et le générateur d' O_3 Magnum 200. La configuration de la figure 3.7 a été utilisée selon les mêmes conditions d'ozonation que l'essai précédent. Les lampes UV utilisées ont des longueurs d'onde de 185 nm et 254 nm. Le débit d'eau circulant dans les lampes a été ajusté à 1000 L/h, l'eau circule dans les deux lampes. Le pH a été maintenu à 11 tout au long de l'essai.

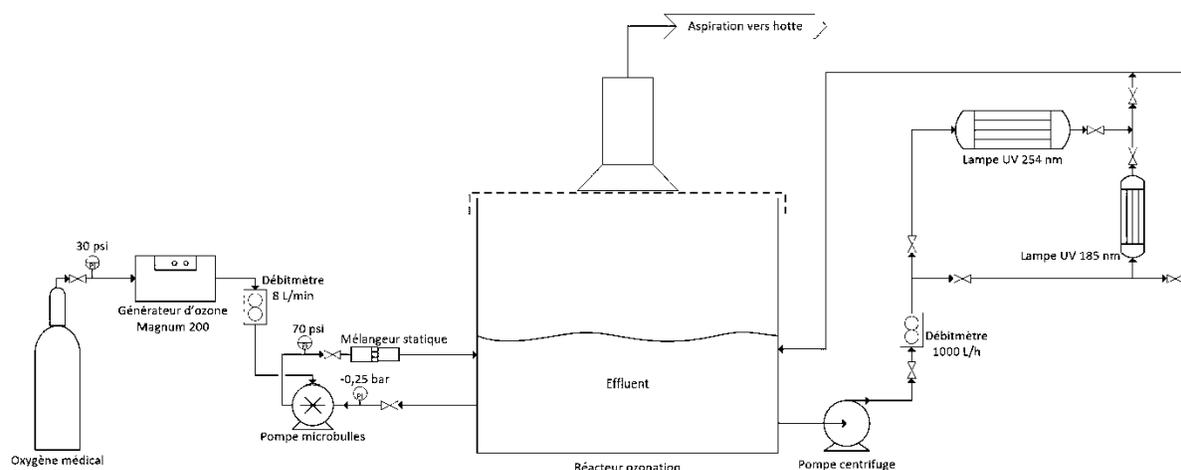


Figure 3.7 : Configuration de l'essai réalisé avec le générateur d' O_3 et les UV

L'effet du stripping à pH élevé a été vérifié dans un autre essai. Une solution de 50 mg/L de N-NH₃ avec un pH de 11 a été préparée dans la cuve. L'essai a été démarré avec seulement l'O₂ sans mettre en marche le générateur d'ozone. La configuration de la figure 3.6 a été utilisée.

3.2.2 Essais en mode batch avec des effluents réels

Les essais ont été réalisés avec des effluents réels provenant de 5 mines différentes. L'eau peut provenir de différents points de la mine soit l'eau de dénoyage, l'eau à l'effluent final ou l'eau provenant directement du parc à résidus. Les mines sont situées dans la région de l'Abitibi et produisent de l'or et, utilisent du cyanure dans leur procédé de traitement du minerai. Il peut donc y avoir présence de ce contaminant dans certains de ces effluents.

Tous les effluents ont été testés selon les mêmes conditions d'opération en utilisant la configuration de la figure 3.6. La concentration de N-NH₃ de l'effluent R a été ajustée pour obtenir une concentration de 20 mg/L, 6 g de (NH₄)₂SO₄ ont donc été ajoutés aux 100 L d'eau. Pour les effluents R, G, C et H, des analyses en CNt, en SCN et en CNO ont été faits car il y avait une présence potentielle de ces contaminants. Le pH a été ajusté et maintenu à 9 pour tous les effluents durant le test car c'est à cette valeur que les essais réalisés avec les effluents synthétiques ont donnés les meilleurs résultats. Pour l'effluent I, le test a été effectué avec l'O₃ et l'O₂ seul à pH 9 pour vérifier s'il y avait de la volatilisation de N-NH₃.

3.2.3 Essai en continu avec un effluent réel

L'effluent I a été choisi pour l'essai en continu. Des étapes subséquentes ont été ajoutées au procédé d'ozonation par microbulles afin d'obtenir une eau de plus grande qualité tout en traitant la couleur obtenue lors de l'ozonation. Un volume de 800 L d'effluent a été pompé dans le procédé selon un temps de résidence hydraulique (TRH) de 1,5 h. Cette valeur provient des essais réalisés en mode batch. 100 L d'eau ont d'abord été traités en mode batch afin de traiter le N-NH₃ puis, après 1,5 h, l'eau a été pompée avec un débit de 1,1 L/min de chaque côté soit à l'alimentation en eau ainsi qu'au rejet à l'étape subséquente. Le pH a été maintenu à 9 tout au long de l'essai à l'aide d'un contrôleur de pH ainsi qu'une solution de NaOH avec une concentration de 2,5 N. L'ozonation par microbulles s'est déroulée selon les mêmes conditions d'opération que les essais précédents. L'étape suivante consistait à injecter de l'air sous forme de bulles grossières dans un réservoir de 30 L afin d'enlever les microbulles et les traces d'O₃. Du H₂O₂ 25 % a aussi été injecté dans ce

même réservoir à un débit de 0,75 mL/min afin de transformer les métaux présents sous forme d'hydroxydes et ainsi favoriser la décantation. L'étape suivante consiste à coaguler les métaux à l'aide du sulfate ferrique concentré à 5 % qui est ajouté à un débit de 6 mL/min. Le pH a été ajusté à 8,5, valeur qui favorise la précipitation (MEND, 2001), avec une solution de Na_2CO_3 concentrée à 10 % massique. La vitesse de l'agitateur de ce compartiment était de 2000 RPM afin de bien mélanger. L'étape suivante est la floculation, du polymère Percol E10 concentré à 1 g/L a été injecté dans le compartiment de floculation selon un débit de 5 mL/min. La vitesse de l'agitateur a été réglée à 250 RPM, une vitesse qui permet de bien mélanger sans briser les chaînes de polymère. L'étape suivante est la décantation dans le décanteur lamellaire dont le volume est 200 L (TRH de 182 min) et l'eau traitée est récupérée à la surverse. La configuration utilisée peut être vue la figure 3.8.

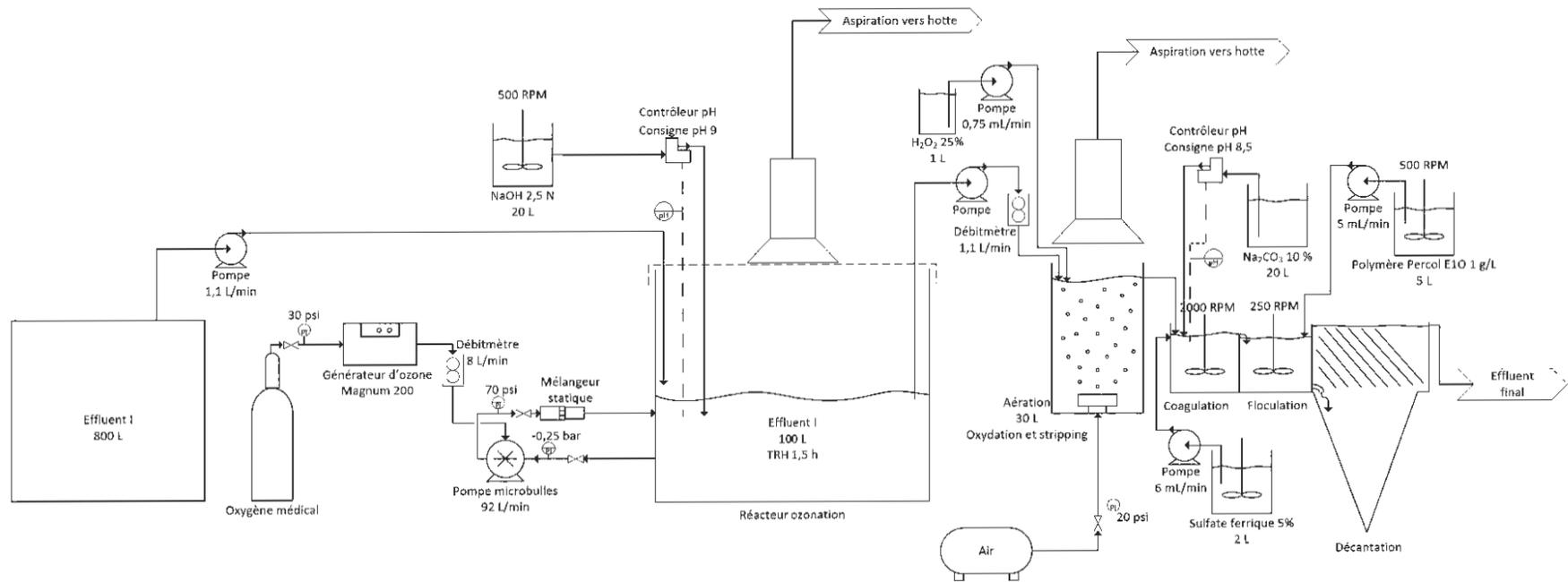


Figure 3.8 : Configuration de l'essai en continu réalisé avec l'effluent I

3.3 Analyses physico-chimique des effluents

La mesure des différents paramètres de l'eau a été faite tout au long des essais à des temps prédéfinis. Dépendamment des paramètres, ces derniers ont été mesurés initialement, après 15 min, 30 min, 60 min, 90 min et 120 min. Les paramètres analysés selon l'essai sont spécifiés dans le tableau 3.1.

3.3.1 Mesure du pH, de la température et du potentiel d'oxydo-réduction

La mesure du pH a été faite à l'aide d'une électrode de pH IntelliCAL PHC101 de Hach. Le potentiel d'oxydo-réduction a été mesuré à l'aide d'une électrode IntelliCAL MTC101 de Hach. La référence de l'électrode de POR est Ag/AgCl, il est donc nécessaire d'ajouter 204 mV à la valeur affichée sur l'appareil de mesure pour avoir la valeur de Eh. Les deux électrodes étaient connectées à un multimètre HQ30/40D de Hach. La mesure de la température a été prise avec la sonde de température intégrée à l'électrode de pH.

3.3.2 Mesure de la concentration de N-NH₃

La mesure de la concentration de N-NH₃ a été prise à l'aide d'une électrode ISE Orion ThermoFisher Scientific haute performance pour ammoniac. L'électrode a été utilisée avec un multimètre Thermo Scientific Orion Star A214 Benchtop pH/ISE. Une membrane laissant passer seulement l'ammoniac gazeux permet à l'électrode de lire une valeur qui est affichée en mg/L N-NH₃. L'électrode a d'abord été calibrée avec quatre solutions de N-NH₃ préparées à l'aide d'une solution concentrée à 1000 mg/L et de l'eau distillée afin d'obtenir des concentrations de 0,1 mg/L, 1,0 mg/L, 10 mg/L et 100 mg/L de N-NH₃. Chaque échantillon à analyser contenait un volume de 30 à 40 mL et était agité avec un barreau magnétique. Trois à quatre gouttes de NaOH concentré à 5 N était ajouté dans l'échantillon pour augmenter le pH de façon à ce qu'il soit supérieur à 12 et ainsi transformer tout le N-NH₃ sous forme gazeuse. Chaque échantillon a été analysé à température ambiante.

3.3.3 Mesure de la concentration des anions

La mesure des anions majeurs tels que NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Cl⁻, Br⁻, CNO et SCN⁻ a été réalisée par chromatographie ionique (CTRI, 2016). Ce principe consiste à injecter un échantillon d'eau

dans une colonne chromatographique et il est ensuite entraîné par une solution de carbonates et bicarbonates. Dépendamment de leur affinité relative pour le matériel de la colonne, les anions présents dans l'échantillon sont séparés. L'identification de ces derniers se fait à partir du temps de rétention et sont dosés avec un détecteur conductivimétrique. Ainsi, la concentration de chaque anion de l'échantillon est déterminée par la conductivité mesurée qui est proportionnelle à cette dernière.

3.3.4 Mesure de la concentration des métaux

L'analyse des métaux a été réalisée par spectroscopie d'émission atomique par plasma micro-ondes (MP-AES) (CTRI, 2016). Le MP-AES est composé d'un plasma à micro-ondes induit relié à un spectrophotomètre à émission atomique. Cette méthode utilise l'énergie des micro-ondes afin de produire une décharge de plasma en utilisant l'azote, ce dernier est extrait de l'air ambiant. À la suite du nébuliseur, l'échantillon est injecté dans le plasma puis ses électrons sont excités et amenés à des niveaux électroniques supérieurs. Les électrons ainsi excités émettent de la lumière en retournant à leur état fondamental qui est séparée par un spectre dont l'intensité de chaque raie d'émission est mesurée avec le détecteur. Les concentrations des différents métaux peuvent ensuite être déterminées à l'aide de ce spectre.

3.3.5 Mesure de l'alcalinité

La mesure de l'alcalinité a été réalisée par titration acide (CEAEQ, 2014). Le principe consiste à titrer un échantillon de 40 mL avec une solution d'acide sulfurique 0,02 N jusqu'à un pH de 4,5. L'alcalinité est exprimée en mg/L CaCO₃ et est calculée à partir de la formule suivante :

$$C = \frac{A \times N \times 50\,000}{B}$$

Où

C : alcalinité totale (mg/L CaCO₃);

A : volume de la solution de H₂SO₄ utilisée (mL);

B : volume d'échantillon (mL);

N : normalité de la solution de H₂SO₄ utilisée (N);

50 000 : poids d'un équivalent de CaCO₃ exprimé en mg.

3.3.6 Mesure de la concentration de CNT

La mesure de la concentration des cyanures totaux s'est fait par la méthode colorimétrique automatisée avec l'acide isonicotinique et l'acide barbiturique (CEAEQ, 2016). Cette méthode d'analyse se fait en deux étapes : la première consiste à distiller l'échantillon afin d'éliminer les interférences tout en dissociant les complexes cyanurés; ensuite, les cyanures qui ont été extraits sont libérés sous forme d'acide cyanhydrique et réagissent avec une solution de chloramine-T afin de former du chlorure de cyanogène, cette manipulation est réalisée en milieu tamponné. Le chlorure de cyanogène réagit avec l'acide isonicotinique et l'acide barbiturique afin de former un complexe rouge dont l'absorbance à la longueur d'onde de 600 nm, mesurée à l'aide d'un colorimètre, est proportionnelle à la concentration des cyanures. Les analyses ont été réalisées dans un laboratoire externe (Multilab, Rouyn-Noranda).

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Essais en mode batch avec des effluents synthétiques

4.1.1 Effet de la taille des bulles

L'effet de la taille des bulles a été testé avec deux types d'équipements différents. Avec le diffuseur poreux générant des bulles grossières, l'efficacité de traitement est beaucoup plus faible que dans le cas des microbulles produites avec la pompe Nikuni. Le graphique de la figure 4.1 montre que pour traiter 48,1 % du N-NH₃ présent avec les microbulles, cela prend 90 minutes tandis qu'avec les bulles grossières, seulement 21,1 % a été traité pour le même temps. Selon le graphique de la figure 4.2, cela prend deux fois plus de temps pour traiter la même concentration de N-NH₃. En diminuant le diamètre des bulles, cela améliore grandement l'efficacité de traitement car le transfert de masse à l'interface gaz-liquide augmente lorsque le diamètre des bulles diminue pour un même débit (Agarwal *et al.*, 2011). La figure 4.2 montre que pour la même concentration de N-NH₃ l'utilisation des microbulles diminue de près de la moitié la quantité d'O₃ nécessaire pour le traitement. Le choix de l'utilisation des microbulles pour la suite des essais est donc approprié.

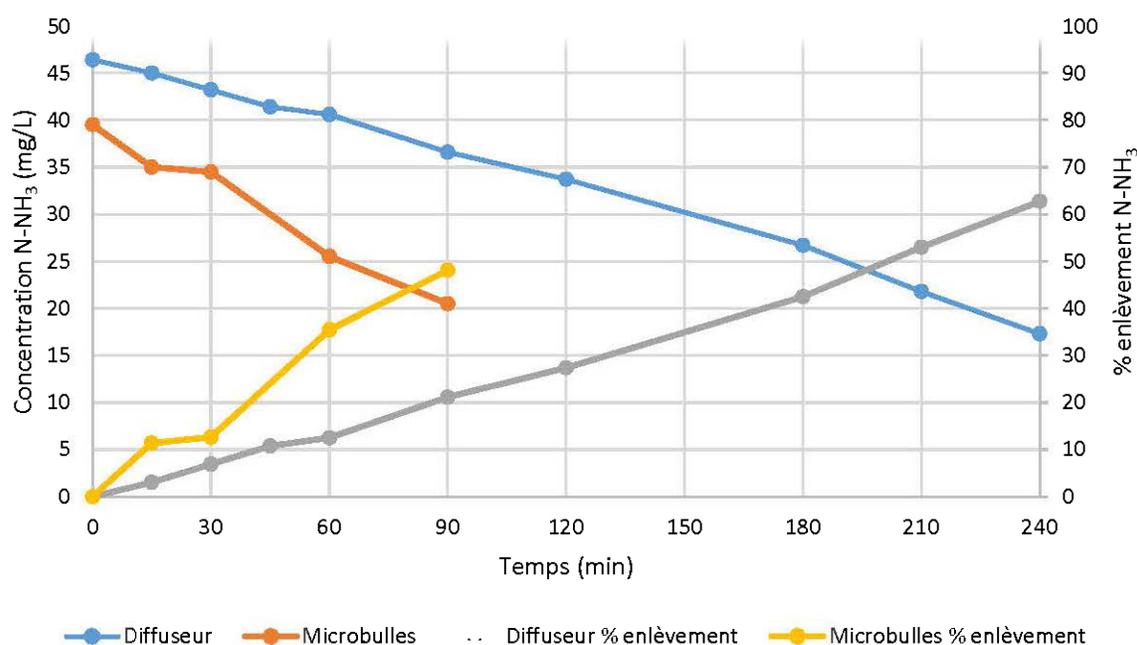


Figure 4.1 : Concentration de N-NH₃ et taux d'enlèvement en fonction du temps des essais réalisés avec des bulles grossières et des microbulles

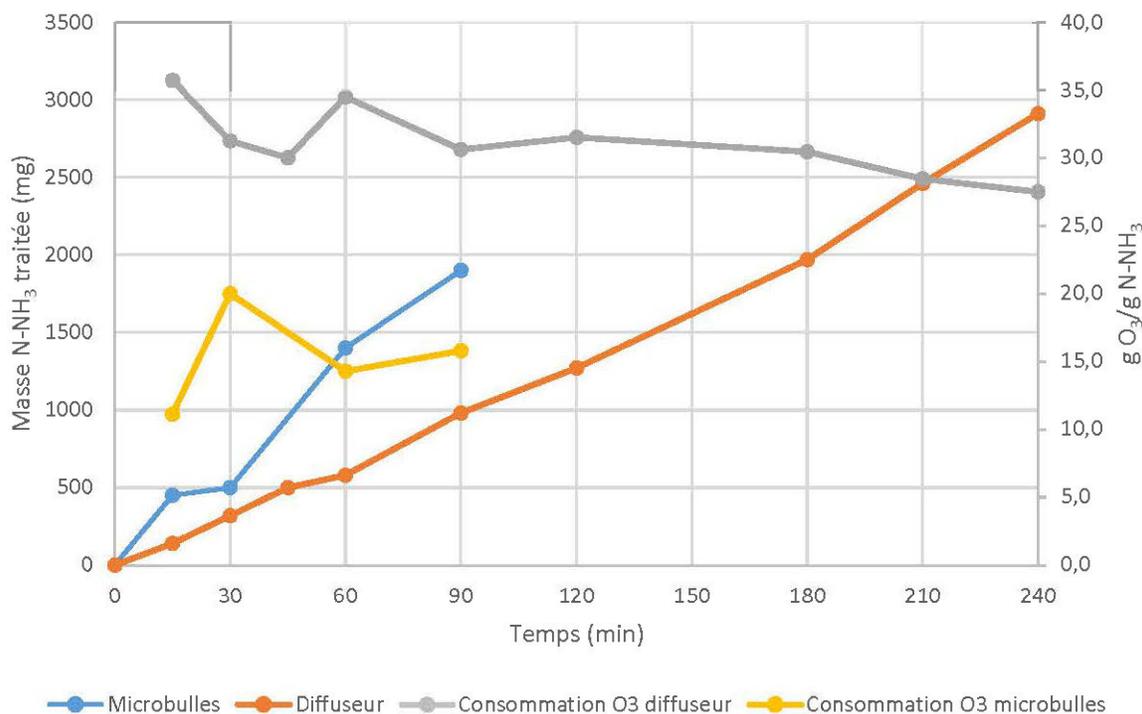


Figure 4.2 : Masse de N-NH₃ traitée et consommation d'O₃ en fonction du temps des essais réalisés avec des bulles grossières et des microbulles

4.1.2 Effet de la concentration de N-NH₃ initiale

La concentration initiale de N-NH₃ a un impact important sur l'efficacité de traitement. En effet, lorsque le traitement débute avec une concentration plus élevée, la cinétique de réaction est plus élevée qu'avec une concentration plus faible. Le graphique de la figure 4.3 montre que la vitesse de traitement est plus rapide lorsque la concentration initiale est élevée soit dans ce cas-ci 246 mg/L. Pour le même temps de 180 minutes, la concentration de N-NH₃ varie dans un cas de 246 mg/L à 58,7 mg/L alors que dans l'autre essai, elle varie de 68 mg/L à 0,7 mg/L. Plus la concentration est faible, plus le temps de traitement est long et plus la consommation d'O₃ augmente (figure 4.4). Selon Khuntia *et al.* (2012), environ le même temps était nécessaire pour traiter 100 mg/L à 1 mg/L que 1 mg/L à près de 0 mg/L. Cette dernière étude a montré que la cinétique de réaction est d'autant plus rapide que la concentration initiale est élevée. C'est ce qui a été trouvé dans les essais réalisés. Il est à noter que la consommation d'O₃ est plus grande que dans les autres cas car ces essais ont été réalisés dans les bouteilles d'eau de 4 L avec des petits

diffuseurs. Le transfert de masse n'était pas optimal dû à la taille des bulles mais les résultats montrent tout de même l'effet de la concentration initiale de N-NH₃ sur l'efficacité de traitement.

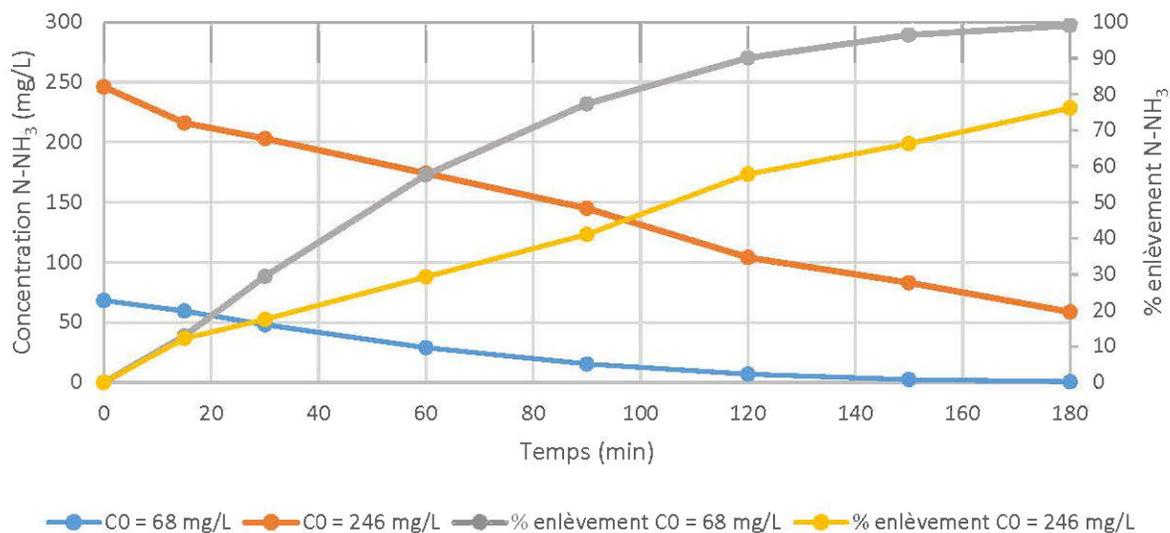


Figure 4.3 : Concentration de N-NH₃ et efficacité d'enlèvement en fonction du temps des essais réalisés à des concentrations différentes

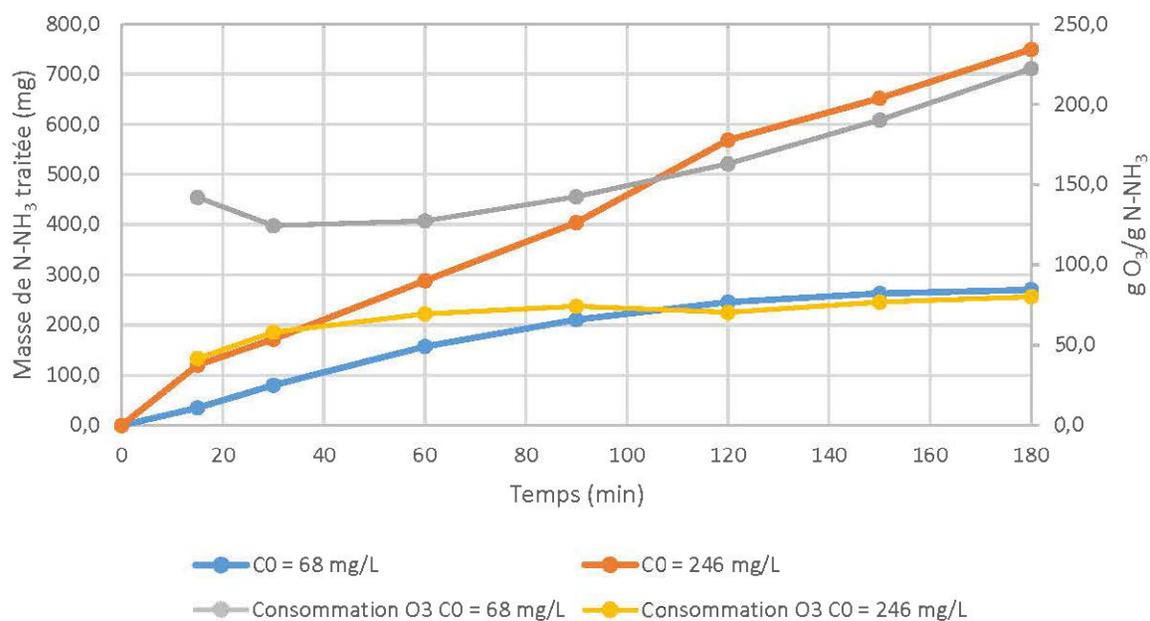


Figure 4.4 : Masse de N-NH₃ traitée et consommation d'O₃ en fonction du temps des essais réalisés à des concentrations différentes

Bien que la concentration en N-NH₃ pour les différents effluents synthétiques et réels testés ne dépasse pas 50 mg/L, il est tout de même intéressant de voir comment se comporte l'efficacité de traitement à des concentrations supérieures à 200 mg/L. D'autres types de technologies de traitement pourraient être combinés à celle-ci, par exemple un procédé d'échange ionique au moyen de la zéolite. Le fait de concentrer le N-NH₃ dans un plus petit volume pourrait augmenter l'efficacité de traitement. Les concentrations alors retrouvées dans la solution de régénération sont supérieures à 200 mg/L.

4.1.3 Effet du dosage de O₃

Différents dosages de O₃ ont été testés lors de ce projet. Un dosage à 20 g/h a été testé en utilisant d'abord le générateur d'ozone d'Ozomax 2VTTL. Bien que cela traitait le N-NH₃, le % d'enlèvement n'était pas suffisant pour le temps de traitement visé soit inférieur à 2 h. Selon le graphique de la figure 4.5, le taux d'enlèvement de N-NH₃ atteint seulement 20 %. Cela n'était pas suffisant, un autre générateur d'ozone plus puissant a donc été testé, le Magnum 200 d'Absolute Ozone. Avec celui-ci, un dosage de 75 g/h a été utilisé pour l'essai et un taux d'enlèvement de 70 % a pu être obtenu dans les mêmes conditions d'opération.

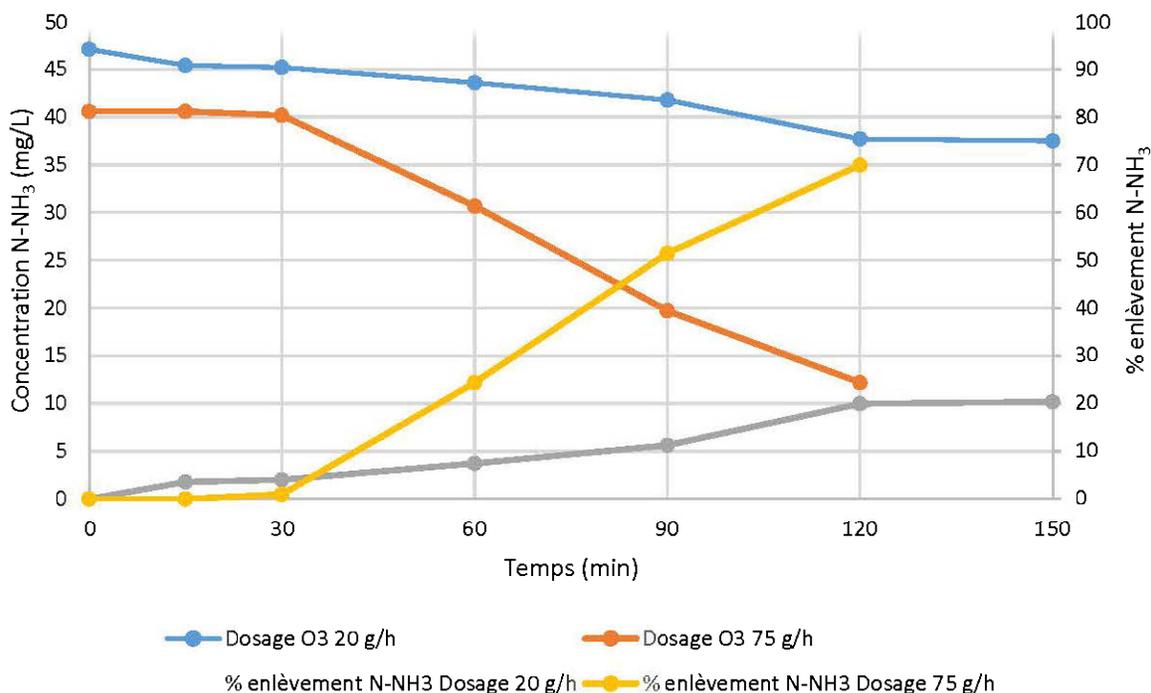


Figure 4.5 : Concentration et taux d'enlèvement de N-NH₃ en fonction du temps pour les essais à différents dosages de O₃

Selon Zuttah (1999), ce dernier avait testé plusieurs dosages différents et il avait obtenu des taux d'enlèvement plus élevés avec des dosages plus grands. Ce dernier a démontré que le taux de conversion de N-NH₃ était proportionnel à l'alimentation en O₃. Il était donc pertinent de vérifier l'impact d'un plus grand dosage afin d'obtenir une meilleure efficacité de traitement.

Le graphique de la figure 4.6 montre que la consommation d'O₃ par gramme de N-NH₃ est environ la même pour les deux dosages, soit de près de 25 g O₃/g N-NH₃. Il est donc démontré que pour la durée de traitement désirée, le générateur 2VTTL ne pouvait pas convenir à ce projet. De plus, avec l'utilisation des microbulles, la température de l'eau augmentait avec le temps pour atteindre des valeurs supérieures à 30 °C, ce qui devenait problématique car la solubilité du gaz dans l'eau est inversement proportionnelle à la température. Le graphique de la figure 4.7 montre l'évolution de la température dans le temps pour les deux essais. L'utilisation des microbulles augmente la température de l'eau assez rapidement ce qui implique que le traitement doit être suffisamment efficace dans un minimum de temps, l'objectif visé était de 90 minutes pour les essais réalisés avec 100 L d'eau. Après ce temps, la température était en général trop élevée pour continuer l'essai.

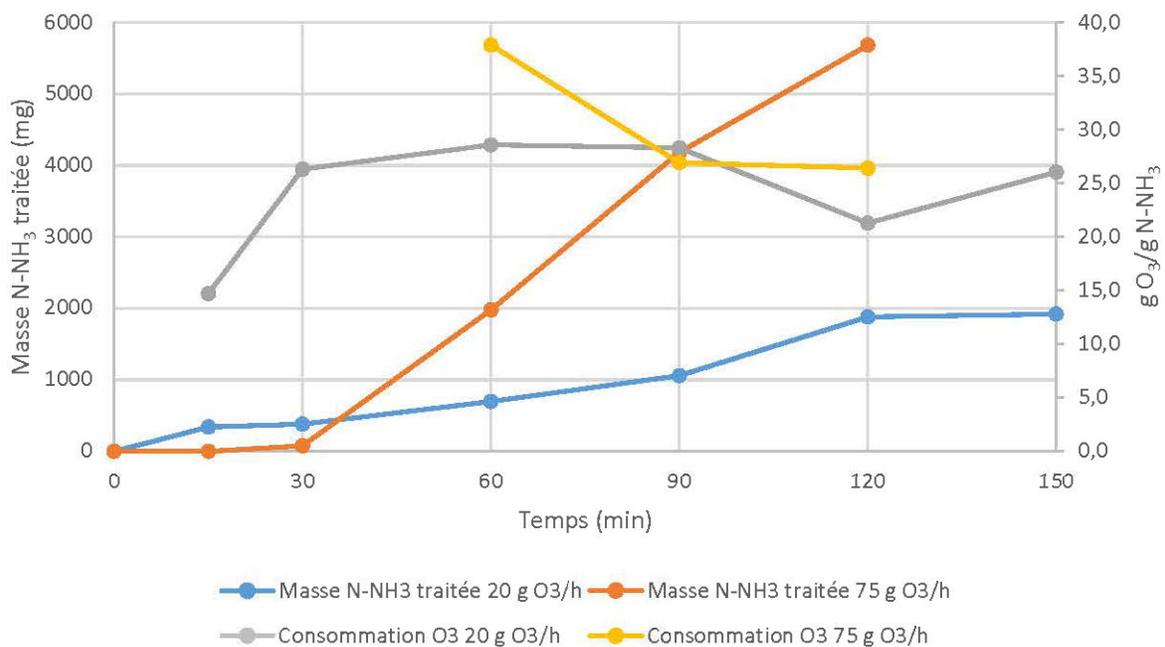


Figure 4.6 : Masse de N-NH₃ traitée et consommation de O₃ en fonction du temps pour les essais à différents dosages de O₃

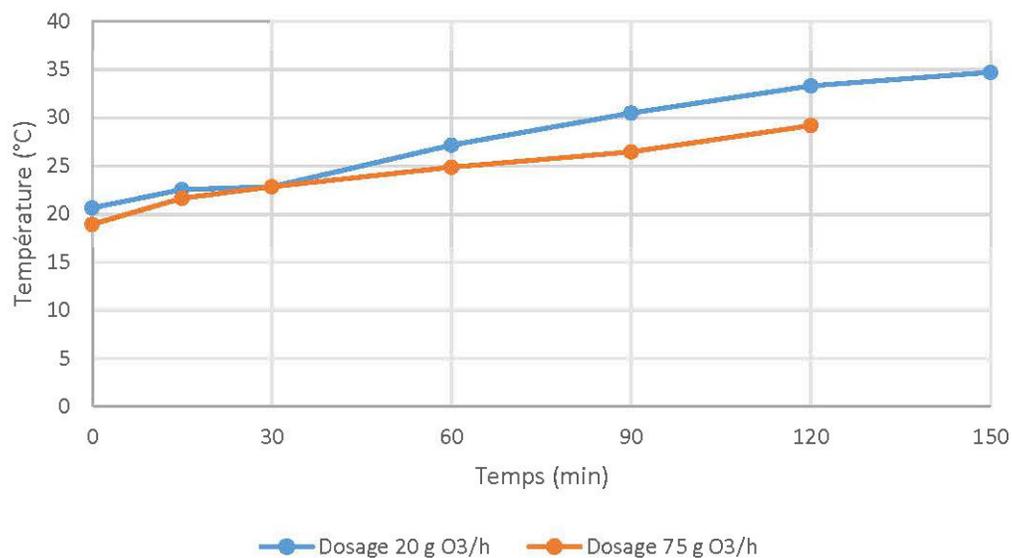


Figure 4.7 : Température en fonction du temps pour les essais réalisés à différents dosages de O₃

4.1.4 Effet du pH

Plusieurs essais ont été réalisés afin d'évaluer l'impact du pH sur l'efficacité de traitement. Le graphique de la figure 4.8 montre qu'à pH 9 et 11, le taux d'enlèvement est de 92,6 % et 86 % respectivement alors qu'à pH 7, un taux d'enlèvement de seulement 8,4 % est obtenu. Cela démontre le fait que seulement la forme NH_3 peut être oxydée. Le pH est le paramètre ayant le plus d'impact sur le traitement. En effet, selon Hoigné & Bader (1978), seule la forme NH_3 est oxydable. De plus, la formation de OH^\cdot avec l' O_3 est plus élevée à pH élevé. Les taux d'enlèvement sont semblables à des pH supérieurs à 9 en utilisant des microbulles. Khuntia *et al.* (2012) ont montré que le procédé pouvait être efficace à pH 9 en utilisant les microbulles et c'est ce qui a été vu lors des essais. Le fait de pouvoir traiter à pH 9 au lieu de 11 rend le procédé intéressant car en plus d'être plus économique en utilisant moins de NaOH, les effluents miniers peuvent être rejetés à des pH situés entre 6 et 9,5.

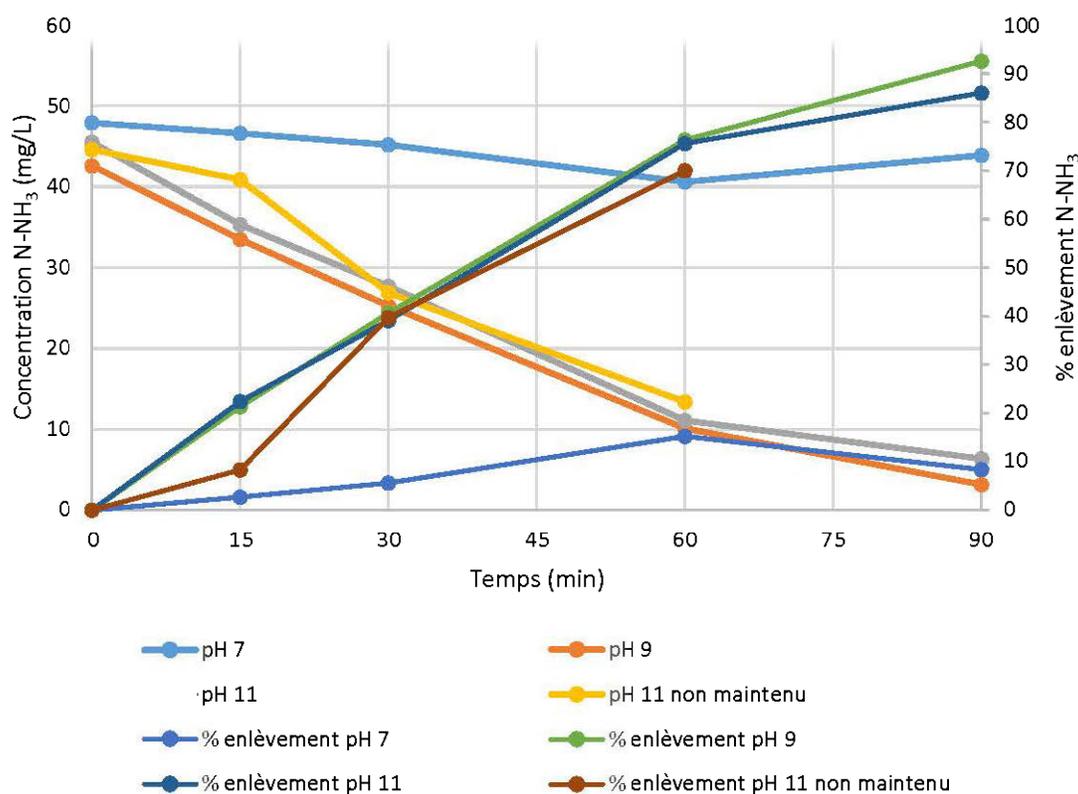


Figure 4.8 : Concentration et taux d'enlèvement de N-NH_3 en fonction du temps pour les essais à différents pH

Le graphique de la figure 4.9 montre que la consommation d'O₃ à pH 9 et 11 sont presque identiques soit 28,5 et 28,8 g O₃/g N-NH₃ respectivement tandis qu'à pH 7, la consommation est beaucoup plus grande dépassant 280 g O₃/g N-NH₃. Pour ce qui est de l'essai à pH 11 non maintenu, il est possible de voir que la masse de N-NH₃ traitée après 60 minutes est légèrement inférieure à l'essai réalisé à pH 9 car le pH diminue avec le temps et la réaction devient donc moins efficace. Selon le graphique de la figure 4.10, après 60 minutes, le pH atteint la valeur de 7,15. Il est donc convenable de maintenir le pH à sa valeur initiale afin de vérifier l'impact du pH sur l'efficacité de traitement tout en maintenant une efficacité élevée. Selon Khuntia *et al.* (2012), la réaction d'oxydation de NH₃ globale avec l'O₃ génère une mole de H⁺ pour chaque mole de NH₃ oxydée. D'après les résultats obtenus, la forte diminution de pH pour l'essai à pH 11 non maintenu démontre que le NH₃ est bel et bien oxydé par l'O₃. Il est à noter qu'à des valeurs de pH inférieurs à 9, l'odeur d'O₃ est d'autant plus forte que le pH est faible. L'odeur disparaît à des valeurs supérieures à 9, un bon indice que l'O₃ se transforme en OH⁻.

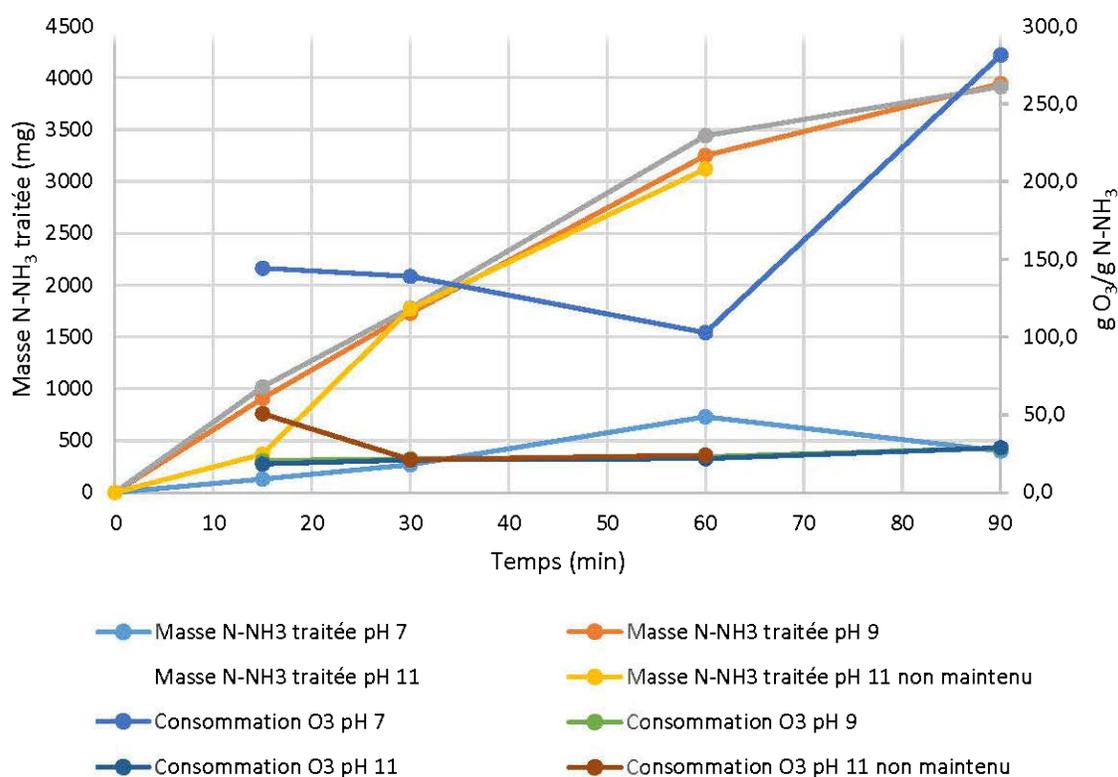


Figure 4.9 : Masse de N-NH₃ traitée et consommation d'O₃ en fonction du temps pour les essais réalisés à différents pH

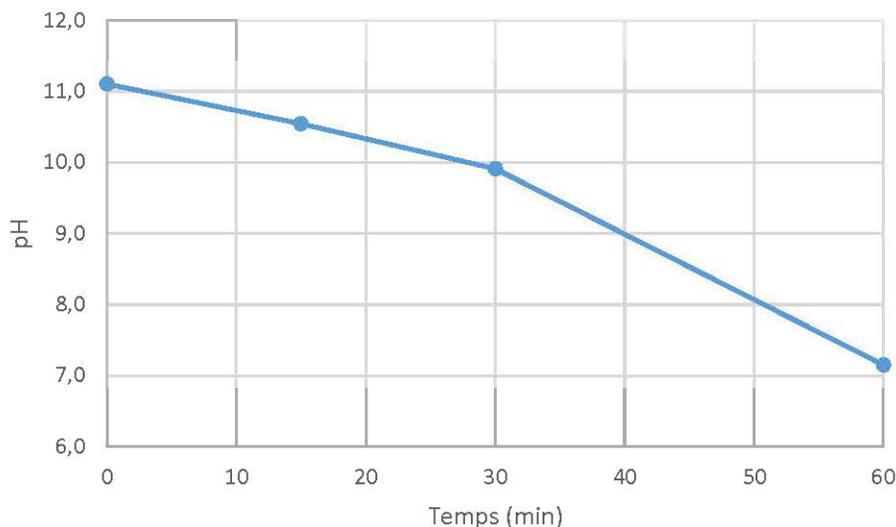


Figure 4.10 : pH en fonction du temps pour l'essai réalisé à pH 11 non maintenu

4.1.5 Effet du volume d'eau à traiter

Des essais ont été réalisés avec différents volumes d'eau soit 100 L et 200 L. Les résultats obtenus montrent que même si le volume double, le temps de traitement est proportionnel au volume. Selon le graphique de la figure 4.11, pour traiter 70 % du N-NH₃ présent cela prend 60 minutes pour 100 L et 120 minutes pour 200 L soit exactement le double. La consommation d'ozone est légèrement supérieure dans l'essai réalisé avec 200 L qu'à celui fait avec 100 L, soit 26,4 et 24 g O₃/g N-NH₃ respectivement (figure 4.12).

Bien que les essais aient été réalisés dans la cuve de l'unité pilote, la différence de hauteur d'eau n'était pas très grande comparativement à ce que ça pourrait être en réalité. La pression engendrée par une hauteur d'eau significative pourrait augmenter le transfert de masse gaz-liquide et ainsi rendre le procédé plus efficace. C'est tout de même un bon indicateur quant à la consommation d'ozone que pourrait nécessiter un procédé de plus grande taille.

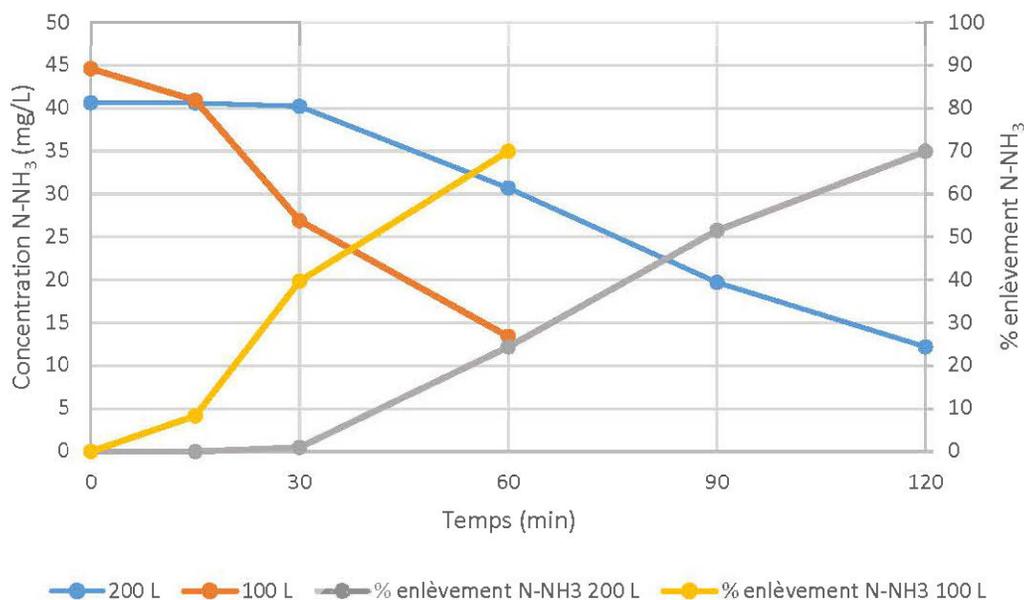


Figure 4.11 : Concentration et taux d'enlèvement de N-NH₃ pour les essais réalisés avec différents volumes d'eau

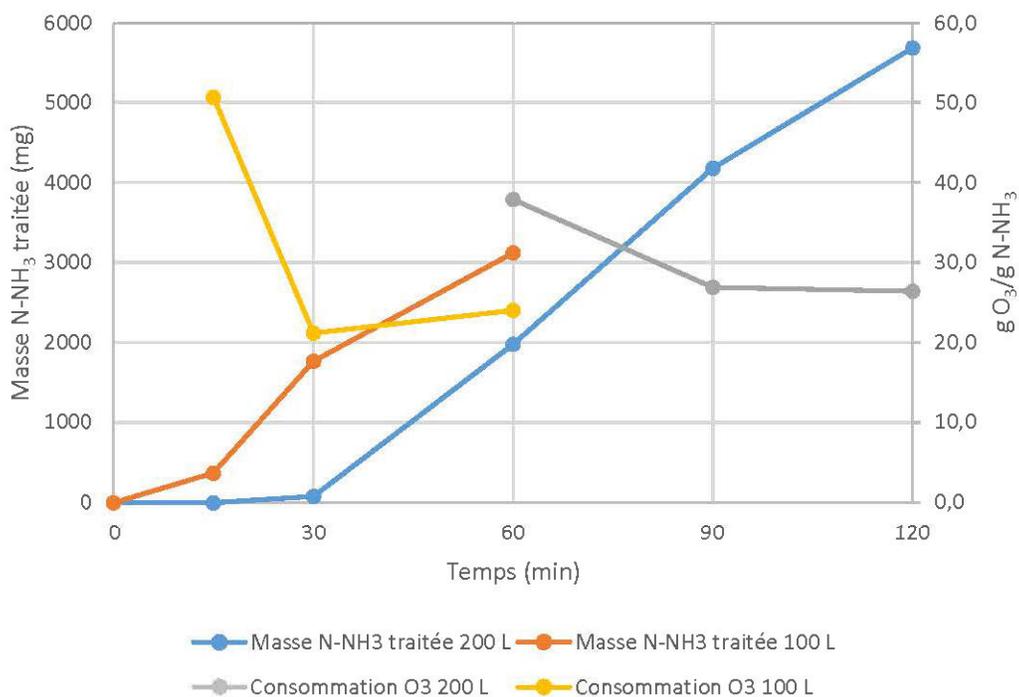


Figure 4.12 : Masse de N-NH₃ traitée et consommation d'ozone en fonction du temps pour les essais réalisés avec différents volumes d'eau

4.1.6 Effet de l'utilisation du catalyseur Br⁻

Afin d'évaluer l'effet de l'utilisation d'un catalyseur sur l'efficacité du traitement, du bromure de sodium a été ajouté dans l'eau. Il a été possible de voir une augmentation de l'efficacité de traitement pour les différentes concentrations testées soit 500 et 100 mg Br⁻/L et ce à pH 9 et 11. Cela prend 60 minutes pour atteindre un taux d'enlèvement de 96,7 % à pH 9 et 88,5 % à pH 11, voir figure 4.13. Le graphique de la figure 4.14 montre qu'il y a consommation de 18,1 g O₃/g N-NH₃ à pH 9 et 17,3 g O₃/g N-NH₃ à pH 11 ce qui est inférieur aux valeurs obtenues dans les essais précédents. Cela démontre qu'il y a effectivement une action catalytique de l'ion Br⁻ sur l'efficacité de traitement tel que discuté par Zuttah (1999). Dans son étude, il avait fait le test afin de voir s'il était possible d'augmenter l'efficacité à pH 7 à l'aide de Br⁻ et il était venu à la conclusion que seul ce dernier permettait d'obtenir une action catalytique suffisante pour être efficace à pH 7.

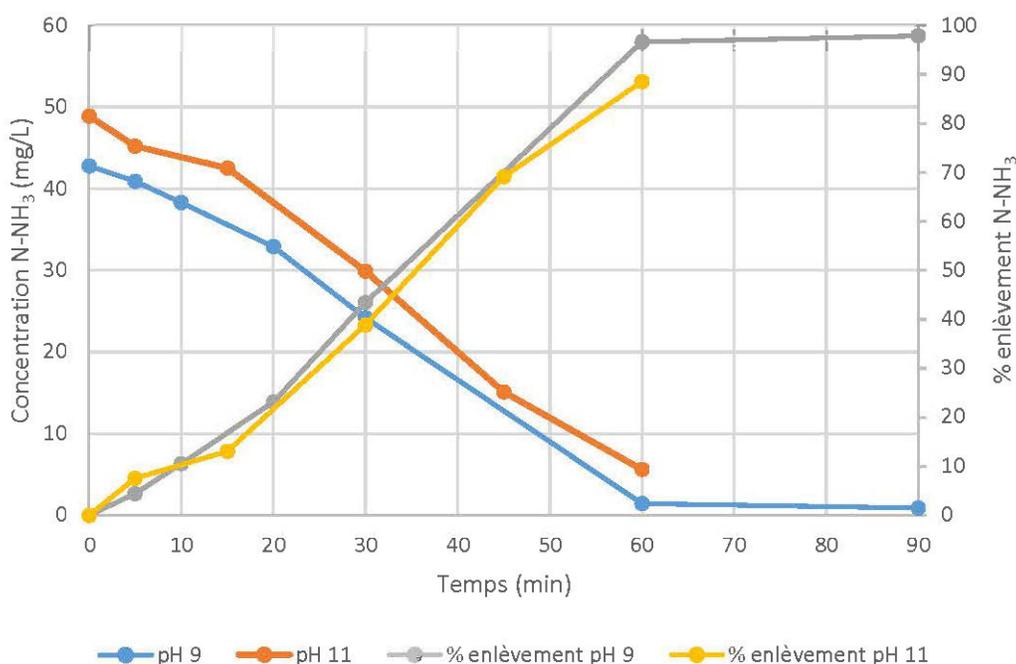


Figure 4.13 : Concentration et taux d'enlèvement de N-NH₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec le bromure à différents pH

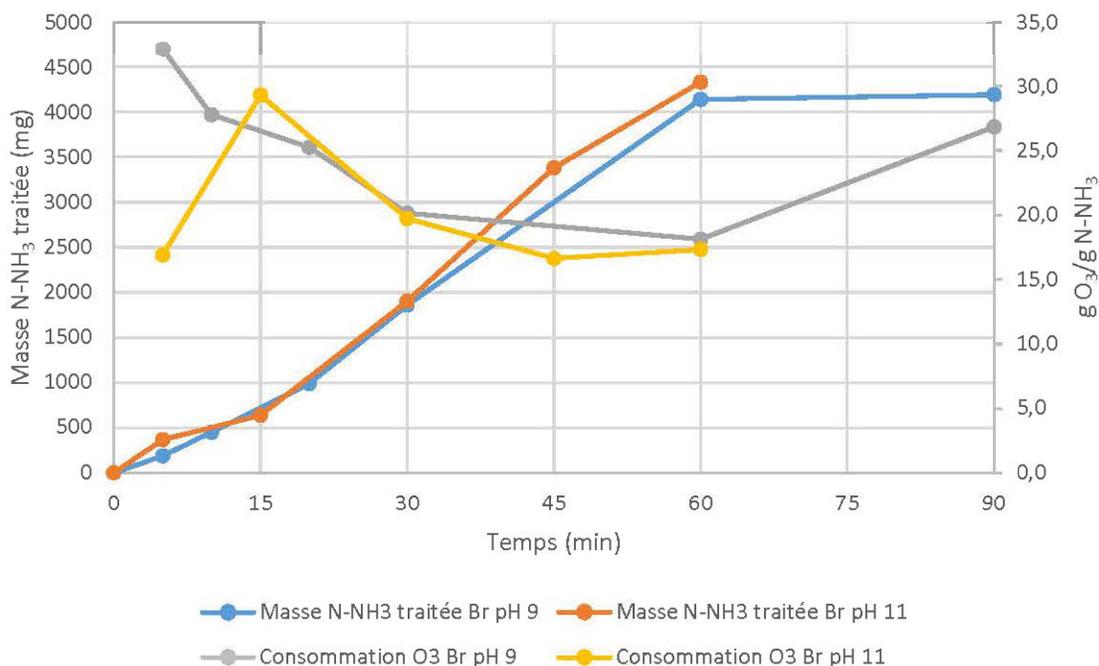


Figure 4.14 : Masse de N-NH₃ traitée et consommation d'O₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec le bromure à différents pH

Des essais à différents dosages de bromure ont aussi été réalisés. D'après les résultats de la figure 4.15, les dosages de 500 et 1000 mg Br⁻/L ont des effets semblables sur l'efficacité de traitement. En effet, en examinant ces résultats, il n'est pas possible de trancher qu'un dosage est meilleur que l'autre. Le graphique de la figure 4.16 vient confirmer ces observations car la consommation d'O₃ est semblable pour les deux essais tout comme ceux effectués à pH 9 et 11. L'action catalytique est donc très similaire autant à 500 mg/L qu'à 1000 mg/L et ce à pH 9 et 11. Il est à noter aussi que le pH est demeuré constant tout au long des essais sans nécessiter d'ajout de NaOH comparativement aux essais précédents ce qui démontre encore une fois l'action catalytique du Br⁻.

Bien que l'utilisation du Br⁻ permet d'avoir une action catalytique et ainsi augmenter l'efficacité de la réaction, ce dernier peut engendrer d'autres problématiques. Par exemple, l'utilisation de grandes quantités nécessaires à l'oxydation complète de N-NH₃ serait économiquement non rentable. D'autre part, la réaction avec O₃ et Br⁻ génère un sous-produit toxique dont Br₂O₃⁻ qui est normé dans certains pays afin de limiter la concentration dans les effluents miniers (Zuttah, 1999).

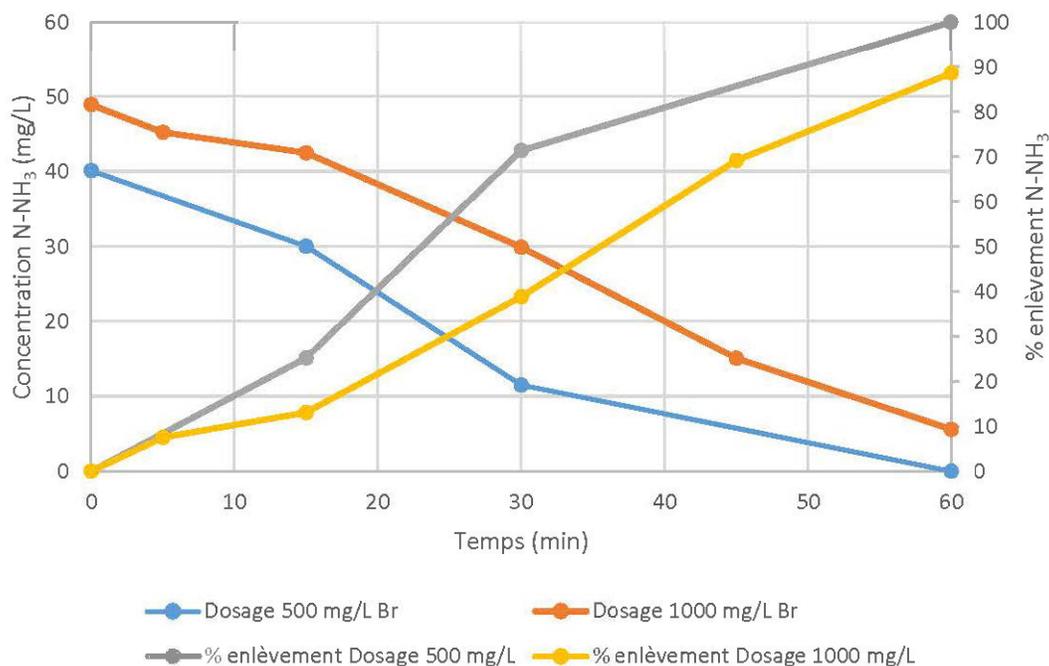


Figure 4.15 : Concentration et taux d'enlèvement de $N-NH_3$ en fonction du temps pour les essais réalisés avec le bromure à différents dosages

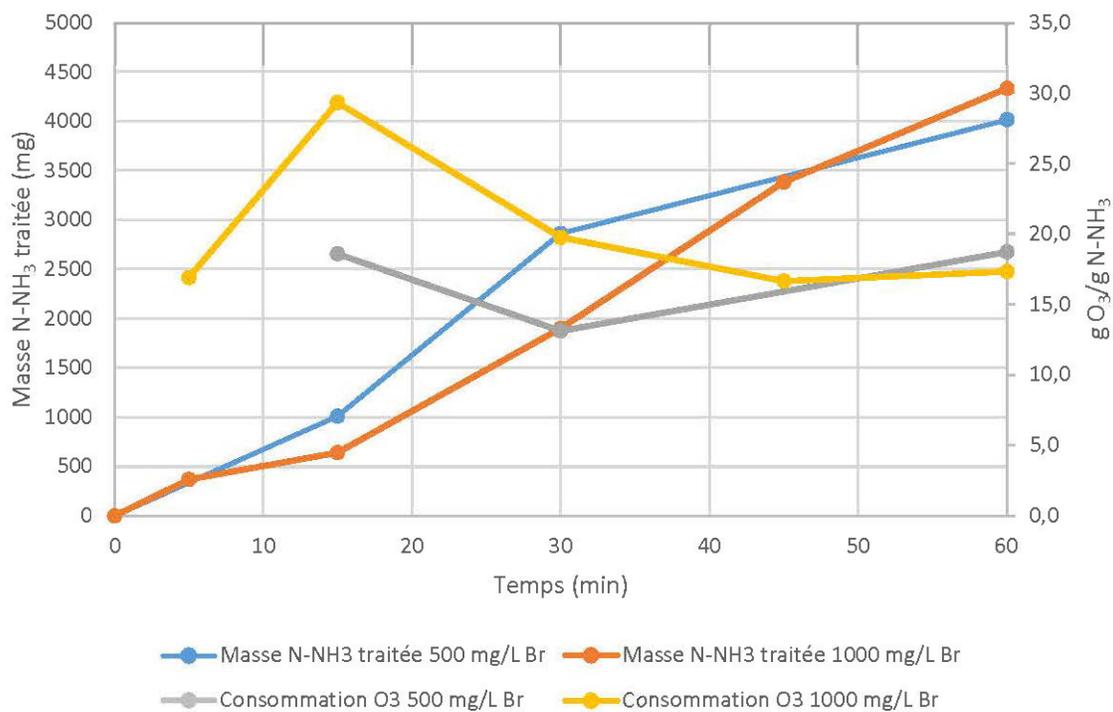


Figure 4.16 : Masse de $N-NH_3$ traitée et consommation d' O_3 en fonction du temps pour les essais réalisés avec le bromure à différents dosages

4.1.7 Effet de la combinaison du H₂O₂ avec l'O₃

Lors de l'essai réalisé avec du H₂O₂ en combinaison avec l'O₃, l'efficacité de traitement de N-NH₃ a été négligeable. Selon le graphique de la figure 4.17, la concentration de N-NH₃ n'a pas diminué avec le temps. Le fait d'ajouter du H₂O₂ n'améliore pas l'efficacité de traitement, cela a plutôt comme résultats de consommer les OH· formés par l'O₃ qui deviennent indisponibles pour la réaction. Selon Hoigné *et al.* (1978), le H₂O₂ réagirait plus rapidement avec les OH· qu'avec N-NH₃ et se comporterait donc plutôt comme un inhibiteur de réaction. Le H₂O₂ ne permet donc pas d'oxyder le N-NH₃ dans les conditions utilisées lors des essais.

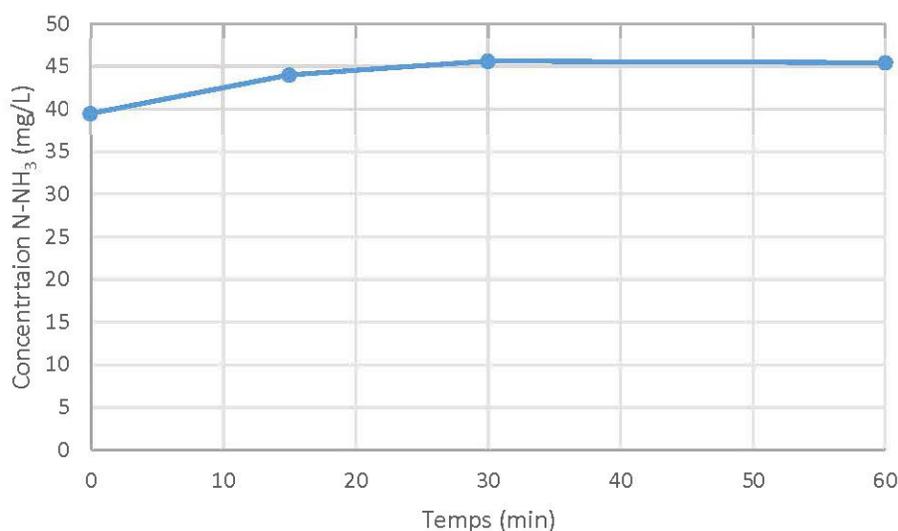


Figure 4.17 : Concentration de N-NH₃ en fonction du temps pour l'essai réalisé avec du H₂O₂ en combinaison avec l'O₃

4.1.8 Effet de la combinaison des UV avec l'O₃

La combinaison des UV avec l'O₃ a aussi été testée lors des essais. Selon la littérature, les UV peuvent oxyder le N-NH₃ directement en N₂. Le temps d'oxydation est très long, jusqu'à 10 heures dans les conditions d'opération utilisées (Moussavi & Mahdavianpour, 2016). En combinant les UV et l'O₃, il y aurait une augmentation de la formation de radicaux OH· (Wang & Xu, 2012). Cette combinaison devrait donc augmenter l'efficacité de traitement de N-NH₃ par rapport à l'O₃ seul. Selon les résultats obtenus dans le graphique de la figure 4.18, dans les conditions d'opération testées, le taux d'enlèvement de N-NH₃ atteint seulement 53,2 % ce qui est nettement inférieur aux

résultats de l'essai réalisé avec l' O_3 seul à pH 9 dont le taux d'enlèvement atteignait 92,6 %. La consommation d' O_3 est aussi beaucoup plus élevée, selon le graphique de la figure 4.19 où 52,1 g O_3/g N- NH_3 sont nécessaires pour traiter seulement la moitié de la concentration. Ces résultats ne sont pas consistant avec la littérature où ils expliquent que l'utilisation des UV combinés avec l' O_3 est un moyen de traitement plus efficace que l' O_3 seul en ce qui a trait aux procédés d'oxydation avancée (Kommineni *et al.*, 2008). Une explication possible pourrait être que le dimensionnement du procédé qui inclut les UV n'était pas adapté ou bien qu'il y avait un problème avec les lampes. Selon la courbe obtenue, il y a un plateau entre 10 à 60 minutes où la valeur de la concentration de N- NH_3 est pratiquement stable. Il n'est donc pas possible d'affirmer, selon les résultats obtenus, que les UV ont un effet bénéfique sur l'efficacité de traitement.

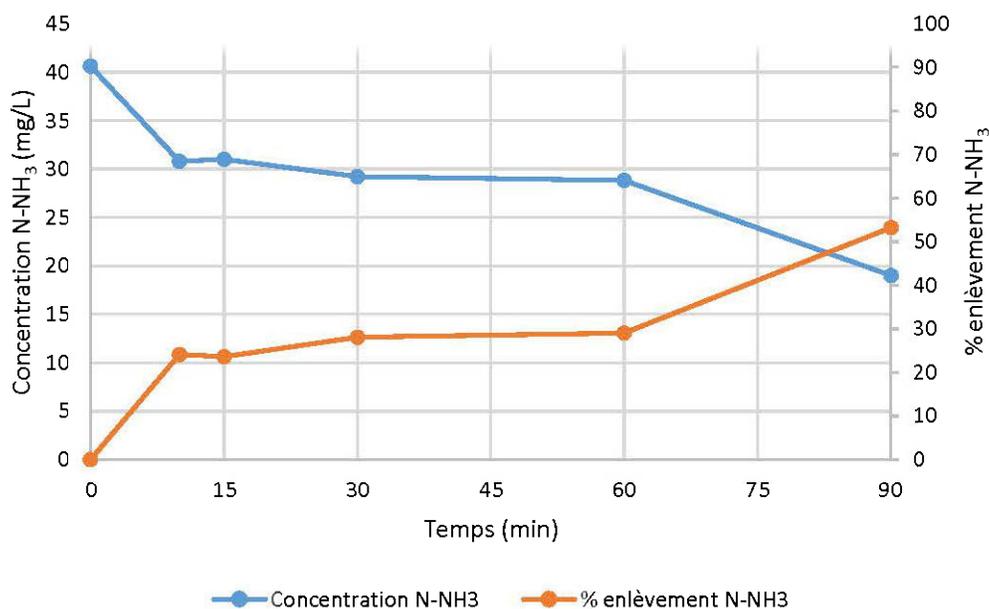


Figure 4.18 : Concentration et taux d'enlèvement de N- NH_3 en fonction du temps pour l'essai réalisé avec les UV en combinaison avec l' O_3

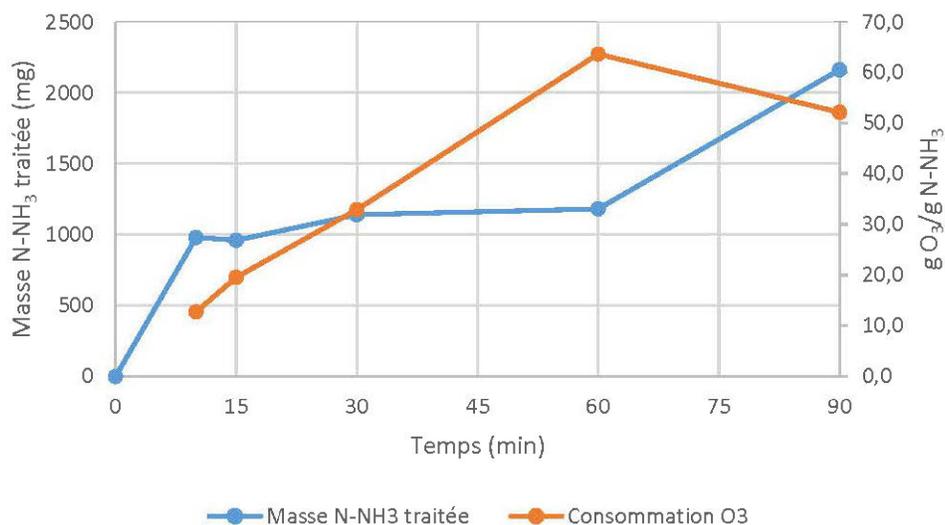


Figure 4.19 : Masse de N-NH₃ traitée et consommation d'O₃ en fonction du temps pour l'essai réalisé avec les UV en combinaison avec l'O₃

4.1.9 Effet du stripping à pH élevé

Afin de vérifier l'impact du stripping sur l'efficacité de traitement de tous les essais réalisés dans les mêmes conditions d'opération, un test a été fait sans utiliser l'O₃. Selon le graphique de la figure 4.20, l'impact du stripping est négligeable avec un taux d'évaporation de 8,4 % après 90 minutes. Ce test confirme donc que l'utilisation de l'O₃ dans le traitement de N-NH₃ est efficace.

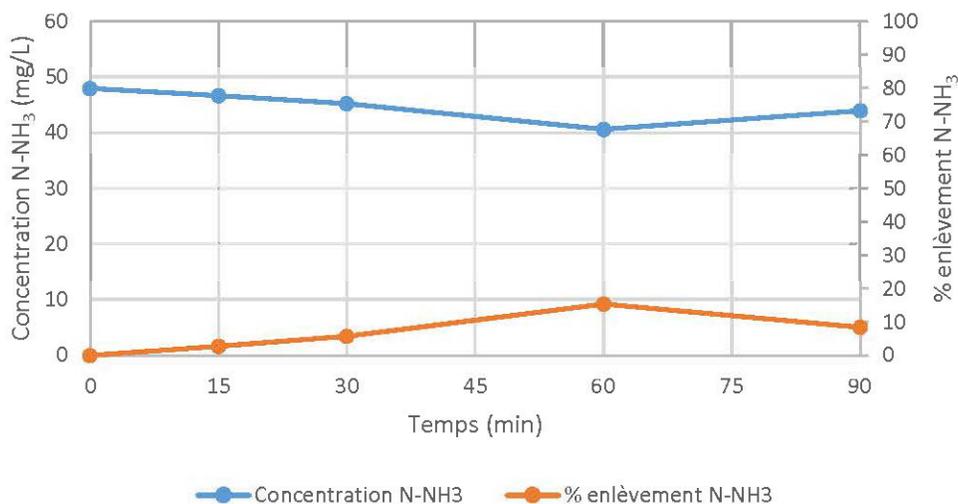


Figure 4.20 : Concentration et taux d'enlèvement de N-NH₃ en fonction du temps pour l'essai effectué pour vérifier l'effet du stripping

4.2 Essais en mode batch avec des effluents réels

Les essais ont été réalisés sur les cinq effluents réels soit R, G, C, H et I en utilisant l'ozonation avec les microbulles, le procédé le plus efficace lors des essais avec les effluents synthétiques. Suite à ces essais, il a été possible de voir l'impact des différents paramètres de l'eau sur l'efficacité de traitement. Dans plusieurs cas, l'efficacité a été diminuée. D'après les résultats obtenus (figure 4.21), différentes efficacités de traitement de N-NH₃ ont été obtenues pour chaque effluent. Il est possible d'atteindre une concentration en N-NH₃ près de ou inférieure à 5 mg/L pour trois effluents soit C, H et I. Dans les deux autres effluents, il reste une concentration assez élevée après le temps de traitement de l'essai. Pour l'effluent G, il reste une concentration de 26,1 mg/L tandis que pour l'effluent R, il reste 16,1 mg/L. Selon le graphique de la figure 4.22, un taux d'enlèvement de 99,3 % a été obtenu pour l'effluent I suivi de 84,4 % pour l'effluent C, de 78,4 % pour l'effluent H, de 39,9 % pour l'effluent G et 27,8 % pour l'effluent R. La figure 4.23 montre la quantité massique de N-NH₃ traitée par rapport au temps pour les différents effluents. Le traitement étant très efficace pour l'effluent I, un test de vérification de stripping a donc été réalisé. Les résultats obtenus montrent qu'il y a seulement 2,4 % de N-NH₃ qui est volatilisé ce qui démontre l'efficacité de traitement par l'ozone pour cet effluent.

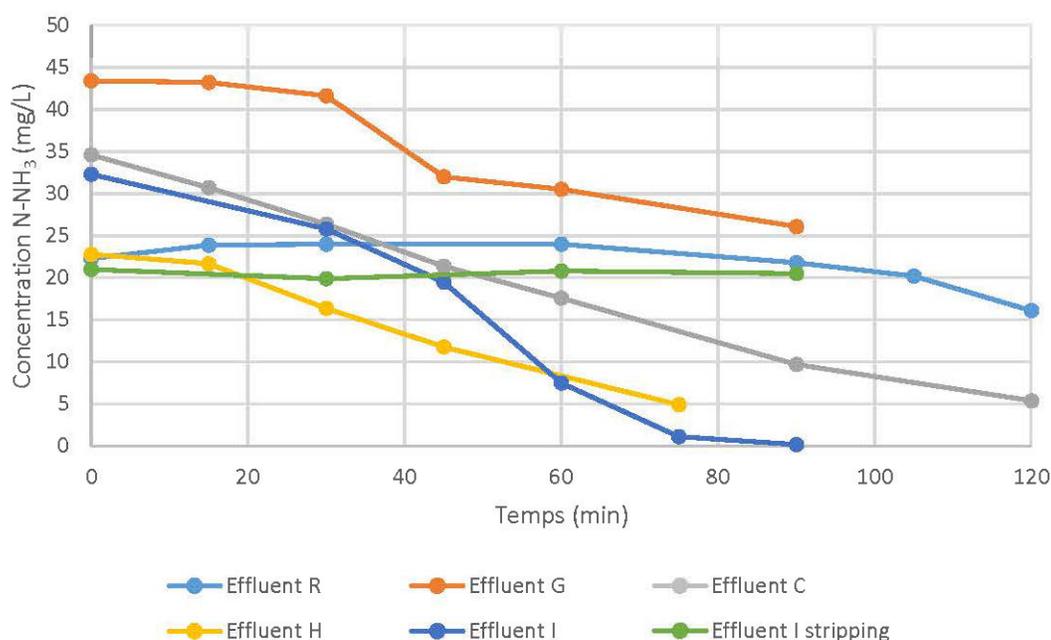


Figure 4.21 : Concentration de N-NH₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec des effluents réels

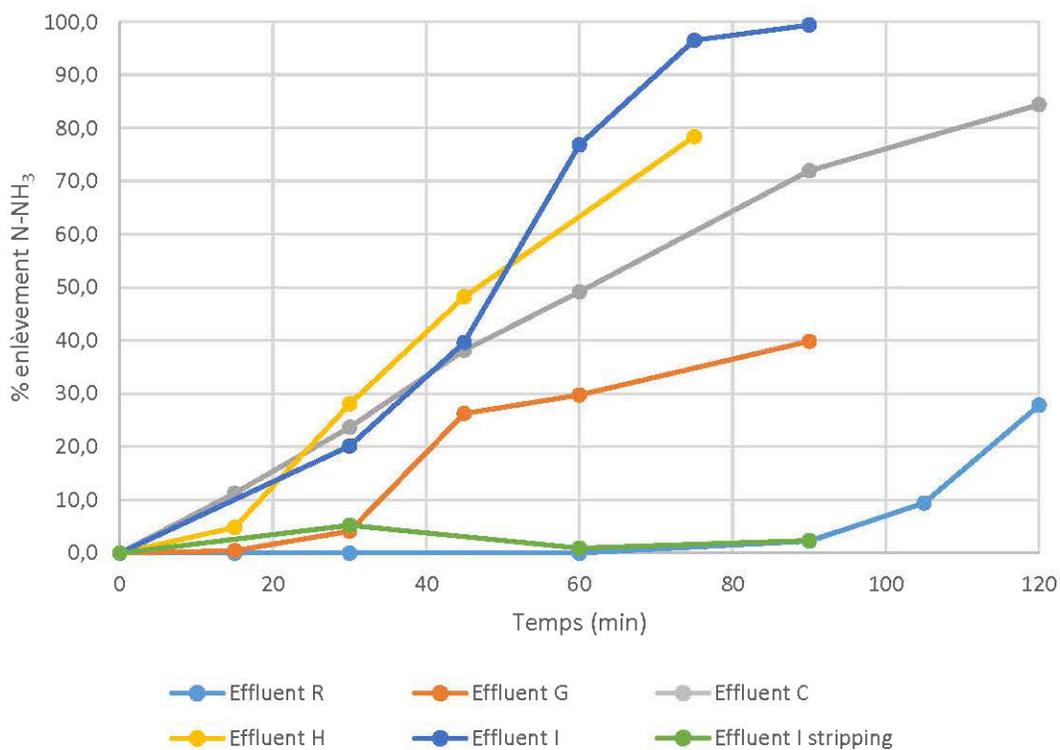


Figure 4.22 : Taux d'enlèvement de $N-NH_3$ en fonction du temps pour les essais réalisés avec des effluents réels

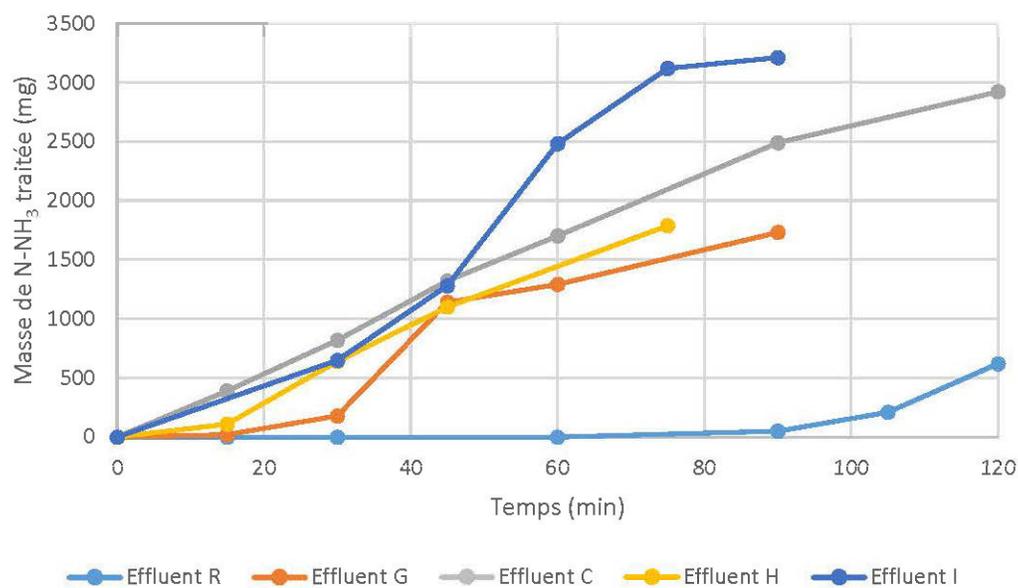


Figure 4.23 : Masse de $N-NH_3$ traitée en fonction du temps pour les essais réalisés avec des effluents réels

Les graphiques des figures 4.24 et 4.25 montrent l'évolution de la consommation d'O₃ en fonction du temps pour les différents essais.

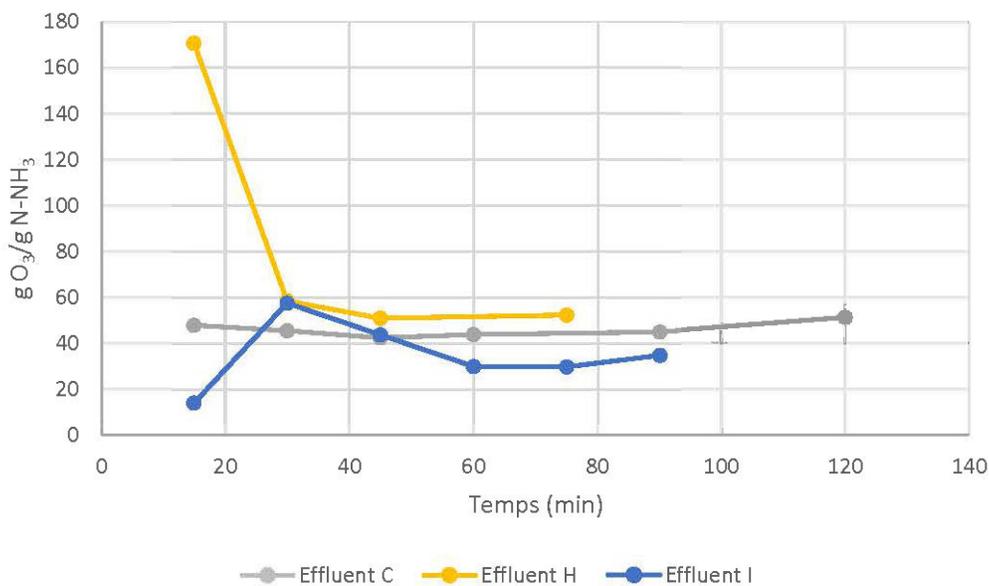


Figure 4.24 : Consommation d'O₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec les effluents C, H et I

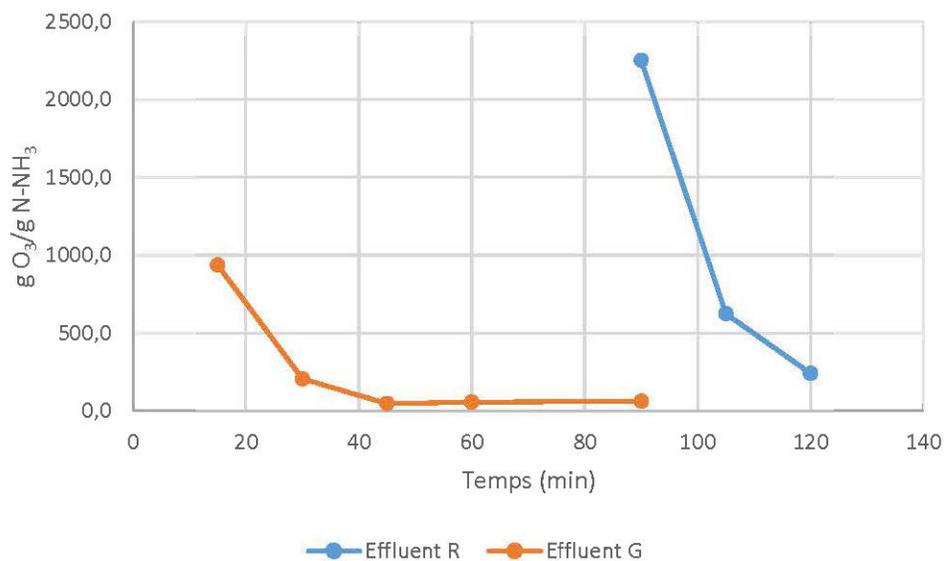


Figure 4.25 : Consommation d'O₃ en fonction du temps pour les essais réalisés avec les effluents R et G

Les effluents réels ont des concentrations variables pour différents paramètres comparativement aux effluents synthétiques. Parmi ces paramètres, il y a la présence de CN^- , CNO^- et SCN^- dans les effluents R, G, C et H. Des métaux sont aussi présents en plus grande concentration que dans les effluents synthétiques. Les carbonates mesurés via l'alcalinité sont reconnus pour ralentir le processus d'oxydation par l' O_3 (Hoigné *et al.*, 1978). Tous ces paramètres peuvent avoir un impact sur l'efficacité de traitement. Les tableaux 4.1 à 4.6 compilent les résultats obtenus pour les différents paramètres physicochimiques durant les différents essais réalisés.

Tableau 4.4 : Paramètres physico-chimiques pour l'essai réalisé avec l'effluent H

t (min)	N-NH ₃ (mg/L)	T (°C)	pH	Eh (mV)	Alc. (mg CaCO ₃ /L)	SO ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	PO ₄ (mg/L)	NO ₂ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	CNO (mg/L)	SCN (mg/L)	CN (mg/L)	Br (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr (mg/L)	K (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Na (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	
0	22,8	24	9,30	287	215	758	77	<0,08	<0,04	<0,02	32,8	0,00	0,013	0	1,82	315	<0,05	<0,01	<0,005	<0,005	30,7	0,65	27,4	0,0262	191	<0,005	<0,05	19,5	
15	21,7	25	9,00	370	N/A	1081	32	<0,08	<0,04	35	0,00	0,00	N/A	0	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
30	16,4	26	9,00	344	N/A	1145	35	<0,08	<0,04	54	10,5	0,00	N/A	0	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
45	11,8	26	9,08	394	N/A	1158	39	<0,08	<0,04	75	17,5	0,00	N/A	0	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
75	4,93	28,0	9,12	404	95	1184	45	<0,08	<0,04	99	21,9	0,00	0,006	0	0,286	313	<0,05	<0,01	0,0595	<0,005	32,1	0,407	27,6	0,16	241	<0,01	<0,05	0,701	

Tableau 4.5 : Paramètres physico-chimiques pour l'essai réalisé avec l'effluent I

t (min)	N-NH ₃ (mg/L)	T (°C)	pH	Eh (mV)	Alc. (mg CaCO ₃ /L)	SO ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	PO ₄ (mg/L)	NO ₂ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	Br (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr (mg/L)	K (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Na (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	
0	32,3	22	8,95	242	87	689	789	13	<0,04	173	22,10	<0,01	552	<0,05	<0,01	<0,05	<0,005	22,1	<0,05	23,5	2,22	118	<0,01	<0,05	0,398	
15	19,2	26	9,05	620	N/A	709	776	<0,08	<0,04	199	16,60	<0,01	526	<0,05	<0,01	<0,05	<0,005	22	<0,05	24,1	<0,001	143	<0,01	<0,05	0,322	
30	25,8	27,2	9,60	574	N/A	680	773	<0,08	<0,04	214	18,20	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
45	19,5	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
60	7,5	30,0	9,00	474	N/A	758	858	20	<0,04	1148	13,70	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
75	1,13	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
90	0,211	36	9,62	534	140	832	841	<0,08	<0,04	275	15,5	<0,01	509	<0,05	<0,01	<0,05	<0,005	21,7	<0,05	20,4	<0,001	222	<0,01	<0,05	0,216	

Tableau 4.6 : Paramètres physico-chimiques pour l'essai de vérification de stripping réalisé avec l'effluent I

t (min)	N-NH ₃ (mg/L)	T (°C)	pH	Eh (mV)	NO ₂ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)
0	21	21,3	9,2	247	34	127
30	19,9	28	9,1	304	36,7	147
60	20,8	33	8,94	315	35,5	137
90	20,5	37	8,8	311	41,9	142

Pour l'effluent R, selon les résultats du tableau 4.1, les CNT s'oxydent rapidement passant de 15,04 mg/L à 0,838 mg/L dans les 30 premières minutes. C'est pareil pour le SCN^- , la concentration passe de 42,6 mg/L à 0 mg/L dans le même temps. Dans le cas du CNO^- , la concentration augmente dans les 30 premières minutes passant de 20,7 à 54,1 mg/L pour ensuite diminuer jusqu'à 0 mg/L à la fin de l'essai après 120 minutes. Le NO_2^- est complètement oxydé en NO_3^- après 60 minutes passant de 10,6 à 0 mg/L. La concentration de N- NH_3 varie peu dans les 60 premières minutes, le temps que cela prend avant d'oxyder complètement les autres composés tels que CNT, SCN^- et NO_2^- . Dans les 30 dernières minutes la concentration de N- NH_3 a diminué de 5,7 mg/L, la vitesse d'oxydation semblait augmenter à la fin de l'essai mais la température de l'eau ne permettait plus de continuer. La couleur de l'eau est passée de claire à turquoise après 30 minutes puis noire après 90 minutes. La couleur turquoise provient probablement de l'oxyde de cuivre formé. Il y avait peut-être présence de complexes cyanurés de cuivre dans l'eau. La couleur noire est quant à elle probablement provoquée par la présence d'oxyde de manganèse. Une étape de traitement supplémentaire telle qu'une coagulation-précipitation serait nécessaire pour éliminer la couleur. Un pH de 12 est nécessaire à la précipitation avec du polymère, ce qui est très élevé.

Pour l'effluent G, les données du tableau 4.2 indiquent que l'efficacité de traitement n'est pas très élevée avec le traitement par l' O_3 comparativement à certains autres effluents. La concentration du CNO^- augmente pendant les 30 premières minutes pour ensuite diminuer. Le traitement s'est fait seulement sur 90 minutes dû à la température qui était rendue trop élevée, soit de 40 °C. La concentration initiale de CNT n'était que de 0,189 mg/L comparativement à l'effluent R dont la concentration était beaucoup plus élevée. Il y a eu formation de CNO^- durant le traitement ce qui laisse croire qu'il y aurait peut-être une autre source de CN^- qui, lorsqu'oxydée, produit du CNO^- . Le CNO^- quant à lui forme du N- NH_3 et ralenti donc le traitement. En laissant aller le traitement plus longtemps, si la température le permettait, l'efficacité aurait probablement augmenté lorsque la concentration du CNO^- aurait été près de 0. Il est à noter aussi que lors de l'essai, l'eau est devenue blanchâtre et de la mousse était produite, cela porte à croire qu'il y a quelque chose dans l'eau qui s'oxyde et qui n'est pas présent dans les autres effluents. Enfin, pour cet effluent, il serait donc nécessaire d'avoir un temps de traitement plus long afin de bien traiter le N- NH_3 mais il faudrait une méthode pour maintenir l'eau à une température idéalement en dessous de 30 °C.

Pour ce qui est de l'effluent C, selon les données du tableau 4.3, le SCN^- s'oxyde très rapidement passant de 135 à 0 mg/L en 15 minutes. Il y a une variation de la concentration de CNO^- durant le traitement, cette dernière est de 15,8 mg/L initialement et atteint 20,7 mg/L après 15 minutes. Elle redescend ensuite à 10,1 puis remonte à 19,4 mg/L après 60 minutes pour ensuite redescendre jusqu'à 12,5 mg/L après 120 minutes. Les NO_2^- sont complètement oxydés en NO_3^- en moins de 15 minutes. La concentration du Cu, du Fe, du Mn et du Zn diminue énormément en 90 minutes ce qui laisse croire qu'ils participent à la consommation de l' O_3 durant le traitement. Le traitement de N-NH₃ est assez efficace passant de 34,6 à 5,41 mg/L en 120 minutes pour une consommation d' O_3 moyenne de 51,4 g O_3 /g N-NH₃ selon le graphique de la figure 4.24.

Pour l'effluent H, selon les données du tableau 4.4, la concentration de CNO^- diminue rapidement passant de 32,8 mg/L initialement à 0 mg/L en 15 minutes pour ensuite augmenter graduellement jusqu'à 21,9 mg/L après 75 minutes. L'efficacité de traitement est très bonne, en moins de 75 minutes, la concentration en N-NH₃ passe de 22,8 à 4,93 mg/L et nécessitant une moyenne de 52,5 g O_3 /g N-NH₃ selon le graphique de la figure 4.24.

En ce qui concerne l'effluent I, selon les données du tableau 4.5, l'effluent ne contenait pas de CN^- , CNO^- et SCN^- . Il y avait donc moins d'espèces pouvant consommer l' O_3 et c'est pour cette raison que c'est l'effluent possède la meilleure efficacité de traitement avec en moyenne 35,06 g O_3 /g N-NH₃ selon le graphique de la figure 4.24. En 90 minutes, la concentration de N-NH₃ est passée de 32,3 à 0,211 mg/L et la concentration de NO_3^- est passée de 173 à 275 mg/L. Il est aussi à noter que durant l'essai, la valeur du Eh a été supérieure aux autres essais atteignant 620 mV après 15 minutes et des valeurs supérieures à 500 mV durant presque tout le reste de la durée de l'essai. Une couleur orange a par contre été obtenue durant l'essai. La couleur ainsi obtenue provient probablement de la présence de fer et de cuivre car sous forme oxydée, ils ont une couleur orange. Par contre, d'après les résultats, les concentrations initiales de fer et de cuivre sont inférieures à 0,05 mg/L (la limite de détection). Il y a peut-être eu une erreur de mesure lors des analyses.

Afin d'enlever la couleur orange, une étape de traitement supplémentaire a été nécessaire. En effet, l'utilisation de H_2O_2 et de polymère a permis d'enlever la couleur et de former des floes qui sont ensuite décantés. Ces étapes ont été raffinées lors de l'essai en continu avec ce même effluent afin

d'avoir un procédé de traitement complet. Enfin, l'efficacité obtenue avec l'effluent I démontre que l'utilisation de l'O₃ pour le traitement de N-NH₃ est une alternative intéressante.

Un essai a été fait avec l'effluent I afin de vérifier s'il avait un taux de stripping dans les mêmes conditions d'opération mais sans O₃. D'après les résultats du tableau 4.6, seulement 0,5 mg/L de N-NH₃ a été traité et les concentrations de NO₂⁻ et NO₃⁻ n'ont pas vraiment varié. La concentration en NO₂⁻ est d'ailleurs assez élevée soit de 34 mg/L initialement pour augmenter jusqu'à 41,9 mg/L à la fin de l'essai. La concentration de NO₃⁻ est initialement à 127 mg/L et augmente à 142 mg/L à la fin de l'essai. Il est à noter que les paramètres de cet effluent ne sont pas pareils que ceux du même effluent testé précédemment car ils n'ont pas été prélevés en même temps. Lors du traitement avec l'O₃, les NO₂⁻ auraient tous été transformés en NO₃⁻ pratiquement instantanément. Enfin, l'effet du stripping est négligeable ce qui rend le procédé d'oxydation avec l'O₃ intéressant pour l'essai en continu.

4.3 Essai en continu avec un effluent réel

Un essai en continu a été réalisé avec l'effluent I car les résultats obtenus lors des essais batch ont montré la meilleure efficacité de traitement parmi les différents effluents. De très bons résultats ont été obtenus lors de cet essai. La concentration en N-NH₃ s'est maintenue en dessous ou près de 1 mg/L tous au long de l'essai. La concentration en métaux, par exemple du Cu, du Fe, du Mn et du Zn a diminué. La concentration du NO₂⁻ a, dès les premières minutes, diminué en dessous de la limite de détection. La température s'est maintenue aux alentours de 25 °C en moyenne lors de l'opération en continu au lieu de monter jusqu'à des valeurs au-delà de 35 °C comme dans les essais en batch. Le tableau 4.7 montre les données d'analyse de l'effluent I avant traitement, un duplicata a été fait sur deux jours.

Tableau 4.7 : Résultats d'analyses initiaux de l'effluent I

pH	Eh (mV)	N-NH ₃ (mg/L)	T (°C)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	K (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Na (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
6,7	445	22	22	5,5	185	0,389	615	<0,05	<0,01	<0,005	0,154	20,0	1,06	26,4	3,41	102	<0,005	0,0124	9,60
6,6	473	19,8	24	5,4	186	0,323	609	<0,05	<0,01	<0,005	0,154	20,1	0,913	27,0	3,28	98,4	<0,005	0,0102	9,24

En suivant le protocole établi avec les équipements, le traitement en continu s'est étalé sur 570 minutes soit la durée de l'essai. Un démarrage a d'abord été fait en batch pendant 90 minutes, le temps déterminé précédemment afin de traiter tout le N-NH₃. Le tableau 4.8 montre les résultats obtenus lors du démarrage du traitement. Le N-NH₃ est pratiquement complètement traité durant

les 90 minutes, plus de 99,1 % a été transformé en NO_3^- . La concentration en N- NH_3 est passée de 22 à 0,2 mg/L et celle de NO_3^- de 185 à 292 mg/L. Tous les NO_2^- a été transformé en NO_3^- , la concentration est passée de 5,5 à <0,04 mg/L. Pour les métaux tels que l'Al, le Cu, le Fe, le Mn et le Zn, leur concentration a beaucoup diminué, c'est probablement d'ailleurs ce qui explique le changement de couleur de l'eau qui tourne au rouge orange.

Tableau 4.8 : Résultats d'analyses pour le démarrage de l'essai en continu avec l'effluent I

temps (min)	pH	Eh (mV)	N- NH_3 (mg/L)	T (°C)	NO_2^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	K (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Na (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
0	6,7	445	22	22	5,5	185	0,389	615	<0,05	<0,01	<0,005	0,154	20,0	1,06	26,4	3,41	102	<0,005	0,0124	9,60
45	8,9	674	13,4	24	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
90	8,95	572	0,2	28	<0,04	292	0,0527	623	<0,05	<0,01	<0,005	0,0163	20,1	0,0243	25,9	0,0754	216	<0,005	0,0449	0,159

Après 90 minutes dans le réacteur d'ozonation soit le TRH, le traitement a été démarré en continu. Il y a donc eu des étapes supplémentaires au traitement soit l'aération pour retirer l' O_3 restant en y ajoutant du H_2O_2 suivi des étapes de coagulation, floculation et décantation. Le tableau 4.9 contient les résultats de l'essai en continu à l'intérieur du réacteur d'ozonation. Il est possible de voir que la concentration en N- NH_3 est assez stable pour toute la durée de l'essai, des valeurs inférieures ou près de 1 mg/L ont été mesurées. La concentration en NO_3^- est aussi stable et celle de NO_2^- demeure toujours inférieure à la limite de détection. Pour ce qui est de la concentration des métaux, elle demeure aussi très faible par rapport à la concentration initiale.

Après 210 minutes, de l'eau traitée a pu commencer à être recueillie à la sortie du décanteur. Le tableau 4.10 contient les résultats de l'effluent traité. Il est possible de voir une certaine stabilité dans les résultats tels que la concentration en N- NH_3 qui demeure inférieure à 1 mg/L. Il est à noter qu'il y a eu ajout d'une section de coagulation avec du sulfate ferrique après 270 minutes afin d'améliorer la formation des floes. Après cet ajout, il est possible de voir une diminution de la concentration en NO_3^- et du Eh. Pour ce qui est de la concentration des métaux, elle demeure aussi très faible par rapport à l'entrée. Durant l'essai, la température a maintenu des valeurs assez stables une fois que l'essai a été démarré en continu, ce qui est une bonne chose car c'était une des problématiques rencontrées dans les essais en batch. Les MES à la sortie du décanteur sont de l'ordre de 38 mg/L. Bien que les résultats obtenus semblent très prometteurs, il y a place à de l'optimisation afin d'obtenir de meilleurs résultats tout en diminuant la consommation des réactifs.

La figure 4.26 montre le système de traitement complet et en marche utilisé lors de l'essai en continu.



Figure 4.26 : Système de traitement complet utilisé lors de l'essai en continu avec l'effluent I

Tableau 4.9 : Résultats d'analyses de l'essai en continu avec l'effluent I à l'intérieur du réacteur d'ozonation

temps (min)	pH	Eh (mV)	N-NH ₃ (mg/L)	T (°C)	NO ₂ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	MES (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	K (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Na (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
0	8,95	572	0,2	28	<0,04	292	N/A	0,0527	623	<0,05	<0,01	<0,005	0,0163	20,1	0,0243	25,9	0,0754	216	<0,005	0,0449	0,159
60	8,89	671	1,07	28	<0,04	303	N/A	0,0517	623	<0,05	0,0145	<0,005	0,0132	20,2	0,0165	26,2	0,731	196	<0,005	0,0400	0,193
90	8,99	661	1,01	30	<0,04	294	N/A	0,0539	617	<0,05	0,0137	<0,005	0,0131	20,2	<0,01	26,8	0,801	197	<0,005	0,0386	0,178
120	9	652	0,39	23	<0,04	295	N/A	0,0509	680	<0,05	0,0139	<0,005	0,0153	20,9	0,0225	27,6	0,438	205	<0,005	0,0405	0,679
150	8,78	666	0,094	26	<0,04	295	N/A	0,0490	627	<0,05	0,0153	<0,005	0,0125	20,8	0,0152	27,3	0,937	206	<0,005	0,0366	0,280
210	8,75	663	0,0675	27	<0,04	288	N/A	0,0516	658	<0,05	0,0204	<0,005	0,0143	20,5	0,0132	27,0	1,02	213	<0,005	0,0346	0,268
270	8,74	678	0,0705	27	<0,04	268	N/A	0,0499	612	<0,05	<0,01	<0,005	0,0126	21,3	0,149	27,5	1,02	200	<0,005	0,0312	0,214
420	8,61	644	1,3	25	<0,04	342	49	0,0505	620	<0,05	0,0108	<0,005	0,0134	22,3	0,0991	28,8	0,463	201	<0,005	0,0390	0,242
510	8,7	636	1,68	26	<0,04	270	N/A	0,0449	636	<0,05	0,0117	<0,005	0,0162	22,0	0,101	28,6	0,0542	202	<0,005	0,0431	0,212
540	8,8	697	1,16	25	<0,04	288	38	0,0463	672	<0,05	<0,01	<0,005	<0,01	20,8	0,180	27,5	1,27	203	<0,005	0,0337	0,307
570	8,82	574	0,65	25	<0,04	288	37	0,0482	632	<0,05	0,0175	<0,005	0,0136	20,8	<0,01	27,2	0,724	205	<0,005	0,0333	0,207

Tableau 4.10 : Résultats d'analyses pour l'essai en continu avec l'effluent I à la sortie du décanteur

temps (min)	pH	Eh (mV)	N-NH ₃ (mg/L)	T (°C)	NO ₂ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	MES (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	K (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Na (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)
0	En remplissage																				
60	En remplissage																				
90	En remplissage																				
120	En remplissage																				
150	En remplissage																				
210	8,92	649	0,227	25	<0,04	268	N/A	0,0587	571	<0,05	0,0122	<0,005	0,0142	19,4	0,0270	25,2	0,393	211	<0,005	0,0389	0,188
270	8,5	677	0,207	25	<0,04	300	N/A	0,0483	541	<0,05	<0,01	<0,005	0,0152	21,7	0,238	27,7	0,416	317	<0,005	0,0433	0,361
420	8,62	407	0,259	23	<0,04	261	43	0,0451	439	<0,05	0,0179	<0,005	0,0176	20,3	0,281	26,7	0,622	508	<0,005	0,0536	0,0681
540	8,77	403	0,706	22	<0,04	135	38	0,0519	298	<0,05	<0,01	<0,005	<0,01	10,4	0,101	14,7	0,517	159	<0,005	0,0358	0,152
570	8,65	410	0,78	22	<0,04	180	38	0,0516	356	<0,05	0,0145	<0,005	0,0108	13,8	0,164	19,1	0,583	214	<0,005	0,0387	0,196

Dans la littérature, les résultats obtenus dans les essais batch sont comparables en ce qui a trait à la diminution de la concentration de N-NH₃ (Zuttah, 1999; Khuntia *et al.*, 2013). Ils ont eux aussi obtenu des efficacités de traitement de N-NH₃ au-delà de 90 %. Dans l'essai en continu, plusieurs autres paramètres ont été analysés contrairement à ces études. Pour Zuttah par exemple, il a obtenu une efficacité de traitement pour un effluent minier réel de 99,6 % en 30 minutes avec 16 g O₃/g N-NH₃. La concentration initiale était alors 55 mg N-NH₃/L, le pH d'opération à 11 et le volume d'eau utilisée lors des essais étaient de 8 L. Il a de plus utilisé un diffuseur poreux et la taille de bulles était de l'ordre millimétrique. Khuntia *et al.* ont obtenu des taux d'enlèvement de plus de 99 % avec une concentration initiale de 100 mg N-NH₃/L en utilisant des microbulles. Le volume d'effluent synthétique utilisé lors des essais était alors de 20 L et le pH d'opération était ajusté à 9. Le débit d'ozone était de 6,12 g/h et l'essai s'est déroulé sur une durée de 2 heures. La consommation d'O₃ a donc été de 6,12 g O₃/g N-NH₃. D'après les résultats obtenus dans ces études, il est possible de voir que les microbulles ont un impact positif sur le traitement. La consommation d'O₃ lors des essais effectués dans ces essais est plus faible que celle obtenue dans la présente étude. En effet, tous les paramètres qui pouvaient avoir une influence sur le traitement ont été analysés. Les résultats ont démontré que l'O₃ est très efficace pour traiter le N-NH₃ mais aussi d'autres paramètres tels que le CN⁻, CNO⁻ et SCN⁻ en plus de certains métaux tels le Cu, Fe, Mn et Zn. Bien que l'utilisation de l'O₃ pour le traitement du CN⁻ est bien documentée (Malhotra *et al.*, 2005; Nava *et al.*, 2003; Gurol *et al.*, 1985), il était pertinent d'évaluer la performance de ce procédé pour traiter plusieurs autres paramètres en même temps. Comparativement aux études provenant de la littérature où seulement des essais en batch ont été réalisés, pour l'enlèvement de N-NH₃, cette étude a permis de déterminer la faisabilité du traitement en mode continu ce qui est un plus pour les industries qui voudraient utiliser cette technologie. D'autre part, en ajoutant des étapes de traitement au procédé d'oxydation avec l'O₃ afin d'obtenir une eau traitée exempte de couleur, cela vient confirmer une fois de plus que cette technologie peut être applicable à ce type d'effluent.

Pour bien comparer les différents résultats obtenus, une compilation de ceux-ci est détaillée dans le tableau 4.11 à la page suivante. Ce tableau reprend celui fait initialement pour détailler tous les essais paramétriques qui ont été fait mais y intégrant le % d'enlèvement de N-NH₃ ainsi que la consommation d'O₃ en g O₃/g N-NH₃. L'utilisation de l'O₃ avec les microbulles comme moyen de diffusion à pH 9 ainsi qu'avec un générateur d'ozone adéquat a été la méthode la plus efficace pour traiter le N-NH₃ dans ce projet.

Tableau 4.11 : Compilation des résultats pour les différents essais

Mode opératoire	Type d'eau	Type de procédé	Paramètre	Valeur	% enlèvement N-NH ₃	g O ₃ /g N-NH ₃
Batch	Synthétique	O ₃	pH	7	8,4	281,3
				9	92,6	28,5
				11	86,0	28,8
			Dosage	20 g/h	20,0	21,3
				75 g/h	70,0	26,4
			Concentration N-NH ₃ initiale	70 mg/L	99,0	222,1
				250 mg/L	76,1	80,1
			Taille de bulles	Diffuseur poreux	21,1	30,6
		Microbulles		48,1	15,8	
		Volume d'eau	100 L	70,0	24,0	
			200 L	70,0	26,4	
		O ₃ + catalyseur Br ⁻	pH	9	96,7	18,1
				11	88,5	17,3
			Dosage	500 mg/L	100,0	18,7
	1000 mg/L			88,5	17,3	
	O ₃ + H ₂ O ₂	Dosage	H ₂ O ₂ 50 % 40 mL aux 15 min	0,0	N/A	
	O ₃ + UV	Longueur d'onde	254 et 185 nm en série	53,2	52,1	
	O ₂ seul	Stripping pH	11	8,4	N/A	
	Effluent R	O ₃	pH	9	27,8	241,9
	Effluent G	O ₃	pH	9	39,9	65,0
Effluent C	O ₃	pH	9	84,4	51,4	
Effluent H	O ₃	pH	9	78,4	52,5	
Effluent I	O ₃	pH	9	99,3	35,1	
	O ₂ seul	Stripping pH	9	2,4	N/A	
Continu	Effluent I	O ₃	Débit / Durée	1,11 L/min / 570 min	99,1	44,6

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce chapitre présente une brève discussion des résultats obtenus lors de l'ensemble des essais réalisés. Une comparaison entre les différents types d'essais, soit batch et continu, y sera discutée afin de bien évaluer l'effet de chaque paramètre. À noter que les détails principaux ont déjà été présentés dans le chapitre 4.

5.1 Comparaison des différents types d'essais

Les différents essais ont été comparés entre eux, séparément, dans le chapitre précédent afin de bien déterminer les paramètres d'influence et ainsi voir quelle configuration donnait les meilleurs résultats. Dans certains cas, avec les effluents synthétiques, le volume d'eau, le débit d'ozone, la configuration du procédé ou le système de diffusion n'étaient pas les mêmes tout au long des essais ce qui rend la comparaison globale plus difficile. Le tableau 4.11 compilant tous les résultats rend bien compte de cette observation car des différences notables sont perçues entre le taux d'enlèvement de N-NH₃ et la consommation d'O₃ pour les différents essais. Il est par contre possible de comparer les essais avec la littérature car les données obtenues le permettent.

Les essais qui ont été réalisés dans la littérature utilisent des réacteurs d'ozonation beaucoup plus petits. Zuttah (1999) a réalisé ses essais avec un volume d'eau de 8 L, un générateur d'O₃ pouvant générer jusqu'à 110 g O₃/h et un diffuseur en acier poreux inoxydable de porosité 10 µm. Il a obtenu des résultats d'enlèvement de N-NH₃ de l'ordre de 75 %, à pH 9, et 99 %, à pH 11, pour un effluent synthétique avec une consommation d'O₃ de 24,62 g O₃/g N-NH₃. Ses essais se sont déroulés sur une période de 30 minutes. Dans cette présente étude, des taux d'enlèvement de l'ordre de 92,6 %, à pH 9, et 86 %, à pH 11, ont été obtenus pour une consommation d'O₃ de 28,5 – 28,8 g O₃/g N-NH₃. Une meilleure efficacité de traitement a donc été obtenue dans cette étude à pH 9 à l'aide des microbulles. Khuntia et al. (2013) a quant à eux ont utilisé un système de microbulles et réalisé les essais avec un volume d'eau de 20 L et un générateur d'O₃ pouvant générer 6,12 g O₃/h. Les essais se sont déroulés sur une période de 2 heures et les taux d'enlèvement de N-NH₃ étaient de l'ordre de 99 %, à pH 9. L'idée d'utiliser des microbulles dans cette présente étude provient des résultats obtenus par Khuntia et al. (2013) car le fait de pouvoir opérer efficacement le procédé à cette valeur de pH peut sauver des coûts quant au réactif utilisé pour le maintien du pH. Il est à noter que Khuntia et al. (2013) ont utilisé un système de refroidissement afin de maintenir la

température stable, ce qui a pu aider à avoir une efficacité élevée. Les deux études présentées ont utilisé des réacteurs de type colonne donc la hauteur d'eau a aussi contribué à améliorer l'échange à l'interface gaz-liquide permettant ainsi d'obtenir une efficacité plus élevée.

Bien que des essais aient été réalisés dans la littérature, ces derniers ont opéré seulement en mode batch avec de petits volumes. Dans le cas de Zuttah (1999), il a réalisé des essais avec des effluents synthétiques et réels tandis que Khuntia et al. (2013) a utilisé seulement des effluents synthétiques. Le fait de pouvoir réaliser des essais en mode continu avec un effluent minier réel à plus grande échelle rendait le projet original et pertinent. L'obtention des résultats d'enlèvement très satisfaisants de contaminants tels N-NH_3 , mais aussi de métaux, de CN^- , de CNO^- et de SCN^- rend ce projet encore plus intéressant pour le domaine minier qui doit composer avec le traitement de ces derniers dans certains cas. L'utilisation de l' O_3 avec un système de diffusion par microbulles est donc une solution envisageable pour l'industrie minière. Les mines utilisant le procédé SO_2 -air pour la destruction des CN^- génèrent du N-NH_3 qui doit par la suite être traité. Il y a ici un intérêt supplémentaire à utiliser le procédé avec O_3 pour traiter le CN^- car au lieu de générer du N-NH_3 , il forme seulement du NO_3 .

Un autre intérêt à utiliser ce procédé est que l' O_3 peut être injecté directement dans des conduites sous forme de microbulles. Les mines ont pour la plupart de très longues conduites, parfois plusieurs kilomètres, qui relient les points de pompage et les points de décharge ce qui peut donner le temps de résidence hydraulique nécessaire à la réaction de traitement. Ce type de traitement est modulable et peut être démarré instantanément au dosage désiré lorsque nécessaire. Cela est un gros avantage par rapport aux autres technologies qui demandent parfois de gros équipements ainsi qu'une stabilité de traitement (traitements biologiques) ou qui sont très énergivores (stripping).

Les équipements nécessaires à l'application à grande échelle sont disponibles sur le marché. Les débits rencontrés dans le domaine minier peuvent varier entre 100 et 1000 m^3/h , parfois plus. Les fabricants des équipements utilisés pour les microbulles soient Nikuni et OHR sont spécialisés dans les grandes tailles permettant ainsi de les utiliser pour ce type d'application. En ce qui concerne les générateurs d' O_3 , une compagnie renommée en fabrique de tailles industrielles qui pourraient être utilisés pour ce type de traitement. La compagnie Xylem possède une branche nommée Wedeco qui se spécialise dans la fabrication de générateurs d' O_3 industriels et leurs produits semblent être robustes et de grande qualité.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Plusieurs types de technologies existent pour traiter le N-NH₃. Que ce soit des procédés physiques, biologiques ou chimiques, ils possèdent tous leurs avantages et limites. Une des plus grandes limites dans les régions nordiques est la faible température qui diminue l'efficacité de traitement des procédés traditionnels tels les traitements biologiques.

Dans ce mémoire, plusieurs essais ont été réalisés avec différents procédés d'oxydation avancée en utilisant l'O₃, les UV et le H₂O₂. Les essais ont d'abord débuté en mode batch avec des effluents synthétiques pour ensuite se poursuivre avec des effluents réels. La meilleure configuration a finalement été testée en mode continu avec un effluent réel. Différents paramètres ont été analysés afin de caractériser les différents effluents tant au début, durant et à la fin de chaque essai. Cela a permis de vérifier l'impact de ces différents paramètres sur l'efficacité de traitement.

Selon les résultats obtenus, il a été possible de vérifier que l'application de cette technologie à l'échelle de terrain dans le domaine minier peut être faisable dépendamment des caractéristiques de l'effluent contaminé. En effet, parmi les effluents testés, l'efficacité de traitement est très variable et confirme qu'il faut tester la faisabilité sur chacun d'eux avant l'application de cette technologie à grande échelle.

L'utilisation des microbulles a été très bénéfique pour la réussite de ce projet. Leur utilisation en traitement des eaux est répandue au Japon. Le fait d'avoir pu tester cette technologie ici a été très intéressant vu la qualité des résultats obtenue.

Finalement, l'utilisation de l'O₃ avec les microbulles comme technologie de traitement de N-NH₃ est un bon choix pour les compagnies minières qui désirent traiter leur eau de façon robuste et efficace. Par contre, advenant le cas où la concentration en NO₃ venait à être normée, il faudrait revoir ce choix et peut-être lui ajouter une étape de dénitrification. D'autres types de technologies émergentes pourraient aussi être combinés afin d'améliorer l'efficacité de traitement, par exemple, l'ajout d'un système à ultrasons dans le réacteur d'ozonation pourrait être bénéfique.

Pour l'application à plus grande échelle, il est recommandé de refaire des essais en continu sur une plus longue durée à l'aide d'un procédé pilote permettant de traiter des plus grands débits. Un réacteur d'ozonation avec une hauteur plus grande ou l'injection de l'O₃ directement dans une

conduite pourrait être testé. La consommation d'O₃ pourrait être optimisée afin de réduire la quantité nécessaire pour le traitement et ainsi réduire les coûts.

Des tests pourraient être refaits avec des effluents réels afin de voir l'effet du traitement sur la toxicité. Bien qu'il y ait enlèvement de N-NH₃, il serait pertinent de voir si l'eau est toxique suite au traitement avec l'O₃. De plus, un système de traitement par ultrasons pourrait être étudié afin d'évaluer l'enlèvement des NO₃ suite aux cavitations sonochimiques qui génèrent des réactions de pyrolyse. Ces réactions à haute température pourraient permettre de transformer les NO₃ en N₂. Un design de réacteur adéquat devrait être préconisé pour ce genre d'application.

BIBLIOGRAPHIE

- Agarwal, A., Jern Ng, W., & Liu, Y. (2011). Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. *Chemosphere*, *84*, 1175-1180.
- Bailey, B. L., Smith, L. J., Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Smith, L., & Segeo, D. C. (2013). The Diavik Waste Rock Project: Persistence of Contaminants from Blasting Agents in Waste Rock Effluent. *Applied Geochemistry*, *36*, 256-270.
- Barrabés, N., & Sá, J. (2011). Catalytic Nitrate Removal from Water, Past, Present and Future Perspectives. *Applied Catalysis B: Environmental*, *104*(1), 1-5.
- Botz, M. (2001). Overview of Cyanide Treatment Methods. *Mining Environmental Management, Mining Journal Ltd., London, UK*, 28-30, Mai 2001.
- Botz, M., Mudder, T., & Akcil, A. (2005). Cyanide treatment: physical, chemical and biological processes. *Advances in Gold Ore Processing*, 672-700.
- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, *109*(12), 6570-6631.
- Broach, R. W., Jan, D. Y., Lesch, D. A., Kulprathipanja, S., Roland, E., & Kleinschmit, P. (2012). Zeolites. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- CEAEQ. (2014). Méthode d'analyse du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec MA. 315 – Alc-Aci 1.0 Détermination de l'alcalinité de de l'acidité : méthode titrimétrique automatisée.
- CEAEQ. (2016). Méthode d'analyse du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec MA. 300 – CN 1.2 Détermination des cyanures : méthode colorimétrique automatisée avec l'acide isonicotinique et l'acide barbiturique – distillation manuelle.
- Cheddie, D. (2012). Ammonia as a Hydrogen Source for Fuel Cells: A Review. *Intech*, *250*(10.4), 400.
- Chlot, S. (2013). Nitrogen and phosphorus interactions and transformations in cold-climate mine water recipients. Doctoral Thesis, Lulea University of Technology, Division of Geosciences and Environmental Engineering, Lulea, Suède, 32 p.
- Cooney, E. L., Booker, N. A., Shallcross, D. C., & Stevens, G. W. (1999). Ammonia Removal from Wastewaters Using Natural Australian Zeolite. II. Pilot-Scale Study Using Continuous Packed Column Process. *Separation Science and Technology*, *34*(14), 2741-2760.
- Corrêa, A. X., Tiepo, E. N., Somensi, C. A., Sperb, R. M., & Radetski, C. M. (2009). Use of Ozone-Photocatalytic Oxidation (O₃/UV/TiO₂) and Biological Remediation for Treatment of Produced Water from Petroleum Refineries. *Journal of Environmental Engineering*, *136*(1), 40-45.
- CTRI. (2016). Méthode d'analyse avec MP-AES tirée de la procédure MA-MP.AES du CTRI. Rouyn-Noranda, Canada.

- CTRI. (2016). Méthode d'analyse par chromatographie ionique tirée de la procédure MA-CI.1.0 du CTRI. Rouyn-Noranda, Canada.
- Dale, C., Laliberte, M., Oliphant, D., & Ekenberg, M. (2015). *Wastewater treatment using MBBR in cold climates*. Paper presented at the Conference Proceedings of Mine Water Solutions in Extreme Environments (pp. 12-15).
- Demin, O. A., Dudeney, A., & Tarasova, I. (2002). Remediation of Ammonia-Rich Minewater in Constructed Wetlands. *Environmental Technology*, 23(5), 497-514.
- Deng, Q. (2014). Ammonia removal and recovery from wastewater using natural zeolite: an integrated system for regeneration by air stripping followed ion exchange. Master thesis. University of Waterloo. 121 p.
- Desloover, J., Abate Woldeyohannis, A., Verstraete, W., Boon, N., & Rabaey, K. (2012). Electrochemical Resource Recovery from Digestate to Prevent Ammonia Toxicity during Anaerobic Digestion. *Environmental Science & Technology*, 46(21), 12209-12216.
- U.S. Army Corps of Engineers. (1996). *Engineering and design ultraviolet/chemical oxidation*. Washington, D.C. Technical Letter. 261 p.
- Erickson, J. E. (1988). The oxidation of water and inorganic nitrogen compounds by potassium ferrate (VI). Dissertation. University of Nebraska. 360 p.
- Faryadi, M., Rahimi, M., Moradi, N., & Safari, S. (2015). Ammonia Removal Using 1.7 MHz High Frequency Ultrasound in Batch and Novel Dam–Weir Falling Systems. *Desalination and Water Treatment*, 54(12), 3412-3421.
- Fertu, D. I. T., & Gavrilesco, M. (2012). Application of Natural Zeolites as Sorbents in the Clean-up of Aqueous Streams. *Environmental Engineering & Management Journal*, 11, 867-878.
- Ghafari, S., Hasan, M., & Aroua, M. K. (2008). Bio-electrochemical Removal of Nitrate from Water and Wastewater—A Review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3965-3974.
- Gilmour, C. R. (2012). *Water treatment using advanced oxidation processes: application perspectives*. (Masters in Engineering Science), University of Western Ontario, London, Ontario, Canada. 97 p.
- Gonzalez-Merchan, C., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Paquin, M., Benhammadi, M., & Neculita, C. M. (2016). Ferrates performance in thiocyanates and ammonia degradation in gold mine effluents. *Minerals Engineering*, 95, 124-130.
- Gonzalez-Merchan, C., Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Paquin, M., Benhammadi, M., & Neculita, C. M. (2016). 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.
- Gouvernement du Canada (2015). Règlement sur les effluents des mines de métaux. DORS/2002-222.
- Gurol, M. D., & Bremen, W. M. (1985). Kinetics and Mechanism of Ozonation of Free Cyanide Species in Water. *Environmental Science & Technology*, 19(9), 804-809.
- Hertach, M. (2008). Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox)—A New Sink in the Marine Nitrogen Cycle. *ETH Zurich*.

- 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.
- Litter, M., & Quici, N. (2010). Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *Recent Patents on Engineering*, 4(3), 217-241.
- Ichikawa, S.-i., Mahardiani, L., & Kamiya, Y. (2014). Catalytic Oxidation of Ammonium Ion in Water with Ozone over Metal Oxide Catalysts. *Catalysis Today*, 232, 192-197.
- Inglezakis, V. J., & Zorpas, A. A. (2012). *Handbook of natural zeolites*: Bentham Science Publishers. Bacau, Romania. 697 p.
- Jermakka, J., Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H., Merta, E., Laine-Ylijoki, J., Kaartinen, T., & Mroueh, U.-M. (2015). Nitrogen compounds at mines and quarries. Sources, behaviour and removal from mine and quarry waters – Literature study. VTT Technology 226, Finland. 144 p.
- 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.
- Jestin, E. (2006). La production et le traitement des eaux destinées à l'alimentation et à la préparation de denrées alimentaires. Agence de l'Eau Seine-Normandie. Hérouville-Saint-Clair. 34 p.
- Jin, R.-C., Yang, G.-F., Yu, J.-J., & Zheng, P. (2012). The Inhibition of the Anammox Process: A Review. *Chemical Engineering Journal*, 197, 67-79.
- Kartohardjono, S., Putri, M. H., Fahmiati, S., Fitriasari, E., Ajeng, C., & Bismo, S. (2012). Combination of Ozonation Process and Absorption Through Membrane Contactor Using Natural Hot Spring Water as Absorbent to Remove Ammonia from Wastewater. *Journal of Environmental Science and Engineering A*, 1(4), 428-433.
- Khuntia, S., Majumder, S. K., & Ghosh, P. (2012). Removal of Ammonia from Water by Ozone Microbubbles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(1), 318-326.
- Kidak, R., & Ince, N. H. (2006). Ultrasonic Destruction of Phenol and Substituted Phenols: A Review of Current Research. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13(3), 195-199.
- Kommineni, S., Zoeckler, J., Stocking, A., Liang, P. S., Flores, A., Rodriguez, R., Brown, A. (2000). 3.0 Advanced Oxidation Processes. *Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water: Air Stripping, Advanced Oxidation Process, Granular Activated Carbon, Synthetic Resin Sorbents*. National Water Research Institute, Second Edition, 410f, 109-208.
- 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.
- Kuokkanen, V., & Kuokkanen, T. (2013). Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater—a review. *Green and Sustainable*, 3, 89-121.

- Lackner, S., Gilbert, E. M., Vlaeminck, S. E., Joss, A., Horn, H., & van Loosdrecht, M. C. (2014). Full-Scale Partial Nitrification/Anammox Experiences—An Application Survey. *Water Research*, 55, 292-303.
- Lebedynets, M., Sprynskyy, M., Sakhnyuk, I., Zbytniewski, R., Golembiewski, R., & Buszewski, B. (2004). Adsorption of Ammonium Ions onto a Natural Zeolite: Transcarpathian Clinoptilolite. *Adsorption Science & Technology*, 22(9), 731-741.
- Lesko, T., Colussi, A. J., & Hoffmann, M. R. (2006). Sonochemical Decomposition of Phenol: Evidence for a Synergistic Effect of Ozone and Ultrasound for the Elimination of Total Organic Carbon from Water. *Environmental Science & Technology*, 40(21), 6818-6823.
- Leyva-Ramos, R., Aguilar-Armenta, G., Gonzalez-Gutierrez, L. V., Guerrero-Coronado, R. M., & Mendoza-Barron, J. (2004). Ammonia Exchange on Clinoptilolite from Mineral Deposits Located in Mexico. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(6), 651-657.
- Li, P. (2006). *Development of advanced water treatment technology using microbubbles*. PhD thesis, School of Science for Open and Environmental Systems, Keio University, Kanagawa, Japan. 146 p.
- Liu, Y., Li, X.-S., Liu, J.-L., Shi, C., Zhu, X., Zhu, A.-M., & Jang, B. W.-L. (2015). Ozone Catalytic Oxidation for Ammonia Removal from Simulated Air at Room Temperature. *Catalysis Science & Technology*, 5(4), 2227-2237.
- Luo, X., Yan, Q., Wang, C., Luo, C., Zhou, N., & Jian, C. (2015). Treatment of Ammonia Nitrogen Wastewater in Low Concentration by Two-Stage Ozonation. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(9), 11975-11987.
- Luo, X.-p., Lai, H., Li, J.-c., Yan, Q., Liu, J., Feng, D., & Huang, J.-w. (2011). *Experimental study on adsorption of NH₄⁺ with zeolite's column*. Paper presented at the Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering (RSETE), 2011 International Conference. 344-348.
- Malhotra, S., Pandit, M., & Tyagi, D. (2005). Degradation of Ferrihexacyanide by Advanced Oxidation Processes. *Indian Journal of Chemical Technology*, 12, 19-24.
- Margeta, K., Farkas, A., Šiljeg, M., & Logar, N. Z. (2013). *Natural Zeolites in Water Treatment-How Effective is Their Use*. Intech Open Access Publisher. 81-112
- Matouq, M. A.-D., & Al-Anber, Z. A. (2007). The Application of High Frequency Ultrasound Waves to Remove Ammonia from Simulated Industrial Wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(3), 393-397.
- Matts, T., Brown, A., & Koren, D. (2007). *Diavik diamond mine: Ammonia management plan. Review Panel Report*. 59 p.
- McLaren, J. R., & Farquhar, G. J. (1973). Factors Affecting Ammonia Removal by Clinoptilolite. *Journal of the Environmental Engineering Division*, 99(4), 429-446.
- MDDELCC. (2012). Directive 019. Gouvernement du Québec.
- MEND, 2001. « MEND Manual – Report 5.4.2 » Cédérom distribué par le ministère des Ressources naturelles du Canada et le NEDEM (Programme de Neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier).

- MEND. (Mine Environment Neutral Drainage). (2014). Study to identify BATEA for the management and control of effluent quality from mines. MEND Report 3.50.1, Hatch, Canada. 527 p.
- Miazga-Rodriguez, M., Han, S., Yakiwchuk, B., Wei, K., English, C., Bourn, S., Stein, L. Y. (2012). Enhancing Nitrification at Low Temperature with Zeolite in a Mining Operations Retention pond. *Frontiers in Microbiology*, 3, 9 p.
- Mudder, T. I., Botz, M., & Smith, A. (2001). Chemistry and treatment of cyanidation wastes. *Mining Journal Books, London, UK, 1991, 345.*
- Munter, R. (2001). Advanced Oxidation Processes—Current Status and Prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 50(2), 59-80.
- 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, 21 p.
- Nava, F., Uribe, A., & Pérez, R. (2003). Use of Ozone in the Treatment of Cyanide Containing Effluents. *EJMP & EP (European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection)*, 3(3), 316-323.
- Ozturk, E., & Bal, N. (2015). Evaluation of Ammonia–Nitrogen Removal Efficiency from Aqueous Solutions by Ultrasonic Irradiation in Short Sonication Periods. *Ultrasonics Sonochemistry*, 26, 422-427.
- Paraskeva, P., & Graham, N. J. (2002). Ozonation of Municipal Wastewater Effluents. *Water Environment Research*, 74(6), 569-581.
- Paugam, L., Taha, S., Cabon, J., Gondrexon, N., & Dorange, G. (2001). Nanofiltration de Solutions de Nitrate d'Ammonium. Étude des Paramètres Influent. *Revue des Sciences de l'Eau/Journal of Water Science*, 14(4), 511-523.
- RCQE-CCME. (2010). Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection de la vie aquatique. Environnement Canada. 8 p.
- Sánchez Castillo, M. A., Carrillo-Pedroza, F. R., Fraga-Tovar, F., & de Jesús Soria-Aguilar, M. (2014). Ozonation of Cyanide Catalyzed by Activated Carbon. *Ozone: Science & Engineering*. 37, 240-241.
- Schoeman, J. (1986). Evaluation of a South African Clinoptilolite for Ammonia-Nitrogen Removal from an Underground Mine Water. *Water S. A.*, 12(2), 73-82.
- Seed, L., Yetman, D., Key, S., & Shelp, G. (2003). A novel ion-exchange/electrochemical technology for the treatment of ammonia in wastewater: Guelph, Ontario, Canada: Enpar Technologies Inc. 11 p.
- Seed, L. P., Yetman, D. D., & Shelp, G. S. (2003). The AmMEI Process for the Treatment of Ammonia in Wastewater. *Appendix E Diavik Diamond Mines Ine (DDMi) Application to Amend Water License N7L2-1645*. Guelph, Ontario, Canada: Enpar Technologies Inc. 7 p.
- Seitz, R. (2011). Bright Water: Hydrosols, Water Conservation and Climate Change. *Climatic Change*, 105(3-4), 365-381.

- Semmens, M. J., Wang, J. T., & Booth, A. C. (1977). Biological Regeneration of Ammonium-Saturated Clinoptilolite. II. Mechanism of Regeneration and Influence of Salt Concentration. *Environmental Science & Technology*, 11(3), 260-265.
- Sharma, V., Kazama, F., Jiangyong, H., & Ray, A. (2005). Ferrates (Iron (VI) and Iron (V)): Environmentally Friendly Oxidants and Disinfectants. *Journal of Water Health*, 3, 45-58.
- Sharma, V. K. (2011). Oxidation of Inorganic Contaminants by Ferrates (VI, V, and IV)—Kinetics and Mechanisms: A Review. *Journal of Environmental Management*, 92(4), 1051-1073.
- Sharma, V. K., Bloom, J. T., & Joshi, V. N. (1998). Oxidation of Ammonia by Ferrate (VI). *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 33(4), 635-650.
- Sprynskyy, M., Lebedynets, M., Terzyk, A. P., Kowalczyk, P., Namieśnik, J., & Buszewski, B. (2005). Ammonium Sorption from Aqueous Solutions by the Natural Zeolite Transcarpathian Clinoptilolite Studied Under Dynamic Conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(2), 408-415.
- Summerfelt, S. T., & Hochheimer, J. N. (1997). Review of Ozone Processes and Applications as an Oxidizing Agent in Aquaculture. *The Progressive Fish-Culturist*, 59(2), 94-105.
- Svanks, K. (1976). Oxidation of ammonia in water by ferrates (VI) and (IV). Project Completion Report no. 444, Ohio State University. Columbus, Ohio. 71 p.
- Tiwari, D., & Lee, S. M. (2011). Ferrate (VI) in the treatment of wastewaters: a new generation green chemical. *Waste Water Treatment and Reutilization*, 241-276.
- USEPA. (1999). *Peroxone (Ozone/Hydrogen Peroxide)*. In Alternate Disinfectants and Guidance Manual, Document EPA 815-R-99-014, Washington DC, USA. 21 p.
- USEPA. (2002). *Nitrification*. Retrieved from Washington DC, USA. 17 p.
- Villemur, R., Juteau, P., Bougie, V., Ménard, J., & Déziel, E. (2015). Development of four-stage moving bed biofilm reactor train with a pre-denitrification configuration for the removal of thiocyanate and cyanate. *Bioresource Technology*, 181, 254-262.
- 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.
- Wang, S., Wu, X., Wang, Y., Li, Q., & Tao, M. (2008). Removal of Organic Matter and Ammonia Nitrogen from Landfill Leachate by Ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(6), 933-937.
- Wang, Y.-K., Sheng, G.-P., Li, W.-W., Huang, Y.-X., Yu, Y.-Y., Zeng, R. J., & Yu, H.-Q. (2011). Development of a Novel Bioelectrochemical Membrane Reactor for Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, 45(21), 9256-9261.
- Yang, Y.-X., Ma, J., Wang, S.-j., & Zhang, J. (2013). *Combination of Ozone with Nano TiO₂ Supported by Zeolite for the Decontamination of Raw Water from Songhua River*. Paper presented at the Journal of Physics: Conference Series, China, (Vol. 418, No. 1).
- Yifei, G., Li, Y., Xiaoliang, C., & Xiangtao, W. (2012). The Application and Reaction Mechanism of Catalytic Ozonation in Water Treatment. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 2(7).

- Zaitsev, G., Mettänen, T., & Langwaldt, J. (2008). Removal of Ammonium and Nitrate from Cold Inorganic Mine Water by Fixed-Bed Biofilm Reactors. *Minerals Engineering*, 21(1), 10-15.
- 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/Journal of Water Science*, 22(4), 535-564.
- Zheng, T., Wang, Q., Zhang, T., Shi, Z., Tian, Y., Shi, S., . . . Wang, J. (2015). Microbubble Enhanced Ozonation Process for Advanced Treatment of Wastewater Produced in Acrylic Fiber Manufacturing Industry. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 412-420.
- Zhou, W., Sun, Y., Wu, B., Zhang, Y., Huang, M., Miyanaga, T., & Zhang, Z. (2011). Autotrophic Denitrification for Nitrate and Nitrite Removal Using Sulfur-Limestone. *Journal of Environmental Sciences*, 23(11), 1761-1769.
- Zimmerman, W. B., Tesář, V., & Bandulasena, H. H. (2011). Towards Energy Efficient Nanobubble Generation with Fluidic Oscillation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(4), 350-356.
- Zuttah, Y. (1999). Destruction de l'ammoniac dans les effluents miniers. Mémoire de maîtrise, Université Laval, Département de mines et métallurgie, Québec, Canada, 107 p.

ANNEXE A – MATÉRIEL UTILISÉ

Il est à noter que les images et les fiches techniques proviennent soit des fournisseurs directement ou des sites web des compagnies.

Mélangeur statique OHR provenant du Japon servant à produire les microbulles

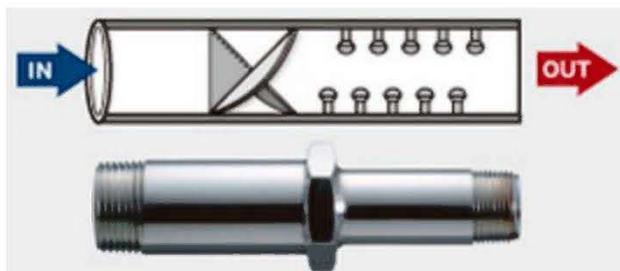


Figure 6.2 : Mélangeur statique OHR (tirée de <http://www.ohr-labo.com/en/mixer1.html>)

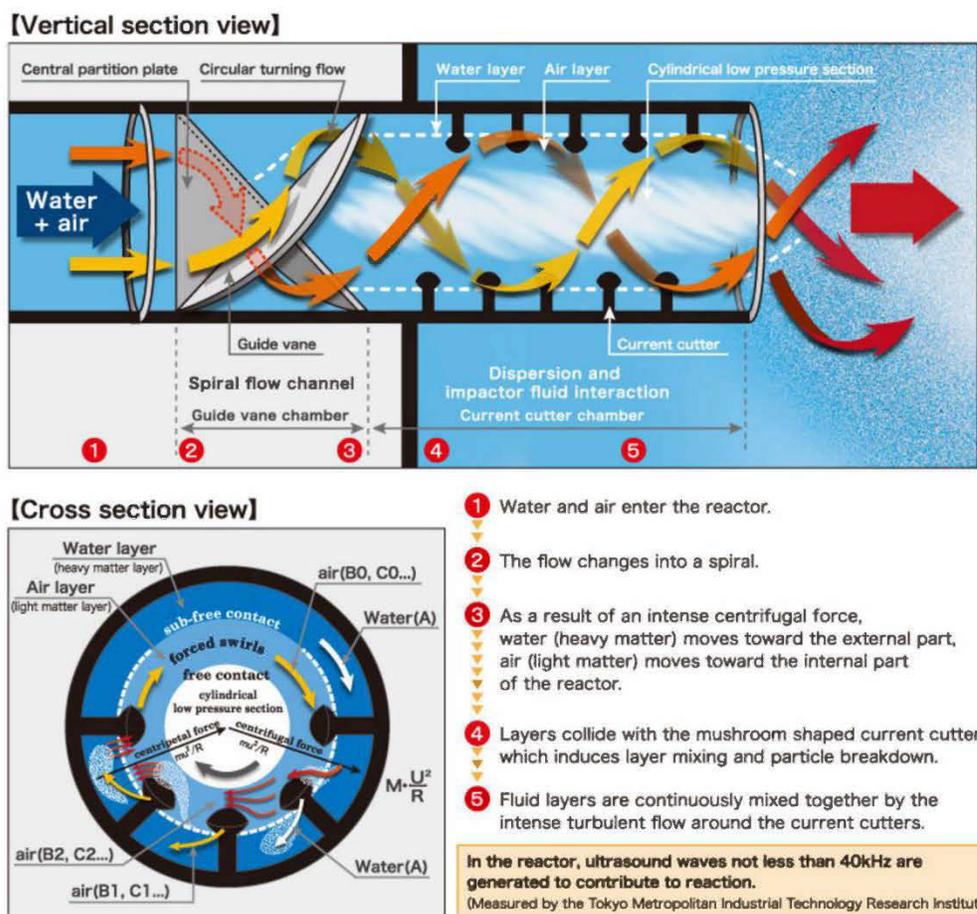


Figure 6.1 : Description du principe de fonctionnement du mélangeur statique OHR (tirée de <http://www.ohr-labo.com/en/mixer1.html>)

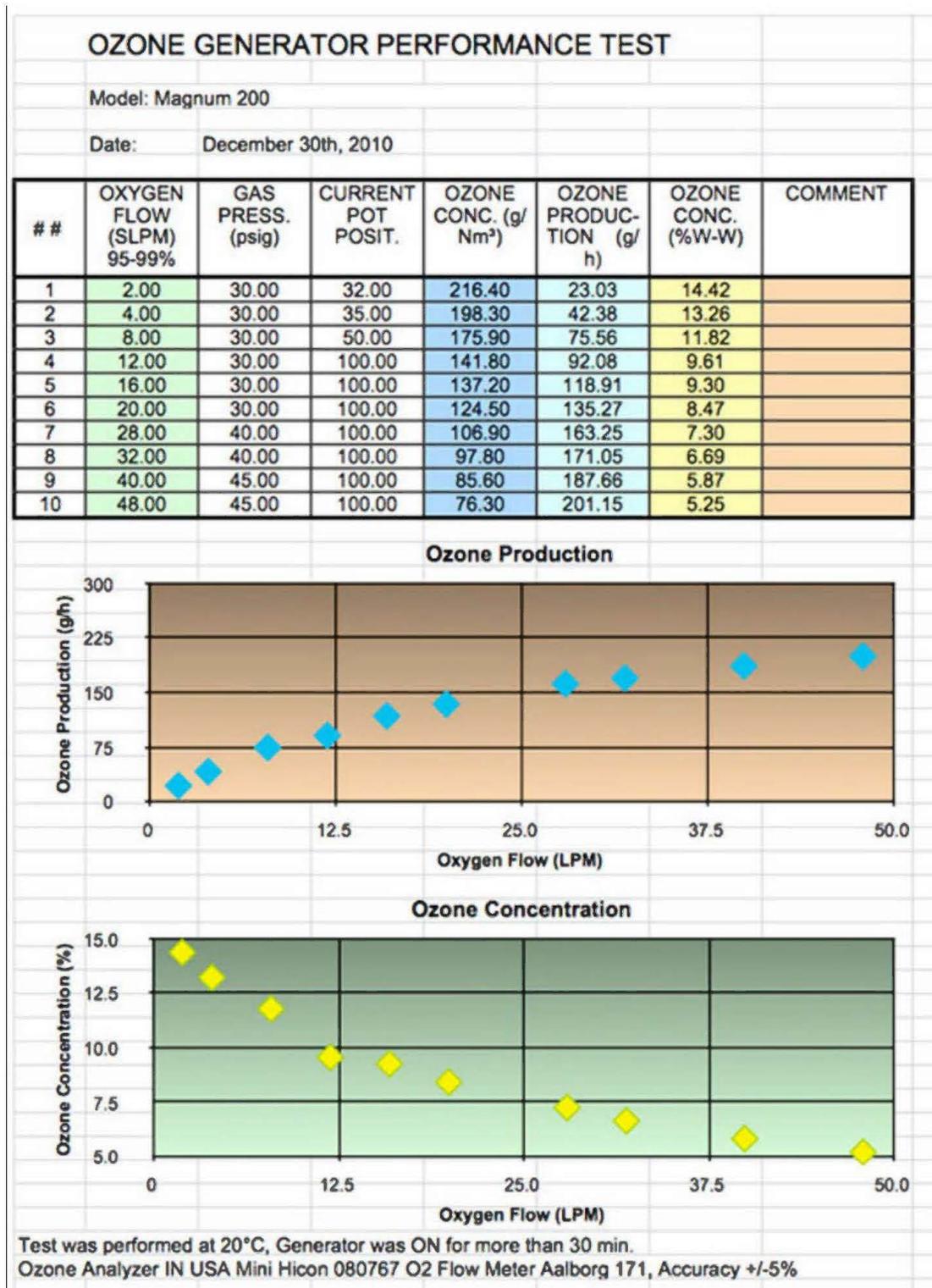
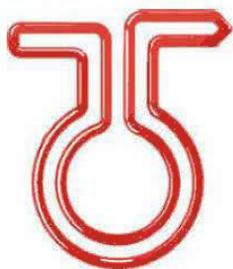


Figure 6.3 : Fiche technique du générateur d'O₃ Magnum 200 d'Absolute Ozone (tirée de <http://www.absoluteozone.com/magnum-200.html>)

MODEL	OZONE OUTPUT		GAS FEED FLOWRATE		DIMENSIONS		NOMINAL WEIGHT		NOMINAL POWER	
	O3 AIR/O2 FEED (G/H)	O3 AIR/O2 FEED (LBS/DAY)	AIR FEED (NM ³ /SCFH)	OXYGEN FEED (NM ³ /SCFH)	NOMINAL W/D/H (CM)	NOMINAL W/D/H (INCHES)	KG	LBS	VOLTS	KWATTS
Industrial Ozone Generators										
OZO 1VTTL	5 / 10	0.3 / 0.5	0.3 / 10.0	0.15 / 5.0	20 x 15 x 51	8" x 6" x 20"	9	20	120 / 240 V 50/60Hz	0.1
OZO 2VTTL	10 / 20	0.5 / 1.1	0.6 / 20.0	0.3 / 10.0	20 x 15 x 51	8" x 6" x 20"	9	20	120 / 240 V 50/60Hz	0.1
OZO 3VTTL	15 / 30	0.8 / 1.6	0.9 / 30.0	0.4 / 15.0	41 x 25 x 51	16" x 10" x 20"	18	40	120 / 240 V 50/60Hz	0.2
OZO 4VTTL	20 / 40	1.1 / 2.1	1.1 / 40.0	0.6 / 20.0	41 x 25 x 51	16" x 10" x 20"	18	40	120 / 240 V 50/60Hz	0.2
OZO 6VTTL	30 / 60	1.6 / 3.2	1.7 / 60.0	0.9 / 30.0	51 x 25 x 71	20" x 10" x 28"	27	60	120 / 240 V 50/60Hz	0.4
OZO 8VTTL	40 / 80	2.1 / 4.2	2.3 / 80.0	1.1 / 40.0	61 x 30 x 102	24" x 12" x 40"	30	65	120 / 240 V 50/60Hz	0.5
OZO 10VTTL	50 / 100	2.7 / 5.3	2.8 / 100.0	1.4 / 50.0	61 x 30 x 102	24" x 12" x 40"	32	70	120 / 240 V 50/60Hz	0.9
OZO 20VTTL	100 / 200	5.3 / 10.6	5.7 / 200.0	2.8 / 100.0	61 x 61 x 127	24" x 24" x 50"	68	150	120 / 240 V 50/60Hz	1,1
OZO 40VTTL	200 / 400	10.6 / 21.2	11.3 / 400.0	5.6 / 200.0	61 x 91 x 188	24" x 36" x 96"	114	250	120 / 240 V 50/60Hz	2,2
OZO 100VTTL	500 / 1000	26.5 / 52.9	28.3 / 1000.0	14.0 / 500.0	61 x 91 x 188	24" x 36" x 96"	159	350	120 / 240 V 50/60Hz	11

Figure 6.4 : Fiche technique du générateur d'O₃ d'Ozomax (tirée de la fiche fournie par le fournisseur)



UNITE DE REDUCTION COT ET DESINFECTION UV

TUV/3000

CE



Figure 6.5 : Unité pilote de désinfection par UV (tirée de la fiche fournie par le fournisseur)



Figure 6.6 : Pompe à microbulles KTM de Nikuni (tirée de http://www.nikunijapan.com/_src/13092/ktmcatalog.pdf)

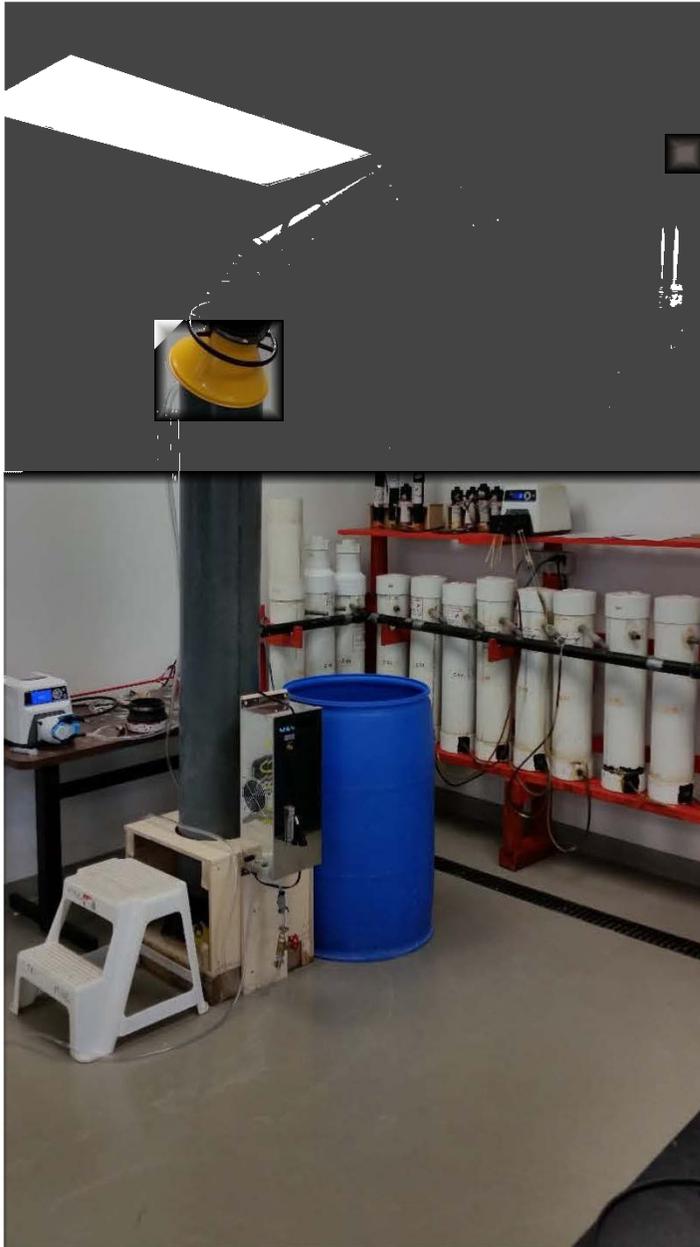
ANNEXE B – PHOTOS PRISES DURANT LES ESSAIS

Figure 6.7 : Configuration initiale des essais



Figure 6.8 : Générateur d'O₃ Ozomax



Figure 6.9 : Configuration d'un essai avec mélangeur statique pour injection de H_2O_2



Figure 6.10 : Configuration d'un essai combinant la colonne et l'unité pilote UV pour injection d' O_3 avec un venturi en passant par un flash reactor



Figure 6.11 : Configuration de l'essai réalisé avec l'unité pilote UV pour former des microbulles avec un venturi ainsi que la pompe centrifuge du pilote



Figure 6.12 : Première configuration de la pompe à microbulles avec la colonne



Figure 6.13 : Configuration d'un essai réalisé avec un refroidisseur au glycol et la colonne

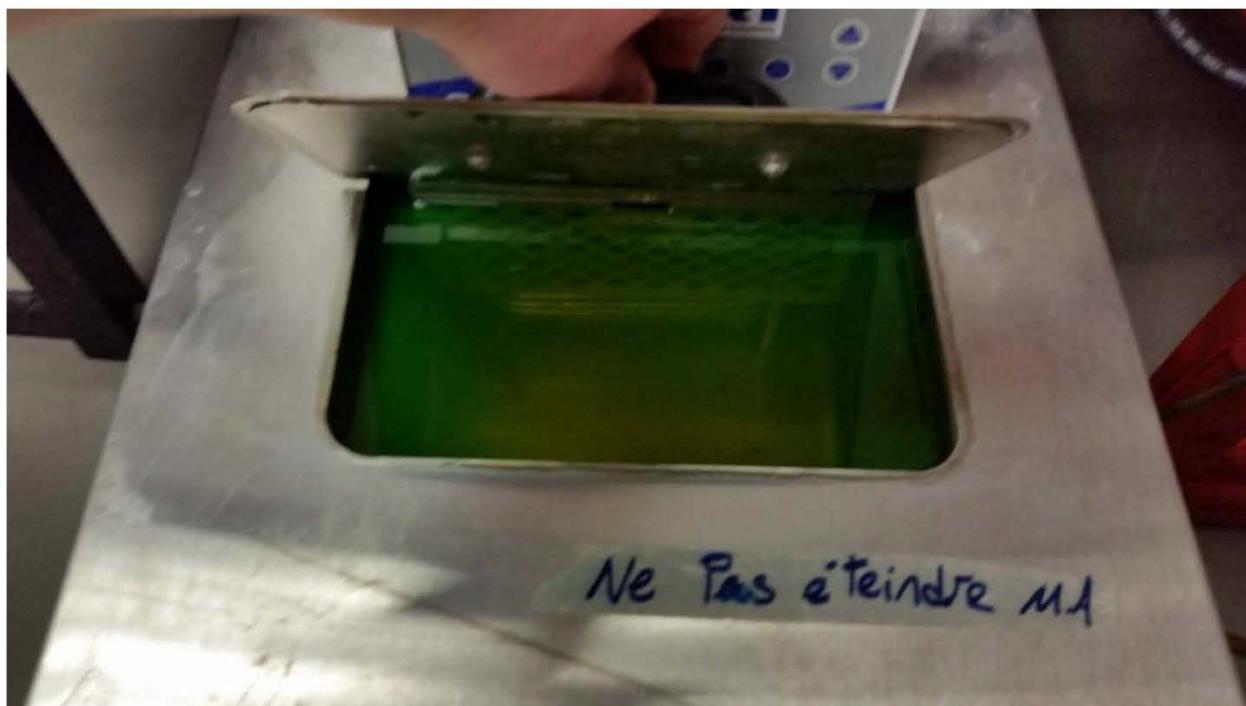


Figure 6.14 : Glycol contenu dans le refroidisseur



Figure 6.15 : Fabrication maison d'une bobine de refroidissement avec un tuyau de cuivre



Figure 6.16 : Configuration du branchement de la pompe à microbulles avec des vannes et une jauge de pression



Figure 6.17 : Bulles formées à l'intérieur de la colonne par la pompe à microbulles



Figure 6.18 : Analyseur de N-NH₃ en continu branché sur l'unité pilote UV



Figure 6.19 : Configuration du branchement de la pompe à microbulles avec le mélangeur statique OHR en incluant les vannes et les jauge de pression sur la colonne



Figure 6.20 : Bulles formées avec la pompe à microbulles et le mélangeur statique OHR



Figure 6.21 : Essai réalisé avec une bouteille « Eska »



Figure 6.22 : Configuration de la pompe à microbulle avec le mélangeur statique OHR branchés sur l'unité pilote UV



Figure 6.23 : Essai réalisé avec une bouteille « Eska » autre prise de vue



Figure 6.24 : Essai réalisé en continu

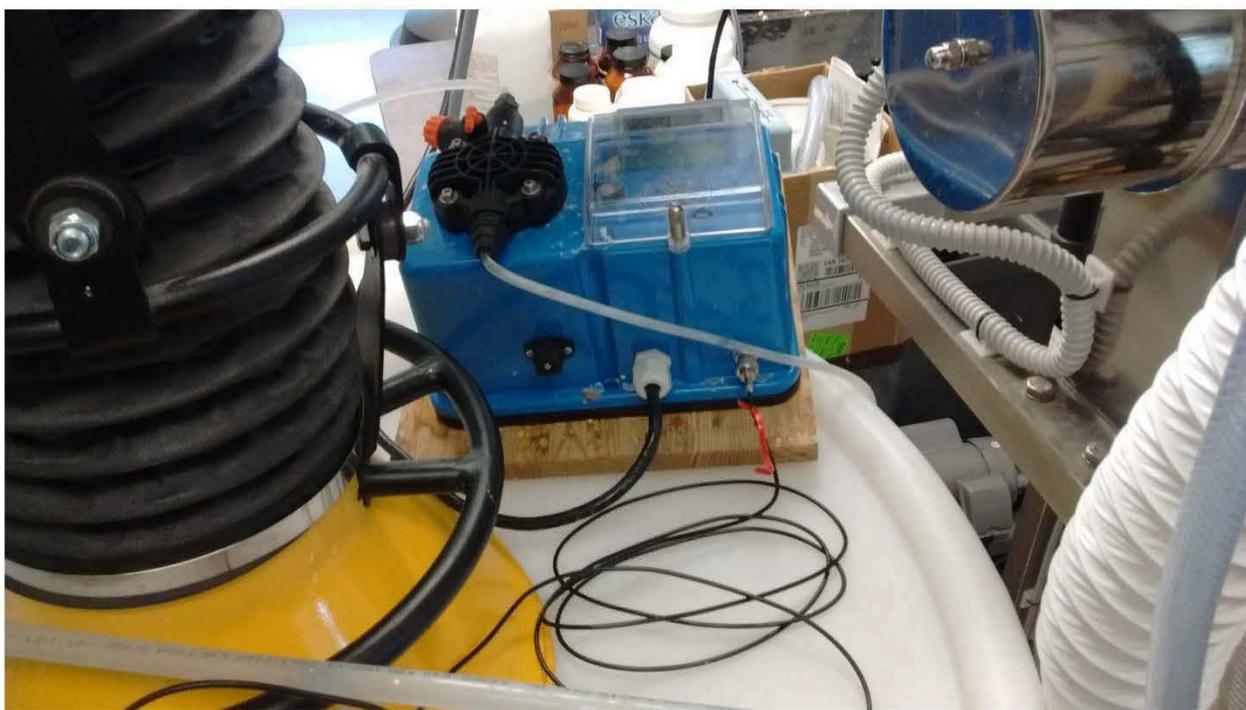


Figure 6.25 : Contrôleur de pH automatique utilisé lors de l'essai en continu

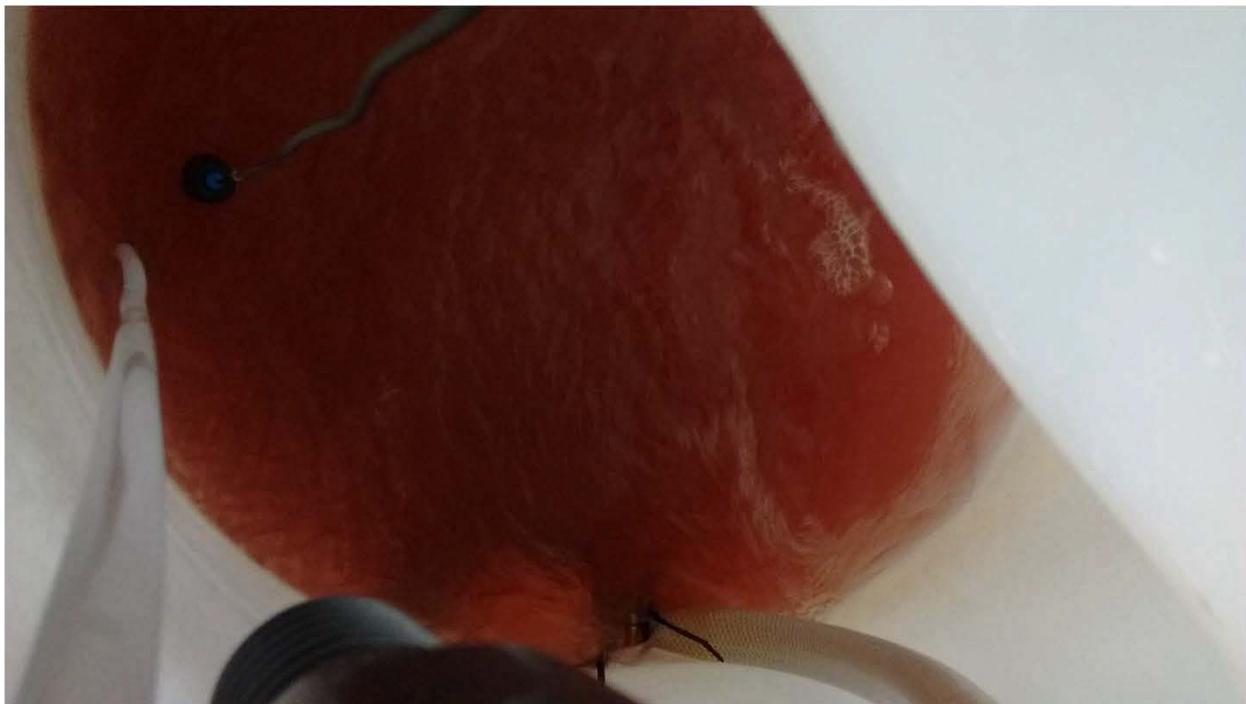


Figure 6.26 : Couleur obtenue dans la cuve d'ozonation lors de l'essai en continu



Figure 6.27 : Vue du dessus dans le décanteur lors de l'essai en continu



Figure 6.28 : Vue de proche à l'intérieur du décanteur lors de l'essai en continu



Figure 6.29 : Décanteur, réservoir de coagulation-floculation et colonne d'aération



Figure 6.30 : Décantation des floes dans le décanteur



Figure 6.31 : Autre prise de vue du système de décantation lors de l'essai en continu