

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

**DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ DE TRAITEMENT POUR L'ENLÈVEMENT
SIMULTANÉ DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) ET
DES MÉTAUX DES SÉDIMENTS CONTAMINÉS**

par

Dileep Palakkeel Veetil

M.Sc. Environmental Technology
B.Sc. Chemistry

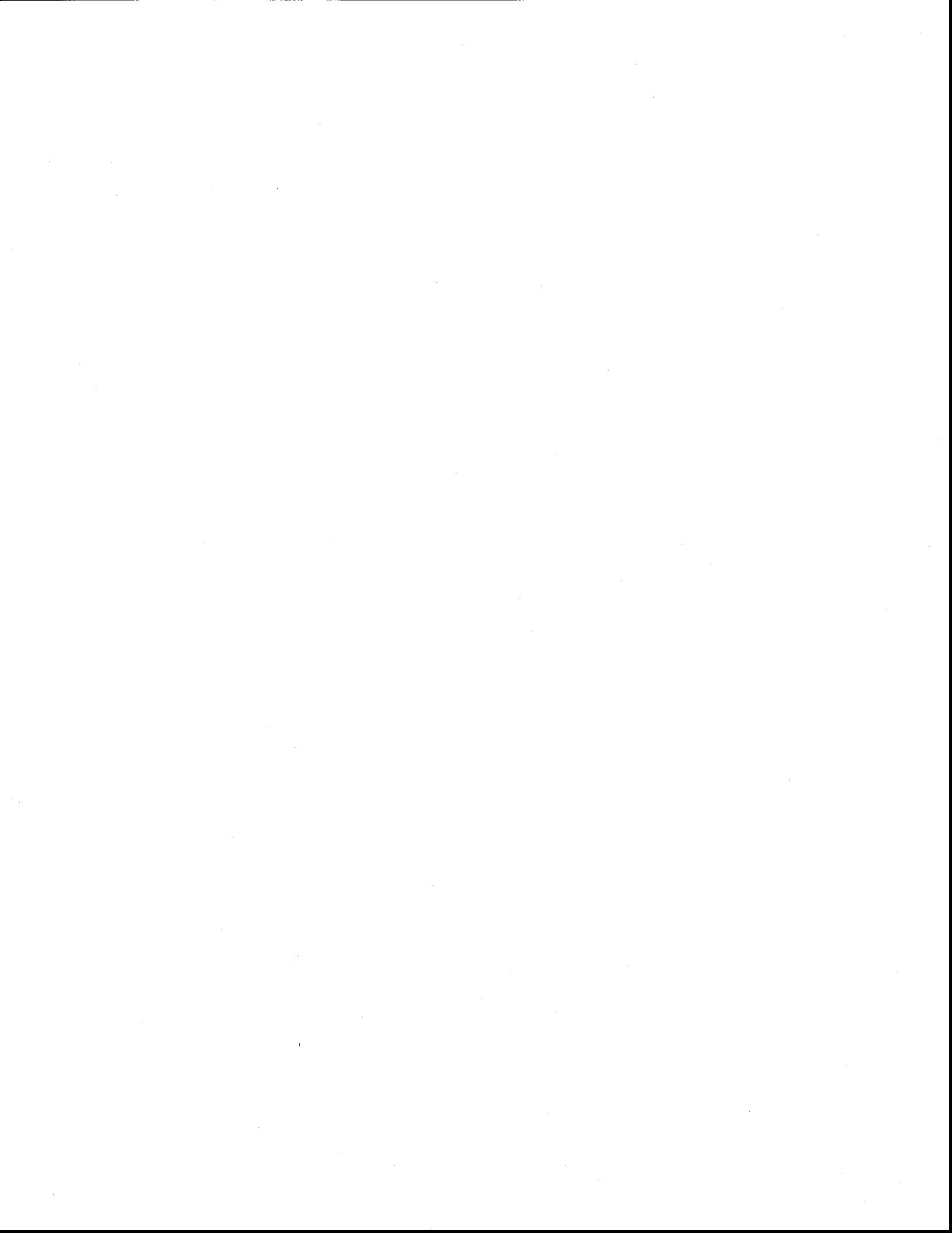
Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examinateur Externe	Monsieur Mostafa Benzaazoua UQAT, Université du Québec
Examinateur Externe	Madame Catherine Mulligan Université Concordia
Examinateur Interne	Monsieur Mario Bergeron INRS-ETE, Université du Québec
Co-directeur de recherche	Monsieur Jean-François Blais INRS-ETE, Université du Québec
Directeur de recherche	Monsieur Guy Mercier INRS-ETE, Université du Québec

Janvier 2013

© Droits réservés de Dileep Palakkeel Veetil



REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et ma grande reconnaissance envers mon directeur de recherche le Professeur Guy Mercier, pour son aide immense, sa coopération et ses conseils qui m'ont guidé dans l'achèvement de cette thèse.

J'exprime également ma profonde et sincère reconnaissance à mon co-directeur de recherche, le Professeur Jean-François Blais, dont les suggestions et les conseils m'ont accompagné tout au long de cette étude.

Je remercie par ailleurs sincèrement Mme Myriam Chartier, Mme Lan Huong Tran et M. Vincent Taillard pour leur immense aide dans les expériences de laboratoire et les aspects techniques de ma thèse.

Je voudrais également exprimer mes sincères remerciements à M. Guillaume Nielsen pour avoir traduit la synthèse de ma thèse en français.

Je remercie également Mme Suzanne Dussault pour son aide et ses instructions à tous les travaux d'administration, M. Stéphane Prémont, Mme Michelle G. Bordeleau, M. René Rodrigue, M. Sébastien Duval, M. Aranaud Coninck et Mme Anissa Bensadoune pour leur support analytique.

Je pense aussi tout particulièrement à mes amis Sanoop Kumar, le Dr Shyam Krishna, Michel Plourde, Sara Bisone, Michael Plourde, Lucie Coudert, Sreenith, le Dr SK Ziauddin Ahammad, le Dr Aneesh Thaze Veetil, le Dr John P. Rojan, le Dr Rajesh Ajila, le Dr Jyoti Bezawada pour leur coopération et leur aide.

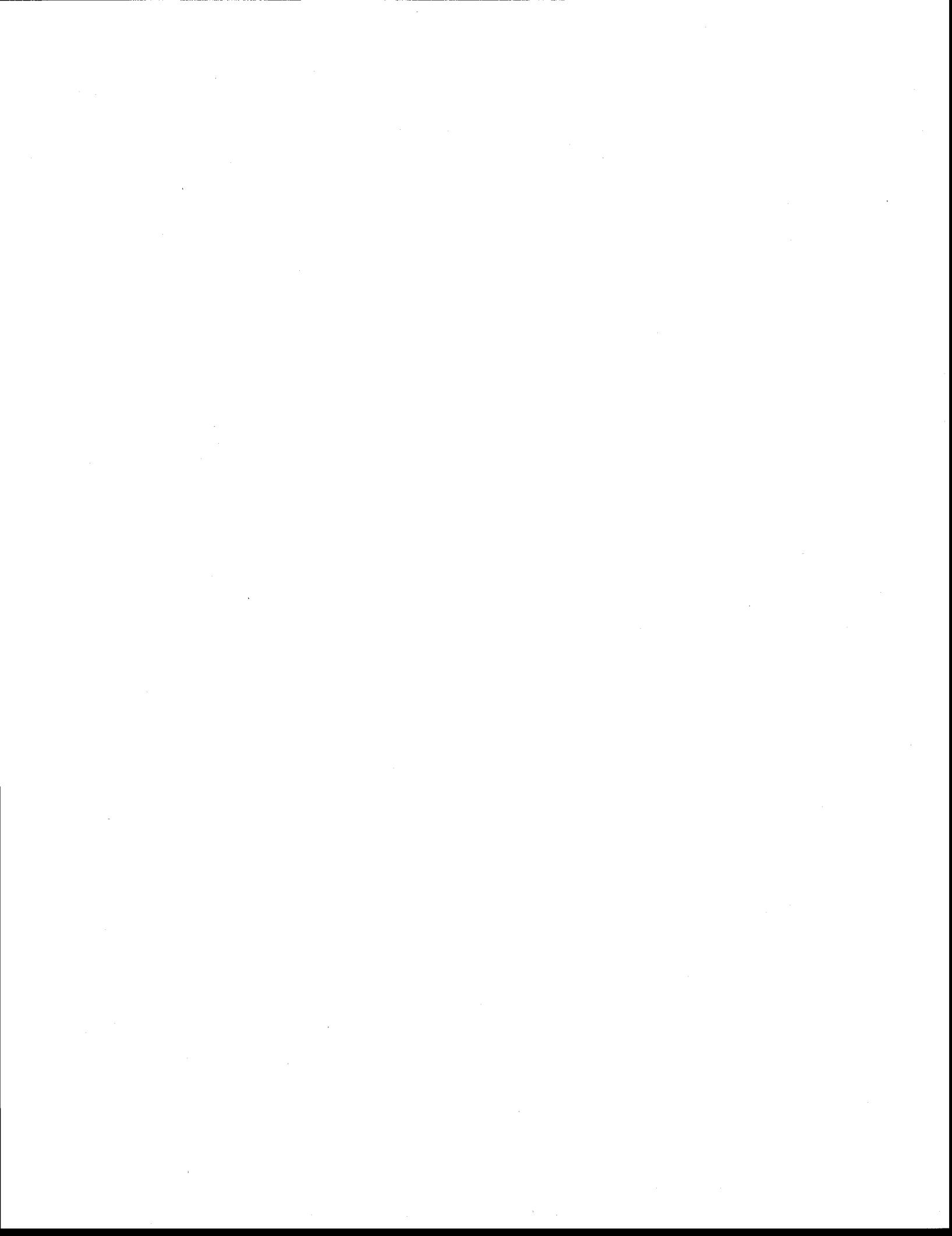
Je suis grandement redevable et exprime un profond sens de l'honneur envers mes parents bien-aimés et mes frères et pour l'amour et les encouragements qu'ils m'ont accordés et pour leur soutien indéfectible tout au long de mes études.

Enfin, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous ceux qui m'ont aidé, directement ou indirectement, à terminer cette thèse.



PRÉFACE

Cette étude s'est concentrée sur le développement d'une méthode de traitement permettant l'enlèvement simultané des HAP et du Cu présents dans les sédiments contaminés. Les résultats de cette étude ont été présentés dans diverses publications. La présente thèse a été structurée en cinq chapitres. Le *Chapitre 1* présente la synthèse de cette thèse comportant une introduction sur les sédiments contaminés et la séparation physique, suivie d'une revue détaillée sur la contamination dans les sédiments et la présentation complète des différentes techniques de séparation physique en mettant l'accent sur la méthode de traitement par flottation. Ce chapitre présente aussi l'approche méthodologique ainsi que les principaux résultats et discussion. Le *Chapitre 2* présente l'étude d'optimisation des différentes conditions de flottation (article 1. Soumis à *Soil and Sediment Contamination*). Le *Chapitre 3* explique les caractéristiques des sédiments, l'étude minéralogique, ainsi que les résultats de flottation obtenus pour l'un des sédiments étudiés (article 2 publié dans *ASTM Selected Technical Papers STP 1554*). Le *Chapitre 4* décrit l'élimination simultanée des HAP et du Cu à partir de trois échantillons de sédiments différents (article 3 soumis à *Journal of Soils and Sediments*). Finalement, le *Chapitre 5* présente l'ensemble du procédé de traitement de séparation physique des sédiments contaminés (article 4 soumis à *Environmental Pollution*).



RÉSUMÉ

L'augmentation du volume de dragage des sédiments contaminés nécessite le développement de nouvelles techniques de traitement capables de réutiliser les sédiments traités dans une démarche environnementale. En se référant à de nombreuses techniques de décontamination des sédiments, il apparaît que très peu de techniques sont capables d'éliminer, de manière simultanée, des polluants organiques et inorganiques, tandis que la majorité de ces techniques sont spécifiques à un ou plusieurs contaminants. Le but de cette étude est de développer un procédé de traitement de séparation physique visant à séparer simultanément le cuivre et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les sédiments. Ce procédé devra être applicable et économiquement viable pour traiter la contamination l'échelle réelle. De plus, les sédiments traités devront répondre aux critères du Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP) afin d'être réutilisés pour un usage industriel. Dans cette étude, l'efficacité du traitement et de la réutilisation des sédiments traités a été évaluée en fonction de la politique québécoise de la protection des sols du MDDEP.

Dans un premier temps, la caractérisation et l'analyse minéralogique des échantillons de sédiments ont été effectuées de manière à estimer les caractéristiques des sédiments et des contaminants et donc de décider des techniques de traitement appropriées. Il est apparu que des échantillons de sédiments ont été potentiellement contaminés par du Cu (au dessus de la limite réglementaire du Québec pour une utilisation industrielle d'un site critère-C de 500 mg Cu kg⁻¹). Dans les sédiments étudiés, le Cu est présent sous forme de sulfures de cuivre hydrophobes, principalement de la chalcopyrite (CuFeS₂). La filière sélectionnée utilise les techniques de flottation, la table Wilfley et la colonne classification hydraulique comme principales techniques de séparation.

La flottation a été sélectionnée pour séparer le Cu et les HAP dans la fraction <250 µm. Dans un premier temps, des essais ont été réalisés afin d'établir les conditions optimales de flottation. Les conditions optimales établies à température ambiante sont: une vitesse du rotor de 1000 rpm, une concentration de KAX (potassium amyl xanthate) de 1.2 g kg⁻¹ sec, une concentration de MIBC (methyl isobutyl carbinol) de 0.18 g kg⁻¹ sec, une DP (densité de pulpe) de 10% p p⁻¹, un pH de pulpe de 6 et un debit d'aération de (4 m³ h⁻¹). En combinant ces conditions optimales avec trois étapes successives de flottation de 40 minutes sur trois échantillons de sédiments différents, une élimination significative est obtenue sur les deux contaminants visés: le Cu (61-70%) et les HAP (75-83%) avec des récupérations acceptables

de mousse d'environ 23-29%. Les taux d'élimination des autres métaux sont de l'ordre de: As (48-61%), Pb (40-48%) et Zn (32-36%).

Par ailleurs, le caractère hydrophobe des sulfures de cuivre et des HAP permet leur flottation sélective (basé sur les facteurs de concentrations) par rapport aux autres métaux. Après trois étapes consécutives de flottation la concentration en Cu a diminué en dessous du 500 mg kg^{-1} . Les résultats obtenus après flottation révèlent l'efficacité de cette technique de traitement pour séparer les métaux et les HAP de manière simultanée à partir de fractions de sédiments fins. Comme la fraction fine ($<250 \mu\text{m}$) traitée par flottation représente une part importante (70 à 90%) des sédiments, la flottation apparaît comme une technique appropriée pour traiter les sédiments étudiés. L'estimation des coûts de produits chimiques nécessaires à la flottation sont d'environ 7.22 \$US par tonne de sédiments. L'étude des performances de flottation sur des particules de taille différente a montré une affinité pour la flottation sélective du Cu sur la fraction granulométrique intermédiaire (53 à 125 μm) avec une faible sélectivité envers les fractions fines ($<20 \mu\text{m}$) en raison de leur entraînement dans les mousses de flottation.

Suite aux bons résultats d'enlèvement du Cu et des HAP par flottation, la réutilisation des eaux usées générées pendant le procédé de flottation a été étudiée et la recirculation de l'eau après chaque étape de flottation a été mise en place.

Dans un deuxième temps, le traitement de la fraction de sédiments compris entre 250 et 2000 μm a été réalisé sur la table de Wilfley (technique gravimétrique) sous certaines conditions opératoires. Pour les contaminants organiques les conditions retenues sont: une DP 20% p p⁻¹, un taux d'alimentation de $200 \text{ g L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, un débit d'eau de rincage de 8 L min^{-1} , un débit d'eau primaire de 3.5 L min^{-1} et un débit d'eau additionnel de 3.5 L min^{-1} . Cette étape de traitement a permis une élimination significative des HAP (64-69%) sans observer toutefois une élimination des métaux.

Enfin, le traitement de sédiments de la fraction $>2 \text{ mm}$ a été réalisé par une unité de colonne de séparation physique par classification hydraulique. Cette fraction est principalement composée de particules de sable grossier, de détritus organiques et des particules de charbon. La colonne de séparation physique a permis un enlèvement des HAP de l'ordre de 79 à 94% avec une proportion de sédiments traités entre 26 à 89%.

Dans l'ensemble, le processus de séparation physique utilisé pour cette étude de décontamination permet de traiter 74 à 75% de sédiments avec des concentrations en Cu en dessous de la norme réglementaire mis en place au Québec pour permettre l'utilisation d'un sol à des fins industrielles ou commerciales.

En outre, le traitement des sédiments a permis un enlèvement des HAP de l'ordre de 70-80%, et du Cu de 60-65%. L'étude économique révèle un coût de traitement d'environ 50 \$US par tonne de sédiments contaminés pour une usine traitant $48\ 000\ t\ an^{-1}$.

Mots clés: Sédiments, décontamination, cuivre, hydrocarbure aromatique polycyclique, séparation physique.



TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
PRÉFACE.....	V
RÉSUMÉ	VII
LISTE DES TABLEAUX	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XV
ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES.....	XIX
PARTIE 1 : SYNTHÈSE	1
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE	3
1. INTRODUCTION	3
2. REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
2.1. Sédiments Contaminés.....	5
2.2. Sédiments contaminés en Amérique du Nord	5
2.3. Sédiments contaminés et les problèmes existants	6
2.4. Contaminants dans les sédiments	7
2.5. Politique québécoise sur la protection des sols.....	11
2.6. Différentes technologies d'assainissement.....	13
2.7. Lavage des sols	15
2.8. Flottation.....	18
3. HYPOTHÈSES DE RECHERCHE ET OBJECTIFS	27
3.1. Objectifs.....	27
3.2. Originalité de la recherche	29
4. DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE.....	31
4.1. Caractérisation des sédiments	31
4.2. Plan du procédé de séparation physique	32
4.3. Méthodes analytiques	37
5. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	39
5.1. Étude économique	52
6. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	53
BIBLIOGRAPHIE	55
PARTIE 2: ARTICLES	61
CHAPITRE 2 OPTIMIZATION OF OPERATING PARAMETERS FOR THE SELECTIVE FLOTATION OF HEAVY METALS FROM CONTAMINATED FINE SEDIMENT USING RESPONSE SURFACE MODEL	63

CHAPITRE 3 REMOVAL OF HEAVY METALS (CU, PB AND ZN) FROM CONTAMINATED SEDIMENT USING A FLOTATION TECHNIQUE	93
CHAPITRE 4 SIMULTANEOUS REMOVAL OF METALS AND PAHS FROM DREDGED SEDIMENTS USING FLOTATION	121
CHAPITRE 5 REMEDIATION OF CONTAMINATED DREDGED SEDIMENTS USING PHYSICAL SEPARATION TECHNIQUES	157
ANNEXES	195
ANNEXE A CHEMICAL LEACHING STUDIES	197
ANNEXE B SEQUENTIAL EXTRACTION RESULTS OF SEDIMENT SAMPLES (SEDIMENT 13S, 14B, AND 24A)	199
ANNEXE C1 FLOTATION RESULTS OF COPPER CONTAMINATED SEDIMENT (SEDIMENT-25G) WITH KAX AND DTP AS ANIONIC SULPHIDE SPECIFIC COLLECTORS	201
ANNEXE C2 FLOTATION OF COPPER CONTAMINATED SEDIMENT WITH AND WITHOUT CHEMICAL PRE-TREATMENT (SULPHIDISATION) USING NA ₂ S	202
ANNEXE C3 EFFECT OF IONIC STRENGTH ON CU FLOTATION SELECTIVITY	203
ANNEXE D MULTIPLE FLOTATION RESULTS OF SEDIMENT 13S, 14B, AND 24 A.....	205

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Limites réglementaires pour les métaux et les HAP dans le sol au Québec	12
Tableau 1.2.	Technologies d'assainissement des sédiments utilisés dans la région des Grands Lacs canadiens dans les années 1991 à 2008	14
Tableau 1.3	Études de flottation à l'échelle laboratoire sur les métaux et les HAP ou HPT présents dans des sédiments contaminés.....	23
Tableau 2.1	Metal concentrations in the feed sediment used for the flotation study.....	83
Tableau 2.2	Independent variables with their experimental range and corresponding code levels.....	83
Tableau 2.3	Experimental plan and results of different flotation responses under different flotation conditions using Box-Behnken design.....	84
Tableau 2.4	ANOVA for the response surface quadratic model for Cu recovery and Cu removal.....	85
Tableau 2.5	ANOVA for the response surface 2FI Model and quadratic model for CF of Cu and mass recovery, respectively.....	86
Tableau 2.6	Validation experiment.....	87
Tableau 3.1	Physical and chemical characteristics of the original sediment.....	110
Tableau 3.2	Metal and PAH concentrations (mg kg^{-1}) in the original sediment sample	111
Tableau 3.3	Concentration and distribution of Cu, Pb, and Zn, and mass distribution of sediment in the different particle size fractions of the original sediment	112
Tableau 3.4	Concentration of metals (mg kg^{-1}) and mass percentage of sediment before (feed) and after (tailing) the flotation test	113
Tableau 4.1	Physico-chemical characteristics of the used sediments	141
Tableau 4.2	Diagnostic ratio of PAHs in sediment samples	142
Tableau 4.3	Metal and PAHs concentrations (mg kg^{-1}) in the contaminated, feed, sediments (<250 μm)	143
Tableau 4.4	Concentration (mg kg^{-1}) and distribution (%) of Cu and mass distribution (%) in the different size fractions of sediments (<250 μm) used as feed for flotation tests.....	144
Tableau 4.5	Concentration of metals (mg kg^{-1}) before (feed) and after (froth and tailings) the flotation process for sediments 13S, 14B, and 24A	145
Tableau 4.6	Mass recovery (%), Cu recovery (%), Cu removal (%) and Cu CF obtained at each flotation stage.....	146
Tableau 4.7	Concentration of PAHs (mg kg^{-1}) before (feed) and after (froth and tailings) the flotation process for sediments 13S, 14B, and 24A	147
Tableau 4.8	Effect of particle size on mass recovery (MR), Cu recovery, Cu removal, and Cu CF for sediments 13S and 24A	148
Tableau 5.1	Physicochemical characteristics of sediments (13S and 14B).....	178

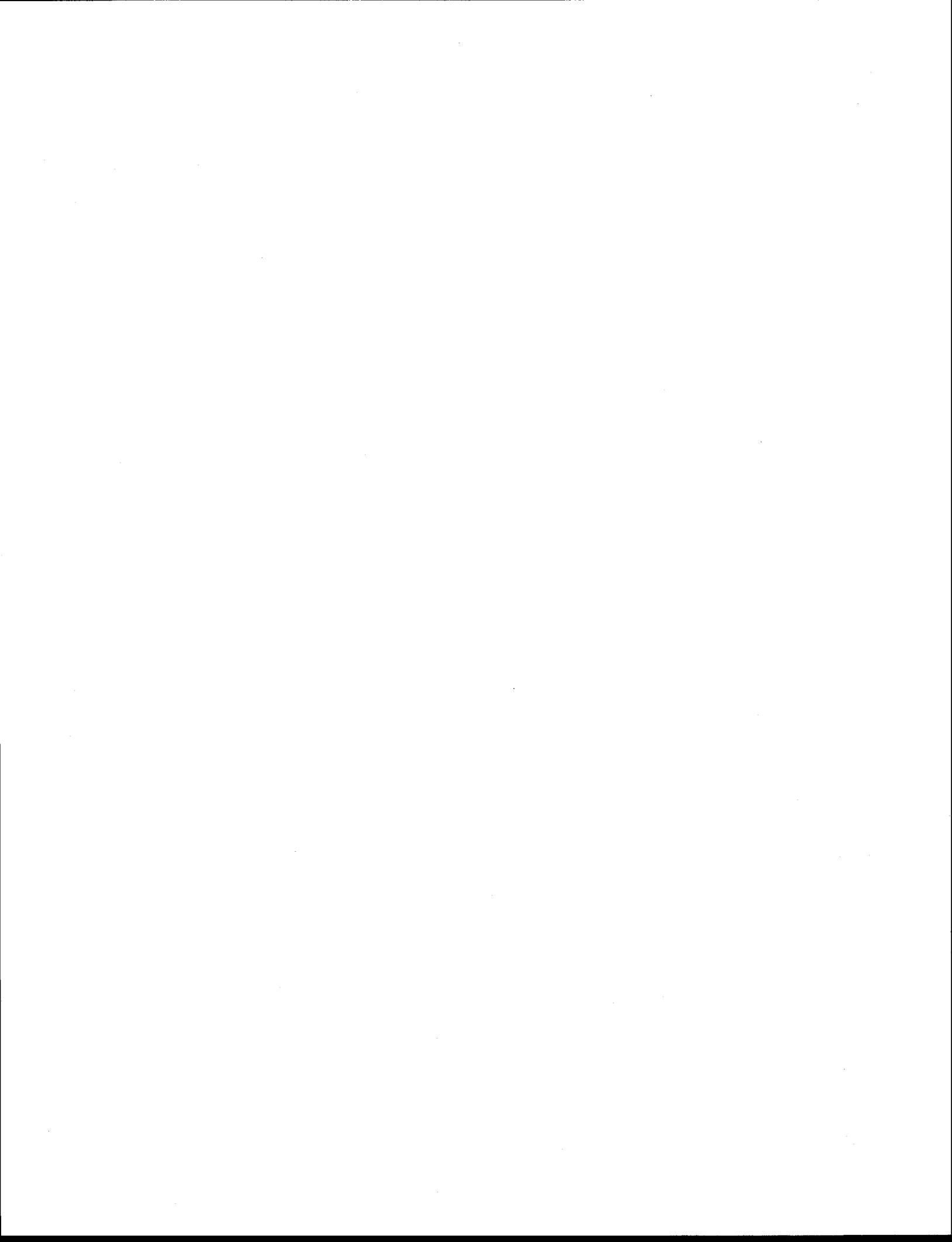
Tableau 5.2	Metal and PAHs concentrations (mg kg^{-1}) in the original sediment samples ...	179
Tableau 5.3	Results of physical separation column assays on sediment 14B	180
Tableau 5.4	Results of physical separation column assays on sediment 13S	181
Tableau 5.5	Concentration and removal of PAHs and metals obtained after the WT assays on sediment 14B	182
Tableau 5.6	Concentration and removal of PAHs and metals obtained after the WT assays on sediment 13S	183
Tableau 5.7	Concentrations (mg kg^{-1}) of PAHs and metals in different fractions of flotation and their mass percentages obtained for sediments 13S and 14B....	184
Tableau 5.8	Results of flotation assays on sediment 14B with the recycling of flotation process wastewater	185
Tableau 5.9	Mass balance of the overall treatment process for sediment samples 14B and 13S	186
Tableau 5.10	Mass balance of the overall treatment process for sediment samples 14B and 13S	187
Tableau 5.11	Economic analysis of the Sandy Beach sediment treatment process	188
Tableau 6.1	Chemical leaching of fine sediment fraction with $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	198
Tableau 6.2	Sequential extraction results (proportion in %) of the sediment samples 13S, 14B, and 24A.....	199
Tableau 6.3	Preliminary flotation results obtained for copper contaminated sediments using KAX and DTP as anionic sulphide specific collectors.....	201
Tableau 6.4	Flotation of copper contaminated sediment with and without chemical pre-treatment (sulphidisation) using Na_2S	202
Tableau 6.5	Effect of ionic strength on Cu flotation selectivity.....	203
Tableau 6.6	Multiple flotation results of sediment 13S	205
Tableau 6.7	Multiple flotation results of sediment 14B	206
Tableau 6.8	Multiple flotation results of sediment 24A	207

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Volume de sédiments provenant des États Unis par différentes catégories (USEPA 1998)	5
Figure 1.2	Volume de sédiments décontaminés par an dans le bassin américain des Grands Lacs au cours des années 1997 à 2010	6
Figure 1.3	Structure moléculaire des HAP (Mouton 2008)	9
Figure 1.4	Techniques d'assainissement des sédiments.....	13
Figure 1.5	Schéma d'une cellule de flottation.....	19
Figure 1.6	Adsorption d'un surfactant sur une surface minérale.....	19
Figure 1.7	Une photographie et une représentation schématique du port de Gaspé à Sandy Beach (Source: Transports Canada, http://www.tc.gc.ca)	31
Figure 1.8	Schéma du procédé de séparation physique.	32
Figure 1.9	Colonne de séparation physique (CSP)	33
Figure 1.10	Table de Wilfley	35
Figure 1.11	Appareil Denver D-1 utilisé à l'échelle laboratoire	36
Figure 1.12	Distribution de taille des particules, distribution de Cu (% poids) et la concentration en Cu dans les différentes fractions granulométriques des sédiments du 14B	40
Figure 1.13	Distribution de la taille des particules, distribution de Cu et concentration en Cu dans les différentes fractions granulométriques des sédiments 13S	41
Figure 1.14	Photo prise au microscope à balayage électronique de particules de Cu dans la fraction mince des sédiments contaminés (<250 µm)	41
Figure 1.15	Distribution des métaux dans les fractions de flottation	45
Figure 1.16	Répartition des métaux et des HAP dans les différentes fractions après un procédé de flottation multiple sur les sédiments 13S.....	46
Figure 1.17	Pourcentage massique des contaminants dans les différentes fractions obtenues après une flottation multiple sur les sédiments 14B	47
Figure 1.18	Pourcentage massique des contaminants dans les différentes fractions obtenues après un procédé de flottation multiples sur les sédiments 24A.....	48
Figure 1.19	Pourcentage massique de Cu et de HAP dans les fractions obtenues après les essais effectués sur les sédiments 13S et 14B	49
Figure 1.20	Répartition des différentes fractions granulométriques pour les sédiments 14B avant et après traitement	50
Figure 1.21	Répartition des différentes fractions granulométriques pour les sédiments 13S avant et après traitement	51
Figure 1.22	Proportions des contaminants dans les fractions contaminées puis traitées par le processus de traitement	51

Figure 2.1	Effect of impeller speed on flotation variables: (a) mass recovery and element recovery; (b) element removal; (c) concentration factor under controlled flotation conditions (PD = 10%, pH 6, KAX = 1.2 g kg ⁻¹ , MIBC = 0.24 g kg ⁻¹ and Air flow rate = 6 m ³ h ⁻¹)	88
Figure 2.2	Effect of KAX concentration on flotation variables: (a) mass recovery and element recovery; (b) element removal; (c) concentration factor under controlled flotation conditions (PD = 10%, pH 6, MIBC = 0.24 g kg ⁻¹ and air flow rate = 6 m ³ h ⁻¹ , impeller speed = 1 000 rpm)	89
Figure 2.3	Response surface for flotation variables as a function of PD (%) and pulp pH at air flow rate of 5 m ³ h ⁻¹ and frother concentration of 0.24 g kg ⁻¹ : (a) Cu removal, and (b) Cu recovery	90
Figure 2.4	Response surface for flotation variables as a function of PD (%) and pulp pH at air flow rate of 5 m ³ h ⁻¹ and frother concentration of 0.24 g kg ⁻¹ : (a) Cu concentration factor, and (b) Cu removal.....	91
Figure 2.5	Flotation responses of elements under optimized flotation conditions (pH = 6, PD = 10%, KAX = 1.2 g kg ⁻¹ , MIBC = 0.18 g kg ⁻¹ , impeller speed = 1 000 rpm, airflow rate = 4 m ³ h ⁻¹)	92
Figure 3.1	Schematic of collector interaction on mineral surface.....	114
Figure 3.2	Schematic of flotation process	115
Figure 3.3	Denver D-1 laboratory-scale flotation apparatus	116
Figure 3.4	Particle size distribution in the different size fractions of the original sediment.....	117
Figure 3.5	Scanning electron micrographs of copper bearing particles in the thin section of contaminated sediment fraction (<250 µm)	118
Figure 3.6	Sequential extraction results of partitioning of metals in the sediment sample	119
Figure 4.1	Structure of KAX (collector) and MIBC (frother).....	149
Figure 4.2	Schematic of multiple flotation process	149
Figure 4.3	Particle size distribution of the sediments 13S, 14B, and 24A	150
Figure 4.4	Flotation results on element recovery, element removal, concentration factor and froth mass for sediment (a) 13S, (b) 14B, and (c) 24A.....	151
Figure 4.5	Flotation selectivity of elements at each flotation stage of a multiple flotation process on sediments (a) 13S, (b) 14B, (c) 24A	152
Figure 4.6	Flotation results on PAH recovery, PAH removal, and PAH concentration factor for sediment (a) 13S, (b) 14B, and (c) 24A	153
Figure 4.7	Flotation selectivity of PAHs (Σ PAHs) at each stage of a multiple flotation process on sediments (13S, 14B, 24A)	154
Figure 4.8	Effect of a three stage flotation on PAHs and Cu removal from sediments 13S, 14B, and 24A.....	155
Figure 5.1	Schematic of physical separation process train.....	189
Figure 5.2	Schematic of the Wilfley table	190

Figure 5.3	Cu concentration in the different size fractions of the sediment samples 13S and 14B.....	191
Figure 5.4	Cu distribution in the different size fractions of the sediment samples 13S and 14B	192
Figure 5.5	Sediment fractions obtained after the physical separation column assays on sediment 13S.....	193
Figure 5.6	Industrial process scheme	194
Figure 6.1	Percentage recovery of copper after three washing steps with different chemical extractants. Leaching conditions: Pulp density = 10% w v ⁻¹ ; agitation speed = 60 rpm; Leaching time = 24 h; No. of leaching steps = 3; Sediment particle size = <150 µm	197



ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

ACA	Acénaphtène
ACN	Acénaphtylène
ANT	Anthracène
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATSDR	Agence pour les substances toxiques et registre des maladies
BAA	Benzo (a) anthracène
BAP	benzo (a) pyrène
BJK	Benzo (b, j, k) fluoranthène
BPR	Benzo (g, h, i) pérylène
CAS	Cocamido propyle hydroxysultaïne
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
CDF	Installation d'entreposage confiné
CEAA	Agence canadienne d'évaluation environnementale
CF	Facteur de concentration
CHR	Chrysène
DBA	Dibenzo (a, h) anthracène
DP	Densité de pulpe
DTP	Dithiophosphate
FLE	Fluoranthène
FLU	Fluorène
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
ICP-AES	Plasma à couplage inductif spectrométrie d'émission atomique
INP	Indéno (1, 2, 3,-cd) pyrène
KAX	Potassium amyle xanthate
Koc	Coefficient de partage du carbone organique
Kow	Coefficient de partition octanol/eau
MCEBR	Centre d'excellence de Montréal en réhabilitation de sites
MDDEP	Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs
MIBC	Methyl isobutyl carbinol
MNR	Rétablissement naturelle sous surveillance
NAP	Naphthalène
PAH	Hydrocarbure aromatique polycyclique
PCB	Biphényle polychloré
PD	Densité de pulpe
PHE	Phénanthrène
PSC	Colonne de séparation physique
PYR	Pyrène
RSM	Méthodologie de surface de réponse

S/S	Solidification et stabilisation
SEM	Microscopie électronique à balayage
TES	Technique d'extraction séquentielle
TW	Table de Wilfley
USEPA	United States environmental protection agency
WT	Table de Wilfley

PARTIE 1 : SYNTHÈSE



CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE

1. INTRODUCTION

Les sédiments contaminés présents dans le système aquatique représentent un problème sérieux en raison de leur menace potentielle pour la vie aquatique, la santé humaine et les difficultés techniques et économiques engendrées par la gestion de l'écosystème. Au fil du temps, des activités portuaires résultant d'une demande industrielle croissante ont contaminé les sédiments de nombreux ports au Canada et aux États-Unis en métaux toxiques et en polluants organiques. Afin de protéger la qualité des sédiments et d'améliorer le transport maritime, la décontamination et une bonne approche de gestion des sédiments contaminés sont nécessaires.

L'excavation et l'enfouissement de sédiments contaminés dans des sites d'enfouissement ou dans des installations d'élimination confinés restent le mode de gestion le plus répandu. Cependant, ce mode de traitement n'est plus une option viable en raison de la grande quantité de sédiments et la pénurie de sites d'enfouissement disponibles. Ainsi, la réduction du volume de sédiments contaminés avant enfouissement ou la décontamination totale de ces derniers représentent une voie prometteuse pour la gestion écologique et économique des sédiments. Les techniques de traitement généralement utilisées sont des techniques de lavage de sol incluant des procédés de séparation physique. Bien que de nombreuses techniques d'assainissement des sédiments soient actuellement disponibles, seules quelques-unes d'entre elles offrent une élimination simultanée des polluants organiques et inorganiques et la plupart sont spécifiques à un type de contaminant (Reis et al. 2007). De plus, les performances de nombreuses techniques de décontamination des sédiments sont limitées en raison de la forte teneur en eau (traitement thermique ou stabilisation/solidification) et la présence d'une quantité importante de particules fines dans les sédiments. Pour cette raison, la séparation physique pourrait être une alternative possible pour le traitement des sédiments contaminés et a été pratiquée dans de nombreux sites d'assainissement des sédiments (Averette et Estes 2011).

Cependant, la séparation physique est souvent une technique de rémediation spécifique à site contaminé et sa performance globale est fortement tributaire de la bonne sélection des paramètres d'opération et des conditions utilisées. Il est donc important de tester les techniques disponibles pour assainir les sédiments contaminés par des polluants mixtes.

Actuellement, la plupart des projets de traitement de sédiments contaminés sont relayés sur un concept environnemental en promouvant la réutilisation des sédiments décontaminés dans des applications aquatiques ou terrestres (reconstitution de plages ou de berges). À cet égard, un procédé de séparation physique pourrait permettre la réutilisation des sédiments traités selon les normes provinciales en vigueur. Par conséquent, l'objectif principal de ce travail de recherche est de développer une méthode de traitement simple et économiquement viable qui pourrait traiter les sédiments contaminés par des métaux et des polluants organiques et de valoriser la réutilisation des sédiments traités. Les principales techniques de séparation physique utilisées dans cette étude comprennent: le dégrillage-tamisage, la flottation, la table de Wilfley (gravimétrie) et la colonne de classification hydraulique. De plus, une étude économique de l'ensemble du procédé visant à révéler la faisabilité de ce projet à grande échelle a été réalisée.

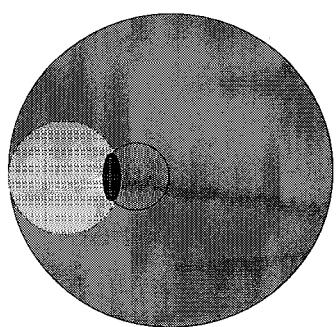
2. REVUE DE LITTÉRATURE

2.1. SÉDIMENTS CONTAMINÉS

Les sédiments marins ou provenant de nombreux cours d'eau dans le monde ont été contaminés par des polluants toxiques à des niveaux qui peuvent présenter des risques graves pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques (USEPA 1999, 2005). Les contaminants proviennent de plusieurs sources (eaux usées industrielles, eaux usées municipales, débordements d'égouts unitaires, effluents de mines, de pétrochimie, de forage et de décharge), ainsi qu'à partir de sources non ponctuelles (dépôts atmosphériques, ruissellement agricole et urbain) pour finalement se retrouver dans les sédiments où ils persistent pendant des décennies. Bien sur, la contamination confinée dans les sédiments peut éventuellement affecter la qualité de l'eau et/ou des écosystèmes aquatiques et/ou terrestres (ATSDR 2005).

2.2. SÉDIMENTS CONTAMINÉS EN AMÉRIQUE DU NORD

Environ 10% des sédiments marins aux États-Unis sont potentiellement contaminés et leur volume estimé est d'environ 910 Mm^3 sur les 9100 Mm^3 de sédiments de surface (5 cm supérieurs) que compte les États-Unis. Chaque année aux États-Unis, environ 229 Mm^3 de sédiments sont dragués pour dégager les zones portuaires à des fins de navigation. Dans ce volume, environ 2.3 à 9.2 Mm^3 de sédiments sont fortement contaminés et requièrent des mesures de décontamination (USEPA 1999) (Figure 1.1). Durant la période 1997-2010, environ 5.4 Mm^3 de sédiments contaminés provenant des Grands Lacs américains (AOCs) ont été décontaminés (Figure 1.2).



- Sédiments: env. 9.1 milliards de m^3
- Sédiments contaminés: env. 0.91 milliards de m^3
- Sédiments dragués: 229,6 millions de m^3
- Dragage des sédiments contaminés 2.3-9.2 million m^3

Figure 1.1 Volume de sédiments provenant des États Unis par différentes catégories (USEPA 1998)

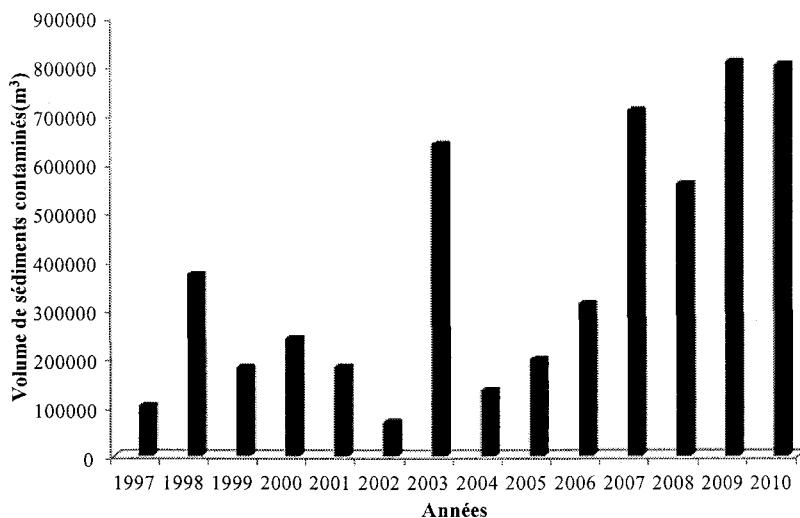


Figure 1.2 Volume de sédiments décontaminés par an dans le bassin américain des Grands Lacs au cours des années 1997 à 2010

Il existe plusieurs plans d'eau douce et plusieurs ports au Canada où des sédiments contaminés ont été signalés comme le port de Hamilton, le Canal Lachine à Montréal, le port de Montréal et divers endroits dans les lac Ontario et Erié. Jusqu'en 2010, environ 0.2 Mm³ de sédiments contaminés ont été décontaminés dans les secteurs les plus préoccupants des Grands Lacs canadiens et 1.0 Mm³ de sédiments devraient être traités après dragage dans les 10 prochaines années. Selon Parc Canada, environ 0.12 Mm³ de sédiments du Canal Lachine ont été contaminés par des métaux et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (CEAA 1996). Une récente démarche de traitement a pris en charge environ 52 000 m³ de sédiments contaminés dragués dans le port de Montréal (secteur 103) (Lepage 2012). De plus, environ 675 000 m³ de sédiments contaminés ont été quantifiés dans le récif de Randle, prêt du port de Hamilton.

2.3. SÉDIMENTS CONTAMINÉS ET LES PROBLÈMES EXISTANTS

La bioaccumulation et biomagnification des contaminants dans les organismes aquatiques et terrestres sont reconnus pour nombreuses espèces aquatiques dans lesquelles des sédiments contaminés ont été retrouvés (USEPA 1998 ; Reynoldson 1987). En raison des préoccupations croissantes dues à la bioaccumulation des polluants toxiques dans les poissons, des avis ou arrêtés limitant la consommation de poissons ont été mis en place dans de nombreuses régions des États-Unis (Mulligan et al. 2010). Jusqu'en 2008, environ 4 249 des avis limitant la consommation de poissons ont été émis aux États-Unis (USEPA 2009). La qualité des eaux de surface ou souterraines et l'utilisation de la navigation de plaisance sont les autres problèmes

associés aux sédiments contaminés. La remise en suspension des sédiments contaminés et la saturation croissante des dépôts d'enfouissement de sédiments contaminés ont limité le dragage maritime dans de nombreux ports et voies d'eau (USEPA 1993). Contrairement à l'assainissement et la gestion des sols contaminés et des eaux souterraines, les sédiments représentent un défi de plus grande envergure (USEPA 2005). En effet, les difficultés de traitement et les fortes préoccupations environnementales font des sédiments contaminés un élément environnemental égal à l'eau, l'air ou le sol (Palermo et Averett 2003).

2.4. CONTAMINANTS DANS LES SÉDIMENTS

Selon le USEPA, les principaux contaminants dans les sédiments sont les métaux lourds, les biphenyles polychlorés (PCB), les HAP, les huiles et les graisses, les pesticides et les nutriments. Beaucoup de sédiments aquatiques sont contaminés par des déchets provenant de l'extraction du pétrole et d'installations de forage et sont potentiellement contaminés par des métaux (Cu, Pb, Zn, Cr, As et Cd) et des HAP.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAP sont un groupe de composés organiques contenant deux ou plusieurs cycles aromatiques (Kim et al. 1999; Dhenain et al. 2009; Tran et al. 2009) et résultent de la combustion incomplète du pétrole, du bois, du charbon ou d'autres matières organiques. Le USEPA a établi une liste des 16 HAP déterminés comme polluants prioritaires et ils sont présentés à la Figure 1.3. Beaucoup de ces HAP sont cancérogènes et toxiques pour les êtres vivants (Peng et al. 2011; Kim et al. 1999; Bojes et Pope 2007; Gan et al. 2009). Parmi les 16 HAP prioritaires, se retrouvent: benzo (a) anthracène, le benzo (b) fluoranthène, le benzo (j) fluoranthène, le benzo (a) pyrène et dibenzo (a, h) anthracène qui sont considérés comme cancérogène (NTP 2011). La principale source naturelle de HAP au Canada est les incendies de forêt. Pourtant, il existe aussi de nombreuses sources anthropiques comme la combustion résidentielle du bois et les fonderies d'aluminium (Environnement Canada 2012). En raison des activités industrielles croissantes, les concentrations de HAP dans les sédiments du port peuvent atteindre plusieurs milliers de ppm. Plus de 150 ans d'activités industrielles au port de Hamilton ont abouti à une concentration en HAP d'environ 5 000 à 73 000 mg kg⁻¹ dans les sédiments du récif Randle (Graham et al. 2012).

Les dépôts atmosphériques de HAP par les poussières fines sont les principales sources de HAP dans l'écosystème aquatique canadien. Environ les deux tiers des HAP présents dans les eaux de surface finissent dans les sédiments. Grâce au fort coefficient de partition octanol/eau

(Kow) et à un haut coefficient de partage du carbone organique (Koc), la plupart des HAP en phase aqueuse, surtout ceux possédant un poids moléculaire moyen ou un poids moléculaire important, ont tendance à s'adsorber sur la matière organique dans les sédiments de fond (ATSDR 1995). Ainsi, les sédiments peuvent être considérés comme un réservoir de HAP et représentent une importante voie d'exposition pour les organismes benthiques. D'ailleurs, les HAP dans les sédiments peuvent être bioaccumulés par les organismes aquatiques (ATSDR 1995; Kim et al. 1999). Dans les sédiments, les HAP sont répartis sur une large gamme de tailles de particules (particules de tailles fines et grossières) (van Rijt 1993). Cependant, la plupart des HAP sont associés à de la matière organique présente dans les sédiments grossiers, tels que les lits végétaux ou les particules de charbon (Wang et al. 2001; Depree et Ahrens 2003).

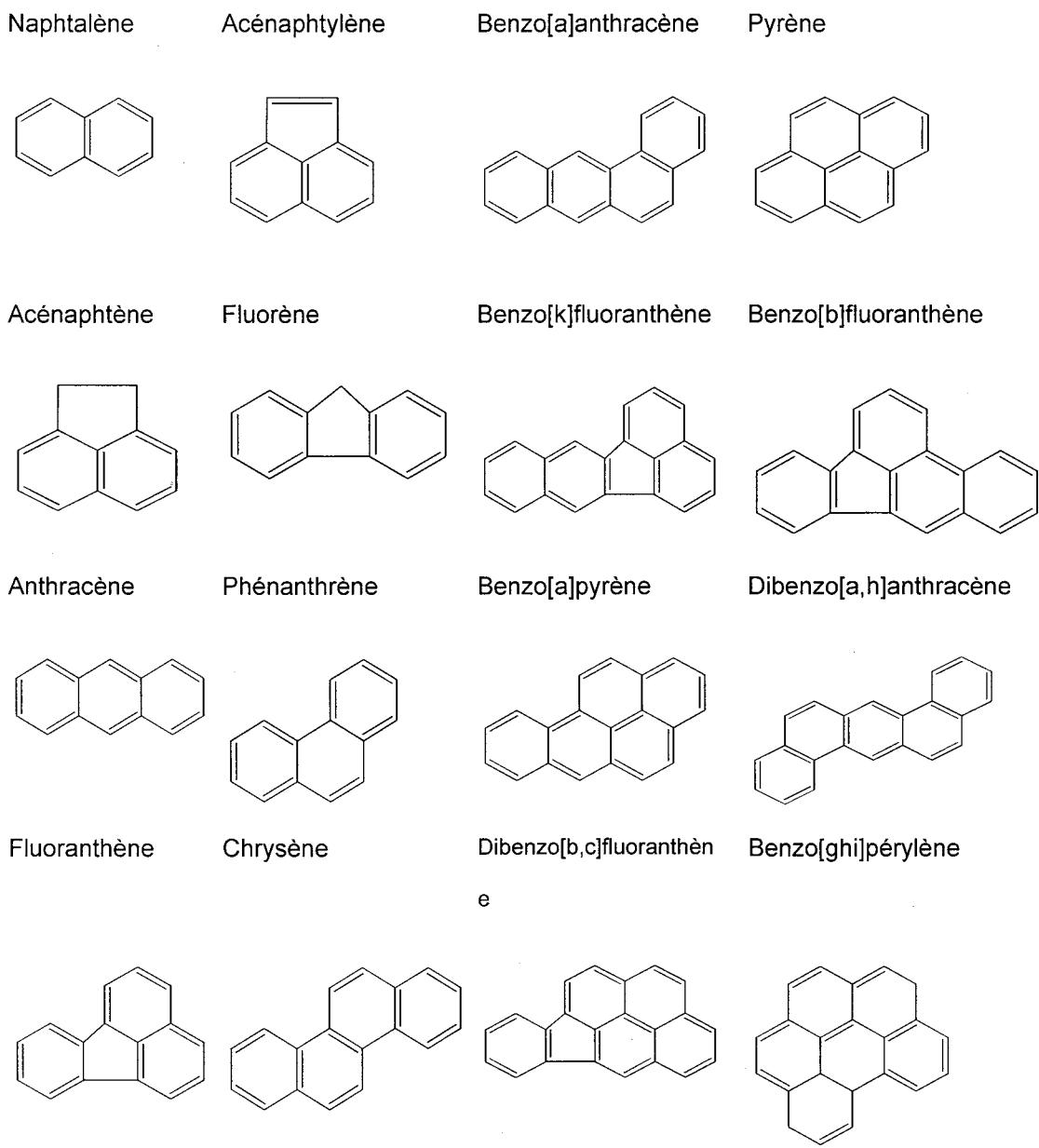


Figure 1.3 Structure moléculaire des HAP (Mouton 2008)

Métaux

Les métaux sont des constituants naturels de la croûte terrestre et sont largement répartis dans l'environnement. L'appellation de « métaux lourds » est souvent utilisée dans le domaine de l'environnement pour indiquer les métaux potentiellement toxiques. Certains métaux (Fe, Cu et Zn) sont essentiels pour les plantes et les êtres humains à de faibles concentrations. Alors que les métaux tels que Pb, Cd, Hg et As sont toxiques au-delà de concentrations spécifiques à chaque élément et à chaque organisme. Les métaux diffèrent des composés organiques

persistants de part leur nature (Ritter et al. 2002). En comparaison aux polluants organiques, la contamination métallique dans les sédiments est plus répandue. Comme les HAP, la plupart des métaux lourds sont désormais présents dans les voies navigables et accumulés dans les sédiments (Peng et al. 2009). Dans les sédiments, les métaux sont souvent concentrés dans les particules très fines, comme l'argile, le limon et la matière organique, en raison de leur grande surface spécifique et leur capacité d'échange ionique (SedNet 2004). Les métaux peuvent former des sulfures métalliques stables dans les sédiments anoxiques, donc en conditions réductrices. Toutefois, des modifications physico-chimiques peuvent provoquer la libération de métaux présents dans les sédiments. Les métaux lourds tels que Cu, Zn et Pb sont les trois principaux contaminants métalliques trouvés dans les sédiments touchés par les déchets miniers.

La concentration moyenne de Cu dans la croûte terrestre est d'environ 68 mg kg^{-1} . La concentration de Cu dans les sédiments n'ayant subi aucune contamination est généralement $<50 \text{ mg kg}^{-1}$, tandis que celles des sédiments touchés par les rejets industriels ou miniers peuvent atteindre plusieurs milliers de ppm (ATSDR 2004; Georgopoulos et al. 2001). De nombreuses études antérieures ont rapporté la présence de concentrations élevées de Cu dans les sédiments aquatiques canadiens (Chartier et al. 2001; Veetil et al. 2012). Dans les sédiments, le Cu est souvent préférentiellement lié à la fraction organique et aux sulfures (Mulligan et al. 2001a,b; Chartier et al. 2001). En ce qui concerne la toxicité du Cu chez l'homme, une exposition continue peut causer des problèmes respiratoires (irritation des voies respiratoires, toux, douleur thoracique, etc) et gastro-intestinaux (nausées, diarrhée occasionnelle) (ATSDR 2004). Le Cu est essentiel pour les plantes à l'échelle microscopique, cependant, à des concentrations trop élevées, le cuivre est phytotoxique (Lombardi et Sebastiani 2005).

Le Zn est un élément naturel, constituant de la croûte terrestre à des teneurs se situant entre 20 et 200 mg kg^{-1} . La concentration de Zn dans les sédiments peut varier de très faibles concentrations à plusieurs milliers de ppm si ces sédiments sont situés à proximité d'activités industrielles. Le Zn est un élément essentiel pour le bon fonctionnement des métalloenzymes chez les humains et les animaux. Toutefois, une exposition continue au Zn peut causer des problèmes pulmonaires et respiratoires chez l'homme (ASTDR 2005). Chez les plantes, l'excès de concentrations de Zn peut provoquer la chlorose des feuilles de jeunes plants et la diminution de la teneur en eau dans les tissus (Sagardoy et al. 2009).

Le Pb est un élément toxique que l'on retrouve dans la croûte terrestre à une concentration d'environ 13 mg kg^{-1} . Dans les systèmes aquatiques, le Pb est souvent associé à des particules solides et sédiments en suspension, ou en association avec des matières particulières, tels que les oxydes de fer et de manganèse et la matière organique (ATSDR 2007).

Directives du Québec sur la qualité des sédiments (RQS)

Afin d'assurer la protection de la vie aquatique, des normes sur la qualité des sédiments ont été mises en place par l'Environnement Canada Gouvernement du Québec. Selon les critères d'évaluation de la qualité des sédiments au Québec, il existe quatre niveaux de références (niveau rare, niveau de seuil, niveau probable, niveau fréquent). Dans les cas où la concentration de contaminant est au-dessus des normes réglementaires du niveau fréquent (FEL: frequent effective concentration level), on observe des effets néfastes sur des organismes benthiques et le site doit être décontaminé selon diverses techniques en sélectionnant des stratégies d'assainissement appropriées sans affecter la vie aquatique (Graham et al. 2012).

2.5. POLITIQUE QUÉBÉCOISE SUR LA PROTECTION DES SOLS

Dans le but de protéger l'environnement, la santé humaine et de fournir un outil efficace de gestion des sols contaminés ou de sédiments excavés, le Gouvernement du Québec a mis en place des normes d'assainissement provinciales qui prévoient les modes de gestion appropriés. Conformément à la politique québécoise sur la protection des sols, il existe quatre niveaux, ou critères spécifiques pour les concentrations de chaque contaminant à gérer pour les sols ou les sédiments pollués. Ces quatre niveaux sont les suivants: Critère A: concentration minimale dans les sols; Critère B: niveau maximum autorisé pour l'utilisation d'un site comme site résidentiel ou récréatif; Critère C: niveau maximum autorisé pour l'utilisation d'un site comme site commercial ou industriel; Critère D: niveau au-dessus duquel l'enfouissement dans des sites autorisés est théoriquement interdite (Tableau 1.1). Ainsi, les concentrations de contaminants dans les sols ou les sédiments doivent tomber sous la barre des trois premiers critères pour leur réutilisation selon l'usage (agricole, résidentiel, commercial et industriel) (MDDEPQ 1999; MDDEPQ 2001). Dans le cas contraire, le sol ou les sédiments doivent être soit traités par des unités de traitement adéquates jusqu'à ce que la concentration des contaminants répondent aux normes requises, soit disposés dans des installations gouvernementales prévues à cet effet selon les teneurs en éléments toxiques (enfouissement, usage résidentiel, industriel ou commercial selon le niveau de contamination).

Tableau 1.1 Limites réglementaires pour les métaux et les HAP dans le sol au Québec

Groupes	Contaminants	Limites réglementaires (mg kg^{-1})			
		Critère A	Critère B	Critère C	Critère D
Métaux et métalloïdes	Arsenic (As)	6	30	50	250
	Cadmium (Cd)	1.5	5	20	100
	Chrome (Cr)	85	250	800	4 000
	Cuivre (Cu)	40	100	500	2 500
	Nickel (Ni)	50	100	500	2 500
	Plomb (Pb)	50	500	1 000	5 000
	Zinc (Zn)	110	500	1 500	7 500
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	Acenaphtène	0.1	10	100	100
	Acenaphtylène	0.1	10	100	100
	Anthracène	0.1	10	100	100
	Benzo [a] anthracène	0.1	1	10	34
	Benzo [a] pyrène	0.1	1	10	34
	Benzo [b, j, k] fluoranthène	0.1	1	10	136
	Benzo [g, h, i] pérylène	0.1	1	10	18
	Chrysène	0.1	1	10	34
	Dibenzo [a, h] anthracène	0.1	1	10	82
	Fluoranthène	0.1	10	100	100
	Fluorène	0.1	10	100	100
	Indenol [1.2.3-c, d] pyrène	0.1	1	10	34
	Naphtalène	0.1	5	50	56
	Phénanthrène	0.1	5	50	56
	Pyrène	0.1	10	100	100

Critère A: Concentration minimale dans les sols (MDDEP 1999).

Critère B: Niveau maximum autorisé pour l'utilisation d'un site comme site résidentiel ou récréatif (MDDEP 1999).

Critère C: Niveau maximum autorisé pour l'utilisation d'un site comme site commercial ou industriel (MDDEP 1999).

Critère D: Niveau au-dessus duquel la cession est interdite (MDDEP 2008).

2.6. DIFFÉRENTES TECHNOLOGIES D'ASSAINISSEMENT

Le traitement des sédiments est généralement différencié par deux techniques: *in situ* (sur place) et *ex situ* (avec excavation) (Figure 1.4). Les techniques *in situ* comprennent le traitement par la mise en place de membrane ou d'argile pour étanchéifier le site (*capping*), le rétablissement naturel surveillé (MNR: monitored natural recovery), le confinement après solidification et stabilisation (S/S) et le traitement biologique et chimique (USEPA 1993). Le Tableau 1.2 montre quelques-unes des technologies d'assainissement des sédiments utilisés dans la région des Grands Lacs canadiens dans les années 1991 à 2008.

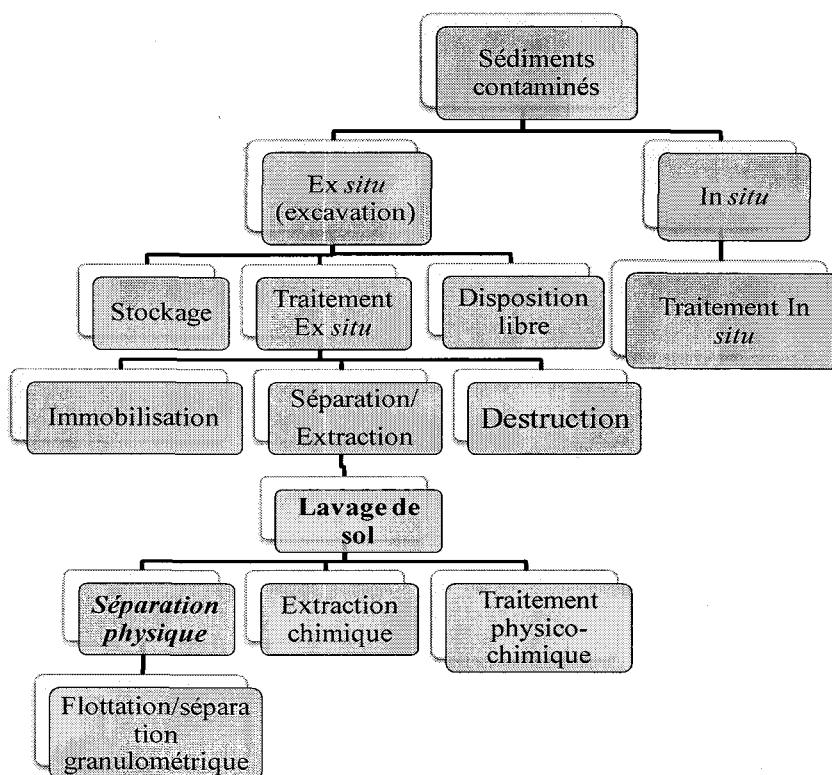


Figure 1.4 Techniques d'assainissement des sédiments

Pour le traitement *ex situ*, les sédiments contaminés dragués sont soit eux aussi disposés dans des installations de disposition confinée (CDF) ou traités sur site ou hors site avec des techniques appropriées telles que la S/S, le traitement biologique, le traitement thermique, le traitement chimique et le lavage des sols (Palermo et Averett 2003; Olin-Estes et Palermo 2001; USEPA 1993; Mulligan et al. 2001a,b).

Dans le procédé de S/S, les contaminants des sédiments sont soit physiquement piégés dans une matrice solide en utilisant des liants tels que le ciment Portland, des matières plastiques

thermo, ou chimiquement stabilisés en immobilisant les contaminants par des réactions chimiques à l'aide de produits comme la chaux (Mulligan et al. 2001a,b).

Les traitements biologiques exploitent la capacité des microorganismes comme des bactéries ou des champignons à dégrader les contaminants toxiques en composés moins toxiques ou inoffensifs. Les traitements biologiques importants sont: (i) la biolixivation, (ii) le compostage aérobiose, (iii) le traitement aérobiose, (iv) le traitement anaérobiose, (v) l'agriculture et (vi) la phytoremédiation (Rulkens 2005).

Dans les traitements thermiques, les sédiments contaminés sont chauffés à haute température afin que les contaminants soient détruits (par exemple, l'incinération, la vitrification et la pyrolyse) ou physiquement séparés par une technique appelée désorption thermique (puis brûlés). Elle est plus efficace envers les composés organiques (PCB, HAP et dioxines, etc) que les métaux (USEPA 2001a,b; Rulkens 2005).

Le lavage des sols est une technique ex situ où les contaminants sont soit concentrés dans un petit volume par des techniques de séparation physique, soit dissous dans une solution de lavage contenant des produits chimiques d'extraction (Dermont et al. 2008; Pearl et al. 2006). Une description détaillée de lavage des sols est décrite de façon plus approfondie dans le paragraphe suivant.

Tableau 1.2. Technologies d'assainissement des sédiments utilisés dans la région des Grands Lacs canadiens dans les années 1991 à 2008

Années	Grands lacs canadiens (AOCs)	Volume de sediment (m ³)	Techniques de traitement
1992/94	Collingwood	4 800	Dragage et CDF
1994	Severn Sound	375	Dragage et terre de remblais
1995	Niagara River - Welland River	11 000	Dragage et terre de remblais
1997/98	Thunder Bay - NOWPARC	11 000	Dragage et traitement thermique
1998	Thunder Bay - NOWPARC	21 000	Confinement
1998	Thunder Bay - NOWPARC	28 000	MNR
2004	St. Clair River Zone #1	13 690	Dragage, bioremediation et terre de remblais
2005	St. Lawrence River	1 30 000	MNR
2006	St. Marys River - Algoma Slip	2 630	Dragage et terre de remblais
2007	Niagara River - Lyons Creek East	300	Dragage et terre de remblais
2008	Detroit River - Turkey Creek	975	Dragage et terre de remblais

CDF: installations d'entreposage confiné; MNR: Rétablissement naturelle sous surveillance (Source: Lepage 2012).

2.7. LAVAGE DES SOLS

Le lavage des sols a été largement utilisé en Europe et plus récemment aux États-Unis et au Canada. Contrairement aux autres traitements tels que la S/S et les traitements thermiques, le lavage des sols est susceptible de traiter une grande variété de contaminants tels comme les métaux, l'arsenic, les radionucléides, les HAP, l'essence, le mazout et les pesticides (USEPA 1993). Le lavage des sols ou des sédiments contaminés s'appuie à la fois sur des techniques de séparation physique et des techniques d'extraction chimique. Le lavage des sols pour des contaminants organiques et inorganiques par une combinaison de procédés physiques a été démontré (Bergeron, 2001). Dans certains cas spécifiques (teneur et nature des contaminants) de lavage des sols, la séparation des contaminants commence par une séparation physique et peut être suivie d'une extraction chimique (Mercier et al. 2001).

Extraction chimique

L'extraction chimique implique la dissolution des contaminants dans un fluide d'extraction à base d'eau contenant des réactifs chimiques (acides, bases, agents tensioactifs, agents chélatants) et la récupération de ces contaminants dissous dans la solution par des procédés tels que l'adsorption, l'échange d'ions, la précipitation ou des processus électrochimiques (Dermont et al. 2008). L'efficacité de l'extraction chimique sur l'enlèvement de métaux dans les sols et les sédiments est principalement liée aux: (i) les caractéristiques du sol ou des sédiments telles que la taille des particules, la capacité d'échange cationique, la teneur en matière organique, (ii) concentrations des contaminants et de la distribution et speciation, et (iii) aux conditions de traitement qu'il faut optimiser telles que le pH, la densité de la pulpe, la température, etc (Dermont et al. 2008).

Dans le lavage des sols ou des sédiments, des tensioactifs sont couramment utilisés pour extraire les HAP (Ahn et al. 2008; Peng et al. 2011; Mouton et al. 2009a; Khodadoust et al. 2005; Zhu et Feng 2003), tandis que l'extraction des métaux peut être faite avec des solutions de lavage contenant des acides inorganiques (Bisone et al. 2012), des acides organiques, chelatants (Di Palma et Mecozzi 2007; Polettini et al. 2007, 2009; Mouton et al. 2009; Polettini et al. 2009) et biosurfactants (Mulligan et al. 1999; 2001b). Contrairement à la séparation physique, l'extraction chimique est souvent un traitement relativement onéreux en raison du coût élevé réactifs et de la récupération des contaminants et des réactifs du procédé (Pearl et al. 2006).

Séparation physique

Les techniques de séparation physique aussi appelées techniques de traitement des minerais, ont longtemps été utilisées dans l'industrie minière pour séparer et concentrer des particules minérales (Wills 1995). Récemment, ces techniques ont été adaptées pour traiter les sédiments et les sols contaminés à grande échelle en association avec les techniques d'extraction chimique, appelées lavage des sols (Dermont et al. 2008; Olin-Estes et Palermo 2001; Averett et Estes 2011). Dans le domaine de traitement des sols et des sédiments, la séparation physique est souvent pratiquée comme une méthode de gestion car elle réduit de manière significative le volume de sédiments contaminés qui nécessitent une étape de transport, de traitement ou un enfouissement (USEPA 1994). Les techniques de séparation physique concentrent les particules sur lesquelles sont fixées des contaminants dans un petit volume de sédiments et laisse ainsi une fraction importante décontaminée ou partiellement décontaminée qui peut être (i) réutilisée comme sol réhabilité à des sites spécifiques selon les normes provinciales, (ii) utilisée pour le remblayage de terrain, et (iii) entreposée comme matériau moins dangereux que le sol d'origine à des coûts d'entreposage moindres (Pearl et al. 2006; ITRC 1997).

Les fractions qui ont ainsi concentré la contamination, dont le volume est faible, peuvent être disposées sur un site d'enfouissement contrôlé pour les déchets dangereux ou soumis à un traitement final (Pearl et al. 2006). La séparation des particules par des techniques de séparation physique est basée sur les différences de propriétés physiques des particules. Ces propriétés physiques sont,- la taille, la densité, la gravité spécifique, la chimie de surface et les propriétés magnétiques. Les techniques de traitement des minerais utilisées pour la séparation de particules comprennent la séparation par tranche granulométrique, la classification hydraulique ou l'hydrocyclonage , la séparation par gravité, la flottation, la séparation magnétique et l'attrition (Fuerstenau et Han 2003; Wills et Napier-Munn 2006; Dermont et al. 2008; Mercier et al. 2001; Sierra et al. 2010).

La décontamination des sédiments ou des sols basés sur la technique de lavage des sols est généralement réalisé par une série de technologies. La sélection et la configuration de techniques de séparation pour des procédés de séparation physique sont principalement basées sur la distribution de la taille des particules et la distribution des contaminants dans les fractions de tailles différentes (granulochimie) (Mann 1999). Selon le site et le type de sédiments contaminés ainsi que les caractéristiques des contaminants, les principaux composants d'une chaîne de procédés de séparation physique peuvent varier.

Il y a plusieurs techniques sur le marché actuel de la décontamination des sédiments. Les techniques de séparation physique (tamisage, classificateurs et séparation par gravité) sont présentées. La flottation sera présentée de façon plus approfondie dans les sections suivantes.

Tamisage

La séparation physique commence généralement par une étape de tamisage qui sépare les particules en fonction de leur taille. Des tamis sont utilisés dans l'assainissement des sédiments comme les tamis grizzly, trommels, tamis vibrant, etc. Les tamis Grizzly permettent de séparer les débris et les roches, tandis que les tamis vibrants sont utilisés pour la séparation du gravier et roches. Le tamisage humide avec des tamis vibrants peut séparer les particules de taille variant de 150 à 3 000 µm (Smith et al. 1995).

Classificateurs

Les classificateurs (hydrocyclone, classificateur en spirale et classificateur à lit fluidisé) permettent une séparation basée principalement sur la taille et la densité des particules (Dermont et al. 2008; Mercier et al. 2002; Pearl et al. 2006). L'hydrocyclone utilise la force centrifuge pour séparer des sols à traiter en fractions de sable et de fines (argile et de limon) en accélérant la vitesse de sédimentation des particules. C'est l'unité de fonctionnement principale dans de nombreuses usines de traitement de sol (Mann 1999) et elle est couramment utilisée dans les fractions de sols de 40 à 400 µm (USEPA 1994) car elle a un faible coût d'opération et d'investissement. D'ailleurs, l'hydrocyclone fut l'unité principale de séparation des particules utilisée dans les projets d'assainissement des sédiments à Miami River (FL), Fox River (WI), et Marina del Rey Harbor (CA) (Averett et Estes 2011). L'utilisation de ce procédé sur des friches industrielles contaminées par des cendres de pyrite (<125 µm) ont montré une concentration des métaux lourds (As, Cd, Cu, Pb, Hg et Zn) dans les fractions fines avec un rendement de sol traité de 80% (Sierra et al. 2010).

Séparation par gravité

La séparation par gravité utilise les différences de densité des particules à séparer. Bien que la densité soit le principal facteur relatif à la séparation par gravité, la taille des particules peut affecter de manière significative l'efficacité des séparations par gravité (Fuerstenau et Han 2003). Les séparateurs gravimétriques les plus couramment utilisés sont les jigs, les spirales et les tables à secousses. Les jigs sont généralement utilisés pour traiter le sable grossier (800 – 2 000 µm) et des fractions de gravier (2 000 – 6 000 µm), mais il peut séparer efficacement les particules jusqu'à 150 µm (Dermont et al. 2008). La spirale peut traiter des particules dont la

taille varie de 75 à 3 000 µm (Mercier et al. 2001; Wills 1995). La table vibrante sépare les particules d'une taille allant de 3 000 m à 73 µm et est efficace pour séparer des particules grossières ou légères à partir de fractions de particules denses. Le multi-séparateur par gravité et la table de Bartles-Mozley peuvent être utilisés pour traiter les particules dans la gamme de taille de 5 à 100 µm (Smith et al. 1995). La séparation par gravité a aussi été utilisée pour la séparation des métaux lourds (Pb, Zn, Cu et Sb) dans les sols (Mercier et al. 2001; Laporte-Saumure et al. 2010).

La séparation par gravité peut ne pas être efficace dans les cas où les particules ont une distribution de taille trop large ou avoir une distribution de densité trop étroite (Dermont et al. 2008). En raison des faibles différences de densité entre les minéraux des sédiments la séparation par gravité peut ne pas être efficace. Dans les sédiments, les contaminants organiques (HAP) sont souvent associés à des matières organiques comme de la matière végétale, des fragments de feuilles, des particules de charbon et d'autres détritus organiques qui sont caractérisées par leur faible densité. Cette faible fraction organique légère peut être efficacement séparée des sédiments minéraux par les techniques de séparation gravimétrique (Olin-Estes et Palermo 2001; USEPA 1993). Des séparateurs gravimétriques ont notamment été employés pour éliminer les matières organiques légères (charbon, matières végétales et des particules de tourbe) de la fraction de sable des sédiments contaminés dragués dans la rivière Saginaw (USEPA 1995).

2.8. FLOTTATION

La flottation est un procédé physico-chimique de séparation qui utilise les propriétés hydrophile-hydrophobe des minéraux pour séparer les particules, de manière sélective, à partir de la pulpe de minerai (Figure 1.5). La séparation est basée sur le fait que les particules hydrophobes vont préférentiellement adhérer aux bulles d'air introduites dans la pulpe qui vont elles même former la mousse, tandis que les particules hydrophiles restent dans la pulpe (Wills et Napier-Munn 2006; Fuerstenau et Han 2003). La flottation a été largement utilisée dans l'industrie de la transformation des minéraux pour séparer les minéraux de forte valeur, souvent pour des minéraux sulfurés, du minéral hydrophile (Wills et Napier-Munn 2006)

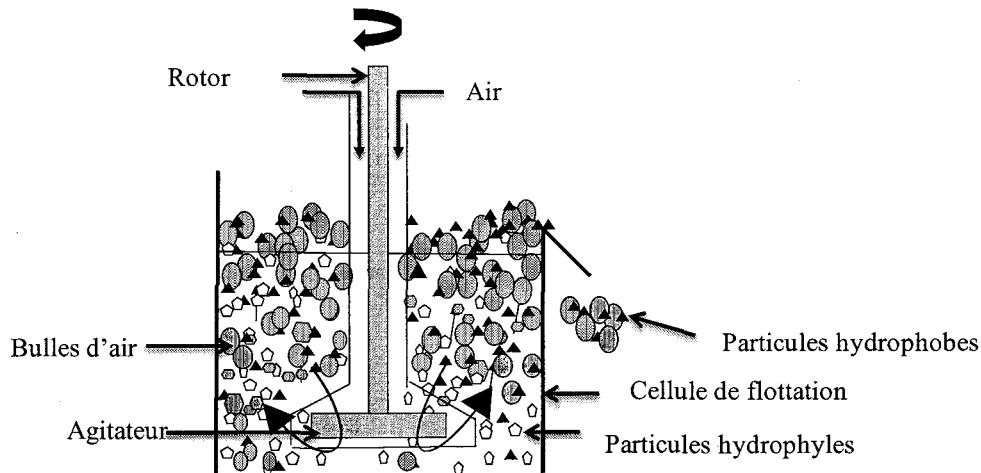


Figure 1.5 Schéma d'une cellule de flottation

Réactifs de flottation

Comme la plupart des surfaces minérales ne sont pas favorables au procédé de flottation, il est nécessaire d'utiliser des produits chimiques pour les rendre hydrophobe et permettre la formation d'une mousse stable visant une bonne séparation par flottation. Les réactifs utilisés pour la flottation peuvent être classés, principalement, en trois groupes: les collecteurs, les agents moussants et les conditionneurs (ou agent modifiant).

Les surfactants sont des composés organiques qui rendent des particules hydrophobes. Le groupe polaire du surfactant s'attache au minéral et la partie hydrophobe de cet ensemble s'associe aux bulles d'air pour monter à la surface de la pulpe. (Figure 1.6).

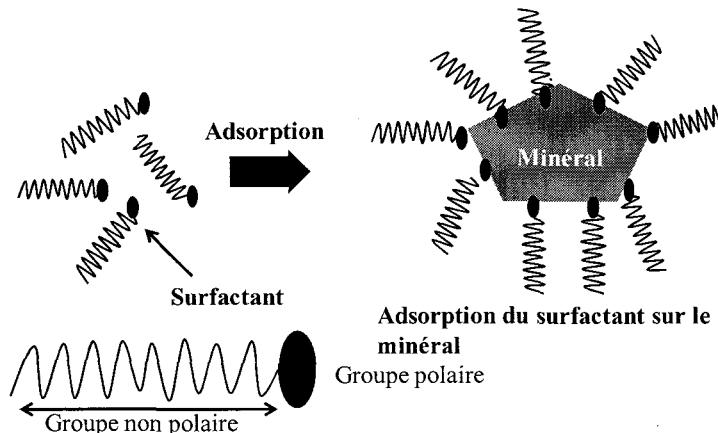


Figure 1.6 Adsorption d'un surfactant sur une surface minérale

La couche hydrophobe ainsi formée permet une meilleure fixation des bulles d'air sur la surface des particules et facilite la flottation des particules hydrophobes (Bulatovic 2007; Wills et Napier-Munn 2006). Il existe deux types de collecteurs: les collecteurs ionique et non ionique. Le diesel

et le kérosène sont de bons exemples de collecteurs non ioniques et ont été utilisés dans de nombreuses études de flottation à l'échelle laboratoire sur des sols et les sédiments contaminés en métaux (Cauwenberg et al. 1998a, b; Dermont et al. 2010; Abd El-Rahman et al. 1999; Vanthuyne et Maes 2002, 2007). Les collecteurs ioniques sont des composés organiques à chaîne hydrocarbonée non polaire avec un seul groupe fonctionnel polaire. Ils sont en outre classés en fonction de leur forme anionique ou cationique qui leur confère un caractère hydrophobe ou hydrophile. Le xanthate et le dithiophosphate sont de bons exemples de surfactants anioniques. Ils sont sélectifs envers la flottation des sulfures métalliques et ont été utilisés pour la flottation du métal dans les sols et les sédiments (Dermont et al. 2010; Vanthuyne et Maes 2002, 2003, Veetil et al. 2012).

Les agents moussants sont des composés tensio-actifs utilisés pour former une couche de mousse stable permettant d'étendre la stabilité des bulles d'air fixées aux particules. Ils s'adsorbent sur l'interface air-eau, formant une enveloppe sur les bulles d'air ce qui leur évitent d'éclater (Bulatovic 2007). Methyl isobutyl carbinol (MIBC) est bien connu comme agent moussant neutre (alcools aliphatiques) utilisé dans de nombreuses études de flottation sur les sols et les sédiments contaminés.

Les conditionneurs sont des réactifs utilisés pour modifier l'interaction du surfactant sur la surface minérale en augmentant ou diminuant l'adsorption sélective de surfactant sur la surface minérale. Les conditionneurs de pH inhibent ou activent l'interaction minérale du surfactant en modifiant le pH de la pulpe puisque l'absorption du surfactant et la chimie de surface des surfaces minérales sont souvent liées au pH de la pulpe (Bulatovic 2007). Dans l'ensemble, la flottation sélective des minéraux est fortement tributaire du choix du collecteur (phase spécifique) et du pH de la pulpe (Wills et Napier-Munn 2006; Wilichowski et al. 1998).

Application de la flottation aux sols contaminés et aux sédiments

L'utilisation de la flottation pour la séparation des métaux (Venghaus et Werther 1998; Cauwenberg et al. 1998a,b; Bergeron et al. 2001; Vantuyne et Maes 2002; Vanthuyne et Maes 2007; Dermont et al. 2010; Veetil et al. 2012; Kyllonen et al. 2004), des contaminants organiques (HAP, les huiles et PCB) (Bergeron et al. 2001; Huang et al. 2003; Mouton et al. 2009a,b, 2010; Mulleneers et al. 2002; Zhang et al. 2001) et les radionucléides (USEPA 2001b) de sédiments contaminés, des sols et des résidus d'aluminium a été étudiée par plusieurs chercheurs. Les exemples de l'usage de la flottation pour décontaminer des sols ou des sédiments à l'échelle réelle sont rares. La seule répertoriée est celle de King of Prussia Superfund site (Dermont et al. 2008; Mann 1999). Elle suit une séparation granulométrique par

hydrocyclone basée sur la taille des particules et vise à traiter les fractions fines contaminées, en particulier les métaux (Dermont et al. 2008).

Études de la flottation à l'échelle laboratoire des sols et des sédiments contaminés par de métaux et des HAP

La faisabilité d'un lavage des sols efficace est fortement tributaire de la fraction argile et limon contenue dans les sédiments qui constituent généralement la majeure partie des sédiments d'origine. La difficulté rencontrée pour traiter des fractions très fines a souvent conduit à leur entreposage dans des sites spécialisés d'enfouissement après une étape de déshydratation (Bergeron et al. 2001). Toutefois, le lavage des sols à l'aide d'un procédé de flottation pourrait être utilisé pour traiter les fines fractions contaminées (Dermont et al. 2010; Bergeron et al. 2001; Wilichowski et al. 1998; Mullenners et al. 2002). Le Tableau 1.5 passe en revue certaines études de flottation à l'échelle laboratoire concernant l'élimination des métaux et des contaminants organiques (HAP, PCB et les huiles) dans les sols et les sédiments.

Cauwenberg et al. (1998a,b) ont étudié la séparation par flottation des métaux lourds à partir de fractions de sédiments fins (70% en dessous de $<5\text{ }\mu\text{m}$) avec différents pH de pulpe en utilisant une flottation avec agitation mécanique. La plupart des métaux étaient sous forme de sulfure dans les sédiments. Avec du kérozène, une meilleure récupération des métaux (de l'ordre de 80%) a été remarquée pour la plupart des métaux (Cd, Zn, Pb et Cu). Un taux de récupération des mousses (concentré) (le rapport entre la masse de mousse à la masse totale de sol) de 30% a été obtenu avec des pH de pulpe de 8 à 9. Lors de la flottation des métaux, la matière organique a, elle aussi, été flottée de manière sélective de part son caractère hydrophobe. Cela démontre que la flottation simultanée des métaux et les contaminants organiques (susceptibles de présenter avec de la matière organique dans les sédiments) est possible. Une sélectivité de flottation maximale a été trouvée pour les fractions 20-50 μm et minimales pour la taille des particules fines de moins de $<5\text{ }\mu\text{m}$.

Venghaus et Werther (1998) ont effectué des essais de flottation (hydrocyclone underflow) sur des fractions (40-355 μm) contaminées par du Zn ($3\text{ }179\text{ mg kg}^{-1}$). La flottation avec un prétraitement chimique a entraîné une très bonne sélectivité de flottation du Zn (facteur de concentration (FC) de 6.6) avec une proportion massique de mousse de 5%, alors que les résultats pour la flottation sans pré-traitement chimique étaient très faibles (FC de 1.9 pour la sélectivité de flottation et 35% de masse de mousse).

L'étude de la flottation sur les sédiments de dragage (Canal Gent Terneuzen, Belgique) contaminés par du Cu, Pb et Zn en utilisant une cellule de flottation Denver avec différents surfactants (Diesel, potassium éthylxanthate (KEX), et le diesel + KEX) a montré un taux de récupération de 88% pour le Cu, Zn et Pb avec un taux de masse de mousse (concentré) de 37-38% (Abd El-Rahman et al. 1999).

Tableau 1.3 Études de flottation à l'échelle laboratoire sur les métaux et les HAP ou HPT présents dans des sédiments contaminés

Matrice (taille des particules)	Contaminants (mg kg ⁻¹)	Technologie de flottation	Collecteur	Récupération des métaux ou HAP (%)	Enlèvement des métaux ou HAP (%)	Récupération massique (%)	Références
Sédiments (70% <50 µm)	Cd(13), Cu (128), Pb (721), Zn (3200)	Cellule de Denver	Kerosene	52-60 et 70-80		18-30	Cauwenberg et al. (1998a,b) ^a
Sol (40-355 µm)	Zn (3200)	Cell	DTP ^b , KHX ^c , OAA ^d	35		5	Venghaus et Werther (1998)
Sédiments (83% <100 µm)	Zn (2763), Pb (734), Cd (18), Cu (154)	Cellule de Denver	KEX ^e , Diesel	85-89 (Zn, Cu, Pb)	76-83	37-38	Abd El-Rahman et al. (1999)
Sédiments (32-60% <45 µm)	As, Co, Cu, Zn and Se (723-3202) ^f ; HPT (370- 24000) ^g	Flottation en colonne	KAX ^h Witconol SN-70 Hostapur SAS	70-86 (métaux) 70-90 (HPT)			Bergeron et al. (2001)
Sol (0-2 mm)	Cd (8), Cu (68), Pb (142), Zn (357)	Cellule de Denver	KEX	40-50		30	Vanthuyne et Maes (2002)
Sédiments (70% <50 µm)	Cd (13), Cu (128), Pb (721), Zn (3200)	Cellule de Denver	KEX Kérosène	60-70, 80-90		19-33	Vanthuyne et al. (2003)
Sédiments	Cd (5-13), Cu (100-200), Pb (170-340), Zn (870- 1515)	Cellule de Denver	Kérosène	40-90		20-30	Vanthuyne et Maes (2007) ^a
Sol (<250 µm)	Cu (2543), Pb (2168), Zn (7939), As (101), Cd (25)	Cellule de Denver	Kérosène, KAX	42-52, 50-61	31-42, 32-45	17-20	Dermont et al. (2010)
Sédiments (<32 µm)	HAP (157-1800)	DAF cell ⁱ	Aerophine Diesel, Montonol		17-45, 26-60	9-16, 50-71	Mulleneers et al. (2002)
Sol (<2 mm)	HAP (1330-3960)	Cellule de Denver	CAS ^j	56-94	68-88	14-20	Mouton et al. (2009a,b)

^a Données de Dermont et al. (2010); ^b DTP = Dithiophosphate; ^c KHX = Xanthate de potassium hexyle; ^d OAA = Oleylamine acétate; ^e KEX = Éthylxanthate de potassium; ^f La valeur représente la somme des teneurs en As, Co, Cu, Zn, et Se; ^g HTP=Hydrocarbures pétroliers totaux ; ^h KAX = Potassium amylique xanthate; ⁱ DAF = Flottation à l'air dissous; ^j CAS = Cocamidopropylhydroxysultaine.

Bergeron et al (2001) ont décontaminé des sédiments contaminés par des métaux (As, Co, Cu, Se, Zn) et des hydrocarbures pétroliers totaux en utilisant un procédé breveté de flottation en colonne. Ce procédé fonctionne en deux étapes successives, une pour les contaminants organiques et une pour les contaminants inorganiques (métaux). Les produits utilisés sont le KAX, le MIBC, le Witconol SN-70, et le Hostapur SAS. Des sédiments du port de Montréal, du port de Québec et du banc de sable de New Carlisle ont subi un enlèvement de 70 à 90% des HPTet de 70 à 86% des métaux.

Vanthuyne et Maes (2002) ont étudié l'effet de la sulfuration sur la sélectivité de la flottation des métaux présents dans des fractions de sols contaminés (0-2 mm) en utilisant du kérósène et du KEX comme surfactants et le MIBC comme agent moussant dans une cellule de flottation Denver. Il n'y avait pas de différence significative dans les facteurs de concentration des métaux obtenus pour les sédiments traités (oxiques et anoxiques) ou non traités. Une autre étude de flottation par Vantyune et al. (2003) sur les sédiments contaminés comprenant l'utilisation de KEX et le kérósène a donné une bonne récupération des métaux lourds de l'ordre 60-90% avec un taux de récupération massique (mousse) de 20-30%. Les résultats de flottation obtenus pour le kérósène et le KEX ont donné des résultats à peu près semblables.

Vanthuyne et Maes (2007) ont étudié la flottation à étapes multiples pour la récupération des métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) à partir de quatre types de sédiments anoxiques contaminés en utilisant du kérósène comme surfactant et du MIBC comme agent moussant dans une solution d'électrolyte. La sélectivité de flottation observée pour différents sédiments a été variable (facteur de concentration 1.7 à 3.2). Pour tous les sédiments, la sélectivité de flottation a diminué après la 1ère étape de flottation et la récupération des métaux issus de la 2ième flottation était principalement due à l'entraînement de particules très fines dans la mousse. La sélectivité de récupération du métal a cessé après les cinq premières minutes, le facteur de concentration s'approchant alors de 1.

Dermont et al. (2010) ont étudié la flottation des sols de friches contaminées par des métaux lourds (Zn, Pb, Cu, As et Cd) dans une cellule de flottation Denver en utilisant du kérósène et KAX (potassium amyle xanthate) comme surfactants. Les essais de flottation globaux ont montré une récupération des métaux (galène et sphalerite) de 42-52% et un facteur de concentration supérieur à 2.5. L'étude de la granulométrie sur la performance de flottation a montré une sélectivité élevée pour la fraction intermédiaire (38-63 µm) et faible pour les fractions fines (<20 µm) et grossières (125-250 µm). L'étude de l'efficacité de la flottation a montré une sélectivité maximale dans les premières 2.5 à 5 min. Après ce délai, la sélectivité a

considérablement diminué en raison de l'entraînement de particules très fines (Dermont et al. 2010).

La séparation par flottation des HAP dans les sols a été bien documentée par l'équipe de recherche à l'INRS-ETE (Mouton et al. 2009a,b, 2010; Trah et al. 2009; Dhenain et al. 2009). Mouton et al. (2009a,b) ont évalué la flottation/solubilisation (les métaux ne sont pas flottés dans ce cas) des sols contaminés par des HAP et des métaux (Pb, Zn, Cr et Cu) en utilisant du CAS (cocamydopropylhydroxysultaine) comme principal tensioactif. La flottation des sols contaminés à l'aide de CAS (5 g kg⁻¹ de sol), NaCl (5.5 M) à pH 3 a permis jusqu'à une élimination de 90% des HAP et du Pb. Mullaneer et al. (2002) ont étudié la flottation des HAP présents dans les fractions fines de sédiments (<32 µm) en utilisant une unité de flottation à air dissous et fait état d'un d'enlèvement des HAP variable (environ 17-60%) avec plus ou moins de masse de mousse (concentré).

Bien que la flottation soit connue pour être efficace et pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques hydrophobes, leur élimination simultanée par flottation n'a pas été encore bien étudiée. Un traitement distinct des contaminants organiques et inorganiques provenant des sédiments contaminés par flottation en colonne a été inventé par Bergeron et al. (2001). Dans une étude récente réalisée par Mouton et al. (2009), l'élimination simultanée du plomb et de HAP provenant de sols contaminés a été évaluée par dissolution du Pb en fractions liquides et par la concentration des HAP dans les fractions solides de mousse.

Préoccupations relatives à la flottation des métaux présents dans les fines particules de sédiments contaminés

Contrairement à la flottation des minéraux, la flottation utilisée pour traiter les métaux présents dans les sédiments et les sols contaminés est moins efficace en raison de nombreux facteurs comme: (i) la spéciation des métaux parmi les différentes phases géochimiques, (ii) la répartition de particules de métal dans les différents fractions granulométriques, (iii) la présence de matière organique, (iv) la présence d'une grande quantité de particules fines (<10 µm) (Cauwenberg et al. 1998a,b; Vanthuyne et al. 2003) et (v) la morphologie des particules contenant des métaux (Dermont et al. 2010). Contrairement aux minéraux, les métaux dans les sols et les sédiments sont présents sous différentes formes chimiques et plusieurs des formes métalliques formées se distinguent par leur caractère hydrophobe. Le caractère hydrophobe diminue dans l'ordre qui suit: sulfures > sulfates > carbonates > chlorures > phosphates > oxydes > hydroxydes > silicates et quartz (Wills 1995). Pour la flottation sélective des métaux, il est nécessaire de disposer de ces derniers dans une forme chimique particulière. Cependant,

de nombreuses études de flottation à l'échelle laboratoire ont démontré que la sulfuration ne peut pas améliorer la sélectivité de flottation dans le cas des sols contaminés et des sédiments hétérogènes (Dermont et al. 2008; Vanhyune et Maes 2002).

La plupart des sédiments anaérobies sont souvent riches en matière organique hydrophobe et la présence de grandes quantités de substances humiques peut gêner la sélectivité de flottation pour les métaux comme il s'adsorbe sur les sulfures métalliques et réduit ainsi l'exposition de la surface des particules hydrophobes au collecteur (Vanhyune et al. 2003).

Par rapport aux sols contaminés, les sédiments sont composés d'une grande quantité de particules fines telles que l'argile, le limon et le sable fin qui se retrouvent entraînées dans les mousses. C'est un problème important, car il augmente la masse de mousse tout en diminuant la qualité des mousses. L'entraînement des fines dans la mousse est un problème sérieux lors du traitement des sols et sédiments fins (Kirjavainen 1996; Mulleneers et al. 2002). De plus, la récupération des particules fines est plus importante dans les cellules à agitation mécanique de type Denver en raison de la forte turbulence créée par la turbine. Un autre problème majeur avec les particules fines est la consommation excessive, par adsorption, des réactifs de flottation (collecteurs) qui entravent la flottation sélective des métaux. L'entraînement de particules fines peut être réduit dans une certaine mesure par le choix de la colonne de flottation (Bergeron et al. 2001) et la technique de flottation à l'air dissous (Mulleneers et al. 2002).

La sélectivité de la flottation est fortement liée à la taille des particules. De nombreuses études ont déjà été menées pour connaître l'importance de la taille des particules sur la sélectivité de la flottation des métaux dans la pratique conventionnelle de flottation des minéraux (Trahar 1981) et dans la flottation du sol ou de sédiments contaminés (Cauwenberg 1998b; Dermont et al. 2010). Toutes ces expériences ont démontré que la sélectivité d'un essai de flottation est bonne pour les tailles de particules intermédiaires (20-70 µm) (en raison des collisions des particules et des bulles d'air) et relativement mauvaise pour les particules très fines (<10 ou 20 µm) (en raison de l'entraînement et des rares collisions des particules avec les bulles d'air) (Cauwenberg et al. 1998b). Ainsi, le pourcentage massique et la concentration des contaminants sur des fractions de tailles différentes peuvent avoir une influence significative sur la sélectivité de flottation des métaux. Malheureusement, la teneur en particules fines (<20 µm) dans la plupart des sédiments dragués est élevée et rend difficile le processus de flottation. Ainsi, le traitement de ces fractions fines de façon séparé serait plus bénéfique.

3. HYPOTHÈSES DE RECHERCHE ET OBJECTIFS

L'hypothèse que les procédés physiques de séparation sont des techniques prometteuses et efficaces pour décontaminer des sédiments est posée. Leurs applications pour assainir les sédiments contaminés, par rapport aux méthodes de traitement conventionnelles ou l'élimination dans des installations confinées ou des sites d'enfouissement, pourraient être bénéfiques en termes de faible coût de traitement et de la réutilisation potentielle des sédiments traités. La présente recherche pose aussi l'hypothèse qu'il est possible d'enlever simultanément lors d'une même flottation le Cu et les HAP contaminant un sédiment. Comme la flottation exploite la nature hydrophobe des particules et est efficace pour le traitement de fractions fines, la flottation sélective des sulfures métalliques hydrophobes (et des oxydes) et des contaminants organiques à partir des fractions fines des sédiments pourrait être possible en utilisant des réactifs de flottation appropriés dans des conditions optimisées. La séparation des matières organiques grossières de faible densité de la fraction dense des sédiments par séparation gravimétrique peut s'avérer efficace pour l'entraînement des HAP car ils sont principalement présents dans la matière organique des sédiments.

3.1. OBJECTIFS

L'objectif principal de ce travail de recherche porte sur le développement d'une méthode de traitement pour la séparation simultanée du métal (Cu) et des contaminants organiques (HAP) contenus dans des sédiments de dragage. Ce travail de recherche vise à étudier la faisabilité de la technique de flottation pour décontaminer les fractions fines des sédiments de manière sélective en flottant simultanément les métaux et des HAP avec des réactifs de flottation spécifiques et les conditions optimales. De plus, il est également proposé de traiter des fractions de sédiments grossières en utilisant leur densité et la technique de séparation granulométrique des particules.

Sur la base des hypothèses mentionnées ci-dessus, les objectifs spécifiques du travail sont les suivants:

1. Caractérisation physico-chimique des échantillons de sédiments (caractérisation de base, analyse de texture);
2. Étude de la spéciation des métaux dans les sédiments par la technique d'extraction séquentielle et observation au microscope à balayage électronique;
3. Identifier un surfactant approprié spécifique et optimiser les différents

paramètres du procédé de flottation (dose de surfactant, pH de la pulpe, la vitesse du rotor, le débit d'air, la concentration ionique et de la DP) pour la séparation sélective des contaminants dans la fraction de sédiments (0-250 µm);

4. Entraîner de manière simultanée les métaux et les HAP dans des échantillons de sédiments par plusieurs étapes de flottation successives dans des conditions optimisées;
5. Étudier l'effet de la taille des particules sur la sélectivité de la flottation;
6. Évaluer l'efficacité de la table Wilfley et de la colonne de séparation sur les contaminants à partir des fractions de sédiments 0.25 et 2 mm - > 2 mm;
7. Effectuer une étude économique globale du procédé de décontamination.

3.2. ORIGINALITÉ DE LA RECHERCHE

Bien que la décontamination des sédiments par des techniques de séparation physique se fasse déjà beaucoup en Europe, cette technique n'a pas fait l'unanimité en Amérique du Nord. Peu d'applications concrètes ont été effectuées jusqu'à présent en utilisant la flottation. Une grande partie du procédé de séparation physique qui a déjà été testé pour la décontamination des sédiments est limitée au simple tamisage et autres techniques de séparation granulométriques. Il serait donc judicieux de tester l'efficacité de la flottation pour traiter les fractions fines des sédiments. La flottation est connue pour être efficace sur la séparation des contaminants organiques et inorganiques l'un après l'autre. En revanche, il y a eu peu d'études sur la séparation simultanée des ces types de contaminants.

L'originalité de ce travail réside dans le fait qu'il explore la faisabilité de la technique de flottation pour séparer simultanément les métaux et les HAP à partir des fractions fines de sédiments. Ceci n'a jamais été démontré. De plus, cette étude propose une solution simple et économique comme méthode de séparation physique visant la décontamination des sédiments contaminés par des polluants mixtes.



4. DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE

La première partie de ce travail de thèse de doctorat portrait sur la caractérisation des sédiments afin d'avoir un aperçu des contaminants et identifier les techniques appropriées de séparation physique susceptibles de traiter les sédiments de Sandy Beach. Les paramètres des différents procédés ont été examinés et optimisés pour obtenir les meilleurs résultats de décontamination. En utilisant des conditions optimales de fonctionnement, les sédiments contaminés ont été soumis à différentes techniques de traitement selon le plan de travail proposé.

L'approche méthodologique adoptée pour le traitement du sol de Sandy Beach comprend: (i) la caractérisation des échantillons de sédiments (analyse de la texture, la charge de contaminants et de distribution, étude minéralogique, etc), (ii) la sélection et l'application de différentes techniques de séparation physique, (iii) la faisabilité et l'étude de la réutilisation des eaux usées de procédé (flottation), et (iv) l'analyse économique global du procédé de traitement.

4.1. CARACTÉRISATION DES SÉDIMENTS

Pour cette étude, les sédiments contaminés par des métaux, particulièrement en Cu, et les HAP proviennent de Sandy Beach (Gaspé, QC, Canada) (Figure 1.7). La forte concentration en Cu dans les sédiments de Sandy Beach résulte de plus de 50 ans de transport maritime de Cu dans le Port de Gaspé pour les installations de fonderie de l'usine de Murdochville. Trois échantillons de sédiments (13S, 14B et 24A), présentant une différence de contamination et des tailles des particules différentes, ont été utilisés pour l'étude. Parmi ceux-ci, les sédiments 13S et 14B ont été utilisés dans l'intégralité du procédé de traitement, alors que l'échantillon 24A a été utilisé seulement pour l'essai de flottation.

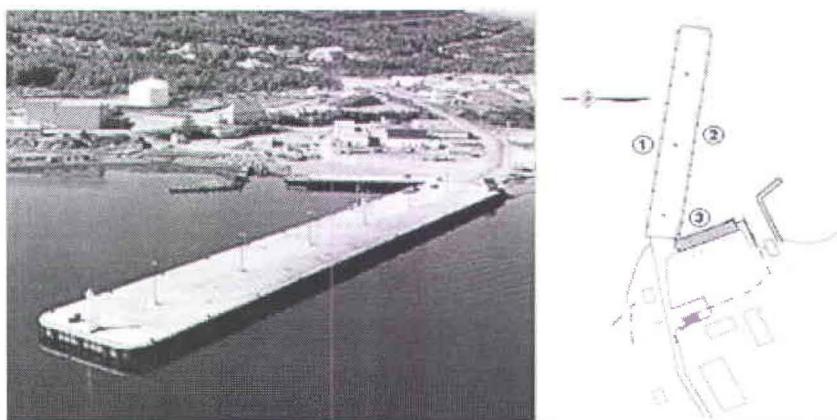


Figure 1.7 Une photographie et une représentation schématique du port de Gaspé à Sandy Beach
(Source: Transports Canada, <http://www.tc.gc.ca>)

La détermination de la distribution granulométrique a été réalisée par tamisage humide. Les sédiments homogénéisés ont été tamisés à l'aide d'un tamis vibratoire sur lequel étaient fixés des tamis de différentes tailles. Par la suite, des analyses des métaux présents dans chaque fraction granulométrique ont été réalisées pour estimer la distribution du Cu dans les sédiments. Les différentes formes minéralogiques du Cu dans les sédiments ont été déterminées par l'analyse d'une lame mince, recouverte d'or, de la fraction ($<250 \mu\text{m}$) en utilisant un microscope à balayage électronique (Zeiss EVO 50) couplée un système à rayons X à dispersion d'énergie (Oxford Instruments INCA). Par ailleurs, la technique d'extraction séquentielle (méthode de Tessier) a été utilisée pour déterminer la distribution des métaux dans les différentes phases géochimiques des sédiments.

4.2. PLAN DU PROCÉDÉ DE SÉPARATION PHYSIQUE

Suite aux résultats de caractérisation des sédiments, un procédé de séparation physique ayant recours au tamisage, à la flottation, à la table Wilfley (TW; table à secousses), et à la colonne de séparation physique (CSP) a été mis en place pour traiter les sédiments de Sandy Beach. Le dégrillage a été utilisé pour enlever les débris et les particules trop grosses ne pouvant être traités par flottation, la CSP et la WT. Un schéma général du procédé utilisé pour la décontamination des sédiments est proposé à la Figure 1.8. Ce schéma s'explique par le fait que la flottation s'applique généralement sur des particules de taille inférieure à 250 microns, que la table de Wilfley traite de façon efficace des particules de 250 microns à 2 mm et que l'attrition de la classification peut traiter les grosses particules ($> 2 \text{ mm}$).

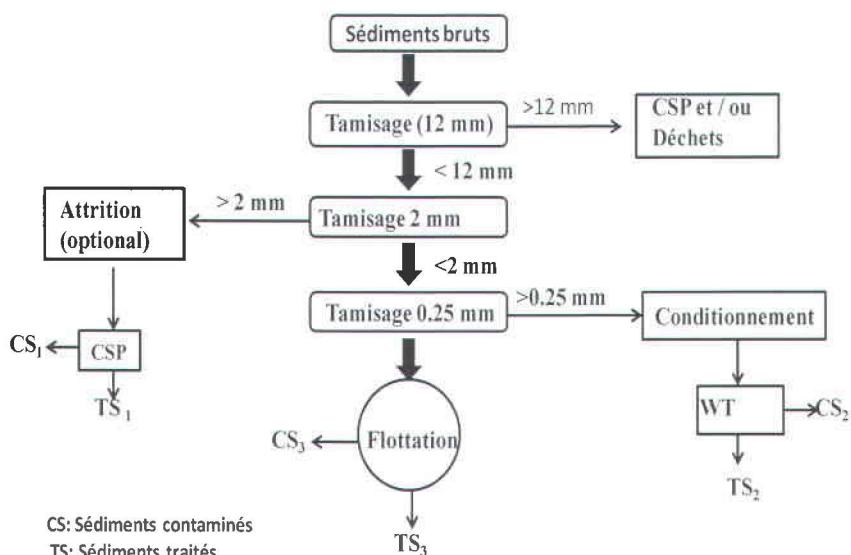


Figure 1.8 Schéma du procédé de séparation physique.

Comme le montre la Figure 1.8, les sédiments bruts ont été séparés par tamisage humide en trois principales fractions granulométriques comme suit: >2, 2 à 0.25 et <0.25 mm. Les fractions avec une taille >2 mm ont été soumises à un traitement CSP. Les fractions granulométriques comprises entre 0.25 et 2 mm ont été séparées par gravité à l'aide de la table de Wilfley, alors que la fraction de sédiments <0.25 mm a été traitée par flottation. Durant l'étape de tamisage humide, une quantité d'eau préalablement déterminée a été ajoutée pour obtenir des boues de tamisage (<250 µm) avec une DP supérieure ou égale à celle exigée pour l'étude du procédé de flottation.

Colonne de séparation physique (CSP) (Classificateur à lit fluidisé)

Pour faciliter les conditions d'opération de la CSP, les fractions >2 mm ont été séparées en différentes fractions granulométriques (2-4, 4-6, 6-12 et >12 mm) pour être enfin traitées. L'objectif étant de séparer les particules grossières telles que les matières végétales, les détritus et autres débris organiques présents dans les fractions grossières des sédiments en utilisant un flux continu d'eau courante ascendante. L'unité de CSP qui a été utilisé dans cette étude est illustrée à la Figure 1.9.

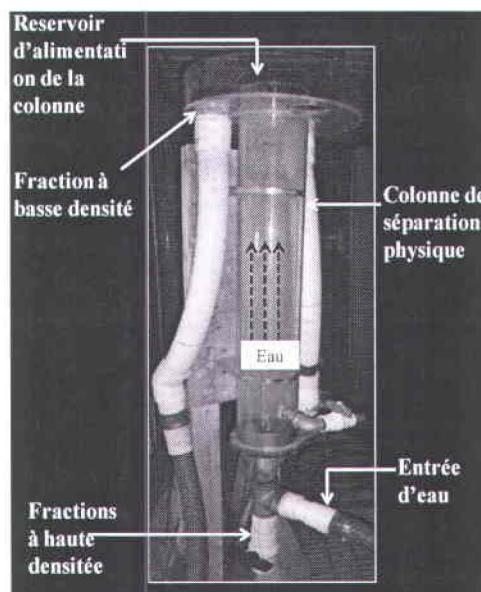


Figure 1.9 Colonne de séparation physique (CSP)

Pendant l'opération de la CSP, les sédiments en suspension ont été introduits dans la partie supérieure de la colonne de séparation en les laissant tomber par gravité dans un flux d'eau

dirigé dans le sens inverse. En ajustant le débit d'eau et la durée de l'expérience, les fractions de faible densité sont poussées par le flux d'eau vers la partie supérieure de la colonne dans une unité de collecte, tandis que les particules plus lourdes et denses sont recueillies au fond de la colonne.

Table de Wilfley (TW)

La technique de séparation gravimétrique de la TW (Figure 1.10) (Outakumpu Technology, modèle 13A) a été retenue pour la séparation des métaux et des contaminants organiques contenus dans la fraction 250-2000 μm car la chalcopyrite est dense et peut bien répondre à un traitement gravimétrique. Pour mettre en place cette séparation de façon optimale, de nombreux paramètres ont été effectués en modifiant le débit d'eau de lavage (L min^{-1}) et la fréquence des secousses (secousses sec^{-1}). Puis, pour optimiser la séparation des contaminants, la table de Wilfley a été opérée dans différents modes. Pour les essais de TW, des boues de sédiments ($\text{PD} = 20\% \text{ p p}^{-1}$) ont été introduites dans la bouche d'alimentation de la table à un débit de $200 \text{ g L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Pour l'élimination des matières organiques, la TW a été exploitée dans les conditions suivantes: un angle d'inclinaison de 20° , des secousses no. 6 (secousses sec^{-1}), un débit d'eau de rinçage de 8 L min^{-1} , un débit d'eau primaire de 3.5 L min^{-1} et un débit d'eau supplémentaire de 3.5 L min^{-1} .

De plus, les conditions TW optimales déterminées pour le traitement des contaminants inorganiques sont les suivantes: angle d'inclinaison de 20° , secousses no. 8.5, débit d'eau de rinçage de 6 L min^{-1} , le débit d'eau primaire de 3.5 L min^{-1} et le débit d'eau supplémentaire de 3.5 L min^{-1} . Durant l'expérience, les sédiments introduits ont été séparés en différentes fractions collectées selon la densité de leurs particules (Figure 1.10). Après traitement par la table de Wilfley, les fractions recueillies ont été récupérées par séchage sur des tamis.

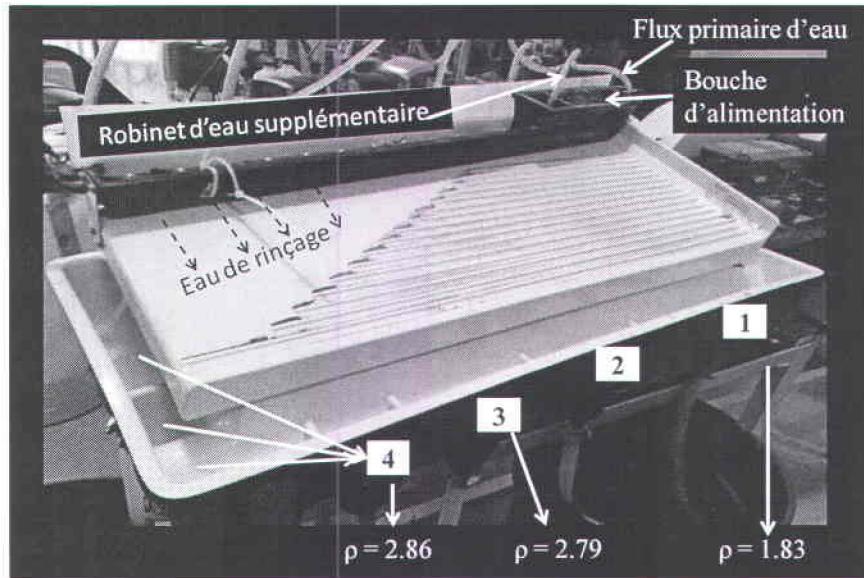


Figure 1.10 Table de Wilfley

Flottation

Les essais de flottation visant à traiter les contaminants inorganiques et organiques à partir de la fraction des sédiments ($<250 \mu\text{m}$) ont été effectués à l'échelle laboratoire avec une machine Denver D-1 à agitation mécanique (volume de la cellule de flottation de 2.5 L) et avec des agents réactifs propres au procédé de flottation. Afin d'obtenir une séparation sélective des contaminants, les paramètres de flottation ont été testés et optimisés. Les paramètres de flottation choisis sont les suivants: la vitesse du rotor, la concentration en potassium amyl xanthate [KAX], pH de la pulpe, la concentration en méthyl isobutyl carbinol [MIBC], la DP et le débit d'air injecté dans la cellule de flottation.

L'optimisation de la vitesse de rotation de la turbine et de la concentration du KAX ont été déterminées en laissant d'autres paramètres constants ($\text{pH} = 6$, $[\text{MIBC}] = 0.24 \text{ g kg}^{-1}$; débit d'air = $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$; DP = 10%, $[\text{KAX}] = 1.2 \text{ g kg}^{-1}$ (pour l'optimisation de la vitesse du rotor), vitesse de rotation = 1 000 rpm (pour l'optimisation de la dose KAX)). Après l'optimisation de la vitesse du rotor et [KAX], les autres paramètres (pH de la pulpe, [MIBC], débit d'air et PD) ont été optimisés par la méthode de Box-Behnken (logiciel Stat-Ease Inc, version 8.0.4, Minneapolis, USA). L'effet de chaque paramètre sur les performances du procédé de flottation a été étudié en tenant compte des données de flottation suivantes: (i) les bilans de masse, (ii) la récupération des éléments (basé sur les masses), (iii) le facteur d'élimination des éléments (basée sur les concentrations), et le facteur de concentration. Avant le procédé de flottation, des

sédiments en suspension ont été soumis à une étape de préconditionnement de 20 min, suivie d'une étape de conditionnement de 10 min. Au cours du pré-conditionnement, le pH de la pulpe a été ajusté avec des acides ou des bases (pH naturel 7.5). L'étape de conditionnement permet aux produits chimiques utilisés pour la flottation de s'adsorber sur la surface des particules de chalcopyrite (transbordement d'un concentré de chalcopyrite). Enfin, après le conditionnement, la flottation a été réalisée pendant 4-6 min, en introduisant de l'air dans la pulpe.

Lorsque toutes les conditions de flottation ont été optimisées, le nombre d'étapes de flottation consécutives ($n = 3$) (principe de flottations multiples) a été étudié pour une meilleure élimination des contaminants. Les conditions optimales de flottation sont: DP = 10% ($p\ p^{-1}$); $[KAX] = 1.2 \text{ g kg}^{-1}$; $[MIBC] = 0.24 \text{ g kg}^{-1}$ ($30 \mu\text{L}$), vitesse d'agitation = 1 050 rpm; débit d'air = $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Pendant ce processus de flottations multiples, le niveau de la pulpe a été maintenu constant après chaque flottation par addition, dans la cellule de flottation, d'une quantité d'eau.

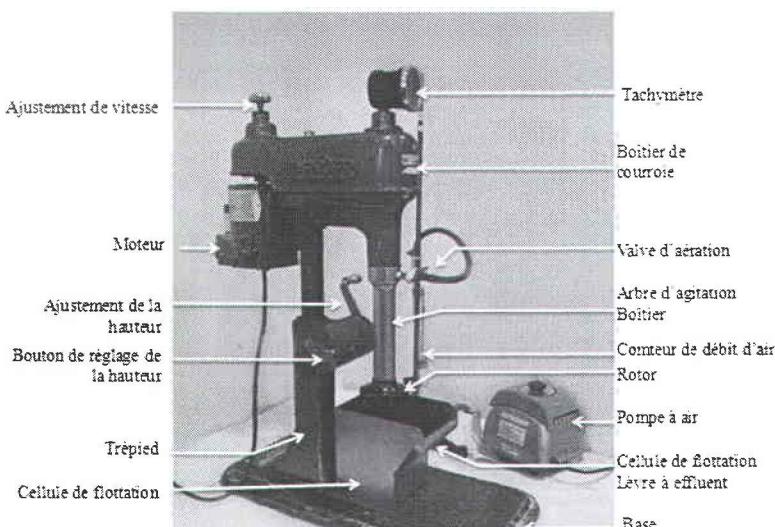


Figure 1.11 Appareil Denver D-1 utilisé à l'échelle laboratoire

Recirculation des eaux usées comme eau de procédé de flottation

Pour la réutilisation des eaux usées produites durant le processus de flottation, les résidus de plusieurs étapes de flottation ont été soumis à une étape de décantation épaulée par un polymère anionique (Percol E-10, Allied Colloids inc.) utilisé en tant que floculant. Après décantation, l'eau ou le surnageant a été récupéré et réutilisé comme eau d'appoint à la place de l'eau du robinet pour les prochains procédés de flottation.

4.3. MÉTHODES ANALYTIQUES

pH

Le pH a été déterminée à l'aide d'un pH-mètre (Fisher Acumet, modèle 915) équipé d'une double jonction avec une électrode Cole-Palmer avec cellule de référence Ag / AgCl.

Métaux

L'analyse des métaux a été réalisée par ICP-AES (plasma à couplage inductif spectroscopie d'émission, marque Varian, modèle Vista AX, Palo Alto, CA, Etats-Unis) après avoir opéré la digestion acide des échantillons secs et réduits en poudre (0.5 g). Deux méthodes de digestion ont été utilisées pour l'extraction de métaux à partir de échantillons de sédiments: (i) la digestion avec acide nitrique et peroxyde d'hydrogène ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) (USEPA, <http://www.epa.gov/osw/danger/testmethods/sw846pdfs/3050b.pdf>) et (ii) eau regia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$). Les échantillons de sédiments contaminés certifiés (CRM PQ-1 (lot 7110 C513, CANMET, Canadian Certified Reference Materials Project (PCMR)) ont été utilisés comme contrôle pour surveiller la digestion de chaque lot d'échantillons de sédiments. Le contrôle de la qualité de l'analyse élémentaire par ICP-AES a été effectué en utilisant deux échantillons certifiés liquides obtenus à partir SCP Science (Lasalle, QC, Canada).

Analyse des HAP

Les concentrations de HAP ont été analysées après extraction Soxhlet sur 10 à 20 échantillons de sol sec, selon le protocole standard du «Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec». La méthode utilise le dichlorométhane comme solvant et l'anthracène D-10 et D-10 pyrène comme standard de récupération. Les échantillons ont été analysés avec un GC-MS (marque Perkin Elmer, modèle Clarus 500, avec colonne de type Rxi ® -17, 30 mx 0.25 mm x 0.25 m). La température de la colonne a été programmée comme suit: la température initiale de la colonne est maintenue à 80°C pendant 2 min, puis chauffé à 220°C à une vitesse de 15°C min^{-1} , puis chauffé à 310°C à une vitesse de 5°C min^{-1} et maintenu à cette température pendant 7 min. Ainsi, le temps total nécessaire pour l'analyse de chaque échantillon est de 36.3 min. La température d'injection a été maintenue à 250°C. Les étalons ont été préparés à partir d'une solution de mélange (Supelco, Bellefonte, PA, États-Unis) contenant 44 HAP dans le dichlorométhane-benzène (3:1). La concentration de chaque HAP dans la solution de mélange était de 1 000 pg mL^{-1} .

La méthode d'analyse des HAP a permis la détermination quantitative des HAP suivants: acénaphtène, acénaphtylène, anthracène, benzo[a]anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène benzo[ghi]pérylène, chrysène, dibenzo[a,h]anthracène, fluoranthène, fluorène, indéno [1.2.3-c,d] pyrène, naphtalène, phénanthrène et pyrène.

5. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans un premier temps, l'étude de la caractérisation physico-chimique des échantillons de sédiments a été effectuée pour obtenir un aperçu des caractéristiques des sédiments et des contaminants tels que leur distribution granulométrique, la distribution des métaux, la teneur en matière organique et les concentrations des différents contaminants. La concentration en Cu dans les sédiments 13S, 14B et 24A était respectivement de 1 360, 1 280 et 626 mg kg⁻¹. La concentration en Cu dans les sédiments était au-dessus des normes provinciales du Québec (Critère C de 500 mg Cu kg⁻¹) pour l'utilisation sur un site commercial ou industriel, tandis que d'autres métaux présents (Ni, Pb, Zn, Cd et Cr) avaient des concentrations inférieures au niveau autorisé pour l'usage sur un site résidentiel. Par rapport à la contamination en Cu, la contamination en HAP était relativement faible dans les sédiments et la concentration individuelle de chaque HAP était inférieure au critère C. La concentration des HAP dans les sédiments 13S, 14B et 24A était respectivement de 41, 87 et 24 mg kg⁻¹.

Depuis que la contamination en Cu dans les sédiments Sandy Beach est passée au-dessus du critère C, ces sédiments doivent être traités afin de répondre aux normes provinciales de décontamination et pouvoir être réutilisés pour un usage industriel ou commercial plutôt que d'être disposés dans des sites d'enfouissement des déchets sans traitement préalable. Toutefois, le volume important des sédiments Sandy Beach (37 700 m³) limite les options de traitement. Réduire le volume de sédiments contaminés par un procédé de séparation physique avant leur enfouissement pourrait être une bonne solution pour diminuer les coûts de décontamination. En outre, les sédiments décontaminés traités par le procédé de séparation pourront trouver des applications en réutilisation. Le lavage des sols (séparation physique) est spécifique à un site et sa faisabilité est fortement liée aux caractéristiques des sédiments et des contaminants. Par conséquent, l'analyse de la texture, la distribution des contaminants dans les différentes fractions granulométriques de sédiments et l'étude minéralogique des contaminants doivent être pris en compte pour la sélection des techniques de séparation spécifiques destinées à traiter les sols ou les sédiments contaminés. Les Figures 1.12 et 1.13 indiquent la distribution granulométrique, la distribution du Cu et la concentration en Cu dans les différentes fractions granulométriques des sédiments, des échantillons 13S et 14B.

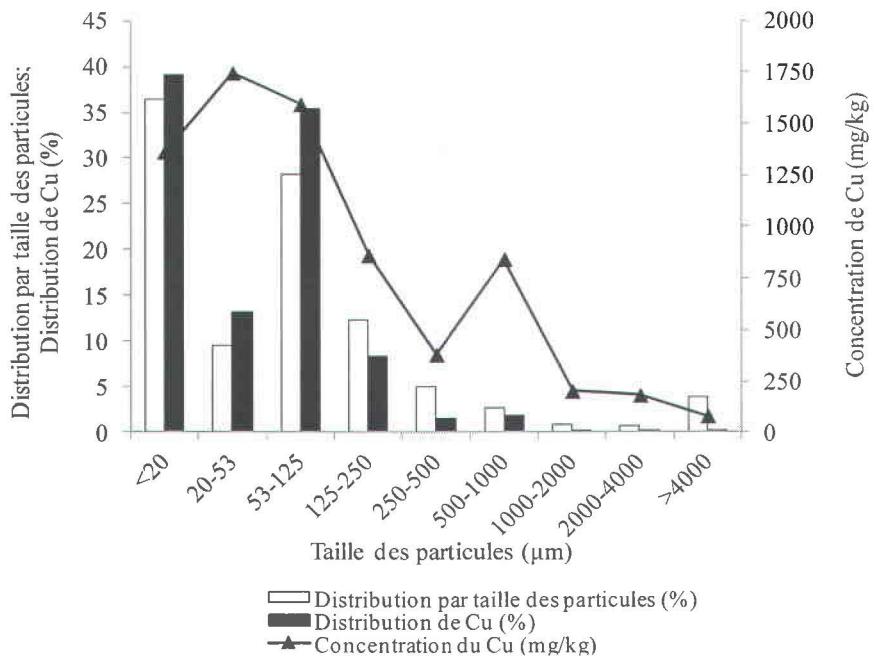


Figure 1.12 Distribution de taille des particules, distribution de Cu (% poids) et la concentration en Cu dans les différentes fractions granulométriques des sédiments du 14B

Environ 37 à 46% de la masse sèche des sédiments est constituée d'une fraction argile et de limon ($<53 \mu\text{m}$), tandis que la fraction de sable (53 à 2000 μm) représente 49 à 58% de la masse des sédiments. Dans les sédiments, la fraction grossière ($>2 \text{ mm}$) représente une faible proportion des sédiments. Comme prévu, la concentration en Cu est surtout représentée par des fines fractions granulométriques, tandis que les fractions de sable grossières ont de faibles contaminations en Cu. Environ 74 à 87% de la masse totale des fractions est constituée par la fraction $<250 \mu\text{m}$, ce qui représente environ 89 à 96% du Cu total dans les sédiments.

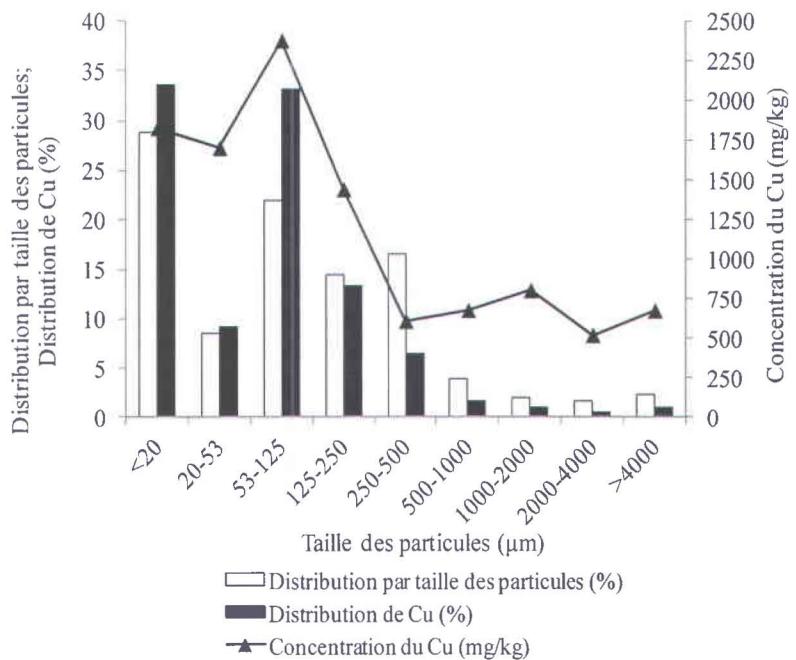


Figure 1.13 Distribution de la taille des particules, distribution de Cu et concentration en Cu dans les différentes fractions granulométriques des sédiments 13S

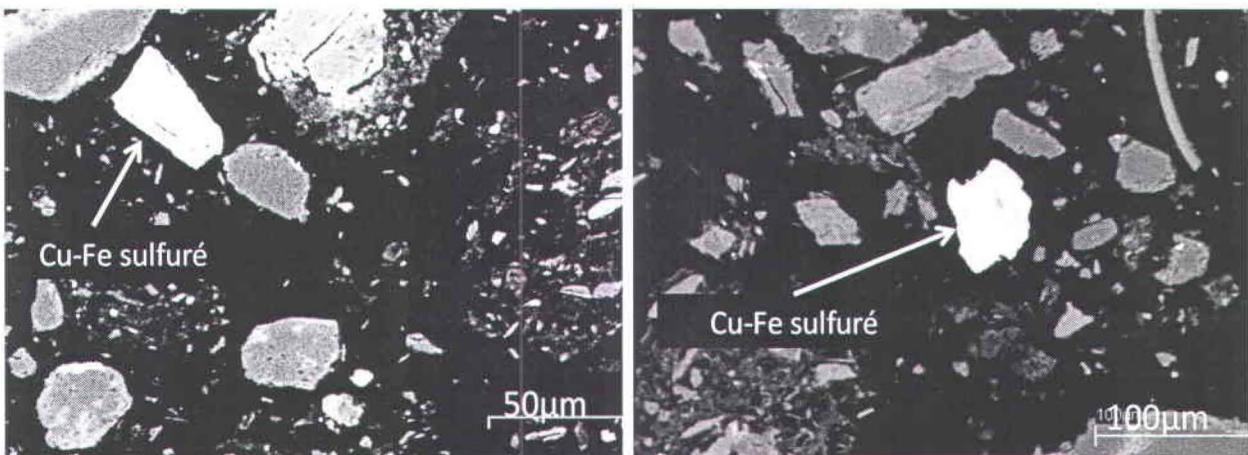


Figure 1.14 Photo prise au microscope à balayage électronique de particules de Cu dans la fraction mince des sédiments contaminés ($<250 \mu\text{m}$)

L'analyse minéralogique des sédiments a montré la présence de minéraux libérés ou initialement présents de chalcopyrite (CuFeS_2) avec des traces de sulfure de cuivre et d'oxyde (Figure 1.14). L'étude minéralogique de 30 particules de cuivre par lame mince a montré que le cuivre est très largement libéré avec des particules variant entre 50 et 100 microns. L'analyse

élémentaire a révélé dans environ 90 % des cas une correspondance avec la composition élémentaire de la chalcopyrite.

Comme la chalcopyrite est de nature hydrophobe et existe sous forme de morceaux libres dans les sédiments échantillonnés, la flottation est une technique capable d'extraire ces molécules de chalcopyrite à partir des fractions fines de sédiments.

La présence de Cu sous forme de sulfure a été confirmée en utilisant la technique d'extraction séquentielle (TES) nécessaire pour estimer la faisabilité de la lixiviation des métaux par des produits chimiques ou de connaître la spéciation chimique (Annexe B). Environ de 76 à 81% du Cu total est associé à la fraction de sulfure et matière organique et la décontamination de cette fraction est considérée assez difficile à traiter en raison de la grande stabilité des sulfures de Cu (la chalcopyrite est une forme hautement inerte de sulfure de cuivre) et des complexes de Cu organiques. Les essais de lixiviation du Cu dans les sédiments de Sandy Beach ont été difficiles à mettre en place comme l'ont montré des études préliminaires de lixiviation chimique effectuées en laboratoire visant à estimer la faisabilité de l'extraction chimique dans le cadre de la décontamination des sédiments Sandy Beach (certains résultats sont donnés à l'Annexe A).

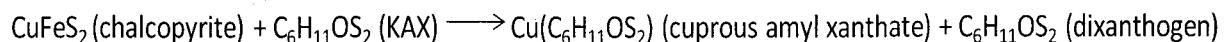
Ainsi, l'analyse granulométrique, le profil de distribution du Cu et l'analyse minéralogique démontrent que la majeure partie des sédiments contaminés (74-87%) peut être simplement et efficacement traité par flottation en utilisant des réactifs et des conditions de flottation appropriés.

Néanmoins, la flottation est un procédé complexe et son efficacité est fortement liée à l'optimisation des paramètres de flottation comme: le choix du type de collecteur, le pH de la pulpe, la densité de la pulpe, la vitesse du rotor, la concentration dans les mousses et le débit d'air. Deux collecteurs de sulfure spécifiques (xanthate amylique de potassium (KAX, $C_6H_{12}OS_2K$) et le sodium dialkyl (butyle) dithiophosphate (DTP, $C_8H_{18}O_2PS_2.Na$) ont été préalablement étudiés et les résultats ont montré une meilleure sélectivité avec le KAX (résultats présentés à l'Annexe C). Avant l'étude de l'optimisation des paramètres de procédé, l'effet de la force ionique a été testé avec différentes concentrations de NaCl. Une bonne sélectivité du Cu a été observée pour la flottation avec 0.01 M de NaCl et à peu près les mêmes résultats ont été obtenus sans aucun ajout de NaCl. Une trop grande force ionique peut porter atteinte à la sélectivité du procédé de flottation. L'augmentation de la force ionique apportée par une augmentation de la concentration de NaCl de 0 à 0.5 M, a causé une augmentation significative de la quantité de mousse (17 à 27,6 %) ce qui a réduit le facteur de concentration

du Cu de (2.9 à 1.9) (résultats présentés à l'Annexe C). En ce qui concerne l'optimisation des paramètres de flottation, tous les essais ont été réalisés sans aucun ajout de NaCl.

Le premier paramètre étudié a été de faire varier la vitesse de la turbine. Différents essais de flottation à des vitesses de rotation différentes (1 000 à 1 600 tours par minute) ont donné des taux de récupération métallique élevés en Cu (environ 52%) et des taux de récupération plus élevés (jusqu'à 64%) avec des vitesses de rotation supérieures. Cependant, la flottation sélective du Cu (avec un facteur de concentration de 2.6) s'est avérée inefficace lorsque la vitesse de rotation de la turbine est élevée, probablement en raison du grand volume de mousse (25%) formé par l'entraînement des particules fines. Pour limiter ce grand volume de mousse et donc d'améliorer sa qualité, la vitesse de la turbine a été abaissée à 1 000 tours par minute, ce qui deviendra la vitesse optimale déterminée pour ces conditions de flottation.

Dans un système de flotation, les fines particules se lient au collecteur parce qu'elles ont une grande surface spécifique ce qui cause une augmentation de la quantité de collecteur à ajouter pour avoir la même efficacité auprès du métal à flotter. En outre, une concentration de KAX élevée peut nuire à la qualité des mousses en faisant flotter des minéraux non désirés. Par conséquent, l'optimisation de la concentration du KAX pour la flottation sélective des minéraux est un enjeu de taille. L'observation d'essais de flottation avec différentes concentrations de KAX (0.4, 0.8, 1.2 et 1.6 g kg⁻¹) ont montré qu'avec des concentrations faibles (0.4 g KAX kg⁻¹), la récupération des métaux était faible, tandis qu'avec des concentrations de 0.8 à 1.2 g KAX kg⁻¹ une bonne sélectivité et une bonne flottation des métaux ont été observées. Cela s'explique principalement par la flottation sélective de particules minérales hydrophobes. Cependant, la sélectivité est légèrement plus basse avec une concentration plus élevée de KAX (1.6 g kg⁻¹) car on observe l'entraînement de minéraux non désirés dans les mousses. Une augmentation progressive de la récupération du Cu (31-52%) et de son enlèvement (22-41%) a été obtenue avec une dose de KAX de 0.4 à 1.6 g kg⁻¹ et est principalement due à (i) la flottation sélective des molécules hydrophobes de chalcopyrite, et (ii) la flottation non sélective de particules hydrophiles. Compte tenu de la récupération sélective du Cu, la concentration en KAX de 1.2 g kg⁻¹ a été choisie comme concentration optimale. Le mécanisme de réaction entre les xanthates et les sulfures métalliques implique la formation d'un complexe métal-xanthate, lequel est considéré être plus hydrophobe que les sulfures de métaux. Mielczarski et al. (1996) ont rapporté la formation d'amyl xanthate cuivré et de dixanthogen comme produits d'adsorption lors de la réaction du KAX avec la molécule de chalcopyrite.



L'optimisation par la méthode Box-Behnken (Response surface model : RSM) du pH de la pulpe, de la DP, du volume de mousse et du débit d'air a mis en évidence l'importance du pH de la pulpe et de sa densité sur l'efficacité de la flottation. Dans la gamme choisie de pH de la pulpe (6-9), la meilleure récupération sélective a été obtenue à un pH bas (6) en raison de l'augmentation des particules hydrophobes. Comme le pH régit la charge des surfaces minérales, la diminution du pH de la pulpe peut modifier les particules de nature hydrophobe en favorisant l'adsorption du KAX sur des particules minérales pour les rendre encore plus hydrophobes. Un plus grand volume de mousse a été observé à pH 6 par rapport aux volumes obtenus à pH 7.5 et 9 en raison de la flottation accrue des particules minérales hydrophobes. La forte concentration en Cu dans la fraction mousse obtenue à pH 6 a confirmé que la flottation était bien sélective concernant les particules de sulfures de Cu hydrophobes lorsque le pH est bas. Des essais de flottation à pH 5.3 (pH inférieur à 6) ont montré une réduction significative de la récupération sélective du Cu car le KAX est instable à pH acide (<6). Donc, un pH de 6.0 a été retenu comme valeur optimale pour la flottation du Cu.

Les résultats RSM obtenus pour des densités de pulpe différentes (5, 10 et 15%) sur les essais de flottation ont montré que la DP a un effet significatif sur la récupération de Cu, le facteur concentration du Cu et de la masse des mousses. Une bonne récupération du Cu a été obtenue avec une DP de 10 à 11%. Avec l'augmentation de la DP, la masse de mousse a été considérablement augmentée. Comme la récupération du Cu est liée à la masse de mousse obtenue, l'augmentation de la DP implique une meilleure récupération du Cu. En revanche, avec une faible DP, la sélectivité de la flottation est très élevée, mais la récupération du Cu est très faible. Compte tenu de tous ces paramètres, une DP de 10% a été choisie comme condition appropriée pour les essais de flottation. De plus, des paramètres tels que la concentration des mousses et le débit d'air a eu un effet très significatif sur la qualité des essais de flottation, à l'exception des masses de mousse.

Les conditions optimales finales du procédé de flottation ont été déterminées comme suit: pH = 6, vitesse de rotation = 1 000 rpm, DP = 10% p p⁻¹, [KAX] = 1.2 g kg⁻¹, [MIBC] = 0.18 g kg⁻¹ et débit d'air = 4 m³ h⁻¹. Dans ces conditions, les essais de flottation ont été entrepris et les résultats obtenus sont les suivants: enlèvement du Cu = 37%, récupération du Cu = 46%, facteur de concentration du cuivre = 3.3 et masse de la mousse = 14.1%. Ces résultats sont comparables aux résultats prédicts par la méthode d'optimisation de Box Behnken. Après une flottation, la concentration moyenne en Cu est d'environ 1 140 mg kg⁻¹ (> Critère C). La

Figure 1.15 représente la répartition du Cu, du Zn et du Pb dans les différentes fractions de flottation.

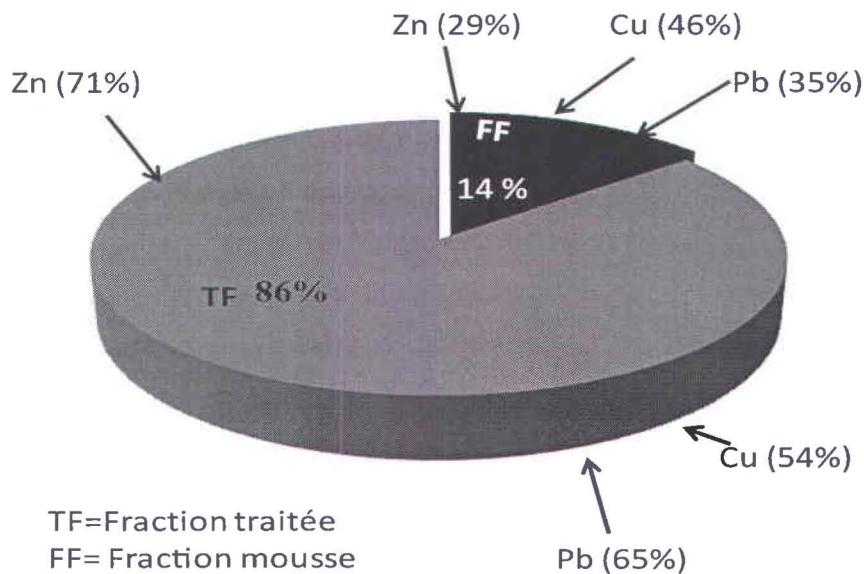


Figure 1.15 Distribution des métaux dans les fractions de flottation

Comme la concentration en Cu de la fraction traitée par une seule étape de flottation avec les conditions optimisées déterminées dépasse le critère C, une flottation multiple comprenant trois étapes de flottation consécutives a été mise en place sur les sédiments avec les mêmes conditions de flottation optimisées (à l'exception de la concentration MIBC de 0.24 g kg^{-1}).

Trois échantillons de sédiments (13S, 14B, et 24A) dont la granulométrie est différente et possédant des concentrations en Cu et en HAP différentes ont été utilisés pour les essais de flottation multiples. Les concentrations en Cu dans ces sédiments sont de 1 703, 1 445, et 883 mg kg^{-1} et la concentration totale des HAP (ΣPAHs) est de 23.4, 31.3 et 1.6 mg kg^{-1} respectivement pour les échantillons 13S, 14B, 24A.

Trois flottations consécutives sur les sédiments 13S avec des conditions optimisées ont permis une élimination de 75% pour les HAP, de 70%, de 34% et de 48% pour respectivement le Cu, Zn et Pb. Environ 78% du Cu a été concentré dans la fraction mousse en laissant environ 73% de la fraction traitée considérée nettoyée ou partiellement décontaminée avec une concentration en Cu de 505 mg kg^{-1} ce qui est proche du critère C. La Figure 1.16 montre le pourcentage massique des contaminants dans les mousses de flottation et la fraction traitée obtenu après les trois étapes de flottation sur les sédiments 13S. Parmi tous les métaux

présents dans ces sédiments, le Cu a été flotté de manière sélective avec un facteur concentration de 2.9 ce qui est inférieur, mais proche de la sélectivité obtenue avec une flottation individuelle (qui était de 3.3). Les HAP eux aussi ont été flottés de façon sélective (3.1).

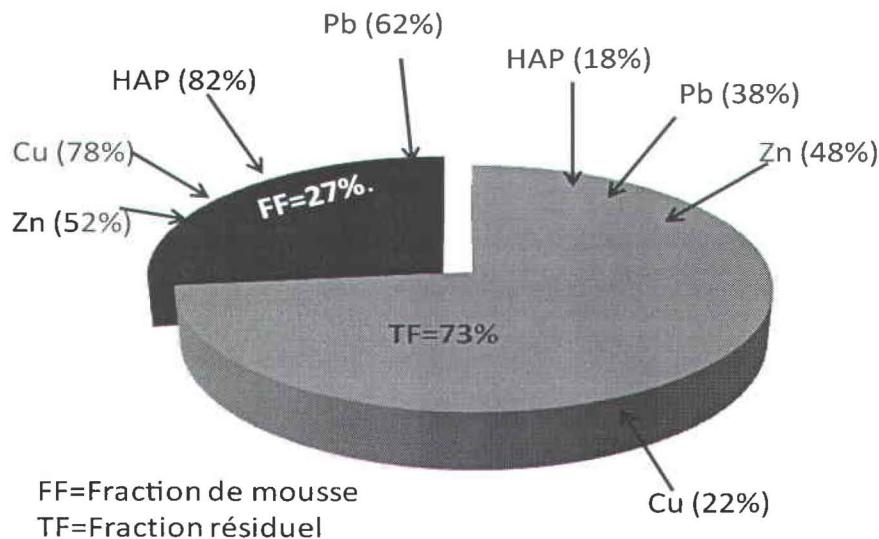


Figure 1.16 Répartition des métaux et des HAP dans les différentes fractions après un procédé de flottation multiple sur les sédiments 13S

Contrairement à d'autres sédiments testés, les sédiments 14B sont très fins et constitués de matière organique et de contaminants. En opérant trois flottations successives sur les sédiments 14B, environ 88% des HAP et 72% du Cu ont été entraînés dans la mousse ce qui constitue environ 29% de la masse des sédiments initiaux. Par rapport aux sédiments 13S, la récupération du Cu (61%) et la sélectivité de flottation (2.5) sont moins bons qu'avec les sédiments 14B en raison de l'entraînement particulaire des sédiments très fins. Ainsi, la concentration en Cu dans les sédiments 14B traités ne pouvait satisfaire aux critères visés, même après trois flottations consécutives. La concentration finale en Cu dans les sédiments traités est d'environ 562 mg kg^{-1} . La Figure 1.17 montre le profil de distribution des contaminants dans les fractions obtenues après trois étapes de flottation successives sur les sédiments 14B.

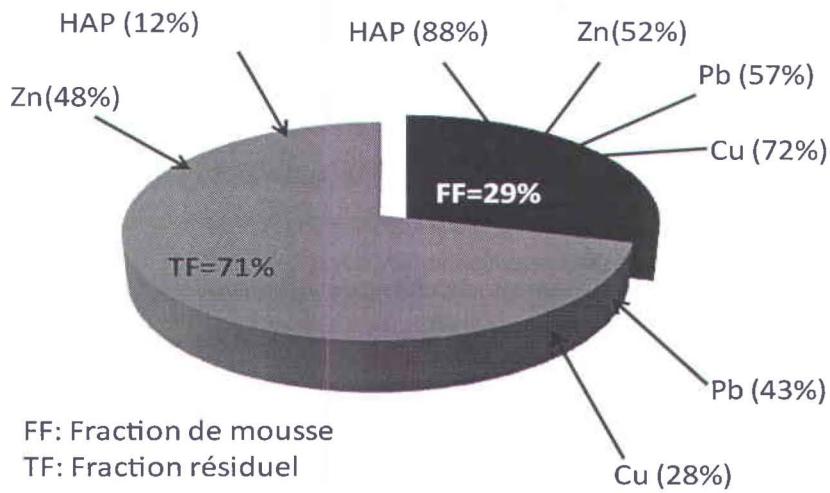


Figure 1.17 Pourcentage massique des contaminants dans les différentes fractions obtenues après une flottation multiple sur les sédiments 14B

La flottation des sédiments 24A a donné une meilleure récupération du Cu avec une masse de mousse relativement faible (23%). Les rendements d'enlèvement obtenus pour les HAP, Cu, Zn et Pb sont respectivement de 79, 68, 36 et 43%. Pour les sédiments 24A, une seule étape de flottation a été suffisante pour répondre au critère C pour le Cu. La Figure 1.18 montre la distribution des contaminants dans les mousses et les fractions traitées obtenues après un procédé de flottation multiple sur les sédiments 24A. Parmi les sédiments retenus pour les essais de flottation, les sédiments 24A présentent un meilleur rendement d'enlèvement pour le Cu.

Pendant l'expérience de flottation multiple, une bonne flottation du Cu a été observée dès la première étape de flottation, alors que la flottation des HAP a été observée plus tard, dans les 2ième et 3ième étapes. La flottation sélective du Cu a été fortement influencée par les différentes caractéristiques des sédiments tels que la taille des particules, la distribution des contaminants, la teneur en matière organique, etc.

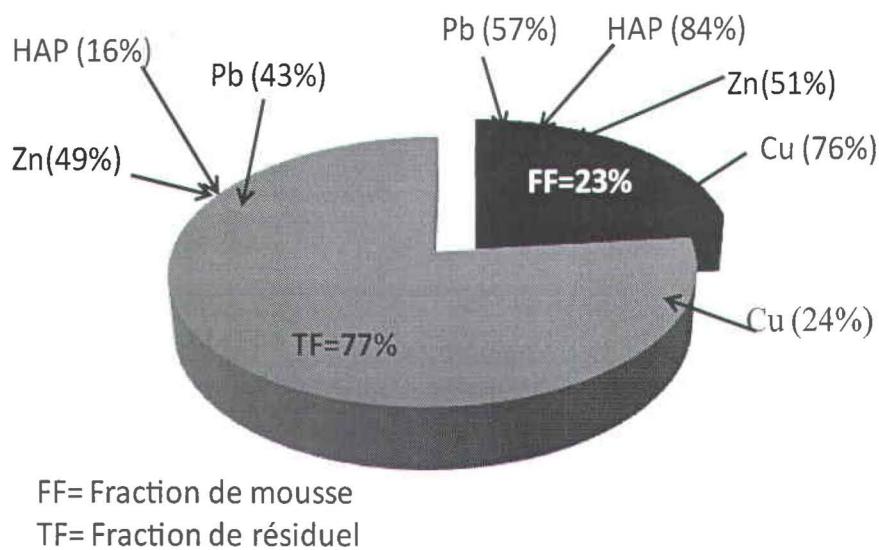


Figure 1.18 Pourcentage massique des contaminants dans les différentes fractions obtenues après un procédé de flottation multiples sur les sédiments 24A

L'efficacité de la flottation est fortement liée à la taille des particules et l'effet de la granulométrie. La flottation sélective du Cu a été menée sur deux des sédiments différents. Pour ces deux types de sédiments, une très bonne sélectivité (facteur de concentration), un bon enlèvement et une bonne récupération du Cu ont été obtenus pour les particules de taille intermédiaire (de 53-125 µm). Le traitement de la fraction de granulométrie <20 µm n'a pas été efficace concernant la récupération du Cu en raison de (i) la collision peu efficace entre les fines particules de sédiments et de bulles d'air en raison de leur taille fine, et (ii) la non-récupération de ces fractions fines par entraînement hydraulique en raison de leur faible masse et les fortes turbulences mécaniques dans la cellule de flottation Denver.

Enfin, les résultats de plusieurs flottations effectuées sur les sédiments sélectionnés peuvent être résumés comme suit: enlèvement du Cu de 61-70%, 75-83% d'enlèvement des HAP, et 23-29% de récupération de mousse (masse). D'un point de vue global, les résultats de flottation ont révélé la faisabilité de ce procédé pour séparer les métaux et les contaminants organiques (HAP), présents dans les sédiments fins de Sandy Beach et ce, de façon simultanée.

La réutilisation des eaux usées générées pendant le processus de flottation multiple a été étudiée en réutilisant cette eau après chaque flottation successive. Une bonne cohérence dans l'enlèvement et la sélectivité du Cu a été observée pendant trois lots consécutifs d'expériences. En revanche, après chaque recirculation de ces eaux usées, une baisse négligeable de la sélectivité de flottation a été observée. En résumé, la réutilisation des eaux usées de flottation a été jugé efficace sans affecter l'enlèvement des contaminants de manière significative.

Néanmoins, une étude détaillée doit être faite pour valider davantage la possibilité de réutilisation des eaux usées de flottation.

Après le succès des expériences de flottation sur les sédiments de la fraction <250 µm, la technique gravimétrique de la table de Wifley (TW) a été étudiée sur les fractions 250-2000 µm. La TW a été jugée plus efficace pour l'élimination des HAP que pour les métaux (Cu, Zn et Pb). La séparation de la fraction organique à faible densité ($\rho = 1.83$) à partir de minéraux dans les sédiments ($\rho = 2.8$ à 2.86) par la TW est plus efficace et conduit donc à un enlèvement significatif des HAP. Pendant l'expérience, le Cu a été distribué dans toutes les fractions de la TW avec des concentrations relativement élevées que ce soit dans les fractions denses ou légères. Pour produire un volume suffisant de sédiments traités, la possibilité de mélanger des fractions différentes issues de la TW a été estimée en se basant sur les concentrations de HAP et de Cu dans chaque fraction. Les essais de TW ont donné des enlèvements de 64-69% des HAP, 13-27% Cu, Pb 19-26%, et 3-24% de Zn avec une masse des sédiments traitées d'environ 90-91%. La Figure 1.19 représente les pourcentages massiques de Cu et de HAP dans les fractions obtenues après les essais effectués sur les sédiments 13S et 14B.

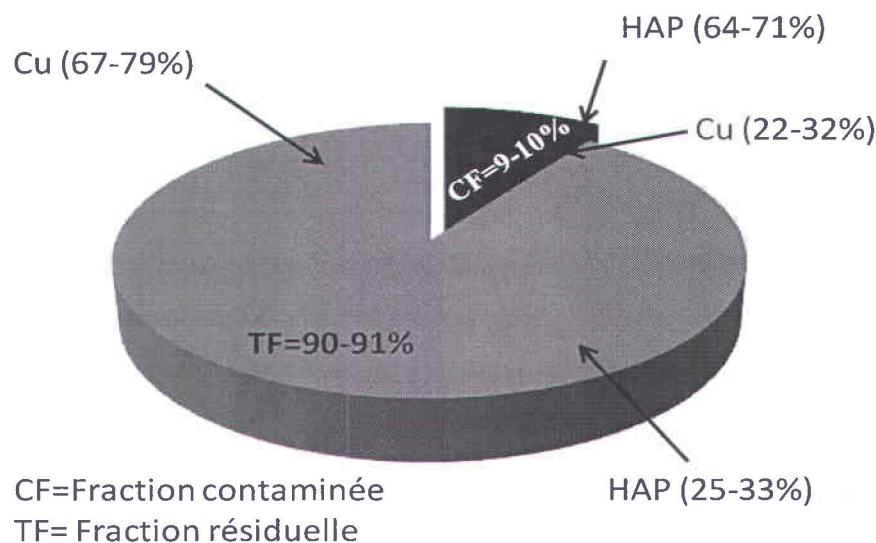


Figure 1.19 Pourcentage massique de Cu et de HAP dans les fractions obtenues après les essais effectués sur les sédiments 13S et 14B

La colonne de séparation physique (CSP) a été appliquée sur les fractions >2 mm pour éliminer la contamination par les HAP, les matériaux organiques grossiers de faible densité tels que les débris végétaux, les détritus organiques et les particules de charbon. Toutefois, la CSP s'est

révélée inefficace pour la séparation des métaux. Les tests de CSP sur les sédiments 14B ont donné un bon enlèvement des HAP à partir de fractions >4 mm avec un rendement important de fractions traitées, tandis que l'enlèvement des HAP pour la fraction 2-4 mm n'a pas été satisfaisante. Pour les sédiments 13S, le rendement des sédiments traités était très bas puisqu'ils étaient principalement composés de matières organiques faciles à séparer par un fort courant d'eau ascendant et que la proportion de silicate n'était que de 20% environ. Finalement, les tests de la CSP sur la fraction 2-12 mm effectués sur les sédiments 14B ont permis une récupération significative d'environ 89% des sédiments traités et des taux d'enlèvement en Zn approchant les 46% et de 79% pour les HAP, alors que les taux de récupération de Cu et Pb sont nuls. Pour les sédiments 13S (>2 mm fraction), la CSP a permis l'entraînement de 94% des HAP avec un rendement de récupération des sédiments traités assez faible d'environ 26%. Les moyennes de récupération du Cu, du Pb et du Zn sont respectivement de 17, 46 et 26%.

Enfin, l'étude du bilan massique de l'ensemble du processus de traitement a été étudié avec les sédiments 13S et 14B. Dans l'ensemble, le procédé de séparation physique utilisé pour traiter les sédiments de Sandy Beach a permis de décontaminer environ 74 à 75% des sédiments en atteignant une concentration en Cu inférieure à la norme réglementaire mis en place au Québec pour la mise ne place d'un site industriel (critère C). Les concentrations de Cu dans les fractions décontaminées des sédiments 13S et 14B sont respectivement de 475 et 504 mg kg⁻¹ avec une concentration moyenne et finale de 489 mg Cu kg⁻¹ dans la fraction traitée. La répartition des différentes fractions dans les sédiments 14B et 13S avant et après le procédé est donné aux Figures 1.20 et 1.21.

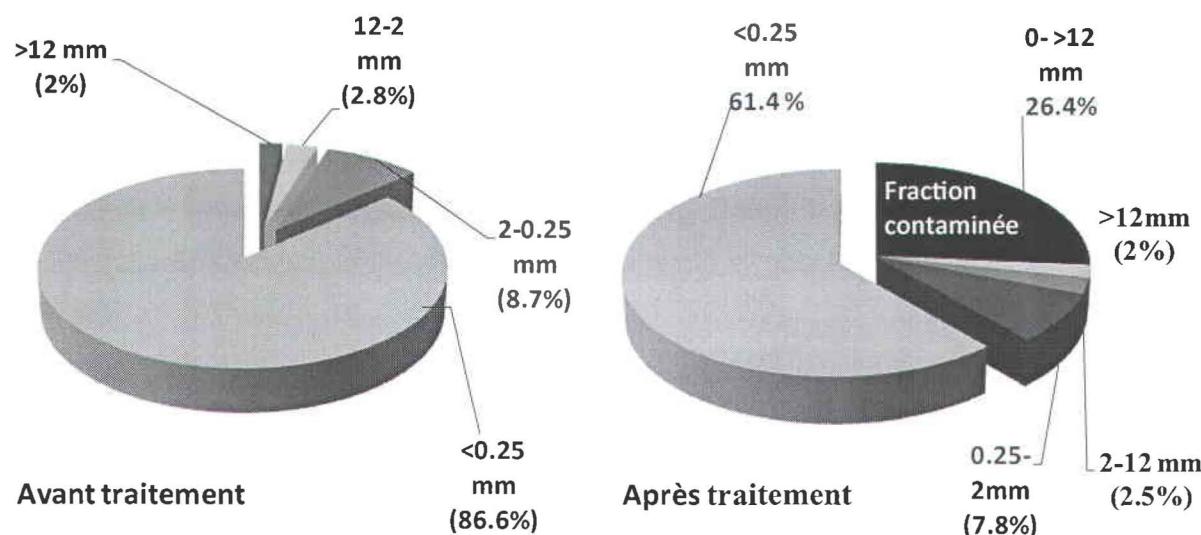


Figure 1.20 Répartition des différentes fractions granulométriques pour les sédiments 14B avant et après traitement

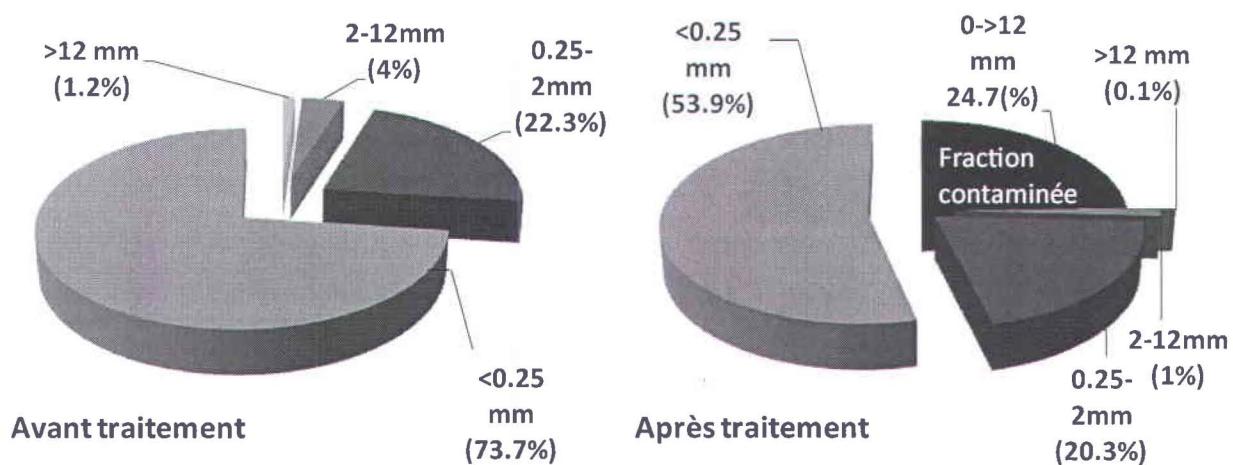


Figure 1.21 Répartition des différentes fractions granulométriques pour les sédiments 13S avant et après traitement

Parmi les différentes techniques étudiées, la flottation a été particulièrement efficace pour la séparation du Cu et des HAP à partir des sédiments contaminés, alors que la TW et la CSP ont été plus efficaces pour séparer les contaminants organiques. Les proportions moyennes des HAP, Cu, Zn et Pb dans les fractions contaminées, puis traitées par le procédé de traitement sont représentées à la Figure 1.22.

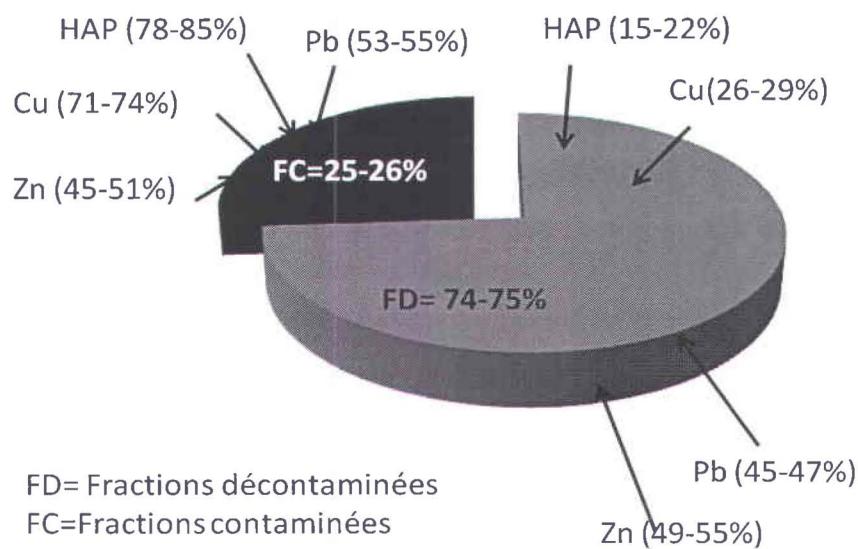


Figure 1.22 Proportions des contaminants dans les fractions contaminées puis traitées par le processus de traitement

5.1. ÉTUDE ÉCONOMIQUE

L'étude économique comprend les coûts d'exploitation tels que les coûts des produits chimiques (KAX, MIBC et H₂SO₄), la main-d'oeuvre d'opération et d'entretien, l'énergie (électricité, carburant), les matériaux courants et les frais de laboratoire. De plus, les coûts indirects et les frais généraux (assurances, taxes, frais d'administration, licences) et les coûts d'immobilisations liés à la construction d'une usine mobile (pour une période d'amortissement de 10 ans, y compris les intérêts) ont également été inclus dans l'analyse.

Les coûts pour les produits chimiques nécessaires à la flottation sont estimés à environ 7.22 \$US t⁻¹ et le coût direct d'opération prévu est de 28.07 \$US t⁻¹. Les coûts indirects et les frais généraux sont estimés à 9.81 \$US t⁻¹. Le coût global d'exploitation calculé se situe à 50.06 \$US t⁻¹. Le coût total calculé pour le traitement des sediments, soit 48 000 t an⁻¹ réparties sur 250 jours par an, avec une capacité de traitement de 10 t h⁻¹, une opération 24 h sur 24 h et un facteur d'efficacité d'opération de 80%, est estimé à 2 402 693 \$. Le coût calculé ne couvre pas les frais de transport, ni la gestion des sédiments traités et des concentrés de traitement. Selon les spécialistes, le temps de traitement des sediments contaminés (37 700 m³) de Sandy Beach serait de 8 ½ mois.

6. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Cette étude propose une solution simple et économique de traitement de séparation physique afin de décontaminer les sédiments de Sandy Beach à Gaspé (QC), contaminés en Cu et en HAP. La caractérisation des sédiments a montré que le Cu est principalement retrouvé dans les fractions fines ($<250 \mu\text{m}$) sous la forme de sulfures de cuivre hydrophobes (CuFeS_2), alors que les HAP ont été retrouvés dans toutes les fractions avec une prédominance dans les fractions grossières et sablonneuses.

L'optimisation des différents paramètres du procédé de flottation (concentration de KAX, pH de la pulpe, densité de la pulpe, dose MIBC, débit d'air et vitesse du rotor) ont mis en avant le fait que la concentration en surfactant KAX et le pH de la pulpe ont des effets significatifs sur la flottation sélective du Cu. Des paramètres tels que la densité de la pulpe et la vitesse du rotor ont également influencé de façon significative la performance de la flottation du Cu. Une seule étape de flottation, même avec des conditions optimisées n'était pas suffisante pour atteindre l'objectif de décontamination des sédiments de Sandy Beach souhaité et ce, en raison de la forte concentration initiale en Cu. Toutefois, un procédé de flottation multiple avec trois étapes de flottation consécutives avec des conditions optimisées a permis une bonne décontamination des sédiments. Les rendements d'enlèvement du Cu par flottation diffèrent selon la granulométrie des sédiments et la concentration en contaminants organiques. En effet, la flottation du Cu dans différentes fractions granulométriques de sédiments s'est avérée plus efficace dans les fractions intermédiaires ($53-125 \mu\text{m}$) et moins efficace dans la fraction fine ($<20 \mu\text{m}$).

Pour les sédiments issus de la fraction sable, l'entraînement des particules de sédiments et particules fines dans la mousse lors de la flottation conduit à une faible sélectivité d'enlèvement de Cu. Néanmoins, de bons essais de flottation ont été obtenus en réutilisant des eaux usées, ce qui confirme que la réutilisation des eaux usées formées au cours du procédé de flottation est possible. Dans l'ensemble, les essais de flottation ont permis de façon tout à fait satisfaisante la séparation simultanée par flottation du Cu et des HAP.

Les importantes différences de densité entre les particules organiques et les minéraux présents dans les sédiments ont facilité l'enlèvement des HAP dans la fraction fine ($250-2000 \mu\text{m}$) en utilisant la TW car les HAP ont une forte affinité pour les molécules organiques qui ont une densité faible. En revanche, la TW a été moins efficace pour l'enlèvement du Cu puisque la différence de densité entre les métaux et les minéraux est relativement faible et, de plus, dans

cette fraction les métaux ne sont pas libérés. L'enlèvement des HAP et des débris organiques présents dans la fraction grossière des sédiments a été effectué dans une colonne de séparation physique avec un fort courant d'eau ascendant. Dans l'ensemble, le procédé mis en place pour assainir les sédiments de Sandy Beach a traité de façon efficace les sédiments contaminés avec un haut rendement d'enlèvement permettant aux sédiments d'avoir un potentiel de valorisation.

Après avoir réalisés cette étude, quelques recommandations peuvent être suggérées pour les travaux futurs.

- La fraction fine (<20 µm) porte atteinte à la flottation sélective du Cu dans la cellule de flottation. Traiter cette fraction séparément dans une colonne de flottation devrait être envisagée pour améliorer les résultats, car les colonnes de flottation sont connues pour minimiser l'entraînement parasitaire. Pour cela, des sédiments peuvent être séparés en deux fractions, en utilisant un hydrocyclone, pour des essais de flottation. Ainsi, la fraction <20 µm peut être traitée par flottation en colonne et celle entre 20-250 µm par flottation en cellule;
- Une étude expérimentale détaillée doit être effectuée sur le recyclage des eaux usées générées pendant le procédé;
- Une étude analytique est requise pour déterminer la concentration de KAX dans les eaux usées de flottation.

BIBLIOGRAPHIE

- Abd El-Rahman KM, Maes A, Cauwenberg P. Removal of heavy metal impurities from dredged river sediment. *Chemical Engineering & Technology* 1999; 22: 707-712.
- Ahn CK, Kim YM, Woo SH, Park JM. Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 154: 153-160.
- ATSDR. Toxicological profile for copper. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, 2004.
- ATSDR. Toxicological profile for lead. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, 2007.
- ATSDR. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, 1995.
- ATSDR. Toxicological profile for zinc. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, 2005.
- Averett DE, Estes TJ. Physical separation process demonstrations - A review of three dredging projects. DOER Technical Notes Collection, ERDC TN-DOER-T10, U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS.
- Bergeron M, Blackburn D, St Laurent H, Gosselin A. Sediment and soil remediation by column flotation. US Patent no. 6,273,263 B1, 2001.
- Bisone S, Blais J-F, Drogui P, Mercier G. Toxic metal removal from polluted soil by acid extraction. *Water Air and Soil Pollution* 2012; 223: 3739-3755.
- Bojes HK, Pope PG. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 2007; 47: 288-295.
- Bulatovic SM. Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice. Flotation of sulphide ores. Vol 1. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, 2007.
- Cauwenberg P, Verdonckt F, Maes A. Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 1. A feasibility study. *Science of the Total Environment* 1998a; 209: 113-119.
- Cauwenberg P, Verdonckt F, Maes A. Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 2. Characterisation of floated fractions. *Science of the Total Environment* 1998b; 209: 121-131.
- CEAA. Report of the joint environmental assessment panel, Lachine Canal decontamination project. Canadian Environmental Assessment Agency, Hull, QC, Canada, 1996, 115 p.
- Chartier M, Mercier G, Blais JF. Partitioning of trace metals before and after biological removal of metals from sediments. *Water Research* 2001; 35: 1435-1444.

- Depree C, Ahrens M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urbanised estuary and possible implications for source apportionment. 2nd International Symposium on Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, Management Strategy Performance, Quebec City, QC, Canada, 2003, pp. 182-188.
- Dermont G, Bergeron M, Mercier G, Richer-Laflèche M. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 152: 1-31.
- Dermont G, Bergeron M, Richer-Lafleche M, Mercier G. Remediation of metal-contaminated urban soil using flotation technique. *Science of the Total Environment* 2010; 408: 1199-1211.
- Dhenain A, Mercier G, Blais JF, Chartier M. Combined column and cell flotation process for the treatment of PAH contaminated hazardous wastes produced by an aluminium production plant. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 165: 394-407.
- Di Palma L, Mecozzi R. Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 147: 768-775.
- Environment Canada. Polycyclic aromatic hydrocarbons. site web: <https://www.ec.gc.ca/toxiques-toxics/default.asp?lang=En&n=9C252383-1>. Consulté le 1 octobre 2012.
- Fuerstenau MC, Han KN. Principles of mineral processing. The Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc., Littleton, Colorado, 2003.
- Gan S, Lau EV, Ng HK. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials* 2009; 172: 532-549.
- Georgopoulos PG, Roy A, Yonone-Lioy MJ, Opiekun RE, Lioy PJ. Copper: Environmental dynamics and human exposure issues. The International Copper Association, Piscataway, New Jersey, 2001.
- Graham M, Hartman E, Joyner R, Santiago R. PAH-contaminated sediment remediation - An overview of a proposed large scale clean-up in a freshwater harbour. Fifth International Symposium on Contaminated Sediments: Restoration of Aquatic Environment, ASTM, Montreal, QC, Canada, 2012.
- Huang Y, Takaoka M, Takeda N, Oshita K. Polychlorinated biphenyls removal from weathered municipal solid waste incineration fly ash by collector-assisted column flotation. *Journal of Hazardous Materials* 2003; 100: 259-270.
- ITRC. Fixed facilities for soil washing: A regulatory analysis, technical and regulatory guidelines for soil washing. Interstate Technology and Regulatory Council, Metals in Soils Work Team, Washington, DC, 1997.
- Khodadoust AP, Reddy KR, Maturi K. Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil. *Journal of Hazardous Materials* 2005; 117: 15-24.
- Kim GB, Maruya KA, Lee RF, Lee JH, Koh CH, Tanabe S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin* 1999; 38: 7-15.
- Kirjavainen VM. Review and analysis of factors controlling the mechanical flotation of gangue minerals. *International Journal of Mineral Processing* 1996; 46: 21-34.

- Kyllonen H, Pirkonen P, Hintikka V, Parvinen P, Gronroos A, Sekki H. Ultrasonically aided mineral processing technique for remediation of soil contaminated by heavy metals. *Ultrasonics Sonochemistry* 2004; 11: 211-216.
- Laporte-Saumure M, Martel R, Mercier G. Evaluation of physicochemical methods for treatment of Cu, Pb, Sb, and Zn in Canadian small arm firing ranges backstop soils. *Water Air Soil Pollution* 2010; 213: 171-189.
- Lepage S, Sediment management in Quebec. Fifth International Symposium on Contaminated Sediments: Restoration of Aquatic Environment, May 23-25, 2012, ASTM, Montreal, QC, Canada, 2012.
- Lombardi L, Sebastiani L. Copper toxicity in *Prunus cerasifera*: growth and antioxidant enzymes responses of in vitro grown plants. *Plant Science* 2005; 168: 797-802.
- Mann MJ. Full-scale and pilot-scale soil washing. *Journal of Hazardous Materials* 1999; 66: 119-136.
- MDDEP. Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP), Québec, QC, Canada, 1999, 132 pp.
- MDDEP. Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés, Loi sur la qualité de l'environnement, c. Q-2, r.6.01, Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP), Québec, QC, Canada, 2008.
- MDDEPQ. Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 2001.
- Mercier G, Duchesne J, Blackburn D. Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *Journal of Environmental Engineering Div ASCE* 2001; 127: 348-358.
- Mercier G, Duchesne J, Blackburn D. Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Water Air and Soil Pollution* 2002; 135: 105-130.
- Mielczarski JA, Mileczarski E, Cases JM. Interaction of amyl xanthate with chalcopyrite, tetrahedrite, and tennantite at controlled potentials. Simultaion and spectroelectrochemical results for two component adsorption layers. *Langmuir* 1996; 12: 6521-6529.
- Mouton J, Mercier G, Blais JF. Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted soil treatment using flotation. *Water Air and Soil Pollution* 2009a; 197: 381-393.
- Mouton J, Mercier G, Blais JF. Laboratory-scale flotation process for treatment of soils contaminated with both PAH and lead. *Journal of Environmental Engineering Div ASCE* 2010; 136: 1063-1074.
- Mouton J, Mercier G, Drogui P, Blais JF. Experimental assessment of an innovative process for simultaneous PAHs and Pb removal from polluted soils. *Science of the Total Environment* 2009b; 407: 5402-5410.
- Mouton J. Développement d'un procéde de lavage de sol pour le traitement simultané des HAP et du plomb. Thèse de doctorat, INRS Eau Terre Environnement, Université du Québec, Quebec, QC, Canada, 2008.

- Mulleneers H, van der Mark B, Geraets J, van Gelder B, Bruning H, Rulkens W, et al. Remediation of fine fractions of dredged sediments by flotation. *Environmental Technology* 2002; 23: 877-887.
- Mulligan CN, Sato Y, Fuke M. Sediments contamination and sustainable remediation. CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2010.
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials* 2001a; 85: 145-163.
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. *Journal of Hazardous Materials* 2001b; 85: 111-125.
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. Removal of heavy metals from contaminated soil and sediments using the biosurfactant surfactin. *Journal of Soil Contamination* 1999; 8: 231-254.
- NTP. Report on carcinogens. 12th Edition. U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service, National Toxicology Program, Washington, DC, 2011, 499 p.
- Olin-Estes TJ, Palermo MR. Recovery of dredged material for beneficial use: the future role of physical separation processes. *Journal of Hazardous Materials* 2001; 85: 39-51.
- Palermo MR, Averett DE. Environmental dredging - A state of the art review. Second International Symposium on Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, Monitoring, and Performance, Quebec City, QC, Canada, 2003, pp. 26-28.
- Pearl M, Pruijn M, Bovendeur J. The application of soil washing to the remediation of contaminated soils. *Land Contamination & Reclamation* 2006; 14: 713-726.
- Peng JF, Song YH, Yuan P, Cui XY, Qiu GI. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 161: 633-640.
- Peng S, Wu W, Chen J. Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: Influencing factors and removal effectiveness. *Chemosphere* 2011; 82: 1173-1177.
- Polettini A, Pomi R, Calcagnoli G. Assisted washing for heavy metal and metalloid removal from contaminated dredged materials. *Water Air and Soil Pollution* 2009; 196: 183-198.
- Polettini A, Pomi R, Rolle E. The effect of operating variables on chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment. *Chemosphere* 2007; 66: 866-877.
- Reis E, Lodolo A, Miertus S. Survey of sediment remediation technologies. International Centre for Science and Technology, 2007.
- Ritter L, Solomon K, Sibley P, Hall K, Keen P, Mattu G, et al. Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: A perspective prepared for the Walkerton inquiry. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part a-Current Issues* 2002; 65: 1-142.
- Rulkens W. Introduction to the treatment of polluted sediments. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2005; 4: 213-221.
- Reynoldson TB. Interactions between sediment contaminants and benthic organisms. *Hydrobiologia* 1987; 53-66
- Sagardoy R, Morales F, Lopez-Millan AF, Abadia A, Abadia J. Effects of zinc toxicity on sugar beet (*Beta vulgaris* L.) plants grown in hydroponics. *Plant Biology* 2009; 11: 339-350.

- SedNet. Contaminated sediments in European river basins, European Sediment Research Network, Pays-Bas, 2004, 78 p.
- Sierra C, Gallego JR, Afif E, Menendez-Aguado JM, Gonzalez-Coto F. Analysis of soil washing effectiveness to remediate a brownfield polluted with pyrite ashes. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 180: 602-608.
- Smith LW, Means JL, Alleman B, Chapman CC, Tixer JS, Brauning Jr. SE, et al. Remedial options for metals contaminated sites. CRC Press, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1995.
- Trahar WJ. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *International Journal of Mineral Processing* 1981; 8: 289-327.
- Tran LH, Drogui P, Mercier G, Blais JF. Coupling extraction-flotation with surfactant and electrochemical degradation for the treatment of PAH contaminated hazardous wastes. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 170: 1218-1226.
- USEPA. A citizen's guide to thermal desorption, EPA-542-F-01-003, Office of solid waste and emergency response, Washington, DC, 2001a.
- USEPA. ARCS Remediation guidance document, EPA 905-B94-003, Great Lakes National Program Office, Chicago, IL, 1994.
- USEPA. Bergmann USA soil sediment washing technology applications analysis report, EPA-540-AR-92-075, Washington, DC, 1995.
- USEPA. Biennial national listing of fish advisories, EPA-823-F-09-007, Washington, DC, 2009.
- USEPA. Contaminated sediment remediation guidance for hazardous waste sites, EPA-540-R-05-012, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 2005.
- USEPA. EPA's Contaminated sediment management strategy, EPA-823-R-98-001, Office of Water, Washington, DC, 1998.
- USEPA. Innovative site remediation technology, soil washing/soil flushing, Vol.3, EPA 542-B-93-012, Solid waste and emergency response, Washington, DC, 1993.
- USEPA. Introduction to contaminated sediments, EPA-823-F99-066, Office of Science and Technology, Washington, DC, 1999.
- USEPA. Remediation of radium from contaminated soil, EPA-600-R-01-099, Washington, DC, 2001b.
- van Rijt C. Cleaning of contaminated sediments by separation on the basis of particle size. *Water Science and Technology* 1993; 28: 283-295.
- Vanthuyne M, Maes A, Cauwenberg P. The use of flotation techniques in the remediation of heavy metal contaminated sediments and soils: an overview of controlling factors. *Minerals Engineering* 2003; 16: 1131-1141.
- Vanthuyne M, Maes A. The removal of heavy metals from contaminated soil by a combination of sulfidisation and flotation. *Science of the Total Environment* 2002; 290: 69-80.
- Vanthuyne M, Maes A. The removal of heavy metals from dredged sediments by mechanical denver flotation: the contribution of true flotation and entrainment. *Land Contamination & Reclamation* 2007; 1: 15-30.
- Veetil DP, Mercier G, Blais JF. Removal of heavy Metals (Cu, Pb, and Zn) from contaminated sediment using a flotation technique. Fifth International Symposium on Contaminated

Sediments: Restoration of Aquatic Environment, Selected Technical Papers (STP 1554, ASTM), Montreal, QC, Canada, 2012, pp. 229-245.

Venghaus T, Werther J. Flotation as an additional process step for the washing of soils contaminated with heavy metals. Sixth International FZK/TNO Conference. 1. Thomas Telford, Edinburgh, UK, 1998, pp. 479-490.

Wang XC, Zhang YX, Chen RF. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. Marine Pollution Bulletin 2001; 42: 1139-1149.

Wilichowski M, Venghaus T, Werther J. Flotation as a process step in the treatment of soils contaminated with mineral oils. Environmental Technology 1998; 19: 801-810.

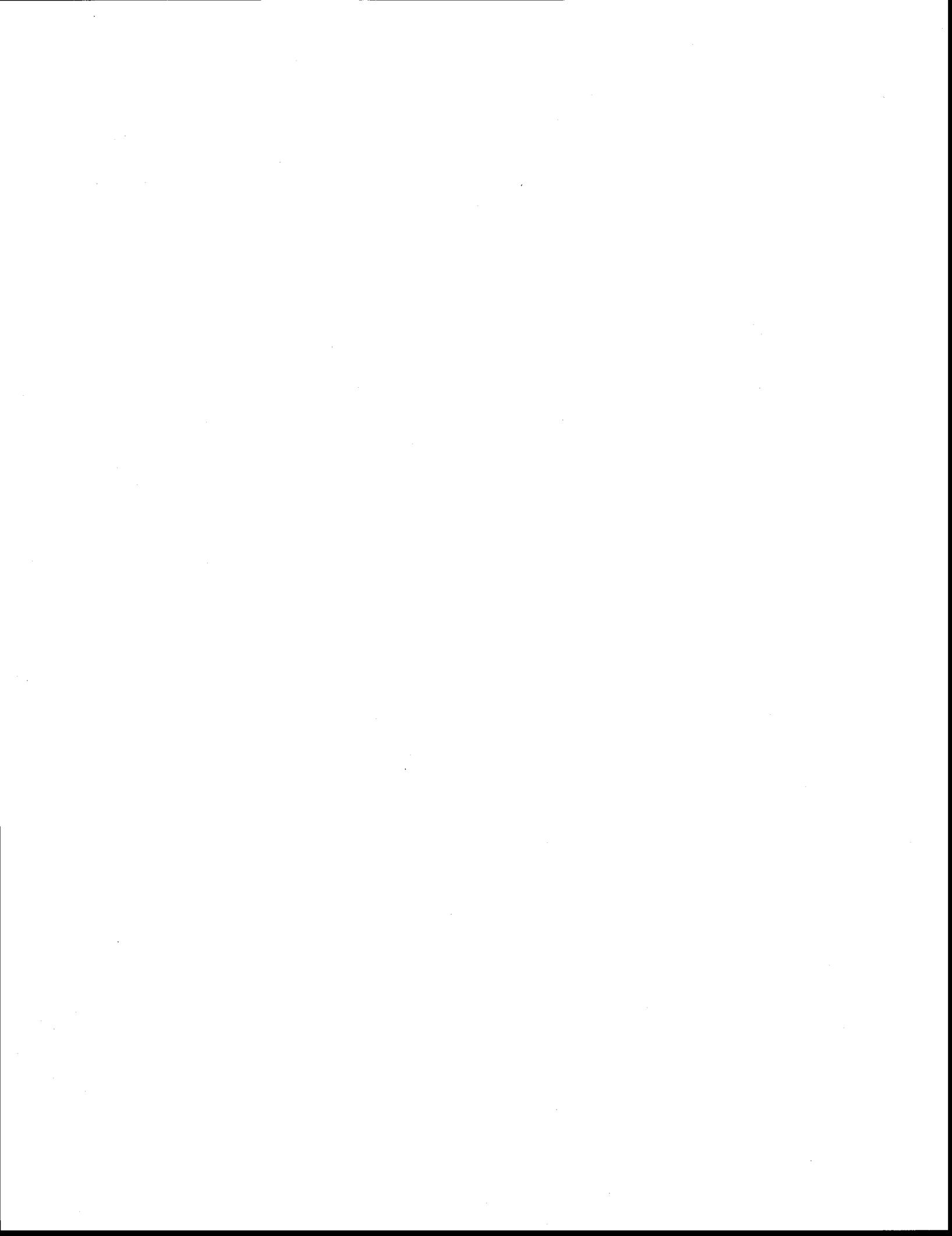
Wills BA, Napier-Munn TJ. Wills' mineral processing technology. An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Elsevier Ltd, Londres, Angleterre, 2006.

Wills BA. Mineral processing technology. An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Pergamon Press, Londres, Angleterre, 1995.

Zhang L, Somasundaran P, Ososkov V, Chou CC. Flotation of hydrophobic contaminants from soil. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 2001; 177: 235-246.

Zhu LZ, Feng SL. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-homonic surfactants. Chemosphere 2003; 53: 459-467.

PARTIE 2: ARTICLES



CHAPITRE 2

OPTIMIZATION OF OPERATING PARAMETERS FOR THE SELECTIVE FLOTATION OF HEAVY METALS FROM CONTAMINATED FINE SEDIMENT USING RESPONSE SURFACE MODEL

Dileep Palakkeel Veetil^a, Guy Mercier^b, Jean-Francois Blais^{c,*}, Myriam Chartier^d

^a Ph.D. student, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-4480, Fax: (418) 654-2600, email: dileep.veetil@ete.inrs.ca

^b Professor, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email: guy_mercier@ete.inrs.ca

^c Professor, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: blaisjf@ete.inrs.ca

^d Research Agent, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: myriam.chartier@ete.inrs.ca

* Corresponding author

Article soumis à Soil & Sediment Contamination le 10 octobre 2012

Janvier 2013



ABSTRACT

In this study, the effect of different flotation operating variables such as pH, pulp density, collector concentration, impeller speed, frother concentration and air flow rate on selective flotation of heavy metals, especially Cu, from fine dredged sediment has been evaluated. Parameter optimization was done using single parameter at a time method and response surface method (RSM) using Box-Behnken design and assessed in terms of metal removal, metal recovery, metal concentration factor and mass recovery. Among the operating variables studied, pulp pH, collector concentration, pulp density, and impeller speed were found to have significant effect on metal flotation selectivity. Validation study of the response surface model showed its aptness to predict the optimum values of operating parameters and their interactions on flotation responses which evaluate flotation performance. Flotation experiments under optimum operating parameters showed good flotation selectivity for Cu (3.3 ± 0.2) with a mass recovery of (mass of sediment in the froth) 14.1 ± 1 and Cu removal of $37.4 \pm 3.6\%$.

Keywords

Flotation, heavy metal, copper, sediment, response surface methodology.

1. INTRODUCTION

Management of contaminated sediment is about to become a serious matter of concern due to the growing environmental issues, potential risks associated with dredging and material handling, lack of disposal facilities and high cost of disposal (Rulkens, 2005; USEPA, 2005; Mulligan et al. 2010). During 1997-2009, about 5.58 million cubic meters of contaminated sediments were remediated only from the Great Lake basins in U.S (USEPA, 2012). The techniques being used for soil remediation is applicable for sediment remediation. However, sediment remediation is found to be more complex and expensive as most of the sediment remediation techniques require pre-treatment of dredged sediments owing to the following sediment characteristics: the vast volume, the high water content, the high clay, silt and organic matter content and the high contaminant concentrations in the fine particles (USEPA, 1994; Vanthuyne and Maes, 2007).

Physical separation is one of the pre-treatment techniques often used in sediment and soil remediation prior to contaminant destruction or final disposal to reduce the original volume of sediment or soil that requires high disposal or treatment cost (USEPA, 1994; Mulligan et al. 2001, 2010). However, it can also be used as a standalone technology together with chemical extraction so-called soil washing to remediate contaminated sediments or soils (USEPA, 1993; Pearl et al. 2006; Dermont et al. 2008). Physical separation techniques are nothing but mineral processing techniques which benefit from the differences in particle characteristics such as particle size (screening), particle density (gravity separation and hydrodynamic classification), surface properties (froth flotation), and magnetic properties (magnetic separation) for particle separation (Smith et al. 1995; Mulligan et al. 2001; Mercier et al. 2001, 2002; Blais et al. 2010). Separation by screening, gravity separation, or classifiers may not be effective when contamination is in small particle size fractions and fine particles such as clay and silts are the major fractions of the raw sediment (Smith et al. 1995; Wilichowski et al. 1998; Mulleneers, 2001). Therefore separation techniques, other than particle size based ones, like froth flotation could be a possible option to treat sediments with high fine fractions if particle surface properties differ significantly.

Froth flotation is a well-accepted concentration technique frequently used at mineral processing facilities to treat, mostly, low grade sulphide minerals of valuable metals (Wills, 2006). It delivers particle separation by taking advantage of differences in hydrophobic nature of contaminant bearing particles and the affinity of air bubbles to adhere on these hydrophobic particles to bring them selectively to the water surface where they are skimmed off mechanically (Wilichowski et

al. 1998; Wills, 2006). It has currently been addressed as a key unit operation in many full scale soil washing units for treating contaminated soils with fines (Dermont et al. 2008). Though, its application on sediment remediation is at lab or bench scale studies with single digit numbers. It is amenable to treat soils and sediments contaminated with metals (Cauwenberg et al. 1998a; Vanthuyne and Maes, 2002, 2007; Mouton et al. 2009, 2010; Dermont et al. 2010) especially metal sulphides due to their hydrophobic nature (Cauwenberg et al. 1998a). The selective separation of metals from fine dredged sediments depends on the sediment characteristics, nature of metal contaminants and flotation parameters (Cauwenberg et al. 1998b; Vanthuyne et al. 2003; Dermont et al. 2010). The major flotation operating parameters that can influence the flotation efficiency including: pulp density (PD), pulp pH, impeller speed, type and dose of collector, frother concentration, temperature, airflow rate, conditioning and flotation time (Polata et al. 2003). Although, many laboratory flotation studies have been studied on the flotation of metals from fine sediments, the optimization and the effect of flotation operating parameters on metal selectivity has been limited to the selection of optimum pulp pH, and type and dose of collector. Though parameters such as PD, impeller speed, and airflow rate can have significant effect on the flotation performance especially in the case of flotation of fine sediment particles in agitated cells, no reported studies have been addressed their optimization and effects on metal separation from the fine dredged sediment fractions yet.

In this work, the influence of different flotation parameters such as PD, agitation speed, collector concentration, frother concentration, pulp pH and air flow rate on selective flotation of metal is discussed. Parameter optimization was performed by using conventional single parameter at a time method and response surface method. In the perspective of soil or sediment remediation, expressing the flotation efficiency as the percentage contaminant removal (metal) is quite convenient instead of using conventional mineral flotation terms such as percentage metal recovery and concentration factor although all these terms are useful to describe the flotation performance. Consequently, the effects of operating parameters have been accounted here in terms of percentage of metal removal, percentage of metal recovery and concentration factors. Thus, the objectives of the present work are: (i) the optimization and the effect of different flotation operating parameters on flotation responses and (ii) the selective flotation of metals from fine sediment fraction using the optimized operating parameters.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. SEDIMENT SAMPLES

Sediment sample used in the study was obtained from Sandy Beach, Gaspésie (Québec, Canada). The specimen was collected at 0-15 cm depth from a sampling station impacted by mining wastes due to the years of shipment of Cu mining concentrates. For the experimental study, samples were received in fully filled closed containers and stored at room temperature. A sediment sample, namely sediment 13S, contaminated with heavy metals, especially Cu, was selected for the flotation tests. Cu concentration ($> 500 \text{ mg kg}^{-1}$) in the sediment 13S was above the Quebec provincial regulatory limits for commercial or industrial site use (Criterion C) (MDDEPQ, 2011).

2.2. SEDIMENT PREPARATION FOR THE FLOTATION STUDIES

Sediment with particle size $< 250 \mu\text{m}$ was selected for the flotation tests as this fraction comprised more than 70% of the bulk sediment mass with very high Cu concentration. Metal concentrations in the flotation feed used are given in Table 2.1. For sample preparation, the original sediment was separated into fraction with particle size $< 250 \mu\text{m}$ with the help of vibratory sieve shaker and stored in a sealed container as a stock sediment pulp with high solid content for the flotation tests. The water content in the final pulp (stock) was obtained to determine the actual solid-liquid ratio. During flotation test, wherever it is applicable, required dilution was made with tap water.

2.3. FLOTATION TESTS

All flotation tests were performed in a laboratory-scale mechanically agitated Denver D1 flotation equipment. For each flotation test, the calculated quantity of sieved sediment sample was taken in a flotation cell (volume of 2.5 L) from the sediment stock and diluted to 1 000 g with tap water to get a final desired PD ($\text{ww}^{-1}\%$). The pulp was then agitated for 20 min as a preconditioning step. During preconditioning, pulp pH was adjusted with NaOH or HCl/H₂SO₄. The pulp pH was determined by using a calibrated dual channel pH/ion metre (AR15, Fisher Scientific, USA). After 20 min preconditioning, collector at required dose was added to the pulp and conditioned for another 10 min. Since it was difficult to maintain pulp pH in acidic condition due to the high buffering nature of sediment, 20 min preconditioning was given and kept the same time for flotation at other pulp pH. At the end of 10 min conditioning, the frother agent (methyl isobutyl carbinol (MIBC)) was added to the pulp to provide stable froth. After 30 min successive agitation, flotation was performed for 4 min by introducing air into the sediment pulp

together with impeller agitation. The froth layer formed during flotation was continuously removed manually with a plastic paddle. An external source of air (Kemp air pump) was used for aeration. The air flow rate ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$) was regulated by using an airflow meter. After flotation, the froth and tailings were dried (at 60°C), weighed, and powdered for chemical analysis. The metal analysis was performed on each flotation fractions such as feed, froth and tailings.

The flotation chemicals used in the study were potassium amyl xanthate (KAX ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OS}_2\text{K}$)) as an anionic collector and methyl isobutyl alcohol (MIBC ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$)) as frother, obtained from Prospec chemicals (KAX 51) (Toronto, Ontario, Canada) and Cytec Industries Inc (Aerofroth® 70 frother) (Niagara, Ontario, Canada), respectively.

2.4. EVALUATION OF FLOTATION PERFORMANCE

For evaluating the performance of flotation process, the following responses were considered: (i) mass recovery, (ii) metal recovery (iii) metal removal, and (iv) concentration factor. All these responses were calculated according to the following equation

$$\text{Mass recovery (\%)} = \frac{\text{Mass}_{\text{froth}}}{(\text{Mass}_{\text{froth}} + \text{Mass}_{\text{tailings}})} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Metal recovery (\%)} = \frac{[\text{Metal}]_{\text{froth}} \times \text{Mass}_{\text{froth}}}{([\text{Metal}]_{\text{froth}} \times \text{Mass}_{\text{froth}}) + ([\text{Metal}]_{\text{tailings}} \times \text{Mass}_{\text{tailings}})} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Metal removal (\%)} = \frac{[\text{Metal}]_{\text{feed}} - [\text{Metal}]_{\text{tailings}}}{[\text{Metal}]_{\text{feed}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Metal concentration factor (CF)} = \frac{\text{Metal recovery (\%)}}{\text{Mass recovery (\%)}} = \frac{[\text{Metal}]_{\text{froth}}}{[\text{Metal}]_{\text{feed}}} \quad (4)$$

With:

$[\text{Metal}]_{\text{froth}}$ = Concentration of metal in froth (mg kg^{-1});

$[\text{Metal}]_{\text{tailings}}$ = Concentration of metal in tailings (mg kg^{-1});

$[\text{Metal}]_{\text{feed}}$ = Concentration of metal in feed (mg kg^{-1});

$\text{Mass}_{\text{froth}}$ = Mass of froth (g);

$\text{Mass}_{\text{tailings}}$ = Mass of tailings (g).

The concentrations of metals in the feed sample were calculated according to the mass and metal concentrations of froth and tailing fractions for each flotation test. However, the metal concentrations in the actual feed were also determined for each flotation test and compared to the calculated feed concentrations. Concentration of metals in the feed (froth + tailings) was calculated by using equation 5.

$$\text{[Metal]}_{\text{feed}} = \frac{\text{[Metal]}_{\text{froth}} (\text{mg/kg}) \times \text{Mass}_{\text{froth}} (\%) + \text{[Metal]}_{\text{tailings}} (\text{mg/kg}) \times \text{Mass}_{\text{tailings}} (\%)}{\text{Mass}_{\text{froth}} (\%) + \text{Mass}_{\text{tailings}} (\%)} \quad (5)$$

2.5. EXPERIMENTAL DESIGN AND DATA ANALYSIS OF FLOTATION EXPERIMENTS

The optimization study of collector concentrations and impeller speed on flotation efficiency was carried out using a conventional one variable at a time approach. The effect of impeller speed was evaluated at different impeller speeds (1 000, 1 200, 1 400, and 1 600 rpm) with PD 10%, 0.8 g KAX kg⁻¹, 0.24 g MIBC kg⁻¹, and an air flow rate of 6 m³ h⁻¹. The pulp pH was kept constant at 6. To optimize the collector dosage, a number of flotation tests were performed with different KAX concentrations (0.4, 0.8, 1.2, and 1.6 g kg⁻¹) under the same flotation conditions, except impeller speed (1 000 rpm), given for the optimization of impeller speed.

Response surface methodology using Box-Behnken design was used for the optimization of flotation operating parameters other than KAX concentration and impeller speed. The software Design-Expert (Version 8.0.4, State-Ease Inc. Minneapolis, Minnesota, USA) was used for the experimental design, data analysis and model building.

The independent variables selected for RSM were: PD (5-15%), pulp pH (6.0-9.5), airflow rate (4-6 m³ h⁻¹) and frother concentration (0.18-0.30 g kg⁻¹). The dependent variables or responses (Y) selected for RSM were: concentration factor (CF), metal recovery (%), metal removal (%), and mass recovery (%). A total of 29 experimental runs were carried out. The independent variables were studied at three different levels (low, medium, and high coded as, -1, 0, and +1 respectively) (Table 2.2). The central point of the design was replicated five times to calculate the error. A multiple regression analysis of the data was performed to characterize the interaction of independent variables to the response variables. Based on the experimental results, numerical optimization of each variable was done by setting goals for each response. The validation of statistical design was done by performing experiments in triplicate with the optimized values selected for each independent variable.

2.6. ANALYTICAL METHODS

The concentration of metals in the sediment were analysed by ICP-AES (Varian Vista AX) after a partial digestion of dried, powdered sediment using nitric acid and hydrogen peroxide (HNO_3 and H_2O_2) digestion method. The adequacy of the digestion of sediment was verified using a certified reference material of contaminated sediment, CRM PQ-1 (lot 7110 C513, CANMET, Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP). The quality control of elemental analysis of ICP-AES was performed with two certified liquid samples (multi-element standard, catalogue number 900-Q30-100 (lot SC-8305871) ad 990-Q30-101 (lot SC7256497), SCP Science Lasalle, Québec, Canada).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. FLOTATION PARAMETER OPTIMIZATION USING SINGLE PARAMETER AT A TIME APPROACH

Optimization of impeller speed

Impeller speed is one of the operating parameters that have significant effect on flotation performance as it influences froth features such as the froth stability, the bubble size distribution and the dispersion of air bubbles in the froth (Xiao-sheng and Chris, 2006). An augmented metal recovery and metal removal was observed with an increase in the impeller speed from 1 000 to 1 600 rpm (Figs. 2.1a-b). This was due to the significant increase in mass recovery with impeller speed. The order of metal and sulphur recovery at different impeller speeds is: Cu > Cd > S > Pb > As > Zn > Fe. The Cu recovery obtained at different impeller speeds (1 000, 1 200, 1 400 and 1600 rpm) is: 39, 55, 61 and 64% respectively. The highest Cu removal (52%) was observed at 1 600 rpm. Mass recovery profile at different impeller speeds was found similar to the metal recovery profile. In a Denver flotation cell, fine sediment particles are mechanically and non-selectively transported in the floated water to the froth due to the turbulence created by impeller (Kirjavainen, 1994; Vanthuyne et al. 2003; Dermont et al. 2010). The high turbulence and water recovery at high impeller speed can increase the transfer of fine particles in the pulp to the froth and thus result in an increased mass recovery.

Fig. 2.1c shows the effect of impeller speed on concentration factor (CF) which determines the flotation selectivity of metals. A decrease in CF was observed with increase in impeller speed. CF is directly related to metal recovery and inversely related to mass recovery. Taking into account the CF, metal recovery, and metal removal profiles at different impeller speeds, it can be concluded that the increased metal recovery and metal removal at a higher impeller speed were thus the result of an increased mass recovery instead of increased flotation selectivity. The highest CF was observed for Cu.

For successful application of flotation in the field remediation, the mass recovery should be as low as possible and the metal removal should be high enough to meet the site specific limit for the cleaned tailings. Though the flotation experiments at higher impeller speed provide good metal recovery and metal removal, the enhanced froth mass restricts this approach. Since this highly contaminated froth fraction is required to be disposed as heavily contaminated soil in specialized disposal facilities with very high disposal cost, it is important to reduce the froth mass as much as possible. As the highest flotation selectivity was found at lower agitation

speed with minimum mass recovery, impeller speed of 1 000 rpm was chosen as optimum for further studies.

Optimization of KAX concentration

The influence of collector dosage on metal recovery and mass recovery, metal removal and concentration factor are shown in Figs. 2.2a-c. A gradual increase in metal and mass recovery and metal removal was observed with increasing dose of KAX. The increment in mass recovery could be due to the flotation of unwanted hydrophobic mineral at excess collector concentration (Wills, 2006). The obtained Cu removal and recovery at higher KAX concentration (1.6 g kg^{-1}) were 40.7 and 52% respectively. A significant increase in the metal concentration factor was observed when the KAX concentration increased from 0.4 to 0.8 g kg^{-1} (Fig. 2.2c). However, a further increase in KAX concentration from 0.8 to 1.6 g kg^{-1} did not improve the metals CF and on top of that for some metals the CF was found to decrease slightly with increasing KAX concentration. For Cu, the CF reached maximum at KAX dose of 0.8 g kg^{-1} and then became stable for further addition of KAX. With reference to the CFs obtained for metals at different KAX dose, it can be stated that the increased metal recovery and metal removal with increased KAX concentration from 0.4 to 0.8 g kg^{-1} was principally due to the selectivity of flotation although an increased mass recovery (12.6 to 14.3%) was observed at this condition. However, the stable or slightly decreased CF with KAX dose from 0.8 to 1.6 g kg^{-1} shows that the enhanced metal recovery and metal removal at these concentrations were not the result of an increased flotation selectivity of metals, but was due to the increased mass recovery (14.3 to 19.4%) with KAX dose (0.8 to 1.2 g kg^{-1}). Though the flotation selectivity of Cu (CF) was similar at both 0.8 and $1.2 \text{ g KAX kg}^{-1}$ concentration, the optimum KAX concentration of 1.2 g kg^{-1} was chosen for further studies as experiments at this concentration conferred 46.2% Cu recovery, 35% Cu removal and CF of 2.8.

3.2. OPTIMIZATION OF FLOTATION PARAMETERS USING Box-BEHNKEN DESIGN

The experimental design and the observed flotation responses for selected independent variables are given in Table 2.3. Since Cu is the main metal contaminant in the tested sediment and the present study is mainly focusing on removal of Cu by flotation, Cu was chosen as the principal metal for evaluating the effects of flotation conditions on the above mentioned responses. Compared to the conventional single parameter optimization, statistical optimization using response surface methodology is more advantageous as it saves time, and raw materials. Moreover, it can predict the optimum level and the effect of each independent variable and the effects of their mutual interactions to the desirable responses. The significance of the model

was verified by using analysis of variance (ANOVA). The excellence of the model was confirmed by using multiple regression coefficients (R^2). The higher R^2 value indicates the aptness of the model. The statistical significances of independent variables and their interactions were evaluated based on Prob > F values. If the Prob > F value is < 0.05 , then the variables in the model have a significant effect on the response. The regression equations obtained for each selected response were:

$$Y_{C_F} = 2.5851 - 0.8514A - 1.2712B - 0.1811C - 0.0292D + 0.8219AB + 0.0183AC - 0.0138AD - 0.1072BC - 0.1827BD - 0.0032CD \quad (6)$$

$$Y_{Cu\ recovery} = 28.3555 + 13.3037A + 8.9237B + 0.1206C + 1.2663D + 0.3921AB + 0.5736AC + 0.8907AD - 2.4561BC + 1.3450BD + 0.8557CD + 2.2117A^2 - 9.8504B^2 + 0.7269C^2 - 0.9021D^2 \quad (7)$$

$$Y_{Cu\ removal} = 18.7313 - 12.7355A + 1.6956B - 0.8226C + 0.37D - 0.0607AB + 0.4337AC + 0.3863AD - 2.2883BC + 0.3332BD + 0.3319CD + 2.7935A^2 - 9.8152B^2 + 1.1451C^2 - 0.7898D^2 \quad (8)$$

$$Y_{Mass\ recovery} = 11.8829 - 2.4843A + 8.2456B + 0.9447C + 1.1181D - 0.5292AB + 0.1263AC + 0.5673AD - 0.2873BC + 1.1349BD + 0.6215CD + 0.0393A^2 - 1.2082B^2 - 0.3313C^2 - 0.2421D^2 \quad (9)$$

Y is the predicted value of flotation responses, whereas A, B, C, D are the coded values for pH, PD, air flow rate, and frother concentration, respectively. The results of statistical analysis of the experimental data using ANOVA showed that the model was significant for all the selected responses and the results are given in Tables 2.4 and 2.5. The model was found to be highly significant as the Prob > F value was < 0.0001 for each response.

The model F value for the responses 'Cu removal' and 'Cu recovery' were 16.94 and 20.61, respectively (Table 2.4), indicating the significance of the model. The Prob >F values obtained for independent variables show that, of the four variables studied, pulp pH had a very high significant effect on Cu removal. For Cu recovery, pulp pH and PD were found as significant variables (Table 2.4). However, the Prob >F values of airflow rate and frother concentration were > 0.05 indicated that these two model variables had less significant effect on Cu removal and recovery. The effect of interactions of pulp pH, PD on Cu removal and Cu recovery at constant airflow rate ($5\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$) and frother concentration (0.24 g kg^{-1}) are portrayed as contour plots and shown in Figs. 2.3a-b.

Within the selected range of PD (5-15%) and pH (6-9), highest Cu removal (40.4%) was obtained when the PD and pH were 10% and 6, respectively (Table 2.3, Run 9). By considering the individual effect of pulp pH on Cu removal it is clear that an increase in pulp pH had an adverse effect on Cu removal. When the pulp pH was low, Cu removal was found high regardless of PD (Fig. 2.3a). Like Cu removal, Cu recovery was found to increase with decreasing pulp pH and maximum recovery was observed at pulp pH 6 (Fig. 2.3b). Since flotation is a process which relies on the difference in surface properties (hydrophobic nature) of mineral particles to be floated and pH governs the charge on the mineral particles surface, decreasing or increasing pulp pH may alter the particle's hydrophobic nature (Ozbelge et al. 1993). Consequently, the metal bearing sediment particles in the pulp have selectively separated (floated) into the froth and thus rendered the tailing clean. Therefore the enhanced Cu removal and recovery with decreasing pulp pH can be related to the increase in hydrophobic nature of particle surface. Metals other than Cu also showed a maximum removal and recovery at low pulp pH for a given PD. The selective flotation of Cu at low pulp pH was further confirmed by the increased Cu concentration in the froth obtained at low pH with high mass recovery. A significant decline in froth mass was observed with a pH increase. Therefore, it can be assured that the higher percentage of Cu removal and recovery at low pulp pH was mainly due to the increased selectivity of particles, but not due to the increased mass recovery. It must be noticed that pH 6 was selected as the lowest pulp pH in the present study since KAX is unstable in acidic pH (<6) (Dermont et al. 2010). In contrast to pulp pH, the effect of PD on Cu removal was less significant to the Cu removal. An augmented Cu removal was observed at moderate PD of 10-11% and at pulp pH 6. A significant reduction in Cu removal was observed when PD increased from 11 to 15%. As is noted in Fig. 2.3b, an increase in Cu recovery was observed with increasing PD and it was significant at the beginning when the PD increased from 5 to 12% and a slight decline in recovery was observed thereafter. Taking into account the effect of PD on Cu removal and Cu recovery, in spite of pulp pH, it can be seen that the enhanced Cu removal and Cu recovery at moderate PD (about 10-11%) could be due to the increased froth mass and also to the higher probability of collision between sediment particles and air bubbles which determines particle's flotation selectivity. The reduced probability of collision between sediment particles and air bubbles due to less particle content could be a factor for the lower Cu removal and Cu recovery at low PD. Whereas the reduced Cu removal at very high PD could be due to: (i) the insufficient concentration of collector to render the particles hydrophobic, (ii) the detachment of air bubbles from hydrophobic particles due to intense particle-particle attrition and (iii) the reduced exposure of particles to collector (Ozbelge et al. 1993; Singh and Sinha,

2006). Moreover, the high clay minerals content in the sediment cause high pulp viscosity at higher PD and thus enhance the fine particle entrainment (Wood, 2002). To reduce the fine particle entrainment and thus to increase the grade and recovery, flotation at low PD is found to be effective for system with very fine particle (Wood, 2002). By considering the combined effects of pH and PD on Cu removal and Cu recovery, the enhanced removal and recovery at PD 10-12% and pH 6 can be related to the maximum probability of effective collision between particles and air bubbles, the increased hydrophobic nature of particles, and the increased mass recovery.

The response surface graph of CF and mass recovery as a function of pulp pH and PD at constant frother concentration and air flow rate are shown in the Figs. 2.4a-b. Pulp pH, PD and their interactions were found to have significant effects on Cu CF as their Prob > F values were < 0.0001 (Table 2.5). A highest Cu concentration factor (5.7) was observed at low PD (5%) and pH (6) (Fig. 2.4a). A considerable reduction in CF was observed with increasing PD owing to the drop in selective adsorption of reagents due to low particle dispersion and enhanced recovery of fine particles into the froth by entrainment and entrapment (Singh and Sinha, 2006). Improved particle's hydrophobic nature with decreasing pulp pH can be related to the highest CF at low pH. All four independent variables were found to have significant effect on mass recovery (Table 2.5). An increase in mass recovery was observed with increase in solid liquid ratio and decreasing the pulp pH (Fig. 2.4b). These could be, respectively, due to (i) the non-selective flotation of fine sediment particles, like clay minerals, by entrainment and entrapment mechanisms (Wood, 2002; Singh and Sinha, 2006) and (ii) the increased particles hydrophobic nature. Mass recovery was found to be increased by the increase in frother concentration and air flow rate. Because, the increase in frother dosage results an increase in froth stability and thus increase the mass recovery due to the recuperation of hydrophobic mineral particles attached to the air bubble and the entrainment of gangue particles (Wiese et al. 2010; Farrokhpay, 2011). Collecting power of some frother particularly at higher dosage may also increase the mass recovery (Gupta et al. 2009). An increase in mass recovery with increase in airflow rate could be due to the increased water recovery and the subsequent gangue entrainment (Singh and Sinha, 2006).

No significant effects were observed for frother concentration on Cu removal and recovery. In flotation, frothers are used to reduce the bubble coalescence and to stabilize the froth to enhance the metal recovery. The frother concentration at which bubble coalescence becomes negligible is called critical coalescence concentration (CCC) and frother dose beyond the CCC

may not have significant effect on bubble coalescence and flotation selectivity (Gupta et al. 2007; Farrokhpay, 2011). The concentrations of MIBC selected in the present study were above its CCC (11.2 mg L^{-1}) (Gupta et al. 2007). There was no significant effect observed for air flow rate on Cu recovery, but a bit of increased Cu removal was observed at lower air flow rate.

Validation experiment results

The adequacy of the model was verified by conducting experiments under selected values of variables according to the numerical optimization. For this, goals for each response were selected in accordance with their importance and experimental range. The experimental values were found to be close to the predicted values for each response (Table 2.6). Fig. 2.5 shows the flotation responses of other elements under the optimized flotation conditions. The results show the aptness of RSM to predict the effects of operating parameters on flotation those evaluate flotation performance. Among the floated heavy metals, Cu was found to be selectively floated as it is in the form of hydrophobic chalcopyrite (CuFeS_2) (Palakkeel Veetil et al. 2012) in the tested sediment.

4. CONCLUSIONS

In view of the optimization study of flotation operating parameters on flotation responses the following conclusions have been drawn:

- Among the tested variables, pulp pH, KAX concentrations, PD and impeller speed showed significant effects on Cu removal, Cu recovery and concentration factor;
- The predicted and experimental results showed the aptness of the response surface methodology (RSM) to optimize the operating parameters (pulp pH, PD, airflow rate and frother concentration) that have significant effect on flotation responses (metal removal, metal recovery, concentration factor and mass recovery);
- Higher Cu flotation selectivity was observed at pulp pH 6 and KAX dose of 0.8-1.2 g kg⁻¹ range. Frother concentration (>> CCC) (0.18-0.30 g kg⁻¹) and air flow rate (4-6 m³ h⁻¹) were found as the least significant parameters on flotation performance;
- Lower impeller speed (1 000 rpm) was found to be effective for mechanically agitated flotation of sediment with very high fine particles (clay) as it hinders particles entrainment and thus restricts a high sediment mass in the froth;
- High Cu removal and recovery with satisfactory Cu flotation selectivity were observed in the PD range of 10-12%;
- An improved Cu (metal) removal from the tested sediment may possible by multiple flotation steps using the optimized operating conditions.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank to INRS-ETE and Tecosol Inc. (Black Lake, Québec, Canada), for their financial support.

REFERENCES

- Blais, J.F. Meunier, N. and Mercier, G. 2010. New technologies for toxic metals removal from contaminated sites. *Recent Patents Eng.* **4**, 1-6.
- Cauwenberg, P. Verdonckt, F. and Maes, A. 1998a. Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 1. A feasibility study. *Sci. Total Environment* **209**, 113-119.
- Cauwenberg, P. Verdonckt, F. and Maes, A. 1998b. Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 2. Characterisation of flotated fractions. *Sci. Total Environment* **209**, 121-131.
- Dermont, G. Bergeron, M. Mercier, G. and Richer-Lafleche, M. 2008. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J. Hazard. Mater.* **152**, 1-31.
- Dermont, G. Bergeron, M. Richer-Laflèche, M. Mercier, G. 2010. Remediation of metal contaminated urban soil using flotation technique. *Sci. Total Environ.* **408**, 1199-1211.
- Farrokhpay, S. 2011. The significance of froth stability in mineral flotation - A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **166**, 1-7.
- Gupta, A. Banerjee, P. Mishra, A. Satish, P. and Pradip. 2007. Effect of alcohol and polyglycol ether frothers on foam stability, bubble size and coal flotation. *Int. J. Miner. Proc.* **82**, 126-137.
- Gupta, A.K. Banerjee, P.K. and Mishra, A. 2009. Influence of chemical parameters on selectivity and recovery of fine coal through flotation. *Int. J. Miner. Proc.* **92**, 1-6.
- Kirjavainen, V.M. 1994. Review and analysis of factors controlling the mechanical flotation of gangue minerals. *Int. J. Miner. Proc.* **46**, 21-34.
- MDDEPQ. 2011. *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada.
- Mercier, G. Duchesne, J. and Blackburn, D. 2001. Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* **127**, 348-358.
- Mercier, G. Duchesne, J. and Blackburn, D. 2002. Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Water Air Soil Pollut.* **135**, 105-130.
- Mouton, J. Mercier, G. and Blais, J.F. 2010. Laboratory-scale flotation process for treatment of soils contaminated with both PAH and lead. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* **136**, 1063-1074.
- Mouton, J. Mercier, G. Drogui, P. and Blais, J.F. 2009. Experimental assessment of an innovative process for simultaneous PAHs and Pb removal from polluted soils. *Sci. Total Environment* **407**, 5402-5410.
- Mulleneers, H. 2001. *Selective separation of very small particles by flotation in relation to soil and sediment remediation*, Ph.D. thesis, Department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen, Netherlands, 120 p.
- Mulligan, C.N. Sato, Y. and Fuke, M. 2010. *Sediments contamination and sustainable remediation*. IWA, CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, USA, 359 p.

- Mulligan, C.N. Yong, R.N. and Gibbs, B.F. 2001. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *J. Hazard. Mater.* **85**, 145-163.
- Ozbelge, H.O. Al-Fariss, T.F. and Abdulrazik, A.M. 1993. Use of sea water in the flotation of carbonate rich sedimentary phosphate rock. *Fertilizer Res.* **34**, 217-222.
- Palakkeel Veetil, D. Mercier, G. and Blais, J.F. 2012. Removal of heavy metals (Cu, Pb and Zn) from contaminated sediment using a flotation technique. *J. ASTM Int.* **9**, 1-11.
- Pearl, M. Pruijn, M. and Bovendeur, J. 2006. The application of soil washing to the remediation of contaminated soils. *Land Contamin. Reclam.* **14**, 713-726.
- Polata, M. Polatb, H. and Chander, S. 2003. Physical and chemical interactions in coal flotation. *Int. J. Miner. Proc.* **72**, 199-213.
- Rulkens, W. 2005. Introduction to the treatment of polluted sediments. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* **4**, 213-225.
- Singh, R. and Sinha, S.N. 2006. *Influence of operating variables on flotation of high ash coking coal*. In: Venugaoal, R. Sharma, T. Saxena, V.K. and Mandre, N.R. (Eds.), International seminar on mineral processing technology (MPT), Tata McGraw-Hill, New Delhi, India.
- Smith, L.W. Means, J.L. Alleman, B. Chapman, C.C. Tixier, J.S. Brauning, J.S.E. Gavaskar, A.R. and Royer, M.D. 1995. *Remedial options for metals contaminated sites*. EPA-540-R95-512, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 268 p.
- USEPA. 1993. *Selecting remediation techniques for contaminated sediment*. EPA-823-B93-001, Office of Water, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 242 p.
- USEPA. 1994. *ARCS remediation guidance document*. EPA-905-B94-003, Great Lakes National Program Office, Chicago, IL, USA, pp. 3-8.
- USEPA. 2005. *Contaminated sediment remediation guidance for hazardous waste sites*. EPA-540-R-05-012, Office of Solid Waste and Emergency Response, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 236 p.
- USEPA. 2012. *Great Lakes contaminated sediment program, sediment remediation*. Web site: <http://www.epa.gov/greatlakes/sediment/remed/index.html>.
- Vanthuyne, M. and Maes, A. 2002. The removal of heavy metals from contaminated soil by a combination of sulfidisation and flotation. *Sci. Total Environment* **290**, 69-80.
- Vanthuyne, M. and Maes, A. 2007. The removal of heavy metals from dredged sediments by mechanical Denver flotation: The contribution of true flotation and entrainment. *Land Contamin. Reclam.* **15**, 15-30.
- Vanthuyne, M. Maes, A. and Cauwenberg, P. 2003. The use of flotation techniques in the remediation of heavy metal contaminated sediments and soils: An overview of controlling factors. *Miner. Eng.* **16**, 1131-1141.
- Wiese, J.G. Harris, P.J. and Bradshaw, D.J. 2010. The effect of increased frother dosage on froth stability at high depressant dosages. *Miner. Eng.* **23**, 1010-1017.
- Wilichowski, M. Venghaus, T. and Werther J. 1998. Flotation as a process step in the treatment of soils contaminated with mineral oils. *Environ. Technol.* **19**, 801-810.
- Wills, B.A. 2006. *An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. 7th Edition. Pergamon Press, Oxford, UK.

Wood, K.R. 2002. *Flotation equipment selection and plant layout*. In: Mular, A.L. Halbe, D.N. and Barratt, D.J. (Eds.), Mineral processing plant design, practice, and control proceedings, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), Englewood, CO, USA, pp. 1207-1208.

Yang, X. and Aldrich, C. 2006. Effects of impeller speed and aeration rate on flotation performance of sulfide ore. *Trans. Nonferrous Metal Soc. China* **16**, 185-190.

Tableau 2.1 Metal concentrations in the feed sediment used for the flotation study.

Elements	Concentration (mg kg ⁻¹) ^a	Criteria ^b		
		A	B	C
As	18.1 ± 4.3	6	30	50
Cd	0.5 ± 0.2	1.5	5	20
Cu	1.785 ± 33	40	100	500
Ni	68.5 ± 2.1	50	100	500
Pb	99.6 ± 2.7	50	500	1.000
Zn	281 ± 5	110	500	1.500

^a Concentration in the fine fraction (< 250 µm) of feed sediment (*n* = 14).

^b Quebec regulatory limits for metals in soil (MDDEPQ, 2011): Criterion-A: Back ground level; Criterion-B: Maximum level allowed to residential and recreational site use; Criterion-C: Maximum level allowed to commercial or industrial site use.

Tableau 2.2 Independent variables with their experimental range and corresponding code levels

Independent variables	Coded levels		
	-1	0	+1
Pulp pH (A)	6	7.5	9
Pulp density (% w w ⁻¹) (B)	5	10	15
Air flow rate (m ³ h ⁻¹) (C)	4	5	6
Frother concentration (g kg ⁻¹) (D)	0.18	0.24	0.30

Tableau 2.3 Experimental plan and results of different flotation responses under different flotation conditions using Box-Behnken design

Run	A pH	B PD ^a	C air flow ^a	D MIBC Conc. ^a	Cu conc. Factor	Cu recovery (%)	Cu removal (%)	Mass Recovery (%)
1	9	10	5	0.30	1.61	16.5	6.91	10.3
2	7.5	15	5	0.30	1.39	29.1	10.4	20.9
3	7.5	5	6	0.24	4.36	16.2	13.0	3.71
4	7.5	10	5	0.24	2.31	25.6	16.4	11.1
5	6	10	5	0.30	3.05	42.1	32.8	13.8
6	7.5	15	6	0.24	1.45	25.6	9.58	17.7
7	7.5	10	5	0.24	2.32	25.0	16.0	10.8
8	9	10	6	0.24	1.53	15.2	5.86	9.95
9	6	10	4	0.24	3.58	48.5	40.4	13.6
10	9	10	5	0.18	1.81	13.8	6.69	7.59
11	7.5	5	4	0.24	4.01	6.30	4.80	1.57
12	7.5	10	5	0.24	2.40	26.5	17.4	11.0
13	6	5	5	0.24	5.70	22.6	19.4	3.97
14	7.5	5	5	0.30	4.45	6.96	5.48	1.57
15	7.5	10	5	0.24	2.49	30.9	21.1	12.4
16	6	15	5	0.24	1.82	41.6	24.3	22.8
17	7.5	10	6	0.30	2.08	31.6	19.4	15.2
18	7.5	10	5	0.24	2.40	33.7	22.9	14.1
19	9	10	4	0.24	2.08	16.1	9.07	7.73
20	9	15	5	0.24	1.24	21.3	4.95	17.2
21	9	5	5	0.24	1.83	0.72	0.33	0.39
22	7.5	15	4	0.24	1.53	25.5	10.6	16.7
23	7.5	10	4	0.18	2.98	28.0	20.5	9.41
24	6	10	5	0.18	3.21	43.0	34.2	13.4
25	7.5	15	5	0.18	1.49	25.6	10.2	17.1
26	7.5	10	4	0.30	2.73	32.2	23.1	11.8
27	6	10	6	0.24	2.97	45.3	35.5	15.3
28	7.5	5	5	0.18	3.82	8.78	6.63	2.30
29	7.5	10	6	0.18	2.35	24.2	15.5	10.3

^a PD (% w w⁻¹); Air flow rate (m³ h⁻¹); MIBC conc. (g kg⁻¹);

Tableau 2.4 ANOVA for the response surface quadratic model for Cu recovery and Cu removal

Source	Cu Recovery (%) ($R^2 = 0.9074$ ^a)					Cu Removal (%) ($R^2 = 0.8885$ ^a)				
	SS	df	MS	F-value	p-value	SS	df	MS	F-value	p-value
Model	3905	14	278.9	20.61	< 0.0001 ^b	2819	14	201.4	16.94	< 0.0001 ^b
A-pH	2124	1	2124	156.9	< 0.0001 ^b	1946	1	1946.	163.7	< 0.0001 ^b
B-Pulp density (% w w ⁻¹)	955.6	1	955.6	70.6	< 0.0001 ^b	34.50	1	34.50	2.90	0.11
C-Air flow rate (m ³ h ⁻¹)	0.17	1	0.18	0.013	0.91	8.12	1	8.12	0.68	0.42
D-Frother dose (g kg ⁻¹)	19.24	1	19.24	1.42	0.25	1.64	1	1.64	0.13	0.72
AB	0.62	1	0.62	0.05	0.83	0.02	1	0.01	0.001	0.97
AC	1.32	1	1.32	0.10	0.76	0.75	1	0.75	0.06	0.80
AD	3.17	1	3.17	0.23	0.64	0.60	1	0.60	0.05	0.83
BC	24.13	1	24.13	1.78	0.20	20.95	1	20.95	1.76	0.20
BD	7.24	1	7.24	0.54	0.48	0.44	1	0.44	0.04	0.85
CD	2.66	1	2.66	0.20	0.66	0.44	1	0.44	0.04	0.85
A ²	31.73	1	31.73	2.34	0.15	50.62	1	50.62	4.26	0.06
B ²	629.4	1	629.4	46.50	< 0.0001 ^b	624.9	1	624.9	52.55	< 0.0001 ^b
C ²	3.43	1	3.43	0.25	0.62	8.51	1	8.52	0.72	0.41
D ²	5.28	1	5.28	0.39	0.54	4.05	1	4.05	0.34	0.57
Residual	189.5	14	13.54			166.5	14	11.89		
Lack of fit	132.1	10	13.21	0.92	0.59	128.6	10	12.86	1.36	0.41
Pure error	57.41	4	14.35			37.90	4	9.47		
Corrected total	4095	28				2986	28			

^a Adjusted R^2 ; SS = sum of squares; df = degree of freedoms; MS = mean square; p = probability; ^b Significant values ($p < 0.05$).

Tableau 2.5 ANOVA for the response surface 2FI Model and quadratic model for CF of Cu and mass recovery, respectively

Source	Mass recovery (%) ($R^2 = 0.9587^a$)					CF of Cu (%) ($R^2 = 0.9126^a$)				
	SS	df	MS	F-value	p-value	SS	df	MS	F-value	p-value
Model	935.3	14	66.80	47.45	< 0.0001 ^b	31.3	10	3.14	30.20	< 0.0001 ^b
A-pH	74.06	1	74.06	52.60	< 0.0001 ^b	8.6	1	8.70	83.80	< 0.0001 ^b
B-Pulp density (% w w ⁻¹)	815.9	1	815.9	579.5	< 0.0001 ^b	19.4	1	19.39	187.0	< 0.0001 ^b
C-Air flow rate (m ³ h ⁻¹)	10.71	1	10.71	7.61	0.01 ^b	0.39	1	0.39	3.80	0.07
D-Frother conc. (g kg ⁻¹)	15	1	15	10.65	0.0057 ^b	0.01	1	0.01	0.10	0.76
AB	1.12	1	1.12	0.80	< 0.39	2.7	1	2.70	26.05	< 0.0001 ^b
AC	0.06	1	0.06	0.05	0.83	0.001	1	0.00	0.01	0.93
AD	1.29	1	1.29	0.91	0.36	0.001	1	0.00	0.01	0.93
BC	0.33	1	0.33	0.23	0.64	0.05	1	0.05	0.44	0.51
BD	5.15	1	5.15	3.66	0.08	0.13	1	0.13	1.29	0.27
CD	1.54	1	1.54	1.1	0.31	0.0	1	0.00	0.00	0.98
A2	0.01	1	0.01	0.007	0.93					
B2	9.47	1	9.47	6.72	0.02 ^b					
C2	0.71	1	0.71	0.51	0.49					
D2	0.38	1	0.38	0.27	0.61					
Residual	19.71	14	1.4			1.87	18	0.10		
Lack of Fit	12.03	10	1.2	0.63	0.75	1.9	14	0.13	26.44	0.003
Pure Error	7.69	4	1.92			0.02	4	0.00		
Corrected Total	955.0	28				33.2	28			

^a Adjusted R^2 ; SS = sum of squares; df = degree of freedoms; MS = mean square; p = probability; ^b Significant values ($p < 0.05$).

Tableau 2.6 Validation experiment

Run	pH	PD (%)	Air flow rate ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$)	Frother conc. (g kg^{-1})	Cu recovery (%)	Cu removal (%)	Cu CF ^a	Mass recovery (%)
RSM Model	6.0 ^b	10.11 ^b	4 ^b	0.18 ^b	44.8 ^c	36.3 ^c	3.6 ^c	11.8 ^c
A	6.2	10.38	4	0.18	48.5	40.1	3.5	14.1
B	6.25	10.04	4	0.18	48.0	38.8	3.2	15.0
C	6.15	10.19	4	0.18	42.1	33.4	3.2	13.1

^c CF = Concentration factor

^b Optimum values of variables selected by the model.

^c Predicted values for each response according to the model.

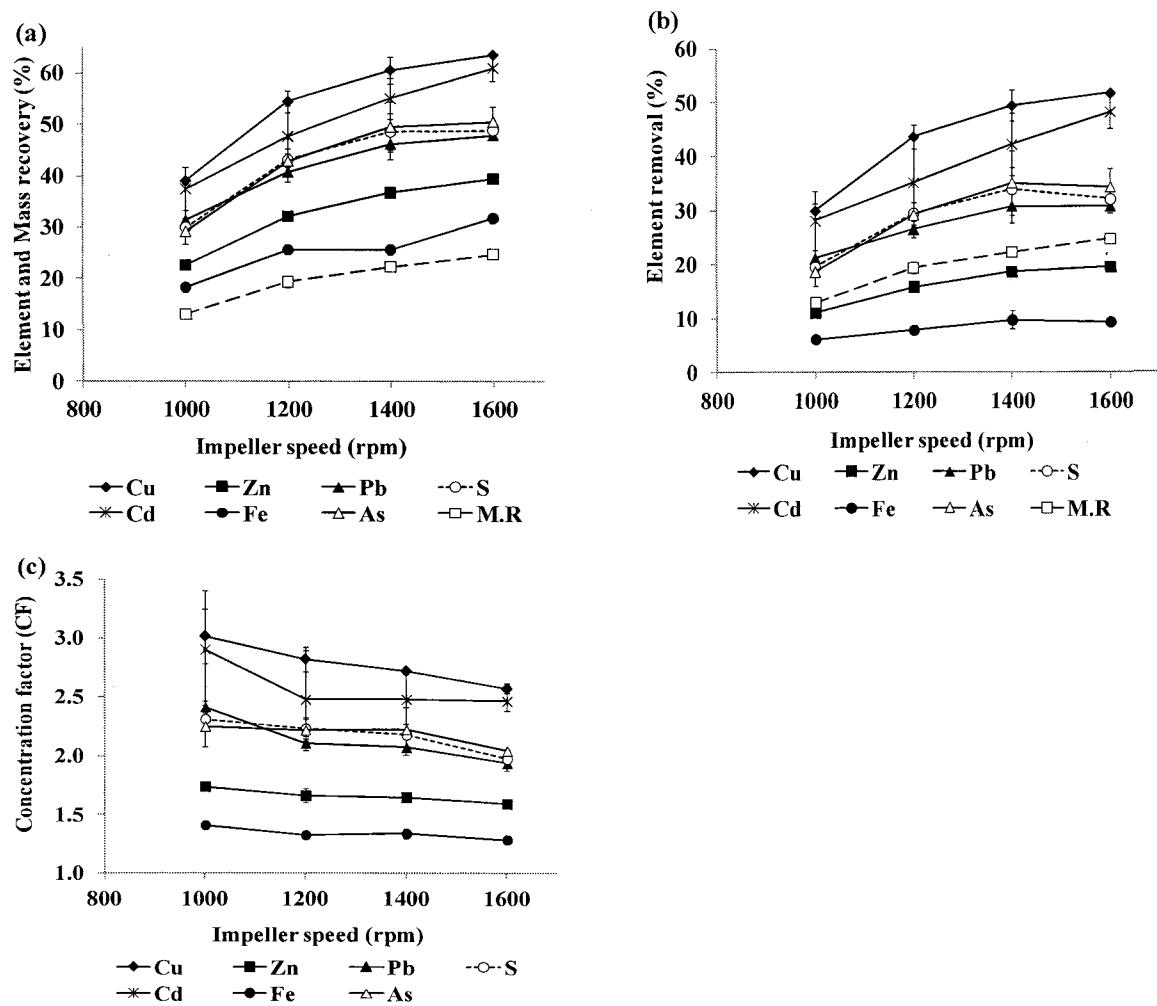


Figure 2.1 Effect of impeller speed on flotation variables: (a) mass recovery and element recovery; (b) element removal; (c) concentration factor under controlled flotation conditions (PD = 10%, pH 6, KAX = 1.2 g kg⁻¹, MIBC = 0.24 g kg⁻¹ and Air flow rate = 6 m³ h⁻¹)

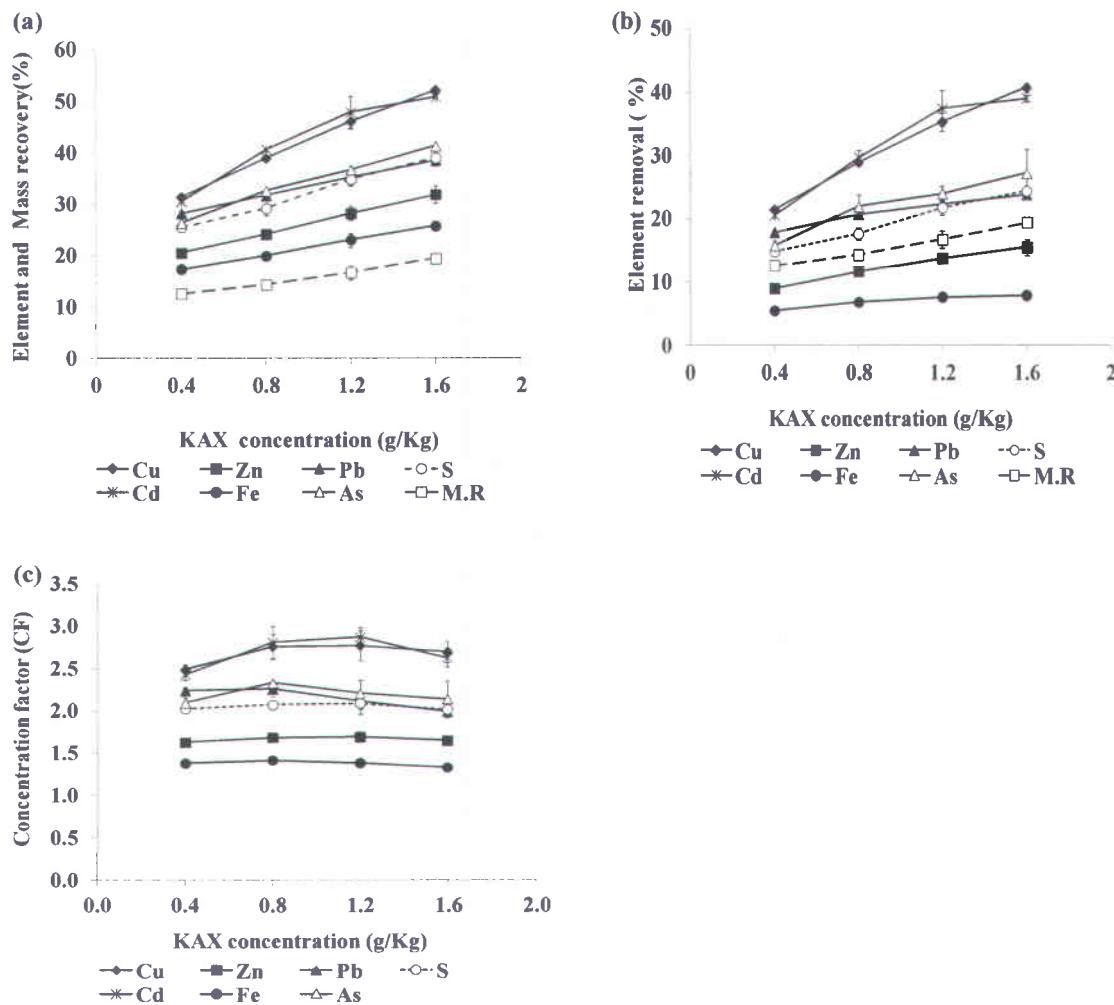


Figure 2.2 Effect of KAX concentration on flotation variables: (a) mass recovery and element recovery; (b) element removal; (c) concentration factor under controlled flotation conditions (PD = 10%, pH 6, MIBC = 0.24 g kg⁻¹ and air flow rate = 6 m³ h⁻¹, impeller speed = 1 000 rpm)

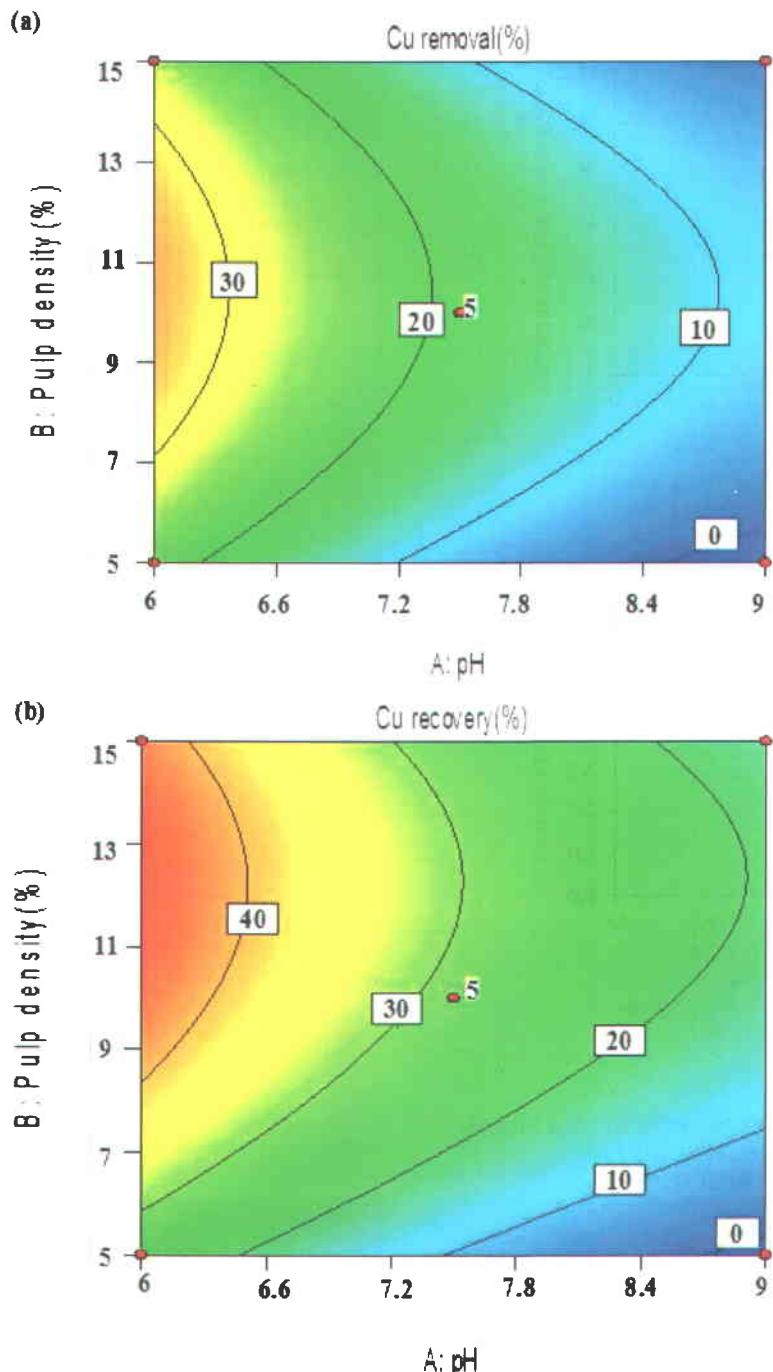


Figure 2.3 Response surface for flotation variables as a function of PD (%) and pulp pH at air flow rate of $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ and frother concentration of 0.24 g kg^{-1} : (a) Cu removal, and (b) Cu recovery

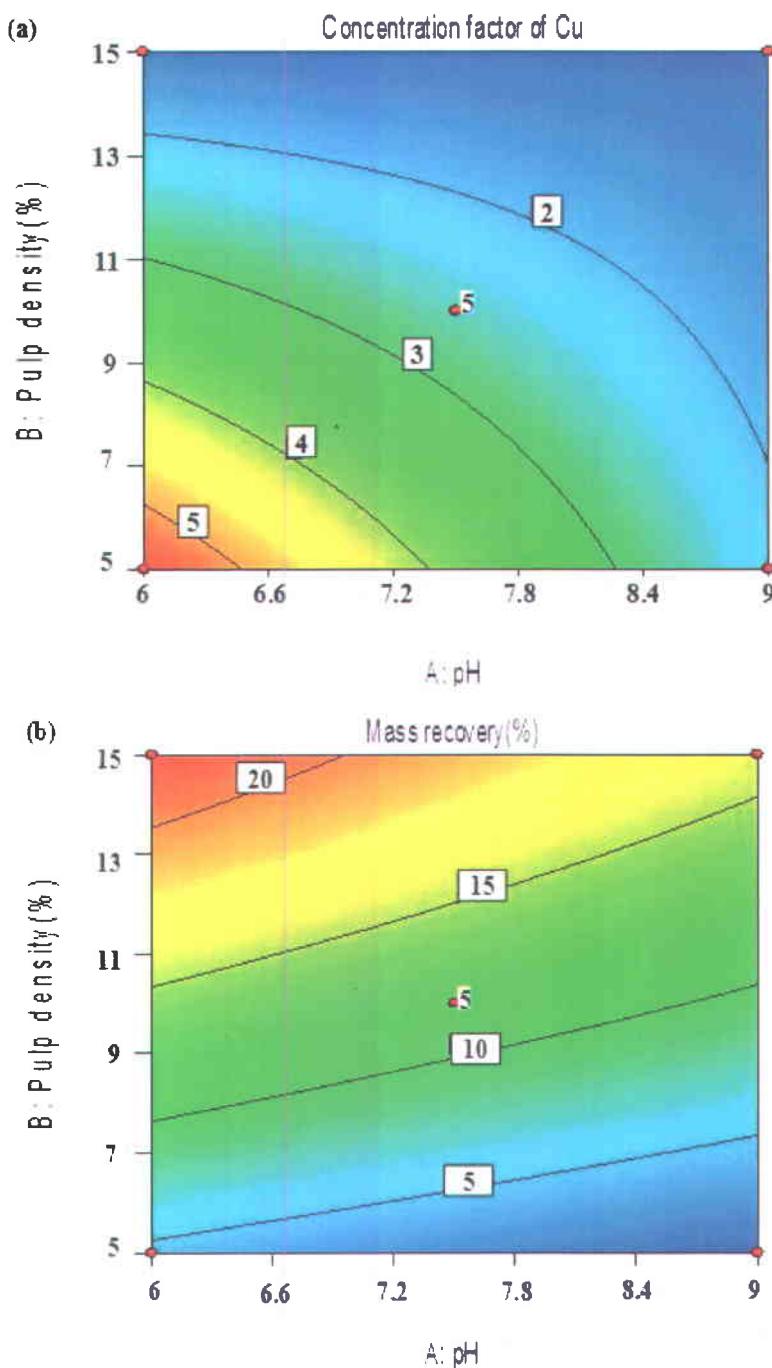


Figure 2.4 Response surface for flotation variables as a function of PD (%) and pulp pH at air flow rate of $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ and frother concentration of 0.24 g kg^{-1} : (a) Cu concentration factor, and (b) Cu removal

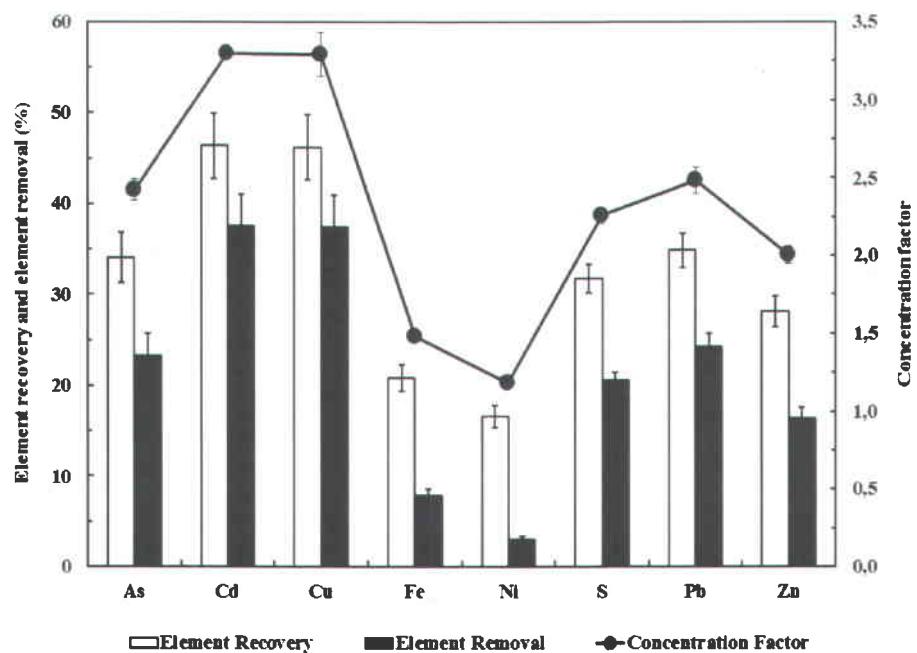


Figure 2.5 Flotation responses of elements under optimized flotation conditions ($\text{pH} = 6$, $\text{PD} = 10\%$, $\text{KAX} = 1.2 \text{ g kg}^{-1}$, $\text{MIBC} = 0.18 \text{ g kg}^{-1}$, impeller speed = 1 000 rpm, airflow rate = $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$)

CHAPITRE 3

REMOVAL OF HEAVY METALS (CU, PB AND ZN) FROM CONTAMINATED SEDIMENT USING A FLOTATION TECHNIQUE

Dileep Palakkeel veetil¹, Guy Mercier^{1,*} and Jean-Francois Blais¹

¹ Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9

* Corresponding author

Article publié dans ASTM Selected Technical Papers (STP 1554) (2012) 9(4), 1-11.

Janvier 2013



ABSTRACT

This paper investigates the effectiveness of froth flotation to remove copper and other heavy metals from dredged anoxic sediments (<250 µm) using a Denver D-1 lab scale flotation machine with a selected anionic collector. A sediment fraction selected for flotation tests was potentially contaminated with a copper concentration of about 1763 mg kg⁻¹. The sequential extraction study of sediments showed that copper was mainly incorporated, between 70-85% in the sulphide-organic fraction. The mineralogical analysis of sediment particle by scanning electron microscopy identified that chalcopyrite was the predominant copper sulphide form in the sediments. Flotation tests under controlled, predetermined experimental conditions showed selective flotation removal of copper (70.4%) among other metals with less mass recovery (froth mass). The treated sediments meet the Quebec regulatory limit (Criterion C) which is allowed for industrial and commercial (soil) site use.

Keywords

Contaminated sediment, copper, froth flotation, collector.

1. INTRODUCTION

Contaminants enter into waterways from different points as well as non point sources are finally ended up in the sediments where they accumulate to a level at which adverse effects to aquatic system and human health can be expected [1-2]. Metals are often found in aquatic sediments that receive waste effluents from industry, wastewater treatment plant and agriculture fields or have a history of receiving mining wastes. In anaerobic sediments, metals exist mainly as stable metal sulphides [3-5]. Copper is naturally occurring in the earth crust with a back ground level of 55 ppm, [6] and its concentration can be extended to several thousands of ppm in sediments impacted by mining wastes [7-8]. It is an essential nutrient required for plants at micro levels. However, at higher concentration, copper is phyto-toxic [9-10]. Copper toxicity to plant is more profound in soils with acidic pH. Disposal of dredged sediment containing metal sulphides into upland conditions may increase the soil acidic nature as the oxidation of metal sulphides to sulphates accompanies the pH reduction and thus increases the metal solubility [11-13] and metal toxicity to plants.

Every year, several million cubic meters of sediments are dredged for waterways transportation and aquatic habitat restoration, and a part of these dredged sediments is significantly contaminated and requires proper remediation treatment [2]. Available dredged sediment remediation techniques include contaminant destruction, removal, isolation, separation or immobilisation [14-17]. Many remediation techniques that have been successfully implemented in the case of contaminated soils. But there are practical difficulties in treating contaminated sediments due to: the vast volume, the high water content and the presence of significant amounts of clay, silt and humic matter.

Soil washing is an ex situ remediation technology, that accompanies with either physical separation/chemical extraction or a combination of both with or without heat treatment, for soils and sediments [18-21] contaminated with a wide variety of contaminants such as metals, radio nuclides, poly aromatic hydrocarbons (PAHs), gasoline, fuel oil and pesticides [22-23]. Physical separation technology has been used in mineral processing since many years ago and its application has now been extended to soil and sediment remediation with full fledged facilities. It separates contaminant bearing particles into smaller volumes from the bulk phase in accordance with the differences in particle physical and chemical properties and thus exits a major fraction with less contaminant load called the cleaned fraction. This cleaned fraction can be reused if the contaminant level is below the regulatory limits for recreational use [18, 24]. Isolation and concentration of contaminant bearing particles by physical separation technology

can be accomplished by screening, gravity separation, hydrodynamic classification, magnetic separation and froth flotation [18, 25-26]. However, conventional separation techniques such as screening and gravity separations are found to be less effective for treating sediment with very high clay and silt content. In such cases, flotation could be a possible separation technique to treat media like sediments with a high fine fraction [28-29].

Froth flotation is widely used in the mineral processing industry to treat, especially, low grade sulphide ores of valuable metals [6]. Metal sulphides are naturally hydrophobic due to their covalent bonding in molecules [6]. Particle separation by froth flotation relies on the differences in the particle hydrophobic nature and the affinity of air bubbles to carry these hydrophobic particles selectively to the water surface. Recently, application of flotation has been undertaken to treat soil and sediments contaminated metals [4-5] organic compounds [28, 30] and radionuclides [31]. However, its application has been limited to single digit numbers. Former laboratory scale flotation results for contaminated dredged sediments [4-5, 32-35] and contaminated soil [36] showed that flotation can be effectively used to separate metals, especially metal sulphides, from fine sediments and soils. However, the selectivity of metals separation by flotation may vary according to the soil or sediment characteristics, nature of metal contaminants and flotation parameters [36]. The major factors contributing to the lower flotation selectivity of metal contaminated particles include (i) the speciation of metal over different geochemical phases, (ii) the metal distribution over different geochemical fractions, (iii) the presence of organic matter and (iv) presence of a large quantity of fine particles ($<10\text{ }\mu\text{m}$) [4-5, 35] and (v) the morphology of metal bearing particles [36].

Though there are few flotation studies discussing the feasibility of flotation techniques to separate metals from contaminated soil and sediments, the observed results from these studies showed a varying metal removal efficiency depending on the feed material characteristics, nature of metal contaminants of interest and flotation conditions. Thus, the flotation selectivity of a given metal may vary according to the soil or sediment characteristics, hydrophobicity of contaminants, and flotation conditions. This present study examines the suitability of flotation to separate copper and other metals from fine sediment contaminated with mixed pollutants (metals and PAHs) using appropriate flotation reagents under optimized process conditions. The sediment sample used for the flotation tests was potentially contaminated with Cu at a concentration ($>500\text{ ppm}$) above the Quebec provincial regulatory limits for commercial or industrial site use. Thus, this highly contaminated, bulk quantity of sediment is required to be disposed of as heavily contaminated soil in specialized disposal facilities with very high disposal

cost. Therefore it is important to reduce the volume of copper contaminated sediment as much as possible to reduce the huge required disposal cost by concentrating contaminants into smaller volume by physical separation techniques like flotation. Therefore, the main objective of this study is to reduce the copper concentration in the treated sediment (tailings) below the Québec provincial regulatory limits for the reuse of sediment as a commercial or industrial soil using a flotation technique.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. SEDIMENT SAMPLES

All sediment samples were collected at 0-15 cm depth from seven sampling stations, impacted by mining wastes, reflecting a variability in concentrations of copper, PAHs, and organic matter. Samples for the experimental study were received in fully filled closed containers and stored at room temperature. For the flotation experiments, one of these samples containing elevated concentration of copper was chosen namely 'sediment 13S'. The general physical and chemical characteristics of the sediment are given in Table 3.1. The texture analysis of sediments was done by wet screening of homogenized sediment slurry using vibratory sieve shaker. The organic matter was estimated by ignition loss at 440°C [37]. Total carbon, total nitrogen and total sulphur were analysed by a Leco CHNS-932 auto analyzer (Leco Corporation, USA).

2.2. SPECIATION OF COPPER IN SEDIMENT

The speciation study of copper in the given sediment sample was accomplished by both conventional chemical extraction method called sequential extraction technique and scanning electron microscopy (SEM) with X-ray energy dispersive system (EDX). Sequential extraction technique developed by Tessier et al [38] was used for the extraction of metals from different geochemical fractions. It consists of five extraction steps in the following order: (i) exchangeable fraction, (ii) carbonate fraction, (iii) Fe-Mn oxide (reducible) fraction, (iv) organic/sulphide fraction and, (v) residual fraction. For extraction, the calculated quantity of wet sediment sample equivalent to 1 g dry sediment was washed with different, selected, chemical reagents. After each extraction, solid liquid separation was done by centrifuging the sample and the extraction liquid was analysed for metals using ICP-AES (Varian Vista AX, USA). To identify the mineralogical forms of copper, a thin, polished section of sediment (fraction <250 µm) coated with gold was analysed by Zeiss EVO 50 scanning electron microscope coupled with Oxford Instruments INCA X-ray energy dispersive system. The thin section of sediment was made by polishing the sediment sample with diamond powder as the polishing agent. The polished thin section was coated with gold (SPI sputter coater module) for black scattered electron imaging, chemical analysis. The copper bearing particles in the thin section of the sediment were randomly detected with the help of backscattered electron mode. Scanning was performed using an accelerating voltage of 20 kV and a probe current of 2.4-3.87 nA. More than 30 copper bearing particles were identified by scanning the surface slowly with the back scattered electron mode. Analysis of selected spots of copper bearing phases by EDX provided the elemental

composition and identified major mineral forms of copper in the sediment sample. EDX analysis allowed the quantitative analysis of elements (O, Al, Si, S, Fe, Cu, Cl, Ca, Mg, and Zn) associated with the copper bearing phases.

2.3. FLOTATION EXPERIMENTS

In flotation, selective separation of mineral particle of interest benefits from the action of a flotation reagent called collector which induces mineral's water repelling nature by forming a hydrophobic layer over the particle surface. Selection and dose of collector is very important in cases where selective flotation of minerals of particular phase (like mineral sulphides) is considered. Fig. 3.1 shows the way collector renders particles hydrophobic character. The polar head of the collector acts as a bridge between the mineral surface and the non polar (hydrophobic) hydrocarbon chain. Adsorption of collector on the mineral surface via pointing the polar head to the mineral surface and the hydrophobic chain to the water phase keeps water molecule away from the mineral surface and thus renders the mineral hydrophobic nature [6, 29]. Mineral particles with hydrophobic surfaces are then selectively carried to the water surface with the help of rising air bubbles during flotation.

The schematic of the overall process is given in Fig. 3.2. The feasibility of flotation to separate copper bearing particles from fine sediment was undertaken on selected particle size fraction with desired pulp density (% w w⁻¹). For this, original sediment sample was first separated into two particle size fractions as given in Fig. 3.2. As sediment fraction with particle size <250 µm was taken for flotation tests. All flotation experiments were performed at room temperature under restricted, predetermined flotation conditions with pulp pH ranging from 6 to 9.5. Various flotation parameters selected to determine the optimal flotation conditions for selective separation of metals were: pulp density, pulp pH, impeller speed, collector concentration, frother concentration and air flow rate. Laboratory-scale mechanically agitated Denver D-1 flotation equipment provided with an external aeration unit was used for the flotation tests (Fig. 3.3). For each flotation test, a known weight of sediment sample with a desired pulp density (% w/w) was taken in a flotation cell and conditioned with selected flotation reagents (frother and collector) at predetermined conditions for a given period. After conditioning, flotation was started by blowing air into the sediment pulp together with agitation for an identified period of time. Fractions such as froth and tailing obtained after flotation experiments were collected, dried, and finally analysed for metals using ICP-AES, after an acid-peroxide digestion of sediment samples. All flotation experiments were carried out in triplicate. Metal analysis was performed on each flotation fractions such as feed, froth and tailing.

2.4. ANALYTICAL METHOD

Metal concentrations in the sediment sample were analyzed by ICP-AES after a partial digestion of dried, powdered sediment sample with acid- peroxide digestion (nitric acid (HNO_3) and hydrogen peroxide (H_2O_2)) method [39]. A certified reference material of contaminated sediment, CRM PQ-1 (lot 7110 C513, CANMET, Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP)) was digested and analyzed for each batch of samples to ensure whether the digestion is applicable or not to the given sediment sample. The quality control of elemental analysis by ICP-AES was performed with two certified liquid samples (multi-element standard, catalogue number 900-Q30-100 (lot SC-8305871) and 990-Q30-101 (lot SC7256497), SCP Science, Lasalle, QC, Canada). Analysis of PAHs was done using a GC- MS (Perkin Elmer, model Clasrus 500), after a Soxhlet extraction of PAHs from sediment sample using the standard method developed by the CEAEQ [40-41].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. GENERAL CHARACTERISTICS OF THE SEDIMENT SAMPLE

Table 3.1 summarizes the general physicochemical characteristics of the sediment sample. Sediment sample was enriched with organic matter. The particle size analysis of original sediment (Fig. 3.4) revealed that sediment contains very fine particles such as clay and silt. Major particle size fractions of the tested sediment were: 0-20 µm >53-125 µm >250-500 µm >125-250 µm. Of the total sediment fraction, about 28.7% by weight was <20 µm. The mass percentage of sediment fraction (<250 µm) selected for flotation constituted about 68% of the total sediment fraction. The concentrations of metals in the original sediment sample are given in Table 3.2. Except copper, all metal concentrations were below the Quebec regulatory limits for 'Criterion B' set by MDDEPQ (Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec). However, the concentration of copper in the original sediment was found to be higher than the 'Criterion C'. The concentrations and percentage distribution of metals (copper, lead and zinc) over nine selected particle size fractions of the original sediment are given in Table 3.3. The concentration of copper was found to be above the 'Criterion C' for each particle size with a highest copper concentration (2381 mg kg^{-1}) in the 53-125 µm fractions. The percentage distribution profile of copper revealed that, copper was predominantly distributed in the 0-250 µm fraction. The sediment fraction (0-250 µm) selected for flotation study accounted about 89% of the total copper distribution. The percentages of zinc and lead in the sediment fraction (0-250 µm) were 62 and 58%, respectively (Table 3.3).

3.2. SPECIATION OF CU IN THE SEDIMENT

Mineralogical analysis of thin section of sediment sample using SEM-EDX identified many spots of copper bearing particle. Elemental composition of these particles revealed that copper was predominantly present in the form of copper iron sulphide (chalcopyrite, CuFeS_2) with trace amounts of copper sulphide and copper oxide. In the selected sediment fraction (<250 µm), copper was mainly found as free or liberated forms of chalcopyrite molecules (Fig. 3.5). It is known that for better flotation selectivity the mineral surface should be exposed to flotation reagents as much as possible and is more prominent in the case of free mineral particles [6, 35]. Thus, the free chalcopyrite molecules in the given sediment could be effectively separated by froth flotation.

The sequential extraction results of sediment (Fig. 3.6) showed that copper was mainly associated with organic-sulfide fraction followed by residual fraction. The percentages of

copper in the organic-sulfide and residual fraction were 80.6 and 18.6, respectively. This highest percentage of copper in the organic –sulphide fraction can be related to the ability of copper to form stable complexes with organic matter and to form stable sulfides in anaerobic sediment. The organic-sulfide phase is considered to be the major sink for copper in the anaerobic sediments [42-43]. Sequential extraction results of copper were found in agreement with the mineralogical analysis of the sediment sample that copper mainly exists as its sulfide forms (mainly chalcopyrite) in the tested sediment. Lead was principally distributed into Mn-oxide phase followed by residual, carbonate, and iron oxide fraction. Metals such as nickel and chromium were mainly partitioned into the residual fraction.

3.3. FLOTATION RESULTS

The concentrations of metals in the sediment before and after the flotation experiments are given in Table 3.4. After flotation, the concentration of copper in the cleaned fraction (tailings) decreased by $70.4 (\pm 1.7)\%$, closely to the Criterion C (500 mg kg^{-1}), with a good sediment recovery of $73.1 \pm 2\%$ as tailings. The observed reduction in concentration of zinc and lead were 34.2 and 48.2%, respectively. The concentration of copper in the flotation fractions such as froth and tailings were $4981 \pm 316 \text{ mg kg}^{-1}$ and $504.6 \pm 26.4 \text{ mg kg}^{-1}$, respectively. The concentration factor (the ratio of concentration of metal in the froth to that in the feed) of copper was about 2.9 ± 0.2 , whereas for Zn and Pb concentration factor were 1.9 ± 0.1 and 2.3 ± 0.1 , respectively. Similar flotation results for metal removal were reported in the former flotation studies on contaminated soils. For example, lab scale flotation study on soil contaminated with heavy metals, mineral oil and PAHs reported removal of 49.6% copper, 47.9% zinc and 56.7% lead with tailing mass of 68 % [44]. A recent flotation study on Brownfield soil contaminated with heavy metals resulted in metal removal of 41.5%, 31.8% and 35.9% respectively for zinc, lead and copper with a mass yield of 83% as tailings [45].

The high copper flotation separation observed in the present study could be due to the presence of liberated forms of hydrophobic copper sulphide mineral particles in the sediment sample. In contrast to copper, flotation separation of other metals (lead, zinc and nickel) was found to be relatively low. This can be related to the presence of these metals as their less hydrophobic mineral forms such as metal oxides or carbonates.

Though the flotation experiments under restricted flotation conditions showed good removal of copper, the increased sediment mass in the froth ($26.9 \pm 2\%$), limits the extent of the feasibility of the flotation technique to treat dredged sediment with high clay and silt contents. This can be due to the non selective transportation of fine particles in the sediment due to the mechanical turbulence in the mechanically agitated Denver flotation cell [35, 36].

4. CONCLUSIONS

The lab scale flotation study of contaminated fine sediment under controlled flotation conditions with proper flotation reagents allowed the selective flotation of copper into the froth fraction and thus rendered the tailing fraction clean. The observed high copper removal ($70.4 \pm 1.7\%$) with an acceptable froth mass ($26.9 \pm 2\%$) (mass of sediment in the froth) shows the feasibility of flotation to treat the tested sediment cost effectively. The difference in flotation selectivity of metals was found in good agreement with their mineralogical forms. The high flotation separation of copper was mainly due to the presence of liberated forms of hydrophobic chalcopyrite molecules.

An increased mass of sediment was observed in the froth due to the non selective flotation of fine particles in the sediment. Flotation of fine sediment particles using column flotation cell where the mechanical turbulence is low could be a possible way of restricting a high sediment mass in the froth.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank to the Tecosol Inc. Québec, Canada, for their financial support to this study.

REFERENCES

- [1] Mulligan, C.N. Yong, R.N. and Gibbs, B.F. "An Evaluation of Technologies for the Heavy Metal Remediation of Dredged Sediments," *J. Hazard. Mater.* Vol. 85, 2001, pp. 145-163.
- [2] USEPA EPA-823-F 99-066, "Introduction to Contaminated sediments," Office of Science and Technology, 1999, pp. 1-24.
- [3] Salomons, W. De Rooij, N.M. Kerdijk, H. Bril, J. "Sediment as a Source for Contaminants?," *Hydrobiologia*. Vol. 149, 1987, pp. 13-30.
- [4] Cauwenberg, P. Verdonckt, F. Maes, A. "Flotation as a Remediation Technique for Heavily Polluted Dredged Material.1. A Feasibility Study," *Sci Total Environ.* Vol. 209, 1998a, pp. 113-119.
- [5] Cauwenberg, P. Verdonckt, F. Maes, A. "Flotation as a Remediation Technique for Heavily Polluted Dredged Material.2. Characterisation of Floated fractions," *Sci Total Environ.* Vol. 209, 1998b, pp. 121-131.
- [6] Wills, B.A. "Mineral Processing Technology. An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery," Pergamon Press, U.K, 1995, pp. 4, 6, 491- 494.
- [7] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), "Toxicological Profile for Copper," U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Services, 2004, p. 167.
- [8] Georgopoulos, P.G. Roy, A. Yonone-Lioy, M.J. Opiekun, R.E. Lioy, P.J. "Copper: Environmental Dynamics and Human Exposure Issues," The International Copper Association, 2001, p. 91.
- [9] Lombardi, Li. Sebastiani, L. "Copper toxicity in *Prunus cerasifera*: growth and antioxidant enzymes responses of in vitro grow plants," *Plant Science*. Vol. 168, 2007, pp. 797-802.
- [10] Panou-Filotheou, H. Bosabalidis, A.M. Karatagils, S. "Effects of Copper Toxicity on Leaves Oregano (*Origanum vulgare subsp.hirtum*)," *Annals of Botany*. Vol. 88, 2001, pp. 207-214.
- [11] Gambrell, R.P. Wiesepape, J.B. Patrick, W.H. Duff, M.C. "The Effects of pH, Redox and Salinity on Metal Release from Contaminated Sediment," *Water Air Soil Pollut.* Vol. 57-58, 1991, pp. 359-367.
- [12] Singh, S.P. Tack, F.M.G. Verloo, M.G. "Land Disposal of Heavy Metal Contaminated Dredged Sediments: A review of Environmental Aspects," *Land Contam and Reclam.* Vol. 6, 1998, pp. 149-158.
- [13] Tack, F.M. Callewaert, O.W.J.J. Verloo, M.G. "Metal Solubility as a Function of pH in a Contaminated, Dredged Sediment Affected by Oxidation," *Environ Pollut.* Vol. 91, 1996, pp. 199-208.
- [14] Mulligan, C.N. Sato, Y. Fuke, M. "Sediments Contamination and Sustainable Remediation," CRC Press, Taylor and Francis. USA, 2010, pp. 9-10.
- [15] USEPA EPA-905-B94-003, "ARCS Remediation Guidance Document," Great Lakes National Program Office, Chicaho, IL, 2003, pp. 30-108.
- [16] Rulkens, W. "Introduction to the Treatment of Polluted Sediments," *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. Vol. 4, 2005, pp. 213-221.

- [17] Reis, E. Lodolo, A. Miertus, S. "Survey of Sediment Remediation Technologies," International Centre for Science and Technology, 2007, pp. 6-8.
- [18] Pearl, M. Pruijn, M. Bovendeur, J. "The Application of Soil Washing to the Remediation of Contaminated Soils," *Land Contam and Reclam.* Vol. 14, 2006, pp. 713-726.
- [19] Mouton, J. Mercier, G. Blais, J.F. "Amphoteric Surfactants for PAH and Lead Polluted Soil Treatment Using Flotation," *Water Air Soil Pollut.* Vol. 197, 2009, pp. 381-393.
- [20] Dermont, G. Bergeron, M. Mercier, G. Richer-Lafleche, M. "Soil Washing for Metal Removal: A Review of Physical/Chemical Technologies and Field Applications," *J Hazard Mater.* Vol. 152, 2008, pp.1-31.
- [21] Tuin, B.J.W. Tels, M. "Removing heavy metals from contaminated clay soils by extraction with hydrochloric acid, EDTA or hypochlorite solutions," *Environ Technol.* Vol. 11, 1990, pp.1039-1052.
- [22] USEPA EPA 542-B-93-012, "Innovative Site Remediation Technology, Soil Washing/Soil Flushing," *Solid Waste and Emergency Response*, Vol. 3, 1993, p. 1.1.
- [23] USEPA EPA 823-B93-001, "Selecting Remediation Techniques for Contaminated Sediment," Office of Water, 1993a, p. 3.57.
- [24] Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC), "Fixed Facilities for Soil Washing a Regulatory Analysis," *Technical and Regulatory Guidelines for Soil Washing.* Metals in soils work team, Washington, D.C, 1997, p. 11.
- [25] Mercier, G. Duchesne, J. Blackburn, D. "Removal of Metals from Contaminated Soils by Mineral Processing Techniques Followed by Chemical Leaching," *Water Air Soil Pollut.* Vol. 135, 2002, pp. 105-130.
- [26] Mercier, G. Duchesne, J. Blackburn, D. "Prediction of Metal Removal Efficiency from Contaminated Soils by Physical Separation," *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 127, 4, 2001, pp. 348-358.
- [27] Wilichowsky, M. Venghaus, T. Werther, J. "Flotation as a Process Step in the Treatment of Soils Contaminated with Mineral Oils," *Environmental Technology*. Vol. 19, 1998, pp. 801-810.
- [28] Mulleneers, H. "Selective Separation of Very Small Particles by Flotation in Relation to Soil and Sediment Remediation," Doctoral thesis, Department of Environmental Technology, Wageningen University, Netherlands, 2001, pp. 29-41.
- [29] Bulatovic, S.M. "Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, theory and Practice," Elsevier, Netherlands, 2007, pp. 1-6.
- [30] Zhang, L. Somasundaran, P. Ososkov, P. Chou, C.C. "Flotation of Hydrophobic Contaminants from Soil," *Colloids Surf A Physicochem. Eng. Asp.* Vol. 177, 2001, pp. 235-246.
- [31] USEPA EPA 600-R-01-099, "Remediation of Radium from Contaminated Soil," 2001, pp. 17-45.
- [32] Abd El- Rahman, M.K. Maes, A. Cauwenberg, P. "Removal of Heavy Metal Impurities from Dredged River Sediment," *Chem Eng Technol.* Vol. 22, 1999, pp. 707-711.
- [33] Vanthuyne, M. Maes, A. "The Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil by a Combination of Sulphidisation and flotation," *Sci Total Environ.* Vol. 290, 2002, pp. 69-80.

- [34] Vanthuyne, M. Maes, A. "The Removal of Heavy Metals from Dredged Sediments by Mechanical Denver Flotation: The Contribution of True Flotation and Entrainment," *Land Contam Reclam.* Vol. 15, 2007, pp. 15-30.
- [35] Vanthuyne, M. Maes, A. Cauwenberg, P. "The Use of Flotation Techniques in the Remediation of Heavy Metal Contaminated Sediments and Soils: An Overview of Controlling Factors," *Minerals Engineering.* Vol. 16, 2003, pp.1131-1141.
- [36] Dermont, G. Bergeron, M. Riche-Lafléche, M. Merceir, G. "Remediation of Metal Contaminated Urban Soil Using Flotation Technique," *Sci Total Enviro.* Vol. 408, 2010, pp. 1199-1211.
- [37] ASTM D 2974-87, "Standard Test Methods for Moisture, Ash and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils," pp. 31-33, 1993.
- [38] Tessier, A. Campbell, P.G.C. Bisson, .M. "Sequential Extraction Procedure for the Separation of Particulate Traces Metals," *Anal.Chem.* Vol. 51, 1979, pp. 844-851.
- [39] USEPA Method 3050 B, "Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils," pp. 1-12, <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846pdfs/3050b.pdf>>, (accessed on Feb. 2011).
- [40] MDDEPQ, "Determination des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Extraction au Dichlorométhane: Dosage par Chromatographie en Phase Gazeuse Couplée à un Spectromètre de masse," *Centre d'expertise en Analyse Environmentale*, MA. 403-HAP 4.1, Québec, Canada, 2001, p. 23.
- [41] MDDEPQ, "Méthode d'analyse: Détermination des HAPs - dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse," *Centre d'expertise en Analyse Environmentale*, MA. 400-HAP 1.1, Québec, Canada, 2001b, p. 43.
- [42] Chartier, M. Mercier, G. Blais, J.F. "Partitioning of Trace Metals Before and After Biological Removal of Metals from Sediments," *Water Research.* Vol. 35, 2001, pp. 1435-1444.
- [43] Lopez-Sanchez, J.F. Rubio, R. Samitier, C. Rauret, G. "Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited of the coast of Barcelona (Spain)," *Water Research.* Vol. 30, 1996, pp. 153-159.
- [44] Pearl, M. Wood, P. "Separation Process for the Treatment of Contaminated Soil," *Fourth International KFk/TNO Conference on contaminated soil 93*, Arendt, F. Annokkée, G.J. Bosman, R. van denBrink, W.J. Eds. Kluwer Academic Publishers, Vol. 2, pp. 1295-1304, 1993, Dordrecht, The Netherlands.
- [45] Dermont, G. "Sols Pollutes par les Métaux Lourds Résultant de l'Enfouissement de Déchets Industriels (Montréal, Canada): Géochimie, Spéciation des Métaux. Et Décontamination par Flotation," Doctoral Thesis, INRS Eau-Terre-Environnement, University of Québec, Canada. 2010, pp. 295-345.

Tableau 3.1 Physical and chemical characteristics of the original sediment

Parameters	Value
pH	7.6
Total carbon (%) ^a	5
Total inorganic carbon (%) ^a	1.7
Total organic carbon (%) ^a	3.3
Total nitrogen (%) ^a	0.3
Total sulphur (%) ^a	1.1
Aluminium (Al) (g kg ⁻¹) ^b	15.2 ± 0.8
Sodium (Na) (g kg ⁻¹) ^b	12.9 ± 0.6
Calcium (Ca) (g kg ⁻¹) ^b	13.3 ± 0.8
Magnesium (Mg) (g kg ⁻¹) ^b	12.5 ± 0.6
Potassium (K) (g kg ⁻¹) ^b	3.2 ± 0.2
Iron (Fe) (g kg ⁻¹) ^b	32.7 ± 1.4
Water content (%) ^c	56.6 ± 0.3
Organic matter (%) ^d	7.0 ± 0.1
C/N ratio ^e	11.5
Cation exchange capacity (meq/100g)	26.2

^a Leco CHNS-932 auto analyzer; Organic carbon was determined on the Leco analyzer after destruction of the inorganic carbon by acid treatment. Inorganic carbon was the difference between the total carbon and organic carbon

^b Analyzed by ICP-AES

^c Determined by mass loss upon heating at 105°C

^d Estimated by ignition loss at 440°C

^e C/N ratio = Total organic carbon/ Total nitrogen.

Tableau 3.2 Metal and PAH concentrations (mg kg^{-1}) in the original sediment sample

Chemical substance	Sediment 13S	Criterion-A ^a	Criterion-B ^a	Criterion-C ^a
Metals				
Cd	0.59	1.5	5	20
Cr	54.5 ± 1.2	85	250	800
Cu	1357 ± 62	40	100	500
Ni	62 ± 3	50	100	500
Pb	158 ± 10	50	500	1 000
Zn	285 ± 12	110	500	1500
PAHs				
Acenaphthene	0.5 ± 0.2	0.1	10	100
Acenaphthylene	0.4 ± 0.0	0.1	10	100
Anthracene	1.7 ± 0.4	0.1	10	100
Benzo[a]anthracene	2.8 ± 0.3	0.1	1	10
Benzo[a]pyrene	3.2 ± 0.4	0.1	1	10
Benzo[bjk]fluoranthene	5.5 ± 0.6	0.1	1	10
Benzo[ghi]perylene	2.5 ± 0.3	0.1	1	10
Chrysene	2.9 ± 0.2	0.1	1	10
Dibenzo[a,h]anthracene	1.4 ± 0.2	0.1	1	10
Fluoranthene	6.8 ± 0.6	0.1	10	100
Fluorene	0.8 ± 0.2	0.1	10	100
Indeno[1.2.3-c,d]pyrene	2.9 ± 0.3	0.1	1	10
Naphthalene	0.3 ± 0.1	0.1	5	50
Phenanthrene	4.2 ± 0.8	0.1	5	50
Pyrene	5.0 ± 0.7	0.1	10	100

^a Quebec regulatory limits for metal and PAHs in soil: Criterion A: Background level (MDDEP, 1999); Criterion B: Maximum level allowed to residential and recreational site use (MDDEP, 1999); Criterion C: Maximum level allowed to commercial or industrial site use (MDDEP, 1999).

Tableau 3.3 Concentration and distribution of Cu, Pb, and Zn, and mass distribution of sediment in the different particle size fractions of the original sediment

Particle size(µm)	Concentration of Cu, Pb, and Zn (mg kg ⁻¹)			Mass of size fractions (%)	Distribution of Cu, Pb and Zn (%)		
	Cu	Pb	Zn		Cu	Pb	Zn
<20	1831 ± 39	100 ± 5	250 ± 5	28.7	33.6	23.5	22.4
20-53	1706±129	138 ± 5	268 ± 14	8.4	9.2	9.5	7.0
53-125	2381 ± 8	84 ± 6	270 ± 3	21.8	33.2	15.0	18.3
125-250	1445± 10	86 ± 3	317 ± 6	14.4	13.2	10.1	14.2
250-500	611 ± 14	100 ± 3	353 ± 1	16.5	6.4	13.5	18.1
500-1000	680 ± 6	290 ± 10	495 ± 1	3.8	1.7	9.0	5.9
1000-2000	807 ± 30	248 ± 19	387 ± 19	1.9	1.0	3.9	2.3
2000-5000	523 ± 11	628 ± 2	364 ± 11	1.6	0.6	8.4	1.9
>5000	679 ± 11	303 ± 32	1146 ±40	2.8	1.2	7.0	10.0
Feed ^a	1357 ± 62	158 ± 10	285 ± 12	-	-	-	-
Feed ^b	1567	122	321	-	-	-	-

^a Analyzed values of concentration of Cu, Pb and Zn in the original sediment.

^b Calculated values of concentration of Cu, Pb and Zn in the original sediment.

Tableau 3.4 Concentration of metals (mg kg^{-1}) and mass percentage of sediment before (feed) and after (tailing) the flotation test

Metals	Untreated (Feed) ^a	Untreated (Feed) ^b	Treated (Tailings)	Criterion-C ^c
As	20.4 ± 2.0	19.3 ± 0.6	16.7 ± 1.3	50
Cd	0.4	0.4	0.3	20
Cu	1763 ± 82	1705 ± 16	505 ± 26	500
Ni	65.5 ± 5.0	62.0 ± 0.2	58.7 ± 0.4	500
Pb	97.3 ± 11.0	89.5 ± 0.4	46.4 ± 0.4	1000
Zn	267 ± 14	257 ± 4	169 ± 2	1500
Mass (%)	-	100	73.1 ± 2.0	-

^a Concentration of metals in the feed by ICP-AES analysis.

^b Calculated concentration of metals in the feed.

^c Quebec regulatory limits for metals in soil: Criterion -C Maximum level allowed to commercial or industrial site use (MDDEP, 1999).

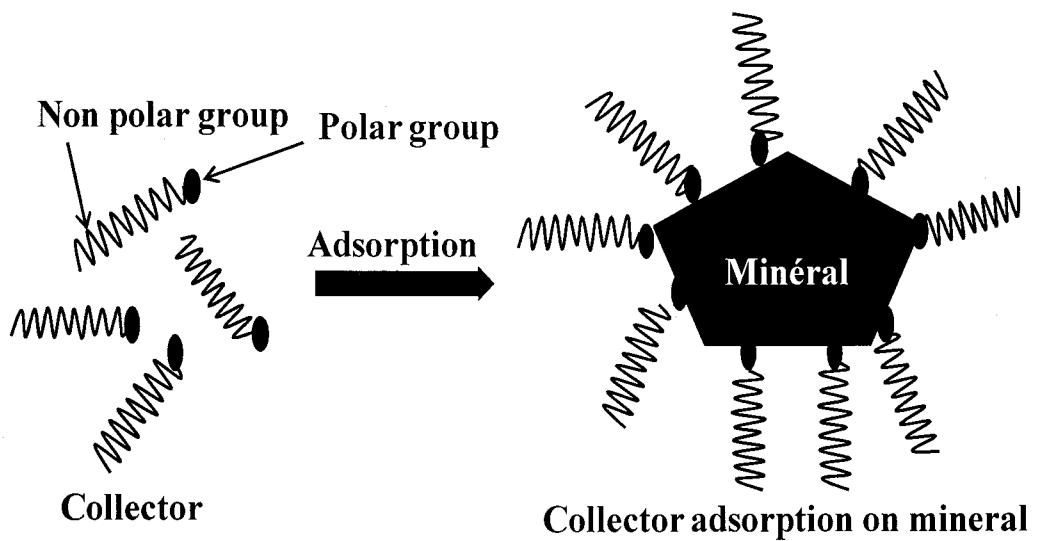


Figure 3.1 Schematic of collector interaction on mineral surface

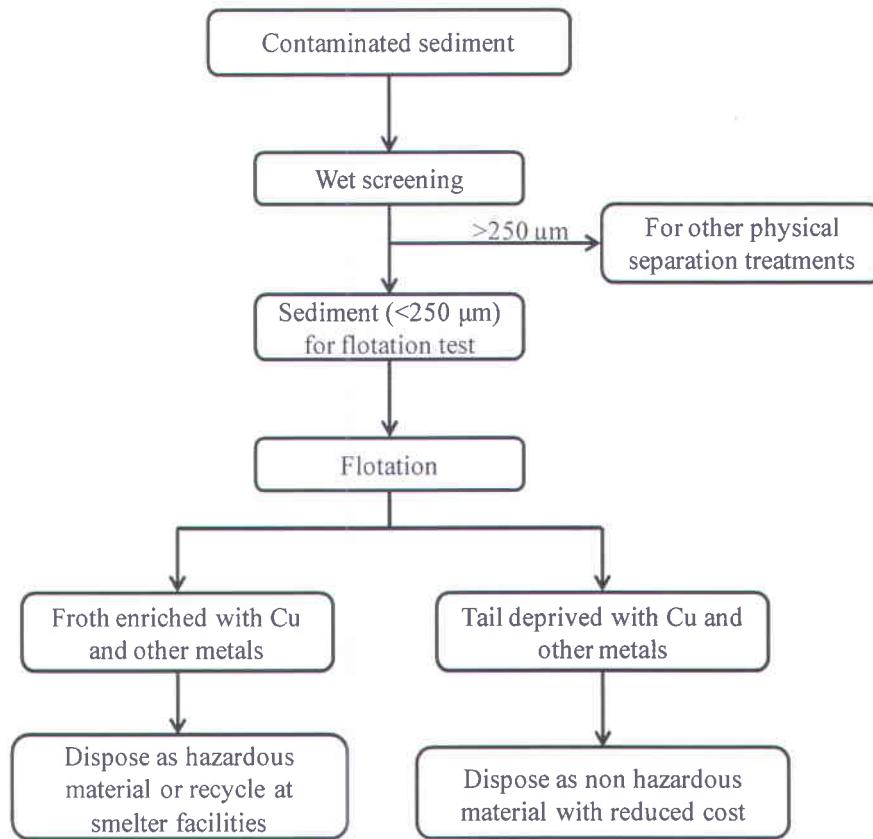


Figure 3.2 Schematic of flotation process

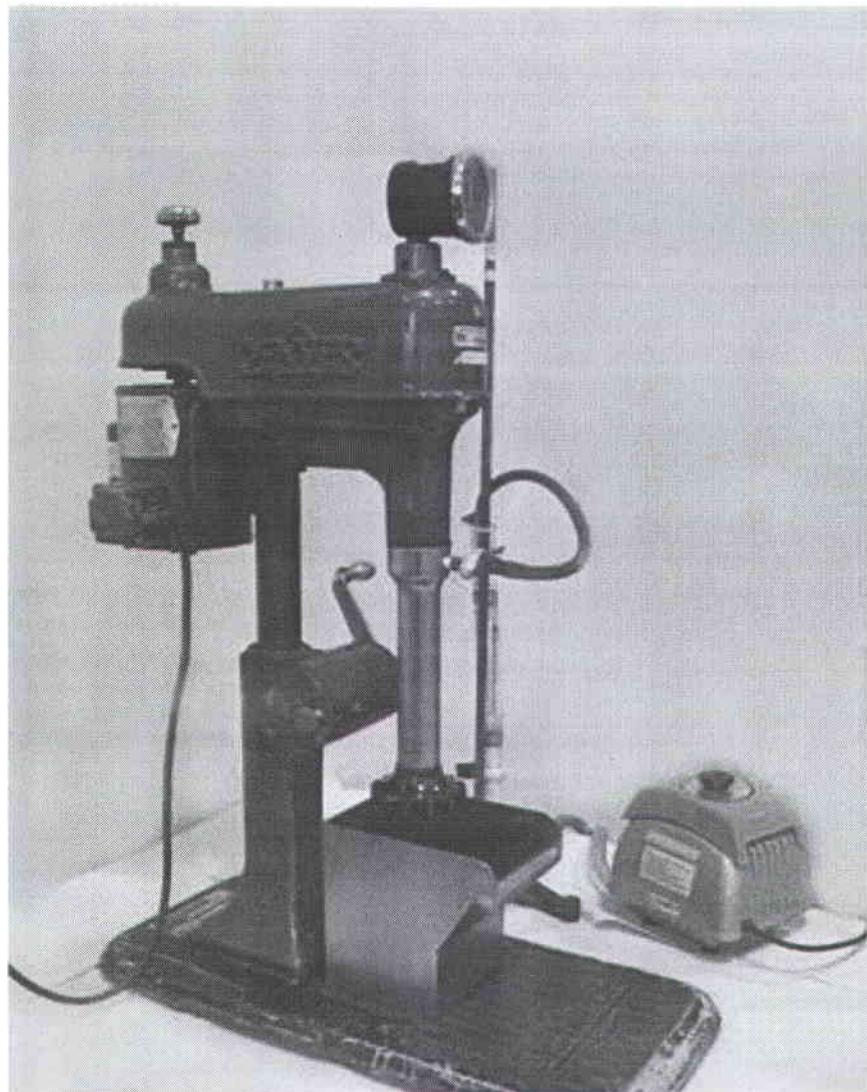


Figure 3.3 Denver D-1 laboratory-scale flotation apparatus

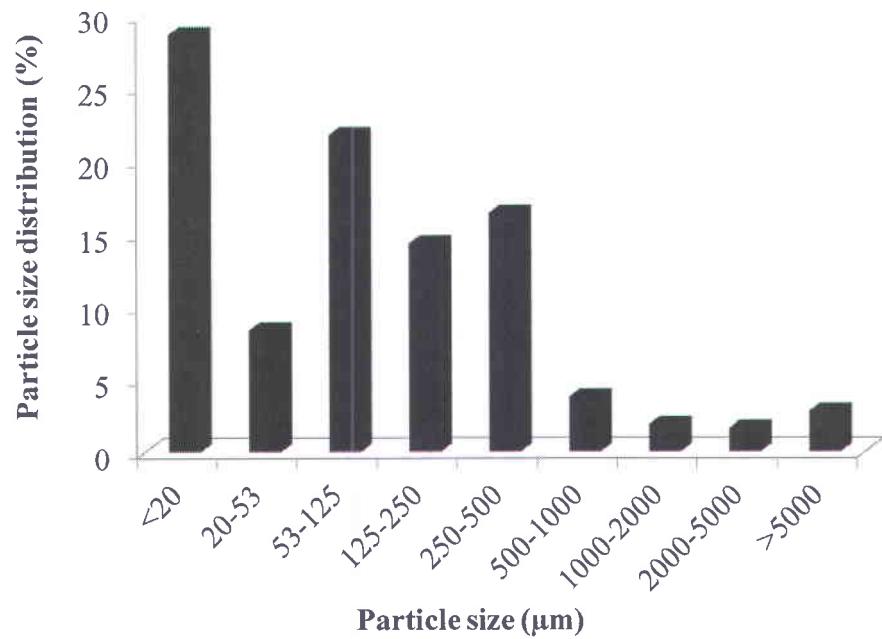


Figure 3.4 Particle size distribution in the different size fractions of the original sediment

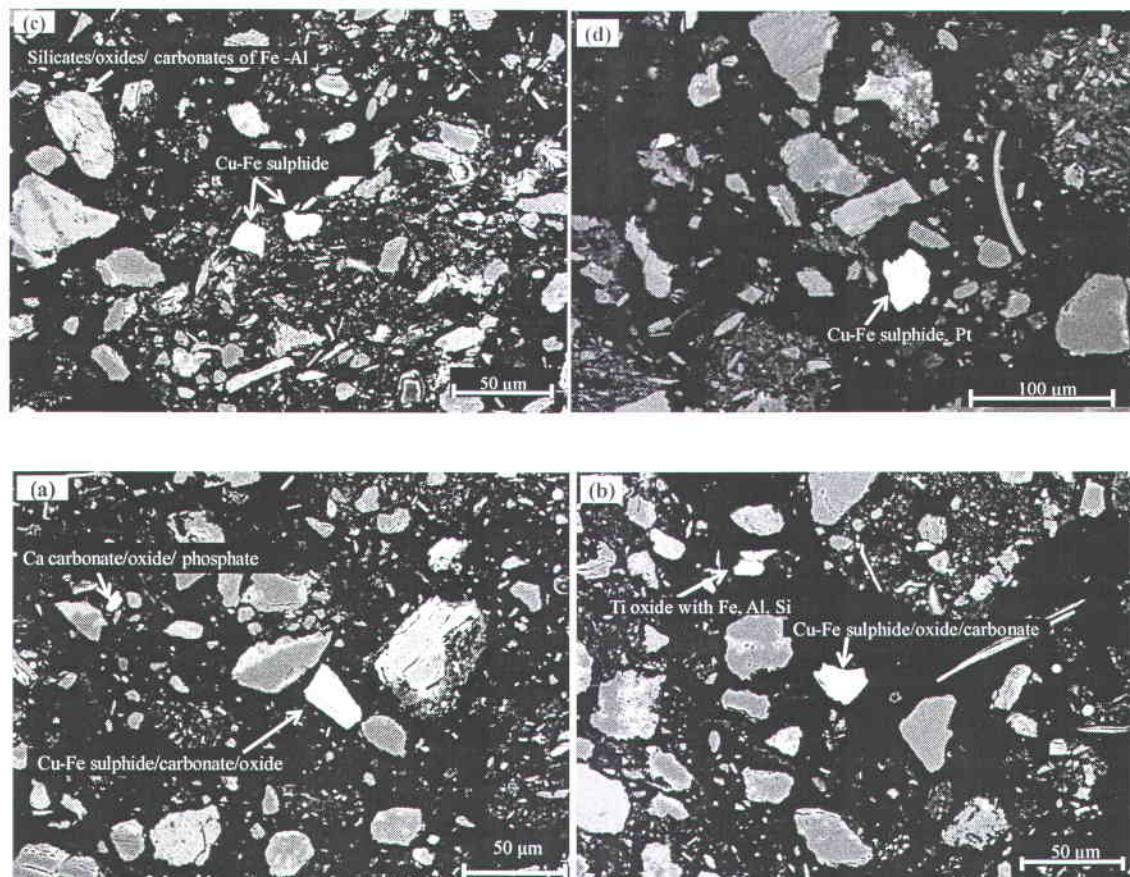


Figure 3.5 Scanning electron micrographs of copper bearing particles in the thin section of contaminated sediment fraction (<250 μm)

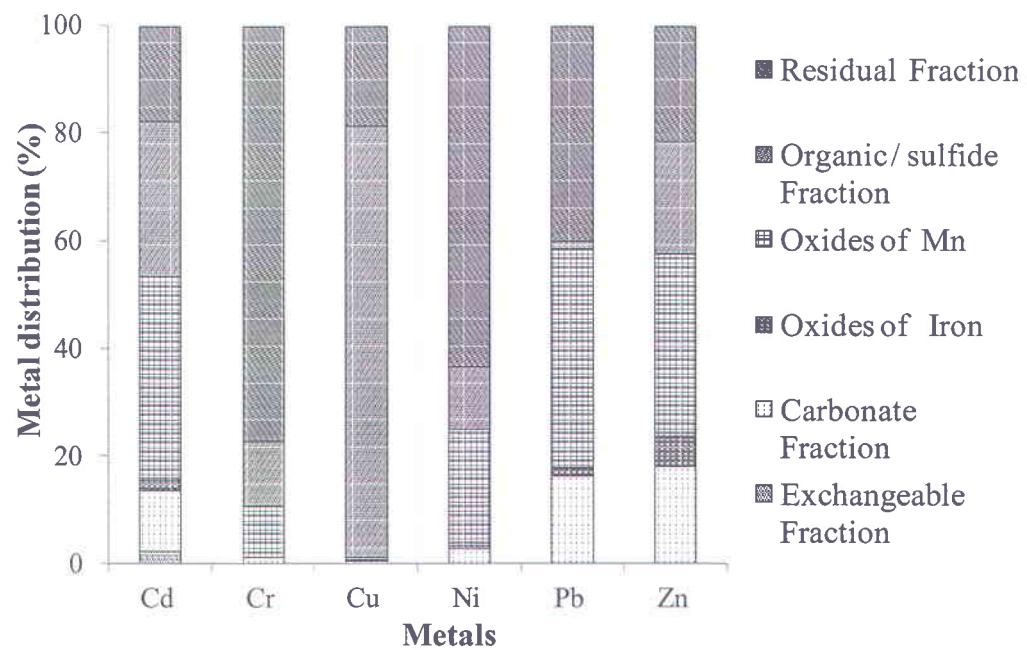
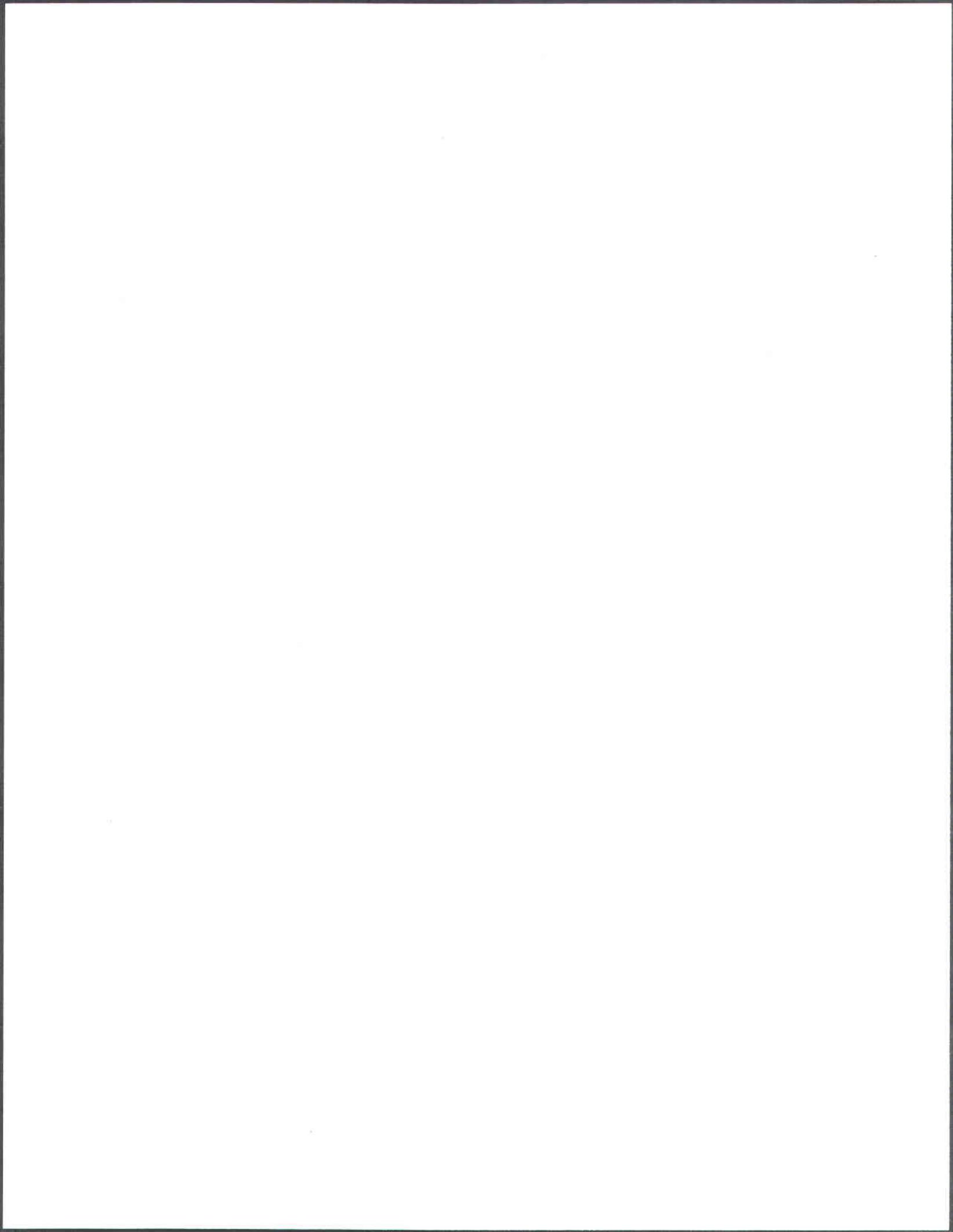


Figure 3.6 Sequential extraction results of partitioning of metals in the sediment sample



CHAPITRE 4

SIMULTANEOUS REMOVAL OF METALS AND PAHS FROM DREDGED SEDIMENTS USING FLOTATION

Dileep Palakkeel Veetil, Guy Mercier, Jean-Francois Blais*, Myriam Chartier, Lan Huong Tran

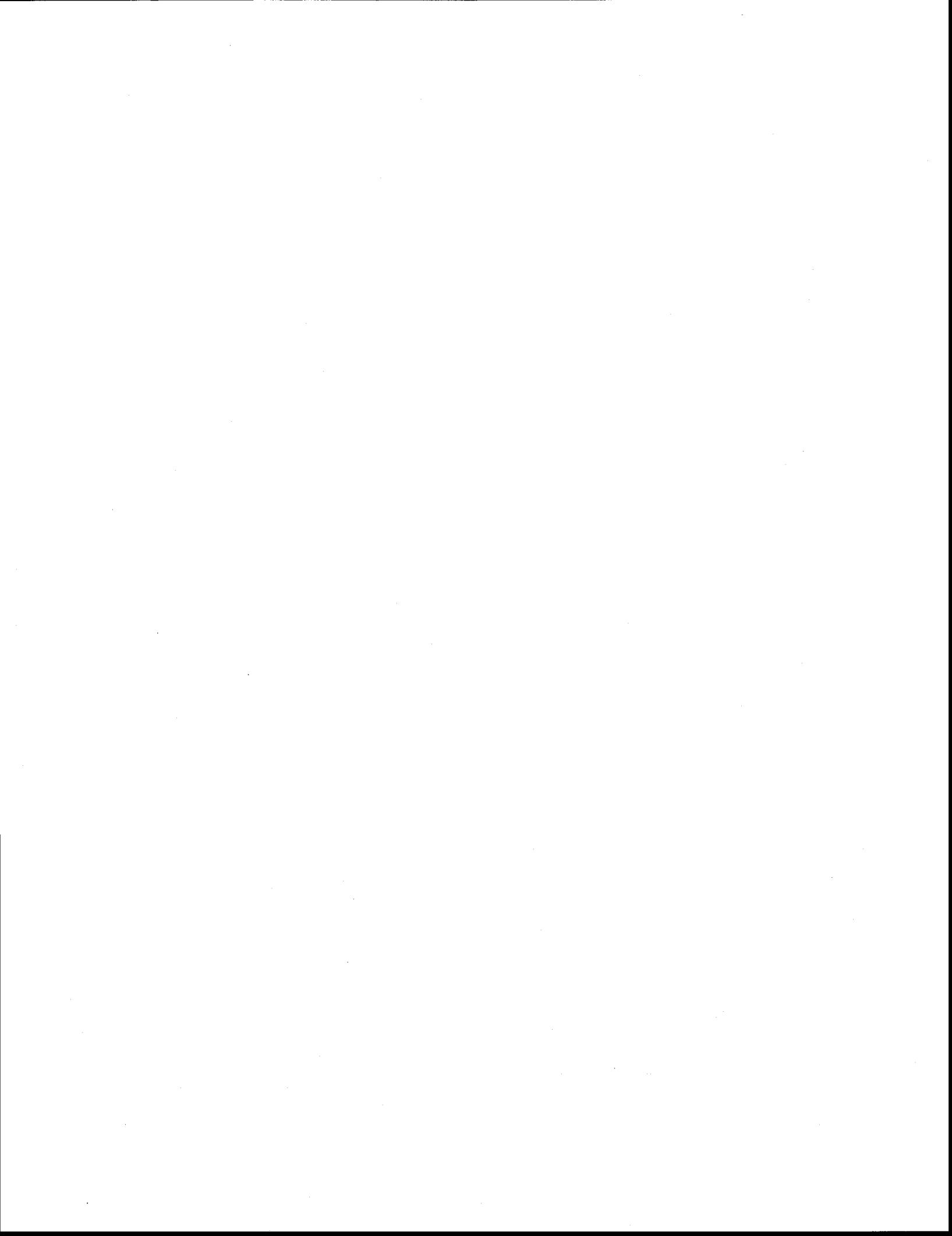
Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement),
Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9
Phone: 1-418-654-2541, Fax: 1-418-654-2600, email: blaisjf@ete.inrs.ca

Short title: Metals and PAHs removal from dredged sediments

* Corresponding author

Article soumis à Journal of Soils & Sediments le 30 octobre 2012

Janvier 2013



ABSTRACT

Purpose: This study addresses the feasibility of a flotation technique, using a lab-scale flotation cell, to simultaneously remove both metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from fine sediment fractions (<250 µm) that are potentially contaminated with copper (Cu).

Methods: A multiple flotation process with three consecutive flotation stages was performed on three sediments (13S, 14B, and 24A) with different particle size distributions, Cu and PAH concentrations, and organic matter contents.

Results: Flotations performed under selected conditions allowed for significant removal of both Cu (61-70%) and PAHs (75-83%) with acceptable froth recoveries of approximately 23-29%. Removal rates for arsenic (As), lead (Pb), and zinc (Zn) were 48-61%, 40-48%, and 32-36%, respectively. Flotation selectivity of Cu was greatly influenced by the contents of fine particles and organic matter contaminants in the sediments. The maximum flotation selectivity was obtained for the 53-125 µm size fractions. The high flotation selectivity of Cu (2.5-3.2) and PAHs (3.0-3.6) showed the feasibility of flotation to treat soil or sediments containing both organic and inorganic pollutants.

Conclusions: Overall flotation results showed a high selectivity for both Cu and PAHs and demonstrated the feasibility of flotation to treat media contaminated with organic and inorganic contaminants.

Keywords

Flotation, copper, PAH, removal, contaminated sediments.

1. INTRODUCTION

Contaminated sediments are a growing issue due to their overwhelming threat to aquatic life, human health, a nation's economy, and the technical difficulties of managing their remediation (Mulligan et al., 2010; Rulkens, 2005; USEPA, 2004). Environmental dredging, a common sediment remediation practice in the USA, is the only method by which contaminated sediments in high risk sites can be immediately removed (Palermo and Averett, 2003). However, disposal of the dredged contaminated sediment is a significant problem unless contaminant concentrations in the sediment meet the required regulatory limits for the reuse of sediment at recreational, residential, commercial or industrial sites (Talley et al., 2002). Otherwise, the sediments are either treated or disposed of in hazardous disposal facilities with high costs associated with transport and disposal. Therefore, reducing the volume of contaminated sediments prior to disposal or final treatment is one way to reduce the high disposal or treatment costs required for bulk sediment (Olin-Estes and Palermo, 2001).

Froth flotation is a surface-chemistry based concentration- or volume-reduction technique often used in mineral processing facilities to treat the low-grade sulfide ores of valuable minerals (Wills, 1995). Particle separation by flotation utilizes the differences in the hydrophobic character of particles and the ability of air bubbles to carry these hydrophobic particles selectively to the froth surface with the aid of flotation chemicals (Wilichowski et al., 1998; Wills, 1995). Flotation is a key unit-process in many soil washing units to remediate contaminated soils and sediments (Dermont et al., 2008; Mann, 1999).

According to the United States Environmental Protection Agency (USEPA), metals and PAHs are two of the major pollutants reported in contaminated sediments within the USA. In anoxic sediments, metals exist as hydrophobic metal sulfides (Cauwenberg et al., 1998a; Cauwenberg et al., 1998b; Rulkens, 2005; Salomons et al., 1987) and are mostly concentrated on fine particles, which constitute the bulk of the sediment mass (Bergeron et al., 2001; Olin-Estes and Palermo, 2001; van Rijt, 1993). In contrast to metals, PAHs in sediments are found to be associated with both fine and large particle size fractions (van Rijt, 1993). High clay, silt and organic matter contents in sediment favor the adsorption of PAHs due to their high specific surface area and affinity for organic carbon (ATSDR, 1995). Elevated levels of PAHs have been found in the organic matter (charcoal, plant material and coal) of large particle size fractions, which account for a small fraction of the sediment mass (Depree and Ahrens, 2003; Wang et al., 2001). Because flotation is effective for treating fine media (10-300 µm) (Dermont et al., 2010; Wilichowski et al., 1998) and contaminants, especially metals, which are more likely to be within

the fine sediment fraction, a significant mass of contaminated sediment can be treated merely by flotation.

While flotation is known to be effective for removing both hydrophobic organic (PAHs, PCBs (polychlorinated biphenyls) and oils) (Huang et al., 2003; Mouton et al., 2009; Mulleneers et al., 2002; Zhang et al., 2001) and inorganic (sulfur (S), metals) (Abd El- Rahman et al., 1999; Bergeron et al., 2001; Cauwenberg et al., 1998a; Cauwenberg et al., 1998b; Dermont et al., 2010; Vanthuyne and Maes, 2002; Vanthuyne and Maes, 2007) pollutants, there have been limited studies on the concept of simultaneous removal of organic and inorganic contaminants from soil and sediment. Cauwenberg et al. (1998a) selectively and simultaneously concentrated both heavy metals and organic matter from fine anoxic sediment using a laboratory flotation cell. In a patent by Bergeron et al. (2001), the removal of organic and inorganic contaminants from sediment by using column flotation was introduced. Mouton et al. (2009) reported simultaneous removal of Pb and PAHs from contaminated soils using a flotation cell by dissolving Pb into liquid fractions and concentrating PAHs into solid froth fractions.

Flotation is a complex process, and its efficiency in the removal of contaminants varies according to the sediment characteristics. Therefore, three sediments reflecting the potential variability in particle size and concentrations of Cu, PAHs, and organic matter were selected for the present work. The present study addresses the following goals: (i) to simultaneously remove metals (mainly Cu) and PAHs from contaminated fine sediments by concentrating metals and PAHs into a small froth fraction using a froth flotation technique; (ii) to reduce the Cu concentration in the cleaned fraction ($<500 \text{ mg kg}^{-1}$) to meet the Québec provincial norm (MDDEP, 1999) for its reuse as soil at industrial sites; and finally, (iii) to determine the feasibility of the presented flotation technique to treat soils or sediments with mixed contaminants (inorganic and organic).

2. MATERIALS AND METHODS

4.1. CONTAMINATED SEDIMENTS

For this study, sediments were sampled from Sandy Beach (Gaspé, QC, Canada). All sediments were collected at a depth of 0-15 cm from different sampling stations and transported to the laboratory in closed, fully filled containers. They contain a high level of Cu – a legacy from more than 50 years of transshipment of Cu concentrates through Port Gaspé for smelter facilities in the Murdochville plant. Three sediment samples—namely, sediment 13S, 14B and 24A—were used for the experimental study.

4.2. SEDIMENT PREPARATION FOR FLOTATION TESTS

Wet sediment with particle sizes <250 µm was used for the flotation tests, as these fractions were enriched with Cu and flotation is known to be an effective method for their remediation. A stock of sediment samples with known pulp densities was made by sieving homogenized raw sediment with the help of a lab-scale vibratory sieve shaker using a final screen with a cut size of 250 µm. All stock sediment pulps were stored in closed containers at room temperature. When applicable during the flotation study, samples were diluted with tap water to obtain final sediment slurries with the desired pulp density.

4.3. MULTIPLE FLOTATION TESTS

A multiple flotation test, incorporating three consecutive flotation stages, was used to treat all three selected sediments, as the Cu concentration in the cleaned sediment (tailings) after a single flotation at optimized conditions did not meet the Québec regulatory limits for commercial or industrial site use (Criterion C). All flotation tests were performed in a lab-scale Denver D-1 flotation cell (volume: 2.5L) provided with an initial sediment pulp density of 10% (w w⁻¹). To perform the multiple flotation test, the calculated quantity of pulp was placed into the flotation cell from the sediment stock and then diluted to 1 000 g with tap water. The pH of the pulp was adjusted to between 6.2 and 6.5 with H₂SO₄ during a preconditioning step of 20 min. Upon adjusting the pulp pH, 1.2 g kg⁻¹ potassium amyl xanthate (KAX, Prospec Chemicals) and 0.24 g kg⁻¹ (30 µL) methyl isobutyl carbinol (MIBC, Cytec Industries Inc.), used as the collector and frother (Fig. 4.1), respectively, were added to the pulp and conditioned for 10 min through continuous agitation at 1 050 rpm. After 10 min of conditioning, flotation was performed for 4-6 min by introducing air (4 m³ h⁻¹) into the pulp with the help of an external air pump. Both the froth samples, recovered from each flotation step, and the final tailings were dried, weighed and finally used for metal and PAHs analysis. During a multiple flotation test, the calculated quantity

of tap water, corresponding to the weight of liquid froth collected from the previous step, was added to the pulp prior to the next flotation step to keep the pulp weight (1 000 g) constant throughout the process. The collector and frother dosages were kept the same as those of the single flotation test, whereas flotation time was increased from 4 to 6 min for the 2nd and 3rd stage floatations. After each flotation, the pulp pH was monitored and adjusted to between 6.2 and 6.5 by H₂SO₄; however, it was quite difficult to keep the pulp pH constant throughout the process. A schematic of a multiple flotation method with detailed process conditions is given in Fig. 4.2.

Performance of flotation was assessed by considering the following parameters: (i) mass recovery, (ii) metal recovery, (iii) metal removal, and (iv) concentration factor. All these parameters were calculated as follows:

$$\text{Mass recovery (\%)} = \frac{\text{Mass froth}}{(\text{Mass froth} + \text{Mass tailings})} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Metal recovery (\%)} = \frac{[\text{Metal}]_{\text{froth}} \times \text{Mass froth}}{([\text{Metal}]_{\text{froth}} \times \text{Mass froth} + [\text{Metal}]_{\text{tailings}} \times \text{Mass tailings})} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Metal removal (\%)} = \frac{[\text{Metal}]_{\text{feed}} - [\text{Metal}]_{\text{tailings}}}{[\text{Metal}]_{\text{feed}}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Metal concentration factor (CF)} = \frac{\text{Metal recovery (\%)}}{\text{Mass recovery (\%)}} = \frac{[\text{Metal}]_{\text{froth}}}{[\text{Metal}]_{\text{feed}}} \quad (4)$$

Concentration of metal in the feed (froth and tailings) was calculated by using equation 5.

$$[\text{Metal}]_{\text{feed}} = \frac{[\text{Metal}]_{\text{froth}} (\text{mg/kg}) \times \text{Mass froth (\%)} + [\text{Metal}]_{\text{tailings}} (\text{mg/kg}) \times \text{Mass tailings (\%)}}{\text{Mass froth (\%)} + \text{Mass tailings (\%)}} \quad (5)$$

4.4. FLOTATION AND PARTICLE SIZE

Effect of particle size on flotation performance was assessed on the 13S and 24A samples (particle size <250 µm) using all the same operating conditions for both, except the agitation speed (1 250 rpm for 13S and 1 000 rpm for 24A). After flotation, both froth and tailing were separated into different size fractions (0-20 µm; 20-53 µm; 53-125 µm; 125-250 µm) by wet sieving. Upon sieving, different size fractions of froth and tailing were dried, weighed and finally analyzed for Cu. For each size fraction, mass recovery, metal recovery, metal removal and concentration factor were determined.

4.5. ANALYTICAL TECHNIQUES

The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with an Ag/AgCl reference cell. Metal analysis was performed by ICP-AES after a partial digestion of powdered sediment using nitric acid and hydrogen peroxide ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$). Certified contaminated sediment (CRM PQ-1 (lot 7110 C513, CANMET, Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP)) was used as a control to ascertain the digestion of each batch of sediment samples. The quality control of elemental analysis by ICP-AES was performed with two certified liquid samples.

The PAHs' concentration was determined by extracting the PAHs out of the sediment samples with dichloromethane as the extraction solvent and measuring the PAHs in the concentrated extract with a gas chromatography coupled mass spectrophotometer (GC-MS, Perkin Elmer, Model Clasrus 500), according to the standard method developed by MDDEPQ (MDDEPQ, 2001).

3. RESULTS AND DISCUSSION

4.6. SEDIMENT CHARACTERISTICS

The physical and chemical characteristics of the raw sediments selected for the study are given in Table 4.1. All sediment samples were slightly alkaline ($\text{pH} = 7.4\text{-}7.6$) and were enriched with organic matter (5.7-8.4%). Particle size analysis of the original sediments revealed 34-46% clay and silts ($<53 \mu\text{m}$), 49-62% sand ($53\text{-}2\,000 \mu\text{m}$), and 4-4.7% coarse particles ($2\,000\text{-}4\,000 \mu\text{m}$) and gravel ($>4\,000 \mu\text{m}$) (Fig. 4.3). The mass percentage of fine particles ($<20 \mu\text{m}$) in the original sediments were 29%, 37% and 32% for sediments 13S, 14B, and 24A, respectively. According to our observations, sediment sample 14B had an exceptionally large quantity of very fine particles. These results are particularly important, as the high clay and silt content (30-50%) in the sediment can adversely affect the soil washing performance and the economic viability of the process (Anderson et al., 1999; Pearl et al., 2006). The sediment fraction used for the flotation study ($<250 \mu\text{m}$) accounted for 74%, 87% and 67% of the total sediment mass for sediments 13S, 14B and 24A, respectively.

Elemental analysis of all sediments showed high levels of Cu contamination – above the Québec provincial norms (Criteria C: 500 mg kg^{-1}) for commercial or industrial site use. Elements such as Pb, Zn, cadmium (Cd), nickel (Ni) and chromium (Cr) were found to be below the Québec criterion for residential and recreational site use (Criterion B). The copper concentration in raw sediments were $1\,360$, $1\,280$ and 626 mg kg^{-1} and the total PAHs ($\sum\text{PAHs}$ (USEPA 16 priority PAHs)) concentrations were 40.9 , 87 , and 23.8 mg kg^{-1} for the 13S, 14B and 24A samples, respectively (not shown). The PAH analysis (USEPA 16 priority PAHs) showed that for all sediments the individual PAH concentration was found to be below the Criterion C specification, except Benzo (b, j, k) fluoranthene for sample 14B. The diagnostic ratio of PAHs is often used to identify the sources of PAHs (pyrogenic and petrogenic) (Depree and Ahrens, 2003; Liu et al., 2009) and the results from the present study reflect the significant role of pyrogenic sources in contributing to the PAH concentration in the Sandy Beach sediment (Table 4.2). As previously mentioned, all sediment samples contained significant amounts of coal, charcoal, black color matters (ashes) and organic detritus.

Characteristics of feed sediment for flotation studies

The concentrations of metals and PAHs in the feed sediments for flotation are given in Table 4.3. As per the data given in Table 4.3, the Cu concentrations were $1\,760$, $1\,480$, and 809 mg kg^{-1} and the PAHs concentrations were 22.5 , 36.3 , and 1.7 mg kg^{-1} for the 13S, 14B, and

24A samples, respectively. For sediments 13S and 14B, most of the low molecular weight (152-178 g mol⁻¹) PAHs (ACN, ACA, FLU, ANT, and PHE) concentrations were found to below Criteria B and A specifications. However, medium (202 g mol⁻¹) (FLE, and PYR) and high (228-278 g mol⁻¹) (BAA, BJK, BPR, BAP, INP and CHR) molecular weight PAHs (except DAN) concentrations were found to be in the range of Criteria B and C of MDDEPQ policy; however, for sediment 24A, all medium and high molecular weight PAHs concentrations were in the range of Criteria A and B.

Because copper is the main metal of concern, its concentrations and distributions in different particle size fractions (<20, 20-53, 53-125, 125-250 µm) of the feed sediments are given in Table 4.4. Fractions <20 µm (39.2-47.6%) and 53-125 µm (23.7-32.5%) were the two major size fractions that contained approximately 75% of the copper in the feed sediments. All particle size fractions of 13S and 14B were potentially contaminated with Cu, whereas the fraction 125-250 µm of 24A was found to be less contaminated with Cu than the other fractions. The data shown in Table 4.4 is pertinent because flotation selectivity is greatly influenced by particle size, metal distribution and metal concentrations (Cauwenberg et al., 1998b; Dermont et al., 2010; Vanthuyne et al., 2003).

4.7. FLOTATION RESULTS

Metal removal

The flotation results of metals for sediment samples 13S, 14B, and 24A are given in Table 4.5 and Fig. 4.4. Three consecutive floatations of sediment 13S allowed for a significant reduction in the Cu concentration, from 1 700 mg kg⁻¹ (feed) down to 505 mg kg⁻¹ (tailings) (Table 4.5), close to Criterion C, with an acceptable amount of froth recovery (27%), in which 78% of the Cu was concentrated (Fig. 4.4a). For sediment 14B, the observed Cu removal, Cu recovery and concentration factor (CF) were 61%, 72% and 2.5, respectively, with a slightly increased froth recovery of approximately 29% (Fig. 4.4b). It must be noted here that, after three flotation steps, the tailing of 14B could not meet the specification of Criterion C: even the concentration of Cu in the feed of 14B (1 450 mg kg⁻¹) was less than that of 13S (1 700 mg kg⁻¹). The poor flotation performance of 14B could be due to either (i) the greater amount of very fine particles or (ii) the very high organic matter/contaminants content (Table 4.1 and Fig. 4.3).

The flotation study on sediment 24A yielded a total Cu removal of 68% with a sediment recovery of 23% (Fig. 4c). In the case of 24A, a single stage flotation was found to be adequate to reach a Cu concentration in the cleaned sediment that was lower than the Criterion C (500 mg kg⁻¹).

After a single step flotation, the concentration of Cu in the feed (883 mg kg^{-1}) was decreased to 504 mg kg^{-1} in the cleaned fraction, with a CF of approximately 4.6 and froth mass of 10.7%, which constituted approximately 49% of Cu in the feed. However, the removal rate was found to decrease after the 2nd flotation.

For all the sediments tested, maximum removal and flotation selectivity was obtained for Cu (excluding Cd). The order of flotation selectivity was Cd > Cu > As > S > Pb > Zn > iron (Fe) > Ni. This high flotation selectivity of copper was principally due to the presence of hydrophobic copper sulfide minerals, especially chalcopyrite (CuFeS_2), in the tested sediments (Veetil et al., 2012). According to the sequential extraction results (not shown), Cu (79-83%) was mainly distributed in the organic-sulfide fractions. Metals such as Zn and Pb were mainly associated with their oxide and carbonate forms, which are less hydrophobic than metal sulfides (Wills 1995). Approximately 80% of the Cd was distributed over the oxide, organic-sulfide and carbonates fraction (Veetil et al., 2012).

Table 4.6 summarizes the froth mass, Cu removal, recovery and CF obtained for each successive flotation stage. For sediments 13S and 14B, the Cu removal and CF were found to increase from the 1st to the 2nd flotation step and then decreased (Table 4.6). This increase in Cu CF can be ascribed to the addition of KAX in the 2nd stage, as the initial dose of KAX might have been insufficient to cover the mineral particles' surfaces due to the excess consumption of collector by very fine particles (clay, coal, ash and organic matter). In a flotation system, fine particles preferentially adsorb to the collector over the intermediate size or coarse particles due to their high specific surface area. This adsorption results in a short of collector concentration for the intermediate size and coarser mineral particles to render their surface hydrophobic (Trahar, 1976; Vazifeh et al., 2010). Consequently, these fine particles are significantly recovered into the froth, resulting in a reduction in metal flotation selectivity. The recovery of fine particles was more prominent in the first flotation due to their significant concentration in the flotation feed. After the 1st flotation, the amount of fine particles decreased and the intermediate and coarse hydrophobic particles floated selectively. The reduction in Cu CF and Cu removal after the 2nd flotation may be related to the decrease in Cu concentration within the sediment after two flotations.

For sediment 24A, a reduction in the CF and removal of Cu was observed after each flotation stage. This finding differed significantly from the results obtained for 13S and 14B. Contrary to other sediments, a high Cu removal and selectivity with relatively less froth mass, obtained in the first flotation stage for 24A, indicates the maximum selective flotation of floatable

hydrophobic metal sulfides (Table 4.6). This selective floatability of mineral particles can be related to the availability of a sufficient quantity of KAX by single addition to cover the metal particle surfaces due to the low content of fine particles and organic matter/contaminants in 24A. Therefore, the reduction in the CF and removal of Cu for 24A can be related to the decrease in Cu concentration within the sediment after the first flotation stage. During multiple flotations, the froth color was changed from black to brown after each flotation stage, indicating the oxidation of iron sulfide. The long conditioning period (pH 6.2-6.5) and intermittent aeration during each flotation step might have led to the oxidation of Cu sulfides and thus could also be a possible reason for the lowering of the Cu flotation selectivity.

Fig. 4.5 reveals the flotation selectivity of elements at each flotation step for sediments 13S, 14B and 24A. The flotation selectivity of Cd was excluded in Fig. 4.5 because of the large standard deviations obtained due to its low concentration in the feed. As for Cu, the flotation selectivity of other elements, except Fe and Ni, was found to increase after first flotation for sediments 13S and 14B (Fig. 4.5a-b). Irrespective of sediment samples, the flotation selectivity of Fe and Ni was found almost the same for each flotation step (Fig. 4.5a-c), indicating their non-floatability due to their hydrophilic nature (both Ni and Fe were found mostly with a residual fraction, which is difficult to float).

Finally, the flotation results obtained for 13S, 14B, and 24A revealed considerable differences in the Cu CF, Cu removal and the froth recovery. It is well known that high organic matter contents can adversely affect the metal flotation selectivity (due to their adsorption on the hydrophobic mineral surfaces) (Cauwenberg et al., 1998a; Cauwenberg et al., 1998b; Vanthuyne et al., 2003). Flotation selectivity is also greatly influenced by particle size. It is found to be less for fine particles (<10 µm) and more for intermediate particle sizes (10-70 µm) (Dermont et al., 2010; Trahar, 1981). The effect of particle size on Cu flotation selectivity for sediment 13S and 24A will be discussed later in this section.

Overall, the high flotation selectivity of Cu, even after three flotation steps, shows the possibility of producing cleaner tailing by increasing the number of flotation steps. However, the recuperation of froth mass was considerably decreased after each flotation and became difficult after the 3rd flotation. While increasing the number of flotation steps may result in a cleaner sediment, the flotation process may not be profitable when froth mass is considerably high (>30%). In some cases, 50% mass recovery is acceptable when contaminants have a high disposal cost (Pearl et al., 2006). The froth fraction must contain a large concentration of a

metal of interest to reuse at smelter facilities; otherwise, dumping the froth at specialized disposal facilities is the preferred alternative.

PAH removal

The flotation results of PAHs obtained for sediments 13S, 14B, and 24A are given in Table 4.7 and Fig. 4.6. Table 4.7 summarizes the concentrations of individual PAHs in the feed (before flotation), froth and tailing (after flotation). Fig. 4.6 shows the recovery, removal and flotation selectivity profile for individual PAHs of the sediments. For sediments 14B and 24A, many PAHs concentrations were found to be below their detection limits. Like Cu, good removal was observed for all priority PAHs with equal or higher flotation selectivity. The average PAHs removal (Σ PAHs) for 13S, 14B, and 24A were 75%, 83% and 84%, respectively. After three flotation stages, concentrations of high molecular PAHs for 13S and 14B were below the norm of Criterion B, according to the MDDEPQ policy (Table 4.7). The observed flotation removal ranges for individual PAHs (excluding ACN and ACA) were 71-89%, 77-100% and 76-97% for 13S, 14B and 24A, respectively (Fig. 4.6a-c).

Fig. 4.7 shows the PAHs flotation selectivity at each flotation stage of all sediments. A significant increase in flotation selectivity of PAHs was observed after each flotation stage. As a result, PAHs removals for 13S and 14B were considerably increased after each flotation stage. This increase in CF and removal indicates the selective flotation of hydrophobic PAHs. This finding may be explained by the observations made during the flotation process that fine, hydrophobic and low density particles (coal, ash and small plant litter particles where PAHs are expected to present) were found to recover significantly, through entrainment, in the froth during the 2nd and 3rd flotation stages.

Taking into consideration the flotation selectivity of both Cu and PAHs at each flotation stage, Cu was floated more selectively than PAHs in the 1st flotation, while in stages thereafter, PAHs were floated with higher selectivity (Fig. 4.5 and Fig. 4.7). The high initial flotation selectivity of Cu can be explained by considering the ability of KAX (a well-known collector used in mineral processing to treat metal sulfides (Bulatovic, 2007; Wills, 1995)) to adsorb specifically onto sulfide minerals of Cu (chalcopyrite and chalcocite) in the sediments and thus to float them selectively into the froth fraction.

The experimental observations during this study showed that the recovery of fine sediment particles in the first flotation stage was a combination of both true flotation and entrainment. It is accepted that entrainment is the major cause of non-selective recovery of fine particles

(Kirjavainen, 1996; Trahar, 1981) and is found more prominently for materials with large quantities of fine particles, such as sediment. Because entrainment is independent of a particle's hydrophobic nature, both hydrophilic and hydrophobic fines can be recovered into the froth non-selectively. Thus, the entraining of hydrophilic particles impedes froth quality (represented by the CF), whereas the entraining of hydrophobic particles increases recovery (Schubert, 2008). In the present cases, the froth recoveries in the 2nd and 3rd flotation were mainly influenced by entrainment. However, the improved flotation selectivities of Cu and PAHs (for 13S and 14B) after the 2nd and 3rd flotation show the entrainment of fine hydrophobic mineral particle and organic contaminants.

In general, the multiple flotation studies on selected sediments contaminated with inorganic and organic pollutants revealed the successful flotation separation of both Cu (along with other metals) and PAHs, simultaneously, from fine dredged sediment with good flotation selectivity and acceptable froth mass (Fig. 4.8). This finding shows the feasibility of flotation as a soil washing technique, in place of hydrocyclone, to treat fine media with metals and organic contaminants (Sierra et al., 2011; Venghaus.T and Werther.J, 1998).

4.8. FLOTATION AND PARTICLE SIZE

Particle size is one of the significant variables that determine the selective flotation of the metal of interest (Trahar, 1981). Effect of particle size on flotation parameters (Cu recovery, removal and CF, and mass recovery) is given in Table 4.8. For both the 13S and 24A sediments, the froth fraction was considerably enriched with very fine particles (0-20 µm). The concentration of Cu in the froth for each size fraction was found to be higher than those in the corresponding fractions of the feed and tailings. Considering the concentration of Cu and sediment mass in each size fraction of the feed, Cu was markedly associated with 0-20 µm fractions, 58% for 13S and 64% for 24A. The significant Cu recovery for fractions <20 µm was mainly due to the increased mass recovery, whereas those for 53-125 µm, 53-20 µm, and 125-250 µm (13S) were mainly due to the selective flotation of hydrophobic copper-bearing particles (Table 4.8). Nevertheless, the high Cu recovery of 53-20 µm fractions for the 13S could also be, besides the selective flotation of copper-bearing particles, due to the high mass recovery of this fraction (14.3%) by entrainment at a high agitation speed (1 250 rpm for 13S).

The Cu CF was found to be high for the 53-125 µm fractions and low for the 0-20 µm fractions of both 13S and 24A. This high selectivity can be related to the effective particle-bubble collision and attachment (two of the three phenomena which determine flotation selectivity) in these size fractions due to the optimum particle-bubble size ratio. The low CF for the 0-20 µm fractions

could be due to either (i) the low effective collision between fine sediment particles and air bubbles due to their fine size or (ii) the non-selective recovery of these fine fractions by hydraulic entrainment due to their low mass and the high mechanical turbulence in mechanically agitated Denver flotation cell (Cauwenberg et al., 1998b; Trahar, 1981). In contrast to intermediate size fractions (53-125 μm), a drop in CF was observed for coarse (125-250 μm) particles. This can be explained by considering the weak particle-to-air-bubble attachment (the third phenomena which determines flotation selectivity) due to the inability of air bubbles to carry particles with high mass (Dermont et al., 2010). However, the relatively high CF and Cu removal for these fractions (Table 4.8), in contrast to fine particles, indicates the presence of floatable, hydrophobic copper-bearing particles in these fractions. The stability of the particle-bubble aggregate is directly related to the particle's hydrophobic nature and inversely related to particle size (Trahar, 1981). Therefore, selective flotation of a hydrophobic coarse particle is possible, although the large size can have a detrimental effect on flotation selectivity.

For sediment 13S, the 125-250 μm fractions were more selectively floated (CF = 7.6) than the 20-53 μm (CF = 4.9) fractions, as flotation at a high agitation speed helps coarser particles (125-250 μm) to remain in suspension and thus can float them selectively (Dermont, 2008). The low CF of 20-53 μm fractions could be due to the increased mass recovery at a high agitation speed. In the case of sediment 24A, flotation selectivity was found to be higher for the 20-53 μm fraction than the 125-250 μm fraction. This low CF for the 125-250 μm size fractions can be attributed to (i) the difficulty of coarser particles to remain in suspension at a low agitation speed and (ii) the relatively low Cu concentration (279 mg kg^{-1}) in these size fractions. Like Cu CF, high Cu removal was observed for the 53-125 μm fraction as compared to the other size fractions considered (Table 4.8).

4. CONCLUSIONS

The presented flotation study on sediments that differ in particle size, concentrations of Cu and PAHs and organic matter content demonstrate the feasibility of flotation to simultaneously remove both metals and PAHs from fine sediment fractions (<250 µm). A multiple flotation process with three consecutive flotation stages allowed high rates of Cu (61-70%) and PAHs (75-83%) removals with acceptable froth recoveries of approximately 23-29% that contain 72-78% Cu and 82-84% PAHs of the feed. Among the metals in the sediments, Cu was more selectively floated due to its presence as hydrophobic copper sulfides (CuFeS_2 and Cu_2S) in the tested sediments. The Cu flotation selectivity was detrimentally affected by increases in the amount of very fine particles and the organic matter content in the sediments. A very high Cu selectivity and removal was observed for the 53-125 µm fractions. No significant drop in Cu flotation selectivity was observed after three flotation steps, whereas the PAHs selectivity was found to increase after each flotation step, and the removal is attributed mainly to entrainment. Overall flotation results showed a high selectivity for both Cu and PAHs and demonstrated the feasibility of flotation to treat media contaminated with organic and inorganic contaminants.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project was funded by NSERC CRD and Tecosol Inc. The authors would like to thank Myriam Chartier for her technical assistance.

REFERENCES

- Abd El- Rahman KM, Maes A, Cauwenberg P (1999) Removal of heavy metal impurities from dredged river sediment. *Chem Eng Technol* 22:707-712.
- Anderson R, Rasor E, Van Ryn F (1999) Particle size separation via soil washing to obtain volume reduction. *J Hazard Mater* 66:89-98.
- ATSDR (1995) Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, pp. 236-240.
- Bergeron M, Blackburn D, St Laurent H, Gosselin A (2001) Sediment and soil remediation by column flotation. U.S. Patent No. 6.273.263 B1.
- Bulatovic SM (2007) Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice. Flotation of sulphide ores. Vol 1. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Cauwenberg P, Verdonckt F, Maes A (1998a) Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 1. A feasibility study. *Sci Total Environ* 209:113-119.
- Cauwenberg P, Verdonckt F, Maes A (1998b) Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 2. Characterisation of flotated fractions. *Sci Total Environ* 209:121-131.
- Depree C, Ahrens M (2003) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urbanised estuary and possible implications for source apportionment. 2nd International Symposium on Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, Management Strategy Performance, Québec City, QC, Canada, pp. 182-188.
- Dermont G (2008) Metal-contaminated soils resulting from industrial wastes disposal (Montréal, Canada): Geochemistry, metal speciation, and decontamination. Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE), Québec City, QC, Canada, pp. 358-359.
- Dermont G, Bergeron M, Mercier G, Richer-Lafleche M (2008) Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J Hazard Mater* 152:1-31.
- Dermont G, Bergeron M, Richer-Lafleche M, Mercier G (2010) Remediation of metal-contaminated urban soil using flotation technique. *Sci Total Environ* 408:1199-1211.
- Huang Y, Takaoka M, Takeda N, Oshita K (2003) Polychlorinated biphenyls removal from weathered municipal solid waste incineration fly ash by collector-assisted column flotation. *J Hazard Mater* 100:259-270.
- Kirjavainen VM (1996) Review and analysis of factors controlling the mechanical flotation of gangue minerals. *Int J Miner Proc* 46:21-34.
- Li G, Xia X, Yang Z, Wang R, Voulvoulis N (2006) Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environ Pollut* 144:985-993.
- Liu Y, Chen L, Huang QH, Li WY, Tang YJ, Zhao JF (2009) Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Sci Total Environ* 407:2931-2938.

- Mann MJ (1999) Full-scale and pilot-scale soil washing. *J Hazard Mater* 66:119-136.
- MDDEPQ (1999) Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 132 p.
- MDDEPQ (2001) Méthode d'analyse: Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques, extraction au dichlorométhane: Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Report No. MA. 403-HAP 4.1, Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec, Centre d'expertise en analyse environnementale, Québec, QC, Canada, 23 p.
- Mouton J, Mercier G, Blais JF (2009) Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation. *Water Air Soil Pollut* 197:381-393.
- Mulleneers H, van der Mark B, Geraets J, van Gelder B, Bruning H, Rulkens W (2002) Remediation of fine fractions of dredged sediments by flotation. *Environ Technol* 23:877-887.
- Mulligan CN, Sato Y, Fuke M (2010) Sediments contamination and sustainable remediation. CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, USA.
- Olin-Estes TJ, Palermo MR (2001) Recovery of dredged material for beneficial use: The future role of physical separation processes. *J Hazard Mater* 85:39-51.
- Palermo MR, Averett DE (2003) Environmental dredging - A state of the art review. Second International Symposium on Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, Monitoring, and Performance, Québec City, QC, Canada, pp. 26-28.
- Pearl M, Pruijn M, Bovendeur J (2006) The application of soil washing to the remediation of contaminated soils. *Land Contam Reclam* 14:713-726.
- Rulkens W (2005) Introduction to the treatment of polluted sediments. *Rev Environ Sci Bio/Technol* 4:213-221.
- Salomons W, Derooij NM, Kerdijk H, Bril J (1987) Sediment as a source for contaminants. *Hydrobiologia* 149:13-30.
- Schubert H (2008) On the optimization of hydrodynamics in fine particle flotation. *Miner Eng* 21:930-936.
- Sierra C, Menendez-Aguado JM, Afif E, Carrero M, Gallego JR (2011) Feasibility study on the use of soil washing to remediate the As-Hg contamination at an ancient mining and metallurgy area. *J Hazard Mater* 196:93-100.
- Talley JW, Ghosh U, Tucker SG, Furey JS, Luthy RG (2002) Particle-scale understanding of the bioavailability of PAHs in sediment. *Environ Sci Technol* 36:477-483.
- Trahar WJ (1976) The selective flotation of galena from sphalerite with special reference to the effects of particle size. *Int J Miner Proc* 3:151-166.
- Trahar WJ (1981) A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *Int J Miner Proc* 8:289-327.
- USEPA (2004) The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States. National Sediment Quality Survey, EPA-823-R-04-007. United States Environmental Protection Agency, Office of Science and Technology, Washington, DC, USA, pp. 1-5.

- van Rijt C (1993) Cleaning of contaminated sediments by separation on the basis of particle size. *Water Sci Technol* 28:283-295.
- Vanthuyne M, Maes A (2002) The removal of heavy metals from contaminated soil by a combination of sulfidisation and flotation. *Sci Total Environ* 290:69-80.
- Vanthuyne M, Maes A, Cauwenberg P (2003) The use of flotation techniques in the remediation of heavy metal contaminated sediments and soils: An overview of controlling factors. *Miner Eng* 16:1131-1141.
- Vazifeh Y, Jorjani E, Bagherian A (2010) Optimization of reagent dosages for copper flotation using statistical technique. *Trans Nonferrous Metals Soc China* 20:2371-2378.
- Veetil DP, Mercier G, Blais JF (2012) Removal of heavy Metals (Cu, Pb, and Zn) from contaminated sediment using a flotation technique. Fifth International Symposium on Contaminated Sediments: Restoration of Aquatic Environment. Selected Technical Papers (STP 1554, ASTM), Montreal, QC, Canada, pp. 229-245
- Venghaus T, Werther J (1998) Flotation as an additional process step for the washing of soils contaminated with heavy metals. Sixth International FZK/TNO Conference. 1. Thomas Telford, Edinburgh, UK, pp. 479-490.
- Wang XC, Zhang YX, Chen RF (2001) Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollut Bull* 42:1139-1149.
- Wilichowski M, Venghaus T, Werther J (1998) Flotation as a process step in the treatment of soils contaminated with mineral oils. *Environ Technol* 19:801-810.
- Wills BA (1995) Mineral processing technology. An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Pergamon Press, London, UK.
- Yunker MB, MacDonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S (2002) PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem* 33:489-515.
- Zhang L, Somasundaran P, Ososkov V, Chou CC (2001) Flotation of hydrophobic contaminants from soil. *Colloids Surf A - Physicochem Eng Aspects* 177:235-246.
- Zhang ZL, Huang J, Yu G, Hong HS (2004) Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environ Pollut* 130:249-261.

Tableau 4.1 Physico-chemical characteristics of the used sediments

Parameters	Units	Sediments		
		13S ^a	14B	24A
pH		7.6	7.4	7.5
Total carbon (TC) ^b	(%)	5	4	2.4
Total nitrogen (TN) ^b	(%)	0.3	0.3	0.2
Total sulfur (TS) ^b	(%)	1.1	1.2	0.5
Water content (WC) ^c	(%)	56.6 ± 0.3	60.1 ± 0.4	42.2 ± 0.8
Organic matter (OM) ^d	(%)	7.0 ± 0.1	8.4 ± 0.2	5.7 ± 0.1
Aluminium (Al) ^e	(g kg ⁻¹)	15.2 ± 0.8	17.4 ± 0.7	15.2 ± 0.3
Sodium (Na) ^e	(g kg ⁻¹)	12.9 ± 0.6	12.8 ± 0.5	8.0 ± 0.1
Calcium (Ca) ^e	(g kg ⁻¹)	13.3 ± 0.8	5.2 ± 0.2	3.0 ± 0.1
Magnesium (Mg) ^e	(g kg ⁻¹)	12.5 ± 0.6	13.6 ± 0.5	11.0 ± 0.2
Potassium (K) ^e	(g kg ⁻¹)	3.2 ± 0.2	3.6 ± 0.1	3.0 ± 0.1
Iron (Fe) ^e	(g kg ⁻¹)	32.7 ± 1.4	29.5 ± 0.5	27.8 ± 0.5

^a (Reference: Veetil et al. 2012).

^b Leco CHNS-932 auto analyzer; Organic carbon was determined on the Leco analyzer after destruction of the inorganic carbon by acid treatment. Inorganic carbon was the difference between the total carbon and organic carbon

^c Determined by mass loss upon heating at 105°C

^d Estimated by ignition loss at 440°C

^e Analyzed by ICP-AES

Tableau 4.2 Diagnostic ratio of PAHs in sediment samples

Diagnostic ratio of PAHs	Sediments			Sources of PAHs		References
	13S	14B	24A	Petrogenic	Pyrogenic	
ANT / (PHE+ANT)	0.3	0.2	0.3	<0.1	>0.1	(Yunker et al., 2002) (Zhang et al., 2004)
FLE / (PYR+FLE)	2.5	4.6	2.1	<0.4	>0.4	(Li et al., 2006) (Liu et al., 2009)
PHE / ANT	0.6	0.6	0.6	>15	<10	Depree and Ahrens (2003)
FLE / PYR	1.4	1.4	1.4	<1	>1	Depree and Ahrens (2003)

ANT = Anthracene; PHE = Phenanthrene; FLE = Fluoranthene; PYR = Pyrene.

Tableau 4.3 Metal and PAHs concentrations (mg kg^{-1}) in the contaminated, feed, sediments (<250 μm)

Contaminants	Sediments			RL ^a		
	13S	14B	24A	A	B	C
Elements						
Arsenic (As)	20.4 ± 2.0	16.2 ± 0.6	8.5 ± 1.2	6	30	50
Cadmium (Cd)	0.4 ± 0.0	0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.1	1.5	5	20
Copper (Cu)	1 760 ± 80	1 480 ± 10	809 ± 25	40	100	500
Nickel (Ni)	65.5 ± 5.0	74.4 ± 0.6	56.9 ± 1.4	50	100	500
Lead (Pb)	97.3 ± 11.0	92.4 ± 1.7	35.6 ± 2.0	50	500	1 000
Zinc (Zn)	267 ± 14	229 ± 5	122 ± 7	110	500	1 500
Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs)						
Acenaphthylene (ACN)	0.1 ± 0.1	-	-	0.1	10	100
Acenaphtene (ACA)	0.2 ± 0.1	-	-	0.1	10	100
Fluorene (FLU)	0.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1	-	0.1	10	100
Phenanthrene (PHE)	2.0 ± 1.1	-	-	0.1	5	50
Anthracene (ANT)	0.1 ± 0.1	1.8 ± 0.2	0.02 ± 0.02	0.1	10	100
Fluoranthene (FLE)	2.2 ± 0.8	12.0 ± 0.6	0.6 ± 0.1	0.1	10	100
Pyrene (PYR)	1.7 ± 0.7	-	0.6 ± 0.1	0.1	10	100
Benzo (a) anthracene (BAA)	1.1 ± 0.5	5.1 ± 0.4	0.3 ± 0.1	0.1	1	10
Chrysene (CHR)	1.2 ± 0.6	4.3 ± 0.3	0.3 ± 0.1	0.1	1	10
Benzo(b,j,k) fluoranthene (BJK)	2.5 ± 0.7	5.8 ± 0.5	0.4 ± 0.1	0.1	1	10
Benzo (a) pyrene (BAP)	1.2 ± 0.4	2.9 ± 0.2	0.2 ± 0.1	0.1	1	10
Indeno (1,2,3-cd) pyrene (INP)	1.1 ± 0.4	1.7 ± 0.3	0.1 ± 0.1	0.1	1	10
Dibenzo (a, h) anthracene (DBA)	0.2 ± 0.3		0.0	0.1	1	10
Benzo (g, h, i) perylene (BPR)	0.7 ± 0.3	1.4 ± 0.1	0.0	0.1	1	10
Σ PAHs	14.6 ± 5.3	36.3 ± 0.5	1.7 ± 0.1			

^aRL: Québec Regulatory limits for metals and PAHs in soil: A: Background level; B: Maximum level allowed to residential and recreation site use; C: Maximum level allowed to commercial or industrial site use (MDDEPQ 1999).

Tableau 4.4 Concentration (mg kg^{-1}) and distribution (%) of Cu and mass distribution (%) in the different size fractions of sediments (<250 μm) used as feed for flotation tests

Particle size (μm)	Sediment 13S			Sediment 14B			Sediment 24A		
	Mass	Cu Conc.	Cu Dist.	Mass	Cu Conc.	Cu Dist.	Mass (%)	Cu Conc.	Cu Dist.
0-20	39.2	1 830	37.7	42.1	1 360	40.7	47.6	1 080	57.0
20-53	11.5	1 710	10.3	11.1	1 750	13.7	4.0	1 130	5.0
53-125	29.7	2 380	37.2	32.5	1 600	36.8	23.7	1 040	27.2
125-250	19.6	1 450	14.8	14.3	865	8.8	24.8	397	10.9
Feed ^a	100.0	1 910	100.0	100.0	1 410	100.0	100.0	906	100.0
Feed ^b	$1 760 \pm 80$			$1 480 \pm 10$			809 ± 25		

^a Calculated concentration of Cu; ^b Concentration of Cu by ICP-AES.

Tableau 4.5 Concentration of metals (mg kg^{-1}) before (feed) and after (froth and tailings) the flotation process for sediments 13S, 14B, and 24A

Elements	Sediment 13S			Sediment 14B			Sediment 24A		
	Feed	Froth	Tailings	Feed	Froth	Tailings	Feed	Froth	Tailings
As	19.4 ± 0.2	45.1 ± 2.9	10.0 ± 0.5	15.6 ± 1.3	35.7 ± 2.2	7.4 ± 1.6	9.8 ± 1.0	29.3 ± 1.0	1.1
Cd	0.4 ± 0.0	1.4 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.0	1.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.2	0.7	0.1
Cu	$1\ 700 \pm 20$	$4\ 980 \pm 220$	505 ± 27	$1\ 450 \pm 120$	$3\ 610 \pm 400$	562 ± 34	883 ± 5	$2\ 860 \pm 140$	283 ± 13
Ni	62.0 ± 0.3	71.3 ± 3.0	58.7 ± 0.4	74.7 ± 1.4	81.4 ± 3.4	72.0 ± 1.2	66.3 ± 0.4	77.7 ± 2.0	62.8 ± 0.9
Pb	89.5 ± 0.5	207 ± 10	46.4 ± 0.4	107 ± 5	212 ± 16	64.4 ± 3.2	47.2 ± 1.4	113 ± 7	26.7 ± 1.4
Zn	257 ± 4	496 ± 28	169 ± 5	242 ± 7	431 ± 18	164 ± 7	129 ± 1	279 ± 12	82.7 ± 0.7

Tableau 4.6 Mass recovery (%), Cu recovery (%), Cu removal (%) and Cu CF obtained at each flotation stage

Sediments	Flotation steps	Froth mass (%)	Cu recovery (%)	Cu removal (%)	Cu CF
13S	F1	14.6 ± 1.2	47.6 ± 3.0	38.6 ± 2.6	3.3 ± 0.1
	F2	8.2 ± 0.4	39.7 ± 2.0	40.8 ± 2.3	4.9 ± 0.3
	F3	4.1 ± 0.7	17.5 ± 1.2	18.4 ± 1.3	4.4 ± 0.5
14B	F1	13.5 ± 0.5	36.0 ± 0.6	26.0 ± 1.1	2.7 ± 0.1
	F2	10.0 ± 0.2	36.4 ± 0.6	34.3 ± 0.7	3.6 ± 0.1
	F3	5.5 ± 0.9	19.4 ± 2.8	19.7 ± 3.1	3.6 ± 0.1
24A	F1	10.7 ± 0.3	49.0 ± 1.8	42.9 ± 1.9	4.6 ± 0.1
	F2	8.9 ± 0.9	36.1 ± 1.9	34.0 ± 2.0	4.1 ± 0.3
	F3	3.8 ± 0.3	15.5 ± 0.1	15.3 ± 0.2	4.1 ± 0.3

Tableau 4.7 Concentration of PAHs (mg kg^{-1}) before (feed) and after (froth and tailings) the flotation process for sediments 13S, 14B, and 24A

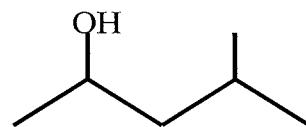
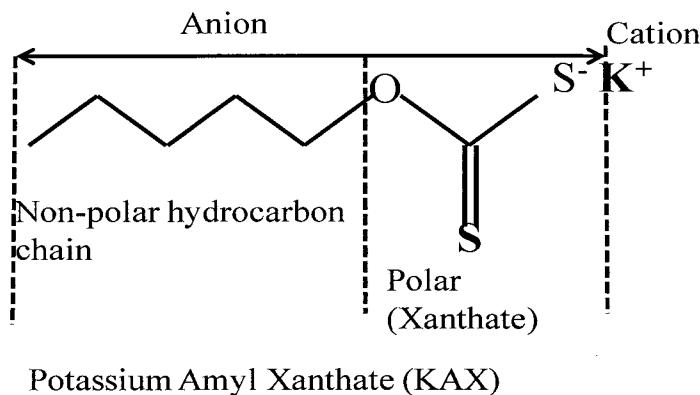
PAHs	RL ^a B	Sediment 13S			Sediment 14B			Sediment 24 A		
		Feed	Froth	Tailings	Feed	Froth	Tailings	Feed	Froth	Tailings
ACN	10	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.2	0.01	0.02	0.06 ± 0.02	0	-	-	-
ACA	10	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.00	-	-	-	-	-	-
FLU	10	0.2 ± 0.1	0.8 ± 0.3	0.0	0.9 ± 0.2	2.8 ± 0.6	0.14 ± 0.05	-	-	-
PHE	5	3.7 ± 1.6	11.6 ± 4.7	2.3 ± 1.3	-	-	-	-	-	-
ANT	10	0.2 ± 0.1	0.6 ± 0.4	0.0	0.8 ± 0.3	2.7 ± 1.0	0.0	0.03 ± 0.02	0.13 ± 0.07	0
FLR	10	3.5 ± 1.3	10.5 ± 3.5	0.8 ± 0.2	10.7 ± 0.5	32.1 ± 1.4	2.0 ± 0.2	0.6 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1
PYR	10	2.7 ± 1.0	8.0 ± 2.8	0.7 ± 0.1	-	-	-	-	-	-
BAA	1	1.9 ± 0.7	5.8 ± 1.9	0.5 ± 0.1	4.8 ± 0.2	14.5 ± 0.5	0.8 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.04
CHR	1	2.0 ± 0.8	6.0 ± 2.1	0.5 ± 0.1	4.1 ± 0.1	12.5 ± 0.4	0.7 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.1
BJK	1	4.0 ± 1.1	11.8 ± 3.0	0.2	5.8 ± 0.1	17.5 ± 0.5	1.0 ± 0.1	0.3 ± 0.1	1.3 ± 0.1	0.1 ± 0.1
BAP	1	1.6 ± 0.9	4.7 ± 2.6	0.4 ± 0.1	2.5	7.4 ± 0.2	0.4	0.1 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.0
INP	1	1.7 ± 0.7	5.3 ± 1.9	0.3 ± 0.2	1.1 ± 0.1	3.1 ± 0.4	0.2	-	-	-
DAN	1	0.7 ± 0.1	2.0 ± 0.4	0.2 ± 0.1	-	-	-	-	-	-
BPR	1	1.2 ± 0.6	3.4 ± 1.8	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.8 ± 0.1	0.1 ± 0.1	-	-	-
ΣPAHs		23.4 ± 9.3	70.9 ± 25.0	5.5 ± 1.4	31.3 ± 1.3	94.5 ± 3.2	5.4 ± 0.5	1.6 ± 0.1	5.7 ± 0.2	0.0

^aRL: Regulatory limit.

Tableau 4.8 Effect of particle size on mass recovery (MR), Cu recovery, Cu removal, and Cu CF for sediments 13S and 24A

Particle size fractions (μm)	Mass distribution (%)			Cu concentration (mg kg^{-1})			FR (%)	Cu recovery (%)	Cu removal (%)	Cu (CF)
	Feed	Froth	Tailings	Feed	Froth	Tailings				
13S										
125-250	16.6	1.0	15.6	917	6 930	534	6.0	45.3	41.8	7.6
53-125	22.3	1.1	21.2	2 120	29 900	688	4.9	69.1	67.5	14.1
20-53	2.8	0.4	2.4	3 010	14 800	1 040	14.3	70.3	65.4	4.9
0-20	58.3	15.7	42.7	1 690	3 360	1 070	26.9	53.5	36.4	2.0
Bulk sediment	100.0	18.2	81.9	1 690	5 400	870	18.2	57.9	48.6	3.2
24A										
125-250	28.1	0.8	27.2	279	2 630	209	2.9	27.6	25.4	9.4
53-125	12.1	0.4	11.7	1 220	27 200	309	3.4	75.6	74.8	22.2
20-53	10.1	0.4	9.7	1 010	11 100	578	4.1	44.9	42.5	11.0
0-20	49.7	9.5	40.2	1 080	2 370	781	19.0	41.7	27.9	2.2
Bulk sediment	100.0	10.3	89.7	867	3 630	521	10.3	43.0	39.9	4.2

Operating conditions: PD = 10% (w/w); KAX = 1.2 g kg^{-1} ; MIBC = 0.24 g kg^{-1} ; pH = 6.0-6.2; Airflow rate: 4 $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$; Pre-conditioning = 20 min; Conditioning = 10 min; Flotation = 4 min; Agitation speed = 1 250 rpm (13S) and 1 000 rpm (24A).



Methyl Isobutyl Carbinol (MIBC)

Figure 4.1 Structure of KAX (collector) and MIBC (frother)

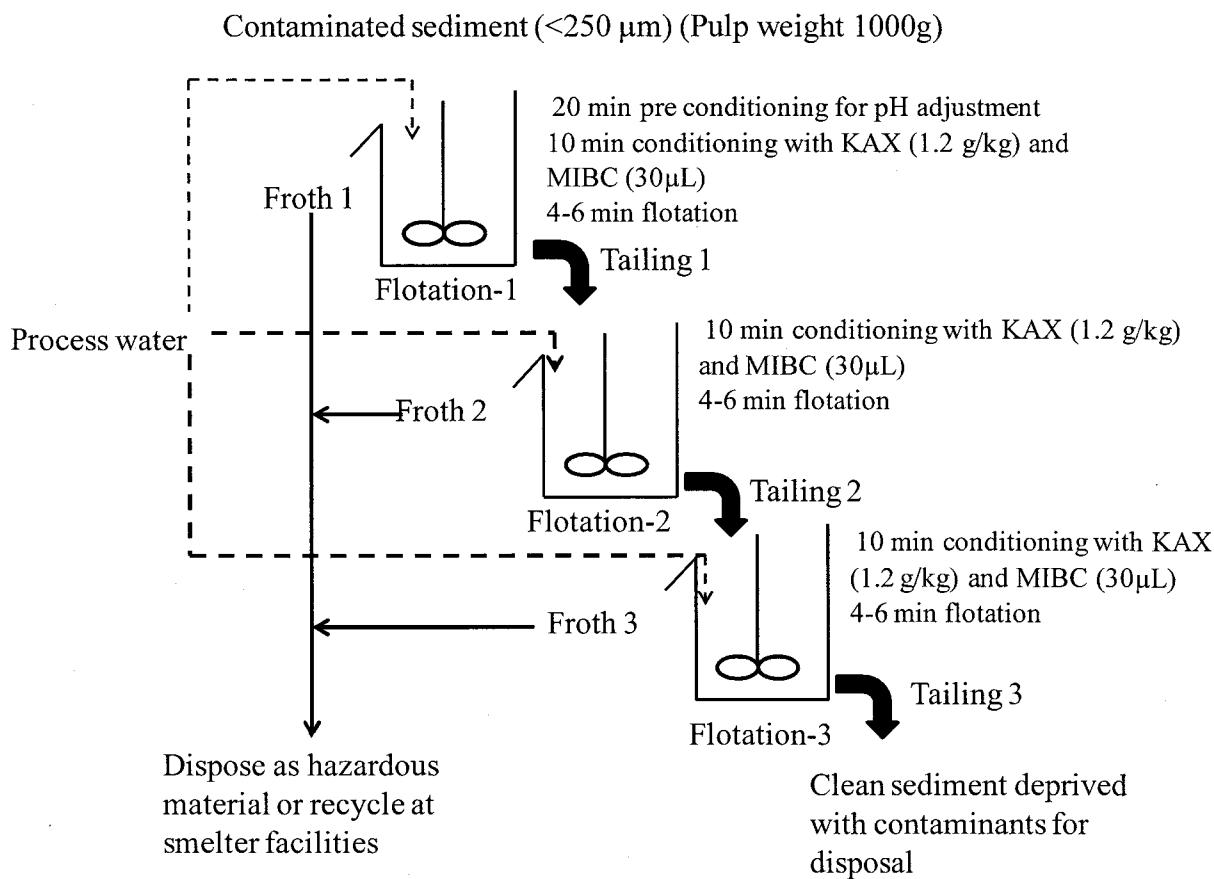


Figure 4.2 Schematic of multiple flotation process

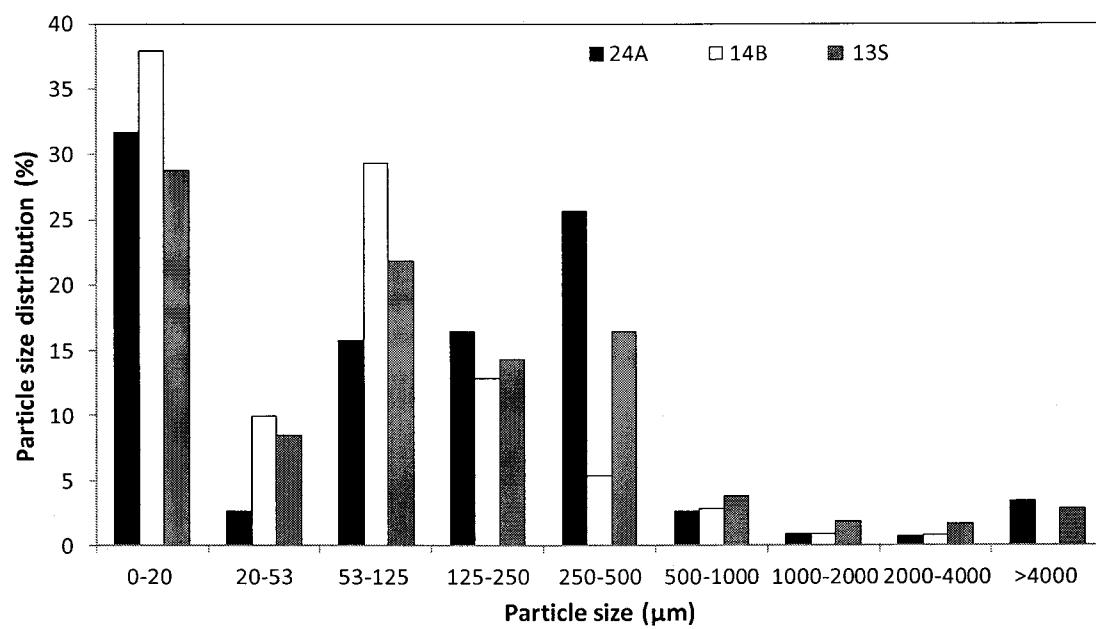


Figure 4.3 Particle size distribution of the sediments 13S, 14B, and 24A

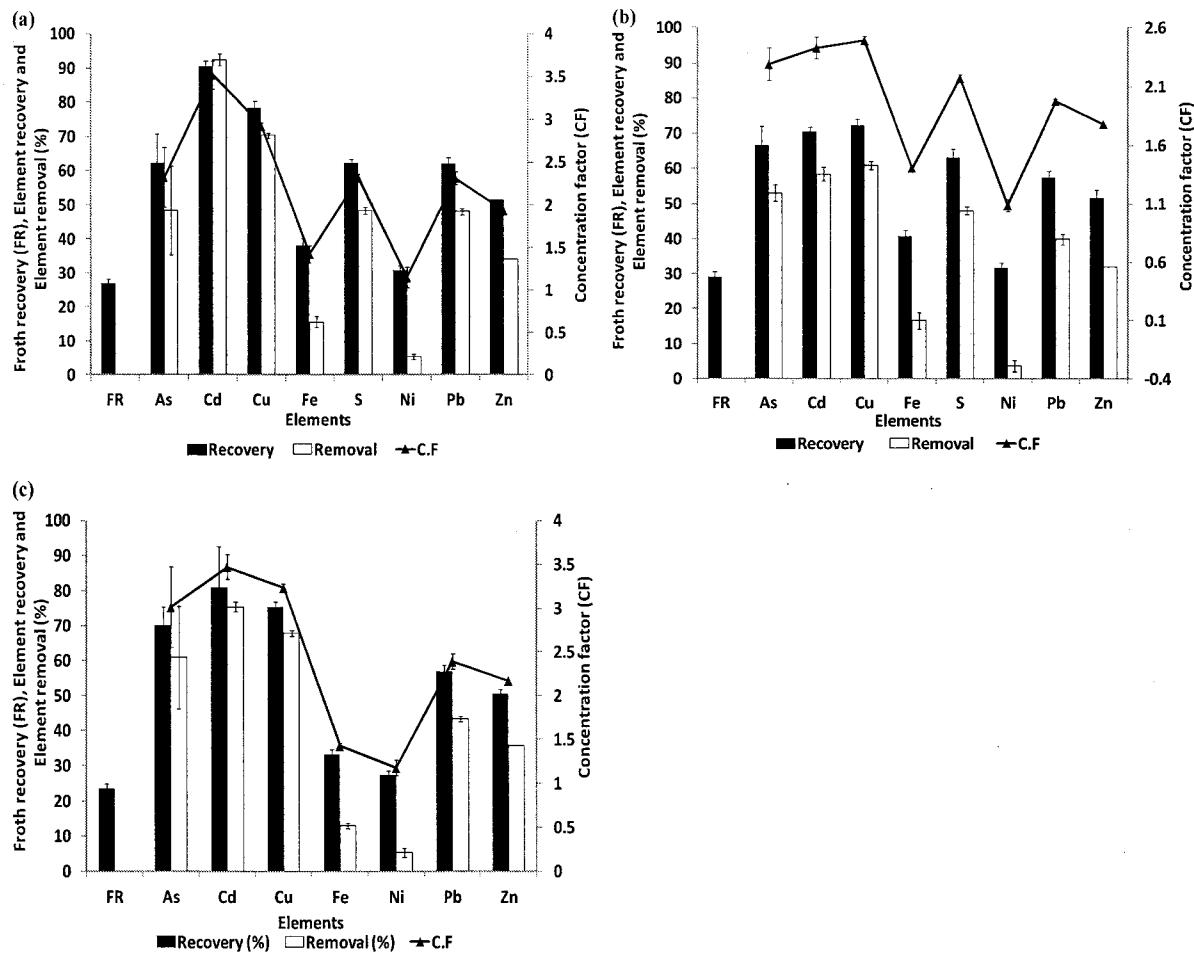


Figure 4.4 Flotation results on element recovery, element removal, concentration factor and froth mass for sediment (a) 13S, (b) 14B, and (c) 24A

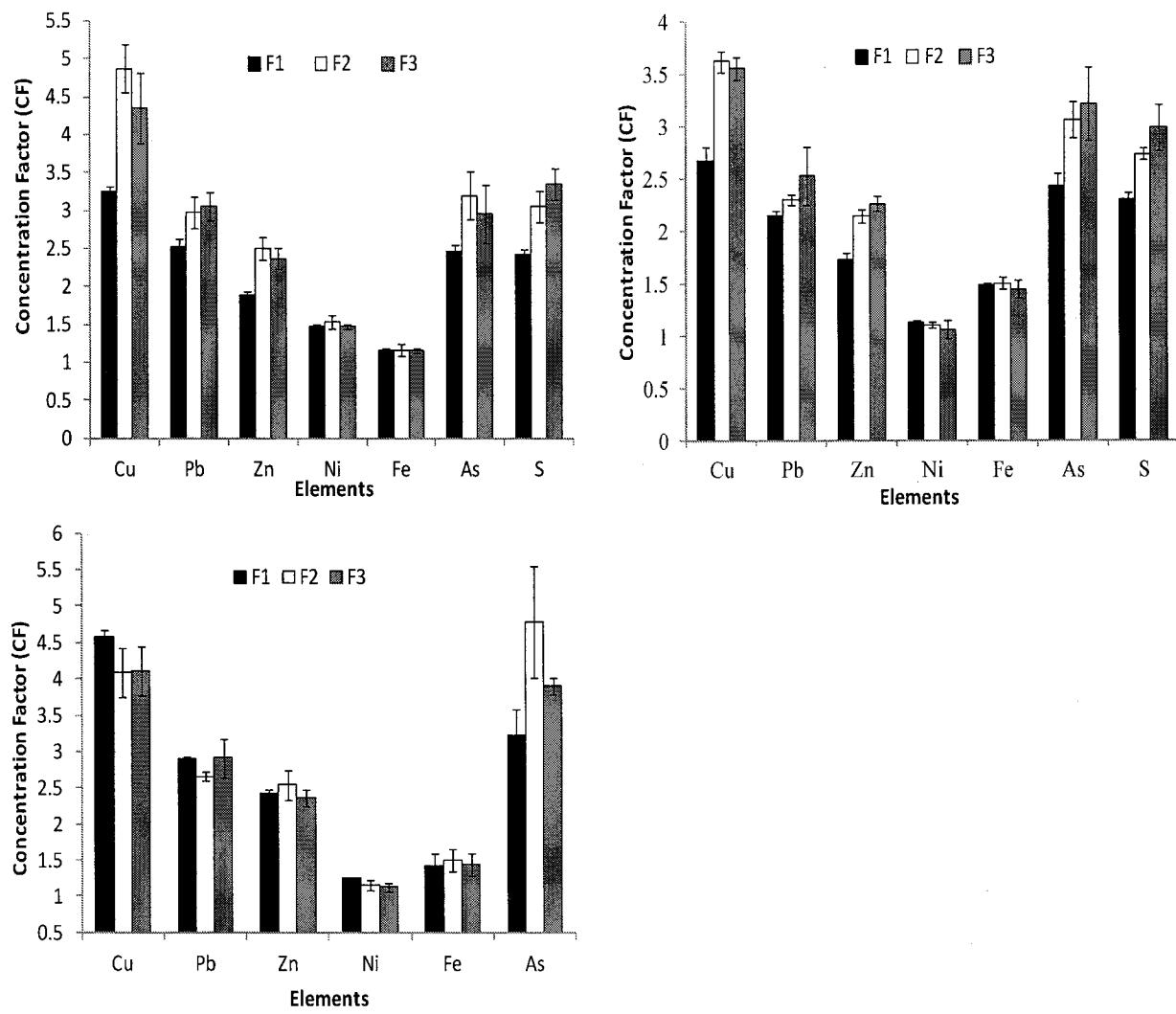


Figure 4.5 Flotation selectivity of elements at each flotation stage of a multiple flotation process on sediments (a) 13S, (b) 14B, (c) 24A

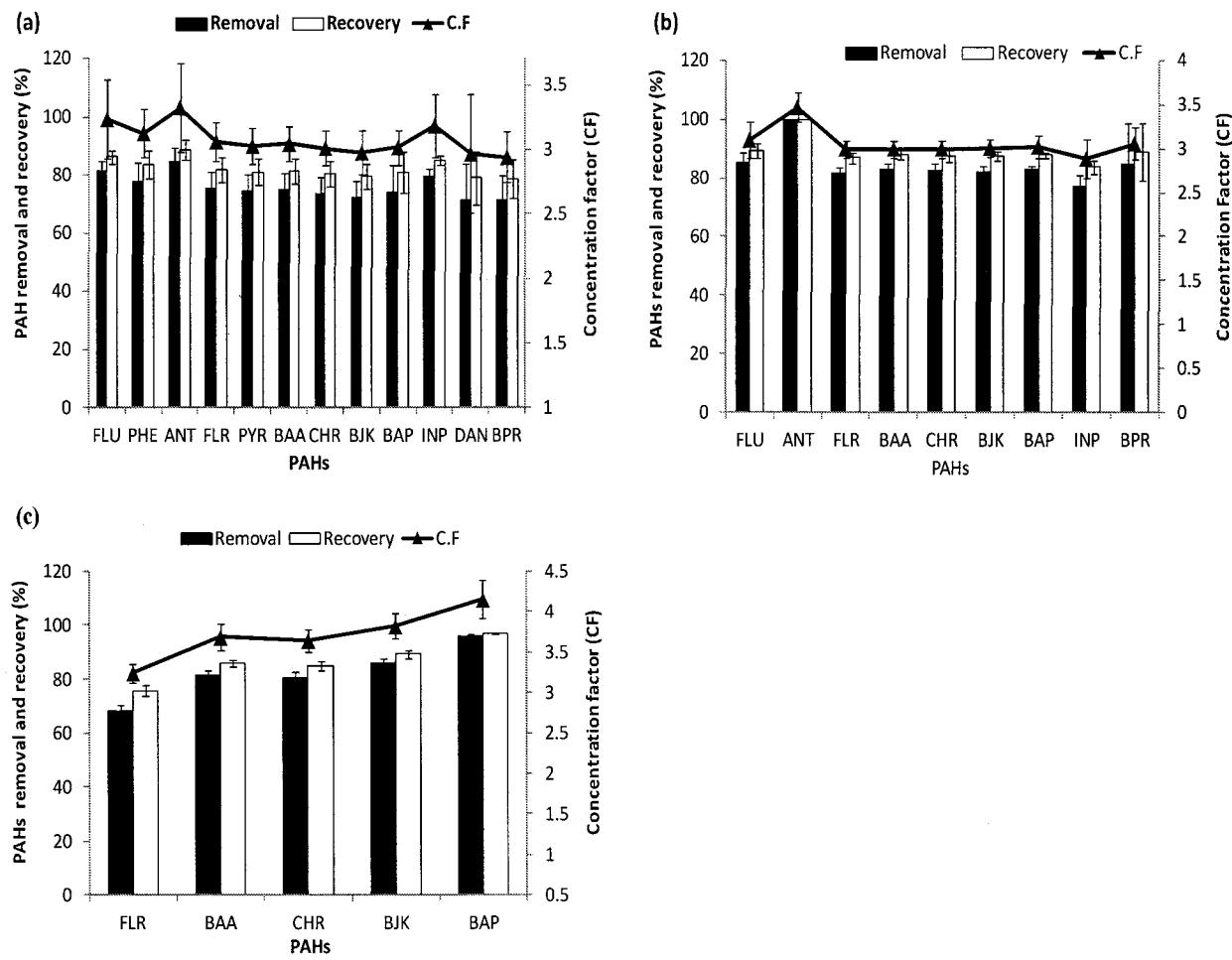


Figure 4.6 Flotation results on PAH recovery, PAH removal, and PAH concentration factor for sediment (a) 13S, (b) 14B, and (c) 24A

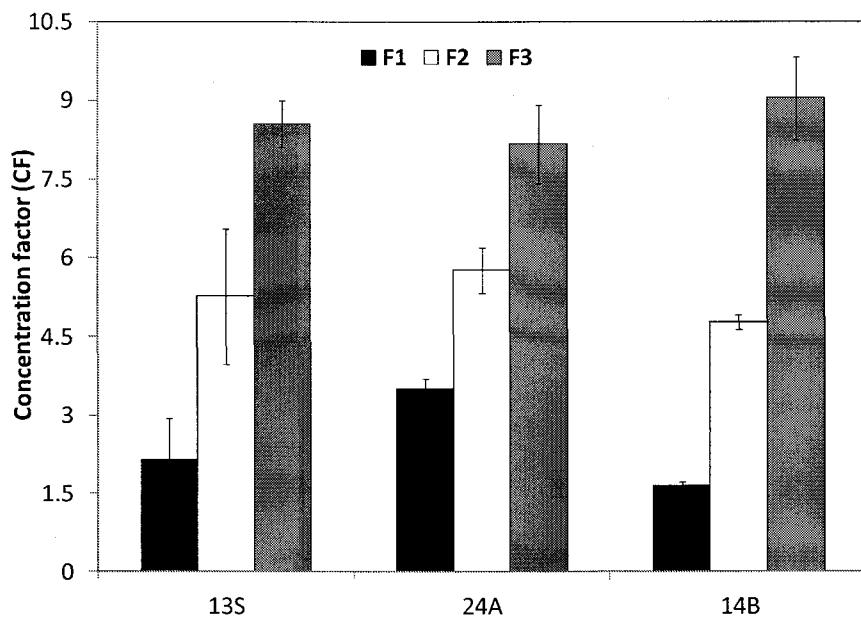


Figure 4.7 Flotation selectivity of PAHs (Σ PAHs) at each stage of a multiple flotation process on sediments (13S, 14B, 24A)

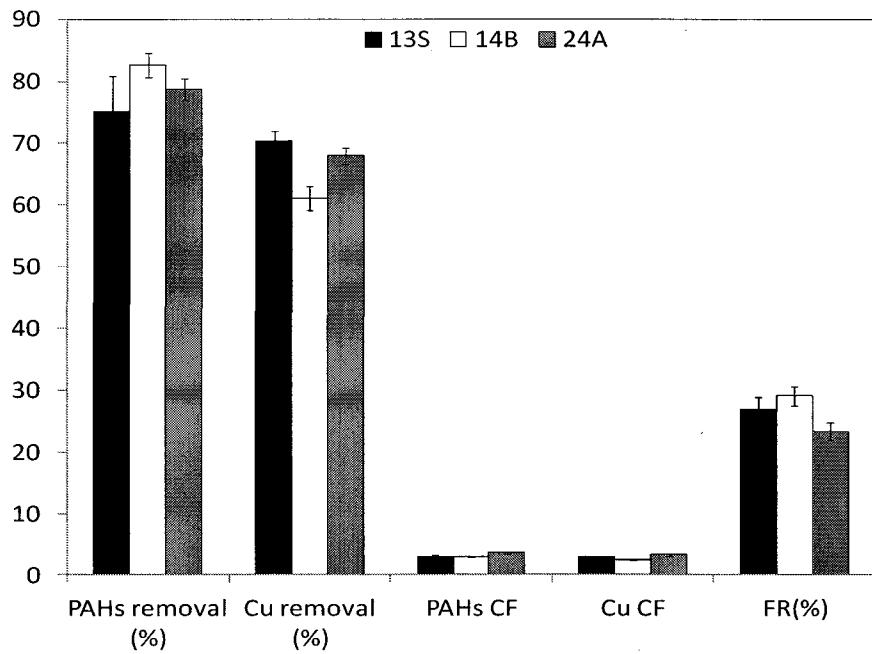


Figure 4.8 Effect of a three stage flotation on PAHs and Cu removal from sediments 13S, 14B, and 24A



CHAPITRE 5

REMEDIATION OF CONTAMINATED DREDGED SEDIMENTS USING PHYSICAL SEPARATION TECHNIQUES

Dileep Palakkeel Veetil¹, Guy Mercier¹, Jean-Francois Blais^{1,*},
Myriam Chartier¹, Lan Huong Tran¹, Vincent Taillard²

¹ Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau Terre Environnement
490, rue de la couronne, (Québec), Canada, G1K 9A9,
Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: blaisjf@ete.inrs.ca

² Tecosol Inc. Quebec, Canada

* Corresponding author

Article soumis à Environmental Pollution le 13 novembre 2012

Janvier 2013



ABSTRACT

Physical separation processes constitute a cost-effective approach to remediate contaminated sediments. A laboratory-scale physical separation process using froth flotation, Wilfley table (WT) and physical separation column (PSC) as the key unit operations was studied using Sandy Beach sediments (Gaspé, Canada) contaminated with metals, mainly copper (Cu), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Cu was distributed (89-96%) mainly in the fractions < 250 µm, whereas PAHs were mainly in the sand, coarse particles and gravels. Froth flotation was found to be effective for separating both Cu and PAHs simultaneously from fractions < 250 µm. WT (0.25-2 mm) and PSC (> 2 mm) were more effective for PAH removal than Cu removal. Overall, the treatment process resulted in a cleaned sediment recovery of 74-75% (w/w) with the following pollutants removed: 71-80% PAHs, 61-65% Cu, 27-33% Zn, and 36-40% Pb.

Keywords

Physical separation, sediment, copper, polycyclic aromatic hydrocarbon, flotation, Wilfley table, physical separation column.

1. INTRODUCTION

With the aim of protecting the terrestrial environment, disposal or reuse of dredged contaminated sediments for land application is generally regulated by federal or provincial/state cleanup norms (Talley et al., 2002). In Quebec, the concentration of contaminants in the dredged sediments must fall under different cleanup criteria set up by MDDEP (Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs) to protect soil and land for their reuse as reclaimed soils at industrial or residential sites (MDDEPQ, 1999; MDDEPQ., 2001). If the sediment cannot be used as reclaimed soil, then the sediment must either be treated or disposed in specialized disposal facilities. However, vast volumes of contaminated sediment restrict the disposal and treatment approach because of the high cost associated with transport, disposal and treatment. The contaminated sediment must therefore go through a series of volume reduction techniques (i.e. physical separation techniques) prior to the final disposal or treatment (Mulligan et al., 2001; Olin-Estes and Palermo, 2001).

Physical separation techniques, also called mineral processing techniques, have long been used in the mining industry to separate and concentrate valuable mineral particles from the gangue (Wills, 1995). Recently, these physical separation techniques have been adapted to treat contaminated sediments and soils at full scale in conjunction with a chemical extraction technique called soil washing (Dermont et al., 2008; Olin-Estes and Palermo, 2001). In contrast with chemical extraction, physical separation is cost-effective because it does not involve solubilization of contaminants and their recovery from the process water. The need for post-treatment of process water after physical separation can be minimized to a certain extent, but post-treatment of process water is inevitable in chemical extraction to recover chemicals used in the extraction and dissolved contaminants (Pearl et al., 2006).

Particle distinction for physical separation techniques is based on the differences in particle physical properties, including size, density, specific gravity, surface chemistry, and magnetic properties. Physical separation techniques concentrate contaminant-bearing particles into a smaller volume of bulk sediment and thus leave a major fraction of the sediment with less contaminant load. The major fraction of the sediment can then be reused as reclaimed soil at specific sites, according to the provincial norms for the site use (Pearl et al., 2006). Mineral processing techniques used for particle separation include screening, hydrodynamic classification, gravity separation, froth flotation, magnetic separation, and attrition scrubbing (Dermont et al., 2008; Kyllonen et al., 2004; Mercier et al., 2001; Sierra et al., 2011). Physical separation generally begins with screening, which separates particles according to their sizes.

Wet screening using vibrating screens can separate particles with sizes ranging from 3000 µm to 150 µm (Smith LW et al., 1995). Classifiers (e.g. hydrocyclone, spiral classifier, and fluidized bed classifier) perform separation based on particle size (mainly) and density (Dermont et al., 2008; Mercier et al., 2002). A hydrocyclone can be used to partition particles into sand and very fine particles (e.g. clay and silt) and is commonly used in the 5-150 µm particle size range. Gravity separation techniques (i.e. Wilfley table (WT), jig and spiral) separate particles of different densities. WT is used in the particle size range 75-3000 µm and is effective for the separation of coarse light particles from dense particles (Smith LW et al., 1995). Particle separation by flotation relies on the differences in particle surface properties (hydrophobic) (Cauwenberg et al., 1998a; Cauwenberg et al., 1998b) and is effective for treating fine particles (10-300 µm) ((Dermont et al., 2010; Mulleneers et al., 2002). Attrition scrubbing is used to remove contaminants coated on the particle surface or to dislodge fine contaminants adsorbed on sand and coarse particles with or without the aid of chemicals (Pearl et al., 2006).

The efficiency of physical separation depends greatly on the soil or sediment characteristics, such as grain size distribution, contaminant distribution, clay content, organic matter, and the physical as well as chemical differences in particle properties (Dermont et al., 2008). Among these differences, particle size distribution and contaminant distribution for each particle size are very important because the selection and configuration of physical separation units relies mainly on particle size distribution and contaminant distribution (Mann, 1999). Physical separation generally relies on the fact that contaminants are concentrated mainly in the fine fractions (clay and silts), while sand and oversize fractions are less contaminated (Anderson et al., 1999; van Rijt, 1993). Separating fine fractions from sand and oversize fractions by size classifications using screens and hydrocyclone techniques is therefore more common in physical separation processes (Mann, 1999; Olin-Estes and Palermo, 2001). However, size-based classification may not be reliable in cases when (i) matrices contain a very high clay and silt content (e.g. sediment) and (ii) contaminants are present in both very fine fractions (clay and silt) and sand. In such cases, separation based on froth flotation and density could be valuable (Bergeron et al., 2001; Dermont et al., 2008; Mulleneers et al., 2002; Wilichowski et al., 1998). In anoxic sediments, metals exist as hydrophobic metal sulfides (Cauwenberg et al., 1998a; Salomons et al., 1987) and are associated mainly with the fine fractions that constitute the bulk of the total sediment mass (Bergeron et al., 2001; van Rijt, 1993). Because flotation exploits the differences in the hydrophobic nature of particles and is effective for treating fine fractions (10-300 µm), selective separation of hydrophobic metal sulfides (as well as metal oxides) (Abd El- Rahman et al., 1999; Bergeron et al., 2001; Cauwenberg et al., 1998a; Cauwenberg et al., 1998b;

Vanthuyne and Maes, 2002; Vanthuyne and Maes, 2007; Veetil et al., 2012) and organic contaminants (PAHs and oils) (Mulleneers et al., 2002; Zhang et al., 2001) from fine sediment fractions is possible with the use of proper flotation reagents and optimized flotation conditions. In sediments, organic contaminants such as PAHs are often associated with sedimentary organics such as plant materials, leaf fragments, coal particles, and other organic detritus. Sedimentary organics are less dense than sedimentary minerals and can be separated effectively by density separation techniques (WT, spiral concentrators and jig) (Olin-Estes and Palermo, 2001), whereas the coarser dense organic materials that are light in density can be separated by floating them in an upflow of water current in the same way that a fluidized bed classifier works.

The principal objective of this study is to propose the possible physical treatment options to remediate Sandy Beach sediments contaminated with inorganic and organic contaminants. The feasibility of application of different physical separation techniques (i.e. froth flotation, WT and PSC) was studied for treating different size fractions of contaminated sediments. The reuse of flotation wastewater was also studied. The ultimate goal of the whole process is to produce a sufficient quantity of cleaned sediments with contaminant concentrations below the Quebec regulatory norms (criterion C) to allow the reuse of cleaned sediments as soils at industrial or commercial sites.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. SEDIMENT SAMPLES

Contaminated sediments were obtained from Sandy Beach (Gaspé, QC, Canada). This site was potentially impacted by Cu, a consequence of more than 50 years of transhipment of Cu mining concentrates through Port Gaspé. The sediment samples were also contaminated with PAHs. To reflect the spatial variability in concentrations of Cu and PAHs, the sampling method developed by MCEBR (Montreal Centre of Excellence in Brownfields Rehabilitation) was used. The sampling method was to collect five sub-samples around a circle with a circumference of five meters and a sixth sub-sample at the center of the circle. All sediments were collected at a depth of 0-15 cm from different sampling stations and transported to the laboratory in closed, fully filled containers with 20 L capacity and stored at room temperature. Two sediment samples (i.e. 13S and 14B) were selected for experimental study.

2.2. DESCRIPTION OF THE EXPERIMENTAL PROCESSES

A general schematic of the physical separation process train used for the decontamination of Sandy Beach sediments is given in Fig. 5.1. This process train consisted of four distinct unit operations: screening, PSC, shaking table (WT), and froth flotation. Screening was used to prepare feed samples for flotation, PSC and WT.

Screening

Screening of sediment samples was performed with a laboratory vibratory sieve shaker by passing homogenized sediment slurry through a series of screens with different cut sizes as follows: 4-2-1-0.5-0.25 mm. After each sieving, the sediment fraction retained on the screen was separated and stored in a closed container for other unit operations, such as PSC and WT. The final slurry with particle size < 250 µm was stored in a closed container for flotation study. During sieving, a calculated quantity of water was added to obtain the final sediment slurry (< 250 µm) with a pulp density greater than or equal to the density required for flotation study. The fraction > 4 mm was further classified into different fractions: 4-6, 6-12, and > 12 mm.

Physical separation column

PSC separates particles based on their differences in settling rate in the countercurrent overflows in a vertical column. Particles settle in an upflow of current according to their density and size. The PSC equipment used here was a homemade separation column in which sediment to be treated (in slurry form) is fed into the column from the top against an upflow of

water. The upflow of water keeps lighter particles in a fluidized condition. With the adjustment of upflow velocity of water using a ball valve in the pipe line, the low density coarse particles, such as coal, plant detritus and other organic matter, can be carried selectively to the top of the column, where they flow out of the column and are eventually retained on a dewatering screen with a cut size of 250 µm. The resulting water, free from solids, is then returned to the water tank and reused for the next process. The heavy particles, such as coarse sand, gravels and cobbles, are collected at the bottom of the column. In the present study, the sediment fraction > 2 mm was used for the PSC. For ease of treatment, the fraction > 2 mm was further separated into different size fractions (2-4, 4-6, 6-12, 12-25, and > 25 mm), and each fraction (except fractions > 25 mm (13S) and > 12 mm (14B)) was treated separately with PSC. For sediment 13S, a 10 min attrition (PD = 20% w/w; scrubbing time = 10 min, and agitation speed = 2000 rpm) was performed with a Wemco attritor prior to PSC treatment to break up the particles bearing PAHs and facilitate the separation. Upon separation by PSC, heavy and light fractions were dried at 60°C and used for PAH and metal analysis. Because of the lack of samples, the PSC experiments were performed singly without considering the water flow rate and process time precisely. For sediment 13S, the approximate water flow rate and process time were calculated. The flow rate and process time (given in parentheses) used for fractions 2-4, 4-6, 6-12, and 12-25 mm were, 96 L min⁻¹, 114 L min⁻¹ (7 min), 117 L min⁻¹ (3 min), 315 L min⁻¹ (1 min), respectively.

Wilfley table

The Wilfley table is an inclined table provided with riffles that run along the long side of the table perpendicular to the water flow. Particles are separated by a flowing current of water and shaking the table. During shaking, the small dense particles (e.g. heavy metal particles) move along the riffles from the feed point (here, the right side) and collect at the extreme left of the table, while the light coarse particles (organic matter) move over the riffles and collect at the right side, just in front of the feed point, of the table (Laporte-Saumure et al., 2010; Smith LW et al., 1995) (Fig. 5.2).

Sediment with particle size fractions between 250 and 2000 µm was used for the WT test. All assays were performed on a laboratory-scale shaking table (Outakumpu Technology, model no. 13A) with a pulp density of 20% (w w⁻¹) and a feed rate of 200 g L⁻¹ min⁻¹. Before introducing the sediment into the WT, sediment slurry was agitated for 10 min to break up the lumps of organic matter and dislodge fine inorganic contaminants attached to the particulate organic materials. The WT study on sediment 13S was performed in two steps with different operating conditions,

favoring the separate removal of organic and inorganic contaminants. In the first stage, the organic contaminants were separated from the feed by operating the WT under the following conditions: angle of inclination 20°, stroke 6 (shocks sec⁻¹), wash water flow rate 8 L min⁻¹, primary water flow rate 3.5 L min⁻¹ and additional water flow rate 3.5 L min⁻¹. To remove inorganic contaminants, fractions collected in different trays, except tray 1, from the first pass were combined and recycled back to the WT operated with the following parameters: angle of inclination 20°, stroke 8.5, wash water flow rate 6 L min⁻¹, primary water flow rate 3.5 L min⁻¹ and additional water flow rate 3.5 L min⁻¹. Sediment 14B was treated in a single step with the conditions selected for organic contaminant removal. As Fig. 5.2 shows, fractions from WT were collected in trays (1-4). Heavy dense fractions were collected in tray 4 by combining samples from sampling ports 4-7, whereas medium dense particles were collected in trays 3 and 2 (depending on the WT conditions used). The lighter fractions were collected in tray 1. Upon treatment, WT fractions were dewatered by passing through a screen with mesh size < 53 µm and collected, dried and finally analyzed for PAHs and metals.

Flotation process

A multiple flotation process incorporating three consecutive flotation stages was executed on the sediment fraction < 250 µm. Depending on the PD of the sediment slurries obtained from the final screening step, samples were diluted with tap water to obtain flotation feeds with the desired pulp density. Flotation experiments were carried out in a laboratory-scale Denver D-1 flotation cell. The volume of the flotation cell used was 2.5 L. Prior to flotation, sediment pulp was first subjected (i) to a 20 min pre-conditioning, during which the pulp pH was adjusted with H₂SO₄, and then (ii) to a 10 min conditioning with potassium amyl xanthate (KAX, Prospec Chemicals) and methyl isobutyl carbinol (MIBC, Cytech Industries, Inc.) as a collector and frother (flotation reagent), respectively. Upon conditioning, flotation (4-6 min) was performed by introducing air into the pulp with the help of an external air pump. Operating parameters used for the flotation study were the following: PD = 10% (w w⁻¹); [KAX] = 1.2 g kg⁻¹; [MIBC] = 0.24 g kg⁻¹ (30 µL); agitation speed = 1050 rpm; air flow rate = 4 m³ hr⁻¹; and number of successive flotation steps (n = 3). During flotation, the pulp weight (initial pulp weight: 1000 g) was maintained by adding a calculated quantity of tap water corresponding to the weight of froth collected from the previous step to the flotation cell. After flotation, froths (F1, F2, and F3) were taken directly for drying, while the tailings were allowed to settle overnight and recovered and dried at 60°C. Both froths and tailings were finally used for chemical analysis.

Reuse of flotation wastewater as process water

The flotation process generates a large quantity of wastewater. Reuse of flotation wastewater as process water at the head of the process could be beneficial for industrial applications, especially in places with water scarcity. This study focuses on the feasibility of reusing tailing wastewater as process water for flotation in place of using tap water as process water. To perform the flotation study, approximately 300 g of sediment pulp was placed into the flotation cell from a sediment stock ($\text{PD} = 30\%$) and diluted with tap water (700 g) to obtain a final weight of 1000 g. The resultant sediment ($\text{PD} = 10\% \text{ w w}^{-1}$) was then subjected to a multiple flotation with three consecutive flotation steps ($n = 3$). After three consecutive flotation steps, the tailing (approximately 900 g) was transferred to a 1000 mL cylinder using 200 mL of wash water and allowed to settle for 2 min with the help of an anionic polymer (Percol E-10, 0.01 g L^{-1}) as flocculent. After 2 min of settling, the liquid (800 mL) was collected and used as dilution water in place of tap water for the next flotation. This experiment was continued for three flotation batches. Flotation fractions such as froths (e.g. F1, F2, and F3) and tailings were dried and analyzed for metals.

2.3. ANALYTICAL METHODS

Metal analysis was performed by ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, Varian, model Vista AX, USA) after an acid digestion of dried powdered sediment samples. Two digestion methods were used to extract metals from sediment samples: (i) nitric acid-hydrogen peroxide digestion ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) (USEPA) and (ii) aqua regia digestion ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) (MDDEPQ, 2003). Certified contaminated sediment (CRM PQ-1 (lot 7110 C513, CANMET, Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP)) was used as a control to monitor the digestion of each batch of sediment samples. The quality control of elemental analysis by ICP-AES was performed using two certified liquid samples obtained from SCP Science (Lasalle, QC, Canada).

The concentration of the PAHs was determined by extracting the PAHs from the sediment samples with dichloromethane as the extraction solvent and measuring the PAHs in the concentrated extract with a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC/MS, Perkin Elmer, Model Clarus 500), according to the standard method developed by MDDEP (MDDEPQ, 2001).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. SEDIMENT CHARACTERISTICS

Table 5.1 presents the general physicochemical characteristics of the raw sediment samples (13S and 14B). A grain size study of the original sediments revealed 37-46% clay and silt (< 53 µm), 49-58% sand (53-2000 µm), and 4-5% coarse particles (2000-4000 µm) and gravel (> 4000 µm).

Table 5.2 summarizes the concentrations of metals and PAHs in the sediment samples. Except for Cu, all metal concentrations were below the Québec provincial norm for residential site use (criterion B), but the Cu concentration was above the criterion C (500 mg kg^{-1}) for industrial or commercial site use. Cu concentrations in raw sediments were 1360 and 1280 mg kg^{-1} , and the total PAH (ΣPAHs (USEPA 16 priority PAHs)) concentrations were 40.9 and 87 mg kg^{-1} for the 13S and 14B samples, respectively.

Figs. 5.3 and 5.4 show the concentrations and mass percentage of Cu in each particle size fraction of the raw sediments. Fig. 5.2 shows that each particle size fraction of sediment 13S was contaminated with Cu above the criterion C, whereas for sediment 14B, the Cu concentration was found high in fractions < 250 µm. According to Fig. 5.4, Cu was predominantly distributed into two fine fractions of sediments: < 20 µm and 53-125 µm. The percentage distribution of Cu in 0-250, 250-2000, and > 2000 µm was 89-96%, 9.0-3.5%, and 1.6-0.4%, respectively. The results of grain size analysis and the distribution of Cu in different particle size fractions from the present study are particularly relevant, as the feasibility of the soil washing process and the selection of unit operations to treat contaminated soil and sediments rely mainly on particle size distribution and contaminant distribution (Mann, 1999).

According to the MCEBR report on the characterization study of Sandy Beach sediments from Gaspé (MCEBR, 2009), PAHs were found mainly in the coarse fractions (> 2 mm). Based on particle size distribution, Cu distribution and PAH distribution, flotation (< 250 µm), WT (250-2000 µm) and PSC (> 2 mm) were selected as the main treatment options to treat the fine contaminated Sandy Beach sediments.

3.2. PHYSICAL SEPARATION COLUMN

Sediment with particle size > 2 mm was composed mainly of plant debris, other organic detritus, coarse coal particles low in density, sea shells (mainly in sediment 14B), coarse sand particles, and flat-shaped gravels with few pebbles. In contrast to the small sediment fractions, this

fraction was contaminated mainly with PAHs rather than Cu. In sediments, PAHs are known to be adsorbed at high levels on plant debris, coal particles and other organic detritus (Wang et al., 2001). Floating these low dense particles with an upflow of water current will therefore allow the removal of PAHs from the sediment feed and thus render the heavy fractions (sea shells and gravels) clean. The application of PSC here focused mainly on the removal of PAH-contaminated organic debris from the coarse sediment particles. The concentrations of PAHs or metals in the feed were calculated according to the mass of the process fractions and the concentrations of pollutants in the respective process fractions.

The PSC results for PAHs from sediment 14B and 13S are given in Tables 5.3 and 5.4, respectively. According to the data given in Table 5.3, approximately 91-99% of PAH removal was attained for fractions 4-6 and 6-12 mm, with a yield of approximately 92% in cleaned sediment. However, PAH removal from fraction 2-4 mm was approximately 22% (based on the calculated feed concentration) with a cleaned sediment mass of 78%. The PAH removal was approximately 64% with regard to the analytical feed concentration (not given). The PSC assays on coarse fractions of sediment 14B produced a significant yield of clean sediment with PAH concentrations below criteria B (for fractions 4-6, and 6-12 mm) or C (fraction 2-4 mm).

For sediment 13S, the concentration of PAHs in fractions 4-6, 6-12, and 12-25 mm were above criterion C. PAH removal obtained for different size fractions of sediment 13S were 87% (2-4 mm), 97% (4-6 mm), 99% (6-12 mm), and 99% (12-25 mm) with clean sediment yields of 34, 32, 26, and 11%, respectively (Table 5.4). These low yields of cleaned sediment are not surprising as the fraction > 2 mm of the sediment 13S was composed mainly of plant materials, organic debris and coal particles with negligible amounts of sand and gravel (Figs. 5.5a-d). For both sediments, PSC separation was found to be less effective for metals than for PAHs.

3.3. WILFLEY TABLE

Sediment fractions obtained after the WT assays were collected in four trays, as shown in Fig. 5.2. For sediment 14B, the particles with low density were collected mainly in tray 1, where PAHs are expected to be present at higher concentrations. The fractions collected in trays 2 and 3 were composed mainly of coarse sand particles with high density and low metal and PAH concentrations (partially contaminated), whereas the fine heavier metal-bearing particles were collected in tray 4, where the concentration of PAHs was expected to be null. Metal and PAH analyses of WT fractions (assay on sediment 14B) showed high concentrations of Cu (above criterion C) in the fractions collected in tray 1 (979 mg kg^{-1}) and tray 4 (806 mg kg^{-1} (not given)). However, the concentration of PAHs was found to be at a maximum in tray 1. The high

concentration of Cu in the lighter fractions (tray 1) could be due to the presence of very fine Cu particles in the feed slurry produced during the mixing process conducted prior to the WT. These very fine particles respond poorly to the gravimetric separation and may be recovered with the coarse light particles during the WT process (Laporte-Saumure et al., 2010).

Table 5.5 summarizes the concentrations of metals and PAHs in different fractions of WT assay on sediment 14B. Based on the concentrations of PAHs and metals in each WT fraction, a combination of fractions was attempted to produce a sufficient volume of cleaned sediment that could later be used as reclaimed soil at industrial sites. The calculated concentrations of pollutants in the combined fractions are also given in Table 5.5. The WT assay on 250-2000 μm fraction of sediment 14B yielded 64% PAHs (ΣPAHs), 27% Cu, 19% Pb, and 24% Zn removal with a cleaned sediment mass of 90% (Table 5).

Table 5.6 summarizes the concentrations of metals and PAHs in different fractions of the WT assays (triplicates) on sediment 13S. For 13S, fractions with low density, mainly organic materials, were collected in trays 1 and 2. For PAH and metal analysis, these two fractions were combined (Table 5.6). During the process, all PAHs were concentrated in trays 1 and 2, while Cu concentration was high in trays 1 and 4. A two-step WT process on sediment improved the removal of Cu slightly, but the results were very poor. The WT assays on sediment 13S resulted in average PAH removal of 69%. Overall, the WT was found to be better for PAH removal, and increasing the number of WT steps may improve the PAH removal further.

3.4. FLOTATION

The flotation results for PAHs and metals (Cu, Pb, and Zn) obtained for sediments 14B and 13S (0-250 μm) are given in Table 5.7. The concentrations of metals (Cu, Pb, and Zn) and PAHs (ΣPAHs) in the flotation fractions (i.e. feed, froth and tailings) are presented in Table 5.7. A multiple flotation process with three consecutive flotation stages under predetermined flotation conditions allowed high Cu (61-70%) and PAH (75-83%) removals with cleaned sediment recoveries of 71-73% as tailings. After flotation, the concentration of Cu in the tailings fraction decreased to a level close to criterion C.

3.5. FLOTATION WITH THE REUSE OF FLOTATION WASTEWATER AS PROCESS WATER

The feasibility of reusing wastewater generated during the flotation process was evaluated, and the results are given in Table 5.8. Flotation using tap water (MF-1) resulted in the removal of approximately 60% of the Cu with a froth mass of 26.5% and a flotation selectivity (CF) of 2.7. The flotation processes (MF-2, MF-3, and MF-3) with recycled tailing wastewater showed a

slight drop in Cu flotation selectivity and removal, with a significant increase in froth mass. This increased froth mass can be attributed to the excess concentration of collector in the flotation system. During flotation, a small part of the flotation reagents (collector) used may go out with the tailing wastewater, and reusing this wastewater-containing collector for the next flotation may result in an excess quantity of collector in the flotation system. At a higher collector concentration, undesired minerals tend to float with the desired minerals in an amplified manner and thus increase the froth mass significantly ((Wills, 1995). According to the observed results, the slight decrease in flotation selectivity showed that the wastewater generated during the flotation process can be reused again after a settling process with a flocculent without affecting the flotation process significantly. The results of this study just remark the feasibility of the reuse of flotation wastewater, and a loop study must be performed to further validate the reuse of flotation wastewater.

3.6. WHOLE PROCESS EFFICIENCY

The mass balance of the entire process for sediments 14B and 13S is given in Table 5.9 (for Cu) and 5.10 (for PAHs). For sediment 14B, approximately 74% of the feed sediment was recovered as cleaned (or partially cleaned) sediment with a final Cu concentration of 504 mg kg⁻¹, close to criterion C (500 mg kg⁻¹). The percentage removal (concentration) of PAHs, Cu, Pb, and Zn was 71, 61, 33, and 36%, respectively. In sediment 14B, the final cleaned sediment comprised only 29 and 22% of its original Cu and PAH content.

For sediment 13S, the cleaned sediment represented approximately 75% of its original weight. The concentration of Cu in the cleaned fraction of 13S was 475 mg kg⁻¹, which constituted approximately 26 and 15% of Cu and PAHs in the original sediment. From the overall process results, techniques such as PSC and WT were found to be more effective for PAH removal and least effective for metal removals. However, flotation was very effective for the removal of metals, especially Cu, and PAHs. The calculated concentrations of PAHs given in Table 5.9 were found to be approximately 50% higher than their analytical concentrations given in Table 5.2. For metals, both calculated and analytical concentrations were found to be very similar.

3.7. ECONOMIC STUDY

The economic study of the process is given in Table 5.11. It includes operating costs such as the cost of chemicals (KAX, MIBC, and H₂SO₄), labour, energy (electricity, fuel), maintenance and repair of equipment, materials, and laboratory fee. In addition, the indirect and overhead

costs (taxes, insurance, administration, insurance and capital taxes) and capital costs (for amortization period of 10 years) were also included in the analysis. The cost for flotation chemicals was about 7.22 US\$ t⁻¹ and the total direct cost was 28.07 US \$ t⁻¹. All indirect and overhead cost was 9.81 US \$ t⁻¹. The overall calculated operational cost is 50.06 US \$ t⁻¹. The base parameters used for cost calculation were: plant capacity 10 tons/h, number of hours of operation per day 24 h d⁻¹, operation efficiency factor 80%. The Marshall and Swift Equipment cost index (1st Q 2011) was used for evaluating the equipment cost.

3.8. INDUSTRIAL PROCESS SCHEME OF THE WHOLE PROCESS

An industrial process scheme for the whole process of decontaminating Sandy Beach sediments is given in Fig. 5.6. According to Fig. 5.6, dredged sediment is first separated into three main size fractions by wet screening, using a series of three meshes with the following cut sizes: 12, 2, and 0.25 mm. Depending on the concentration of contaminants in the larger size fractions (> 12 mm), these fractions can be returned for back filling or disposing in terrestrial environments, according to the provincial norms. A fraction between 12-2 mm is routed to an attrition cell followed by PSC using conveyor belts. PSC separates feed sediment into two fractions: (i) a light fraction (mainly organic materials) with high PAH concentration and (ii) partially decontaminated heavy fractions. Both these fractions are then put through a dehydration step using screens with cut size 0.25 mm. The water coming after the screening step, usually free from solids, is pumped back to the process water tank. The light fractions rich in PAHs are routed to the hazardous waste pile for final secured disposal, but the heavy fraction is stored as partially contaminated sediment for terrestrial applications, according to the provincial norms.

The fraction between 0.25-2 mm is subjected to a gravimetric separation using WT. Before the WT process, the feed sediment is mixed well for 10 min to break up the lumps of organic matter and dislodge the contaminants adsorbed on sediment particulates. After 10 min of mixing, the feed slurry is pumped to WT, where the feed is separated into lighter, medium-dense and dense fractions. Generally, PAHs and heavy metals are distributed into the lighter and denser fractions, respectively, whereas medium-dense fractions are less contaminated. Each WT fraction is then dewatered by passing through a screen with a small cut size. Because the lighter fraction from WT generally contains very fine particles with high PAH contamination, dewatering this fraction by screening followed by hydrocyclone separation (which can make a fine particle separation) could be more effective. The water thus generated can be directed to the process water tank and reused. The light fraction contaminated with PAHs and Cu is routed

on a screw belt to the hazardous waste pile, but the dense (based on the concentration of metal contaminants) and medium-dense fractions are routed to partially decontaminated piles.

The sediment slurry (concentrated) obtained after the final screening (0.25 mm) is used for the flotation process. During the sieving process, the quantity of water for sieving is adjusted to obtain a final sediment slurry with a high solid-to-liquid ratio. When applicable during the flotation, samples are diluted with process water to obtain the desired pulp density. Prior to the flotation process, the sediment slurry is subjected to a 20 min preconditioning (pH adjustment) and 10 min conditioning with flotation reagents (KAX and MIBC). After conditioning, the sediment slurry is fed into the flotation cells. During flotation, hydrophobic inorganic (metal sulfides) and organic contaminants (PAHs) are selectively floated to the water surface, where they are collected mechanically. The froth fraction concentrated with inorganic and organic contaminants is routed to dewatering by gravity thickener followed by belt press. The partially contaminated sediments sink to the bottom of the cell as the cell is subjected to a settling process aided by flocculent. After settling, the residual decontaminated sediment (tailing) is routed to a belt press for removing water. The dried concentrates and tailings are then shifted to a hazardous waste pile and a partially decontaminated pile, respectively. The residual waste water produced during the dewatering processes of concentrate and tailings can be returned to the process water tank made separately for the flotation process.

4. CONCLUSIONS

In the sediments tested, Cu contamination was more significant in the fractions < 250 µm, which accounted for approximately 73-87% of the original sediment mass, whereas the PAH contamination was distributed mainly into sand and gravel fractions because these fractions were enriched with organic materials. The treatment of different sediment fractions with suitable separation techniques was necessary to produce clean fractions.

A laboratory-scale process combining different physical separation techniques (i.e. froth flotation, WT, and PSC) was successfully studied on the Sandy Beach sediments contaminated by Cu and PAHs. Among these techniques, froth flotation was found to be effective for separating both Cu and PAHs from the fine fractions (0-250 µm), whereas WT and PSC were found to be more effective for PAH removal from sand (250-2000 µm) and coarse fractions (>2 mm). The overall treatment process yielded approximately 74% cleaned sediment, with the final Cu concentration close to Québec criterion C for industrial site use. The remainder of the sediment with high PAH and Cu contamination can be disposed at hazardous waste facilities. Flotation studies with the tailing wastewater as process water showed the feasibility of reusing wastewater generated during the flotation process. Though the results from the present work are promising, further research for full-scale application must be performed on rinsing treated sediments and the treatment and reuse of process water.

REFERENCES

- Abd El- Rahman, K.M., Maes, A., Cauwenberg, P., 1999. Removal of heavy metal impurities from dredged river sediment. *Chemical Engineering & Technology* 22, 707-712.
- Anderson, R., Rasor, E., Van Ryn, F., 1999. Particle size separation via soil washing to obtain volume reduction. *Journal of Hazardous Materials* 66, 89-98.
- ATSDR, 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons, Agency for Toxic Substances and Disease Registry U.S. Department of health and human services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, pp. 236-240.
- Bergeron, M., Blackburn, D., St Laurent, H., Gosselin, A., 2001. Sediment and soil remediation by column flotation, US.
- Bulatovic, S.M., 2007. Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice. Flotation of sulphide ores. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Cauwenberg, P., Verdonckt, F., Maes, A., 1998a. Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 1. A feasibility study. *The Science of the Total Environment* 209, 113-119.
- Cauwenberg, P., Verdonckt, F., Maes, A., 1998b. Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 2. Characterisation of flotated fractions. *Science of The Total Environment* 209, 121-131.
- Depree, C., Ahrens, M., 2003. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urbanised estuary and possible implications for source apportionment, 2nd International Symposium on Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, Management Strategy Performance, Quebec City, Canada, pp. 182-188.
- Dermont, G., 2008. Metal-contaminated soils resulting from industrial wastes disposal (Montréal, Canada): geochemistry, metal speciation, and decontamination, Department of Water, Earth and Environmental Sciences. Institut National de la Recherche Scientifique, Quebec City, Canada, pp. 358-359.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Lafleche, M., 2008. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials* 152, 1-31.
- Dermont, G., Bergeron, M., Richer-Lafleche, M., Mercier, G., 2010. Remediation of metal-contaminated urban soil using flotation technique. *Science of The Total Environment* 408, 1199-1211.
- Huang, Y., Takaoka, M., Takeda, N., Oshita, K., 2003. Polychlorinated biphenyls removal from weathered municipal solid waste incineration fly ash by collector-assisted column flotation. *Journal of Hazardous Materials* 100, 259-270.
- Kirjavainen, V.M., 1996. Review and analysis of factors controlling the mechanical flotation of gangue minerals. *International Journal of Mineral Processing* 46, 21-34.
- Kyllonen, H., Pirkonen, P., Hintikka, V., Parvinen, P., Gronroos, A., Sekki, H., 2004. Ultrasonically aided mineral processing technique for remediation of soil contaminated by heavy metals. *Ultrasonics Sonochemistry* 11, 211-216.

- Laporte-Saumure, M., Martel, R., Mercier, G., 2010. Evaluation of physicochemical methods for treatment of Cu, Pb, Sb, and Zn in Canadian small arm firing ranges backstop soils. *Water Air Soil Pollution* 213, 171-189.
- Li, G., Xia, X., Yang, Z., Wang, R., Voulvoulis, N., 2006. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environmental Pollution* 144, 985-993.
- Liu, Y., Chen, L., Huang, Q.-h., Li, W.-y., Tang, Y.-j., Zhao, J.-f., 2009. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Science of The Total Environment* 407, 2931-2938.
- Mann, M.J., 1999. Full-scale and pilot-scale soil washing. *Journal of Hazardous Materials* 66, 119-136.
- MDDEP, 1999. Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs du Québec, Gouvernement du Québec Québec, Canada, p. 132 pp.
- MDDEPQ, 1999. Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs du Québec, Gouvernement du Québec Québec, Canada, p. 132 pp.
- MDDEPQ, 2001. Méthode d'analyse: détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques, extraction au dichlorométhane: dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs du Québec, Centre d'expertise en analyse environnementale, Report No. MA. 403-HAP 4.1, Québec, Canada, p. 23.
- MDDEPQ, 2003. Méthode d'analyse détermination des métaux et du phosphore dans les sédiments : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon après minéralisation acide. Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs du Québec, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Report No. MA. 205 – Mét/P 1.0, Quebec, Canada. 1-18.
- MDDEPQ., 2001. Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs du Québec, Gouvernement du Québec Québec, Canada.
- Mercier, G., Duchesne, J., Blackburn, D., 2001. Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 127, 348-358.
- Mercier, G., Duchesne, J., Blackburn, D., 2002. Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Water Air and Soil Pollution* 135, 105-130.
- Mouton, J., Mercier, G., Blais, J.-F., 2009. Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted soil treatment using flotation. *Water Air and Soil Pollution* 197, 381-393.
- Mulleneers, H., van der Mark, B., Geraets, J., van Gelder, B., Bruning, H., Rulkens, W., Koopal, L., 2002. Remediation of fine fractions of dredged sediments by flotation. *Environmental Technology* 23, 877-887.
- Mulligan, C.N., Yohio, S., Masaharu, F., 2010. Sediments contamination and sustainable remediation. CRC Press, Taylor and Francis, FL, USA.

- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials* 85, 145-163.
- Olin-Estes, T.J., Palermo, M.R., 2001. Recovery of dredged material for beneficial use: the future role of physical separation processes. *Journal of Hazardous Materials* 85, 39-51.
- Palermo, M.R., Averett, D.E., 2003. Environmental dredging-A state of the art review, Second International Symposium on Contaminated Sediments: Characterization, Evaluation, Mitigation/Restoration, Monitoring, and Performance, Quebec City, Canada, pp. 26-28.
- Pearl, M., Pruijn, M., Bovendeur, J., 2006. The application of soil washing to the remediation of contaminated soils. *Land Contamination & Reclamation* 14, 713-726.
- Rulkens, W., 2005. Introduction to the treatment of polluted sediments. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 4, 213-221.
- Salomons, W., Derooij, N.M., Kerdijk, H., Bril, J., 1987. Sediment as a source for contaminants *Hydrobiologia* 149, 13-30.
- Schubert, H., 2008. On the optimization of hydrodynamics in fine particle flotation. *Minerals Engineering* 21, 930-936.
- Sierra, C., Menendez-Aguado, J.M., Afif, E., Carrero, M., Gallego, J.R., 2011. Feasibility study on the use of soil washing to remediate the As-Hg contamination at an ancient mining and metallurgy area. *Journal of Hazardous Materials* 196, 93-100.
- Smith LW, Means JL, Alleman B, Chapman CC, Tixier JS, Brauning Jr. SE, Gavaskar AR, Royer MD, 1995. Remedial options for metals contaminated sites. CRC, Lewis Publishers, Florida, US.
- Talley, J.W., Ghosh, U., Tucker, S.G., Furey, J.S., Luthy, R.G., 2002. Particle-scale understanding of the bioavailability of PAHs in sediment. *Environmental Science & Technology* 36, 477-483.
- Trahar, W.J., 1976. The selective flotation of galena from sphalerite with special reference to the effects of particle size. *International Journal of Mineral Processing* 3, 151-166.
- Trahar, W.J., 1981. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *International Journal of Mineral Processing* 8, 289-327.
- USEPA, 2004. The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States, National Sediment Quality Survey, EPA-823-R-04-007, Second Edition ed. United States Environmental Protection Agency, Office of Science and Technology, Pennsylvania Avenue, NW Washington, pp. 1-15.
- van Rijt, C., 1993. Cleaning of contaminated sediments by separation on the basis of particle size *Water Science and Technology* 28, 283-295.
- Vanthuyne, M., Maes, A., 2002. The removal of heavy metals from contaminated soil by a combination of sulfidisation and flotation. *Science of The Total Environment* 290, 69-80.
- Vanthuyne, M., Maes, A., 2007. The removal of heavy metals from dredged sediments by mechanical denver flotation: the contribution of true flotation and entrainment. *Land Contamination & Reclamation* 1, 15-30.
- Vanthuyne, M., Maes, A., Cauwenberg, P., 2003. The use of flotation techniques in the remediation of heavy metal contaminated sediments and soils: an overview of controlling factors. *Minerals Engineering* 16, 1131-1141.

- Vazifeh, Y., Jorjani, E., Bagherian, A., 2010. Optimization of reagent dosages for copper flotation using statistical technique. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 20, 2371-2378.
- Veetil, D.P., Mercier, G., Blais, J.-F., 2012. Removal of heavy Metals (Cu, Pb, and Zn) from contaminated sediment using a flotation technique, Fifth International Symposium on Contaminated Sediments: Restoration of Aquatic Environment. Selected Technical Papers (STP 1554, ASTM), Montreal, Quebec, Canada, pp. 229-245.
- Venghaus.T, Werther.J, 1998. Flotation as an additional process step for the washing of soils contaminated with heavy metals, Sixth International FZK/TNO Conference. Thomas Telford, Edinburgh, UK, pp. 479-490.
- Wang, X.C., Zhang, Y.X., Chen, R.F., 2001. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. Marine Pollution Bulletin 42, 1139-1149.
- Wilichowski, M., Venghaus, T., Werther, J., 1998. Flotation as a process step in the treatment of soils contaminated with mineral oils. Environmental Technology 19, 801-810.
- Wills, B.A., 1995. Mineral processing technology. An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery, 5th ed. Pergamon Press, London, UK.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Organic Geochemistry 33, 489-515.
- Zhang, L., Somasundaran, P., Ososkov, V., Chou, C.C., 2001. Flotation of hydrophobic contaminants from soil. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 177, 235-246.
- Zhang, Z.L., Huang, J., Yu, G., Hong, H.S., 2004. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. Environmental Pollution 130, 249-261.

Tableau 5.1 Physicochemical characteristics of sediments (13S and 14B)

Parameters	Units	Sediments	
		13S ^a	14B
pH		7.6	7.4
Density	(g cm ⁻³)	2.49	2.62
Texture	(%)		
<0.02 mm		28.7	37.9
0.02-0.053 mm		8.4	10.0
0.053-0.125 mm		21.8	29.3
0.125-0.25 mm		14.4	12.9
0.25-0.5 mm		16.5	5.3
0.5-1 mm		3.8	2.8
1-2 mm		1.9	0.9
2-4 mm		1.6	0.8
> 4mm		2.8	
Total carbon (TC)	(%)	5	4
Total nitrogen (TN)	(%)	0.3	0.3
Total sulfur (TS)	(%)	1.1	1.2
Water content (WC)	(%)	56.6 ± 0.3	60.1 ± 0.4
Organic matter (OM)	(%)	7.0 ± 0.1	8.4 ± 0.2
Major elements	(g kg ⁻¹)		
Aluminium (Al)		15.2 ± 0.8	17.4 ± 0.7
Sodium (Na)		12.9 ± 0.6	12.8 ± 0.5
Calcium (Ca)		13.3 ± 0.8	5.2 ± 0.2
Magnesium (Mg)		12.5 ± 0.6	13.6 ± 0.5
Potassium (K)		3.2 ± 0.2	3.6 ± 0.1
Iron (Fe)		32.7 ± 1.4	29.5 ± 0.5

^a Reference (Veetil et al. 2012).

Tableau 5.2 Metal and PAHs concentrations (mg kg^{-1}) in the original sediment samples

Pollutants	Sediments		RL ^a		
	14B	13S ^b	A	B	C
Metals					
Cadmium (Cd)	0.30	0.59	1.5	5	20
Copper (Cu)	1280 ± 40	1360 ± 60	40	100	500
Nickel (Ni)	72.8 ± 2.8	61.9 ± 3.0	50	100	500
Lead (Pb)	107 ± 4	158 ± 10	50	500	1000
Zinc (Zn)	227 ± 10	285 ± 12	110	500	1000
Polyaromatic hydrocarbons (PAHs)					
Naphthalene (NAP)	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.1	5	50
Acenaphthylene (ACN)	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.1	10	100
Acenaphtene (ACA)	0.9 ± 0.1	0.5 ± 0.2	0.1	10	100
Fluorene (FLU)	1.6 ± 0.1	0.8 ± 0.2	0.1	10	100
Phenanthrene (PHE)	12.0 ± 0.1	4.2 ± 0.8	0.1	5	50
Anthracene (ANT)	2.6 ± 0.1	1.7 ± 0.4	0.1	10	100
Fluoranthene (FLE)	16.2 ± 0.6	6.8 ± 0.6	0.1	10	100
Pyrene (PYR)	11.6 ± 0.3	5.0 ± 0.7	0.1	10	100
Benzo (a) anthracene (BAA)	6.2 ± 0.1	2.8 ± 0.3	0.1	1	10
Chrysene (CHR)	5.2 ± 0.1	2.9 ± 0.2	0.1	1	10
Benzo(b,j,k) fluoranthene (BJK)	10.4 ± 0.1	5.5 ± 0.6	0.1	1	10
Benzo (a) pyrene (BAP)	7.3 ± 0.2	3.2 ± 0.4	0.1	1	10
Indeno (1,2,3-cd) pyrene (INP)	6.0 ± 0.1	2.9 ± 0.3	0.1	1	10
Dibenzo (a, h) anthracene (DBA)	1.6 ± 0.1	1.4 ± 0.2	0.1	1	10
Benzo (g, h, i) perylene (BPR)	4.9 ± 0.1	2.5 ± 0.3	0.1	1	10
Σ PAHs	87.0 ± 1.6	40.9 ± 5.0			

^aRL: Quebec regulatory limits for metals and PAHs in soil: A = Background level; B = Maximum level allowed to residential and recreation site use; C = Maximum level allowed to commercial or industrial site use (MDDEP, 1999).

^b Reference (Veetil et al. 2012).

Tableau 5.3 Results of physical separation column assays on sediment 14B

Particle size (mm)	PAHs (mg kg^{-1})															Mass (%) of PSC fractions		
	NAP	ACN	ACA	FLU	PHE	FLE	PYR	BAA	CHR	BBF	BKF	BJF	BAP	INP	DBA	BPR	Σ PAHs	
2-4																		
L ^a	5.9	1.4	2.9	4.8	15.1	19.6	15.1	9.7	9.4	27.6	4.6	4.6	9.5	7.5	1.5	5.4	145	21.9
H ^b	1.4	0.3	1.5	2.4	0.6	13.6	10.3	6.1	5.9	1.2	2.5	2.4	5.9	4.5	0.5	3.2	62.4	78.1
Feed	2.4	0.5	1.8	2.9	3.8	14.9	11.3	6.9	6.7	7.0	3.0	2.9	6.7	5.2	0.7	3.7	80.4	100
Rem. (%) ^c	41.0	44.8	16.5	18.5	84.3	8.8	9.4	11.4	11.5	82.2	15.6	16.3	11.9	12.5	32.4	12.6	22.4	
4-6																		
L	12.4	7.7	10.4	15.4	9.6	85.1	67.3	45.9	52.1	0.0	26.0	25.4	51.1	41.1	9.3	28.8	487	7.5
H	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.4	0.3	0.2	0.2	0.9	0.2	0.0	0.2	0.2	0.1	0.2	3.6	92.5
Feed	1.1	0.7	0.9	1.3	0.8	6.8	5.3	3.6	4.1	0.8	2.1	1.9	4.0	3.3	0.8	2.3	39.9	100
Rem. (%) ^c	83.1	82.7	86.3	86.2	83.6	93.9	94.0	94.3	94.7	0.0	92.4	100	95.1	93.7	84.6	92.5	90.9	
6-12																		
L	16.6	7.8	18.1	31.3	13.6	201	151	99.7	94.6	0.0	43.7	42.3	105	80.0	9.0	53.9	967	7.3
H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.62	92.7
Feed	1.2	0.6	1.3	2.3	1.6	14.6	11.0	7.3	6.9	0.0	3.2	3.1	7.6	5.8	0.7	3.9	71.1	100
Rem. (%) ^c	100	100	100	100	60.5	100	100	100	100	-	100	100	100	100	100	100	99.9	

^aL = Light dense fractions (contaminated); ^bH = Heavy dense fraction (cleaned); ^cRem. = Percentage removal of PAH based on concentration.

Tableau 5.4 Results of physical separation column assays on sediment 13S

Particle size (mm)	PAHs (mg kg^{-1})															$\sum \text{PAHs}$	Mass of PSC fractions (%)		
	NAP	ACN	ACA	FLU	PHE	ANT	FLE	PYR	BAA	CHR	BBF	BKF	BJF	BAP	INP	DBA	BPR		
2-4																			
L ^a	4.3	3.4	3.1	3.4	25.8	2.6	25.0	16.3	10.4	10.4	8.1	3.8	8.0	10.2	7.5	1.2	5.6	149.0	65.9
H ^b	0.6	0.3	0.5	0.2	2.1	0.1	1.0	1.4	0.1	1.6	0.7	0.3	0.5	1.8	0.5	0.3	0.9	12.9	34.1
Feed	3.0	2.4	2.2	2.3	17.7	1.7	16.8	11.2	6.9	7.4	5.5	2.6	5.5	7.3	5.1	0.9	4.0	102.6	100
Rem. ^c	79.8	86.5	75.7	89.5	88.2	92.9	94.2	87.7	98.1	78.7	87.6	88.8	91.0	75.7	90.5	70.6	77.2	87.4	
4-6																			
L	3.8	2.0	3.9	2.9	13.5	3.9	18.0	11.8	8.5	8.8	6.7	4.0	6.8	8.7	5.5	1.9	4.3	115.0	67.7
H	0.6	0.0	0.1	0.1	0.6	0.0	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	2.6	32.3
Feed	2.8	1.4	2.7	2.0	9.4	2.6	12.2	8.1	5.7	6.0	4.6	2.7	4.6	5.9	3.8	1.3	2.9	78.7	100
Rem. ^c	77.6	97.0	94.6	94.4	93.6	99.6	98.1	97.5	98.5	98.6	98.6	98.1	98.7	98.7	98.1	95.6	97.9	96.7	
6-12																			
L	8.6	1.7	3.4	4.8	77.9	9.0	34.9	20.4	14.7	13.6	11.4	6.4	11.9	15.7	12.1	1.8	9.2	257.4	74.0
H	0.1	0.1	0.2	0.1	0.5	0.0	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	2.7	26.0
Feed	6.4	1.3	2.6	3.6	57.8	6.7	25.9	15.2	10.9	10.1	8.5	4.8	8.8	11.7	9.0	1.3	6.8	191.2	100
Rem. ^c	98.5	95.4	91.8	96.5	99.1	100	98.9	98.5	98.5	98.3	98.5	97.9	98.4	98.6	98.7	92.9	98.4	98.6	
12-25																			
L	12.7	1.3	3.6	5.4	57.6	7.4	27.9	19.1	11.9	11.4	9.6	5.1	10.0	13.0	10.0	1.7	7.9	215.7	88.7
H	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.3	11.3
Feed	11.3	1.2	3.2	4.8	51.1	6.6	24.7	17.0	10.6	10.1	8.5	4.5	8.9	11.6	8.9	1.5	7.1	191.5	100
Rem. ^c	99.8	96.5	95.3	98.1	99.7	100	99.6	99.3	99.2	99.3	99.2	98.6	99.2	99.2	99.3	95.6	99.2	99.3	

^aL = Light dense fraction (contaminated); ^bH = Heavy dense fraction (cleaned); ^c Rem. = Percentage removal of PAH based on concentration.

Tableau 5.5 Concentration and removal of PAHs and metals obtained after the WT assays on sediment 14B

	Feed	Tray				Removal (%) ^a
		No. 3+4	No. 2	No. 1	No. 2+3+4	
Mass of WT fractions (%)	100	48.2	41.4	10.4	89.6	
PAHs (mg kg⁻¹)						
NAP	2.6	0.1	1.9	17.2	0.9	65
ACN	1.0	0.1	1.0	5.2	0.5	50
ACA	2.8	0.1	2.3	17.6	1.1	61
FLU	4.2	0.1	3.3	27.1	1.6	62
PHE	10.3	0.1	5.2	78.2	2.5	76
FLE	22.6	0.4	17.2	148	8.2	64
PYR	16.7	0.3	12.9	109	6.1	63
BAA	11.1	0.2	8.7	71.1	4.1	63
CHR	10.8	0.2	8.5	69.3	4.0	63
BBF	8.2	0.2	6.4	52.4	3.1	62
BKF	4.7	0.1	3.8	29.6	1.8	61
BJF	4.1	0.1	3.3	25.9	1.6	61
BAP	10.1	0.2	7.7	65.8	3.7	64
INP	8.0	0.2	6.2	51.5	3.0	63
DBA	1.3	0.1	1.3	6.9	0.7	50
BPR	5.7	0.2	4.6	36.0	2.2	61
Σ PAHs	124	2.7	94.4	811	45.1	64
Metals (mg kg⁻¹)						
Cu	304	227	173	979	227	26
Pb	90.6	73.1	55.6	242	73.1	19
Zn	127	96.5	125	393	96.5	24

^a Removal: Based on concentration.

Tableau 5.6 Concentration and removal of PAHs and metals obtained after the WT assays on sediment 13S

	Feed	Tray				Removal (%) ^a
		No. 4	No. 3	No. 1+2	No. 3+4	
Mass of WT fractions (%)	100	13 ± 4	78 ± 1	9 ± 4	91 ± 5	
PAHs (mg kg⁻¹)						
NAP	0.3 ± 0.2	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	2 ± 0.5	0.2 ± 0.1	57 ± 27
ACN	0.2 ± 0.1	< 0.1	0.1	1.9 ± 0.4	0.1	73 ± 16
ACA	0.4 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.1	2 ± 0.2	0.2 ± 0.1	46 ± 24
FLU	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	1.5 ± 0.4	0.1	43 ± 38
PHE	2.8 ± 1.3	0.1 ± 0.1	1 ± 0.4	21.6 ± 3.1	0.8 ± 0.3	68 ± 21
ANT	0.7 ± 0.9	< 0.1	0.5 ± 0.3	3.3 ± 1.1	0.5 ± 0.2	60 ± 32
FLE	2.7 ± 1.4	0.2 ± 0.1	0.8 ± 0.3	21.2 ± 5.5	0.8 ± 0.3	70 ± 20
PYR	1.4 ± 1	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	12.1 ± 6.4	0.2 ± 0.1	75 ± 24
BAA	1.1 ± 0.5	< 0.1	0.3 ± 0.1	8.8 ± 1.6	0.3 ± 0.1	71 ± 17
CHR	1.2 ± 0.5	0.1	0.2 ± 0.1	9.6 ± 1.8	0.3 ± 0.1	72 ± 17
BBF	0.8 ± 0.4	< 0.1	0.2 ± 0.1	7.2 ± 1.3	0.2	75 ± 16
BKF	0.4 ± 0.2	< 0.1	0.1	3.8 ± 0.9	0.1	76 ± 23
BJF	0.9 ± 0.4	0.1	0.2 ± 0.1	7.4 ± 1.5	0.2 ± 0.1	74 ± 17
BAP	1.1 ± 0.5	< 0.1	0.2 ± 0.1	9.3 ± 1.8	0.2 ± 0.1	77 ± 15
INP	0.8 ± 0.4	< 0.1	0.1	6.8 ± 1.4	0.1	78 ± 15
DBA	0.1	< 0.1	0.1	0.8 ± 0.1	0.1	51 ± 19
BPR	0.6 ± 0.2	< 0.1	0.1	5.1 ± 1	0.1	79 ± 17
Σ PAHs	15.8 ± 7.4	1.4 ± 0.8	4.9 ± 1.6	124 ± 26.7	4.4 ± 1.4	69 ± 19
Metals (mg kg⁻¹)						
Cu	463 ± 52	1000 ± 100	305 ± 63	1150 ± 330	404 ± 54	13 ± 2
Pb	160 ± 45	131 ± 15	122 ± 52	585 ± 184	122 ± 46	26 ± 10
Zn	345 ± 16	772 ± 99	261 ± 12	510 ± 140	332 ± 12	4 ± 2

^a Removal (%): Based on concentration.

Tableau 5.7 Concentrations (mg kg^{-1}) of PAHs and metals in different fractions of flotation and their mass percentages obtained for sediments 13S and 14B

Pollutants	Sediment 13S				Sediment 14B			
	Feed	Froth	Tailings	Removal (%)	Feed	Froth	Tailings	Removal (%)
Cu	1700 ± 20	4980 ± 220	505 ± 27	70 ± 2	1450 ± 120	3610 ± 400	562 ± 34	61 ± 2
Pb	89.5 ± 0.5	207 ± 10	46.4 ± 0.4	48 ± 1	107 ± 5	212 ± 16	64.4 ± 3.2	40 ± 2
Zn	257 ± 4	496 ± 28	169 ± 5	34 ± 1	242 ± 7	431 ± 18	164 ± 7	32 ± 2
$\sum \text{PAHs}$	23.4 ± 9.3	70.9 ± 25.4	5.5 ± 1.4	75 ± 6	31.3 ± 1.3	94.5 ± 3.2	5.4 ± 0.5	83 ± 2
Mass of flotation Fractions (%)	100	26.9 ± 2.0	70.9 ± 1.5	-	100	29.1 ± 1.5	70.9 ± 1.5	-

Tableau 5.8 Results of flotation assays on sediment 14B with the recycling of flotation process wastewater

No. of flotations	Copper concentration (mg kg^{-1})			Froth mass (%)	CF ^a
	Feed	Froth	Tailing		
MF-1 ^b	1420	3780	572	26.5	2.7
MF-2 ^c	1400	3210	571	31.5	2.3
MF-3 ^c	1390	3250	600	29.9	2.3
MF-4 ^c	1410	3160	607	31.4	2.2

MF = Multiple flotation; CF = Concentration factor.

^a with tap water; ^b with tailing water.

Tableau 5.9 Mass balance of the overall treatment process for sediment samples 14B and 13S

Size (mm)	Wt distribution relative to original sediment (%)	Wt. (g) feed in 1 kg sediment(A)	Wt % of cleaned fraction (CF)	Wt (g) distribution of CF in 1 kg sediment (B)	No. of mg Cu relative to 1 kg feed sediment (A*D/1000)	No. of mg Cu in cleaned fractions (B*C/1000)	Cu (mg kg ⁻¹)	
							CF (clean) (C)	FS (feed) (D)
Sediment 14B								
>12 ^a	2.04	20.4	100	20.4	0.40	0.40	19.6	19.6
6-12 ^a	1.71	17.1	92.7	15.9	1.44	1.18	74.4	84.1
4-6 ^a	0.35	3.5	92.5	3.2	5.89	5.83	1800	1683
2-4 ^a	0.7	7	78.1	5.5	1.41	1.20	219	202
2- 12(SF1) ^a	2.76	27.6	88.97	24.6	8.74	8.20	334	317
0.25-2 (SF2) ^b	8.7	87	89.6	78.0	26.45	17.7	227	304
0-0.25 (SF3) ^c	86.6	866	70.9	614.0	1251	345	562	1445
Total (SF)	100.1	1001	73.6	736.9	1287	371	504	1287
Sediment 13S								
>12 ^a	1.15	11.5	11.3	1.3	1.4	0.01	10.1	118.6
6-12 ^a	0.6	6	26	1.6	0.7	0.06	35.5	111.6
4-6 ^a	0.6	6	32.3	1.9	2.4	0.33	170.4	405
2-4 ^a	1.6	16	34.1	5.5	9.2	2.6	470	575
2- 12(SF1) ^a	4.0	40	26.0	10.3	13.66	3.0	289	346
0.25-2 (SF2) ^b	22.3	223	91.1	203.2	103.2	82.	404	463
0-0.25 (SF3) ^c	73.7	737	73.2	539.5	1255.1	272	505	1703
Total (SF)	100.0	999.5	75.3	752.9	1372	357	475	1372

^a FS = Feed sediment; ^b PSC = Physical separation column; ^c WT = Wilfley table; ^d Removal based on concentration.

Tableau 5.10 Mass balance of the overall treatment process for sediment samples 14B and 13S

Size (mm)	Wt. distribution relative to original sediment (%)	Wt. (g) feed in 1 kg sediment (A)	Wt. % of cleaned fraction (CF)	Wt. (g) distribution of CF in 1 kg sediment (B)	No. of mg PAHs relative to 1 kg feed sediment (A*D/1000)	No. of mg PAHs in cleaned fractions (B*C/1000)	PAHs (mg kg^{-1})	
							CF (clean) (C)	FS (feed) (D)
Sediment 14B								
>12 ^a	2.04	20.4	100	20.4	1.76	1.76	86.1	86.1
6-12 ^a	1.71	17.1	92.7	15.9	1.22	0.01	0.62	71.1
4-6 ^a	0.35	3.5	92.5	3.2	0.14	0.01	3.6	40
2-4 ^a	0.7	7	78.1	5.5	0.56	0.34	62.4	80.4
2-12 (SF1) ^a	2.76	27.6	88.97	24.6	1.92	0.36	15	69.5
0.25-2 (SF2) ^b	8.7	87	89.6	78	10.81	3.52	45.1	124.3
0-0.25 (SF3) ^c	86.6	866	70.9	614	27.11	3.32	5.4	31.3
Total (SF)	100.1	1001	73.6	736.9	42	9	12.1	42
Sediment 13S								
>12 ^a	1.15	11.5	11.3	1.3	2.2	0.00	1.3	191.5
6-12 ^a	0.6	6	26	1.6	1.1	0.00	2.7	191.2
4-6 ^a	0.6	6	32.3	1.9	0.5	0.01	2.6	78.7
2-4 ^a	1.6	16	34.1	5.5	1.6	0.07	12.9	102.6
2-12 (SF1) ^a	4.0	40	26.0	10.3	5.46	0.08	7.8	138
0.25-2 (SF2) ^b	22.3	223	91.1	203.2	3.5	0.89	4.4	15.8
0-0.25 (SF3) ^c	73.7	737	73.2	539.5	17.2	2.97	5.5	23.4
Total (SF)	100.0	999.5	75.3	752.9	26	4	5.2	26.0

^aPhysical separation column; ^bWifley table; ^cFlotation.

Tableau 5.11 Economic analysis of the Sandy Beach sediment treatment process

Parameters	Cost (US\$/tst)
Direct operating costs	
Chemicals	7.22
Labor operation	13.13
Energy (Electricity and fuel)	4.04
Other direct operating costs (maintenance and repair, laboratory fee, and common materials)	3.68
Total direct operating costs	28.07
Total Indirect and Overhead costs (Administrative staff salaries insurance and taxes)	9.81
Capital costs	
Total investment cost (5842174 US\$)	
Amortization period (10 yrs)	
Annual interest rate (0.01% / yr)	
Total capital costs	12.18
Total operational costs	50.06

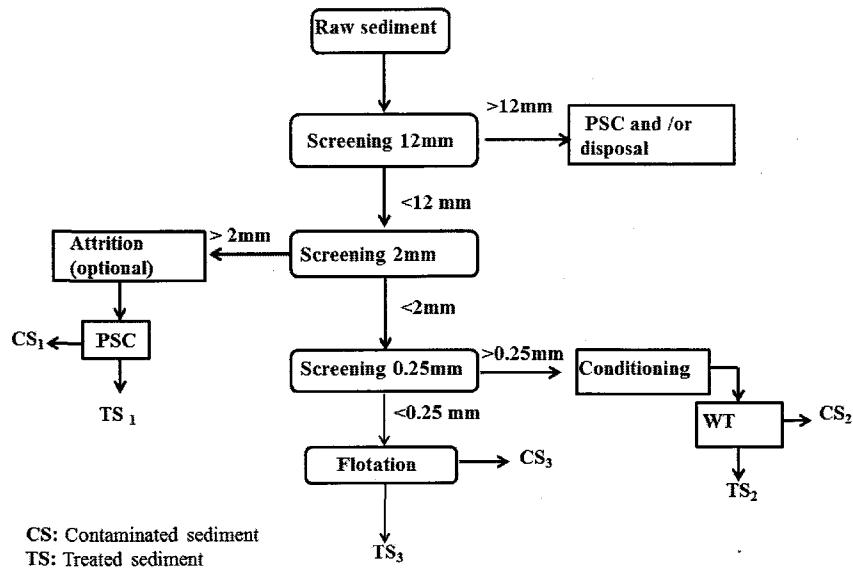


Figure 5.1 Schematic of physical separation process train

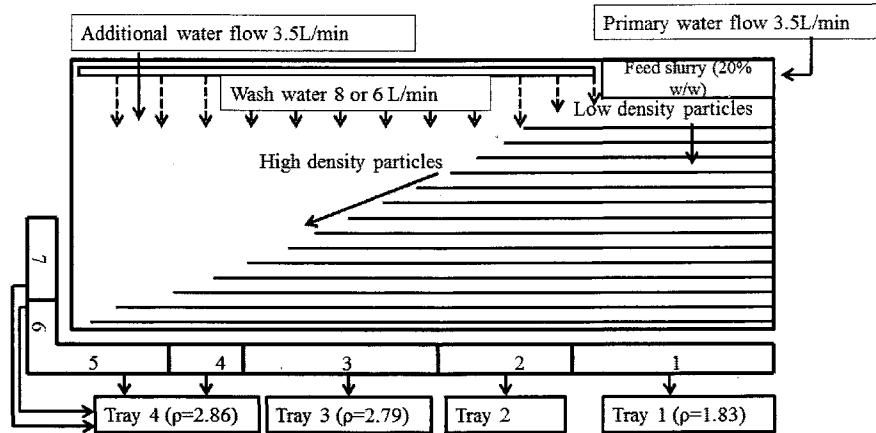


Figure 5.2 Schematic of the Wilfley table

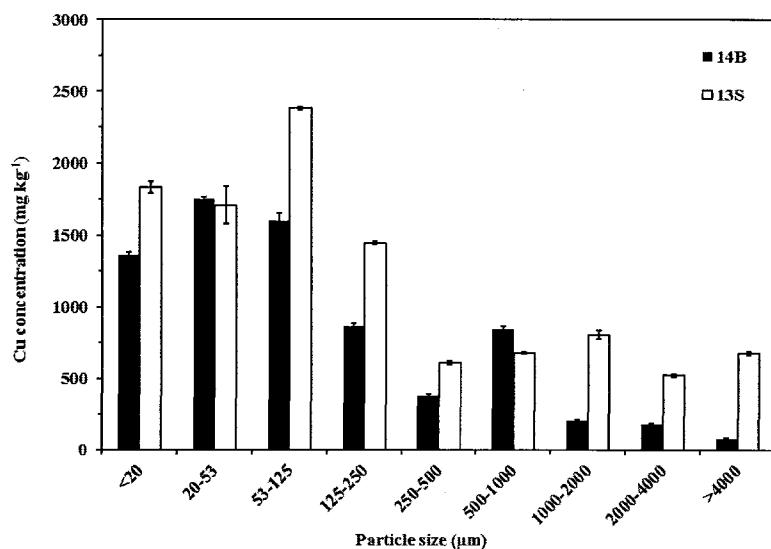


Figure 5.3 Cu concentration in the different size fractions of the sediment samples 13S and 14B

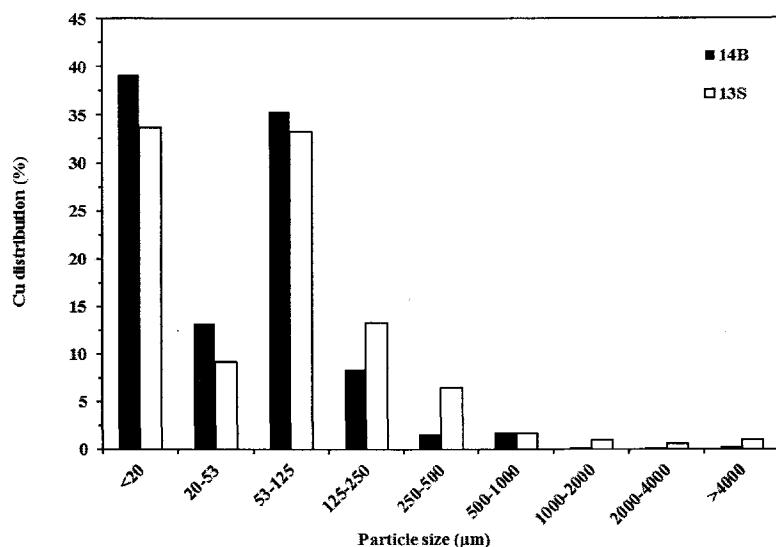


Figure 5.4 Cu distribution in the different size fractions of the sediment samples 13S and 14B

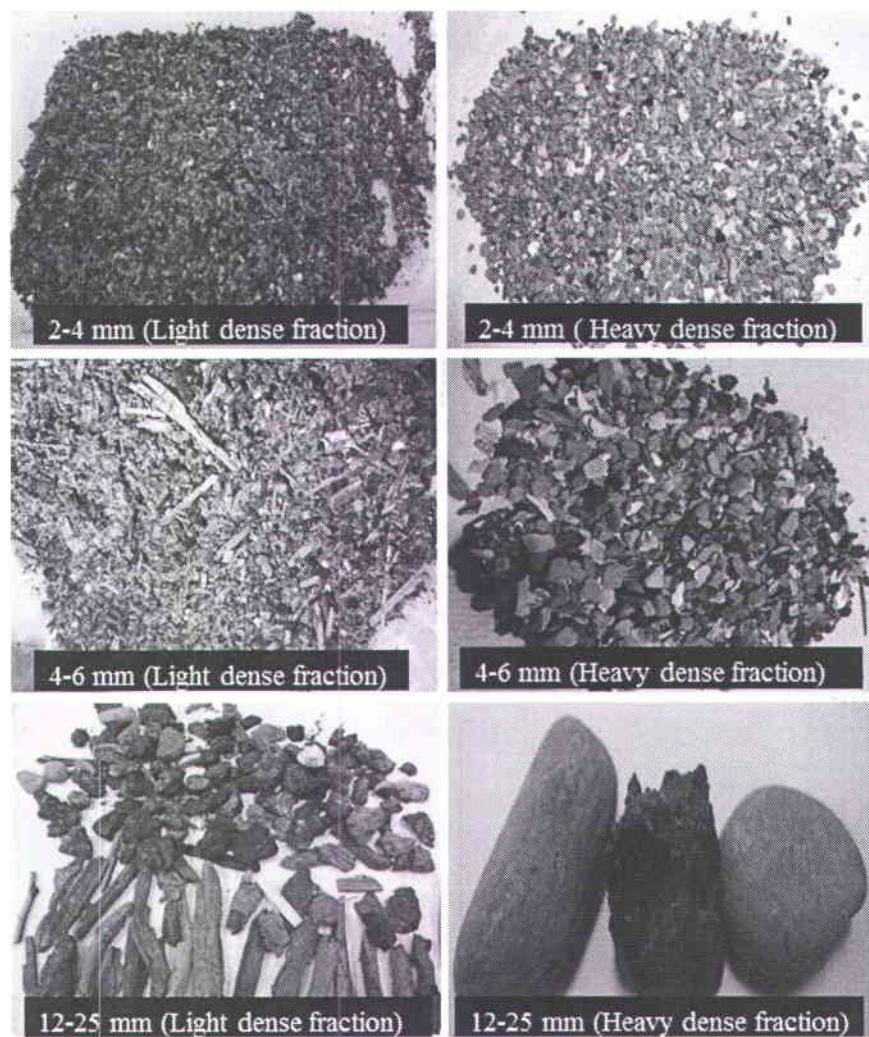


Figure 5.5 Sediment fractions obtained after the physical separation column assays on sediment 13S

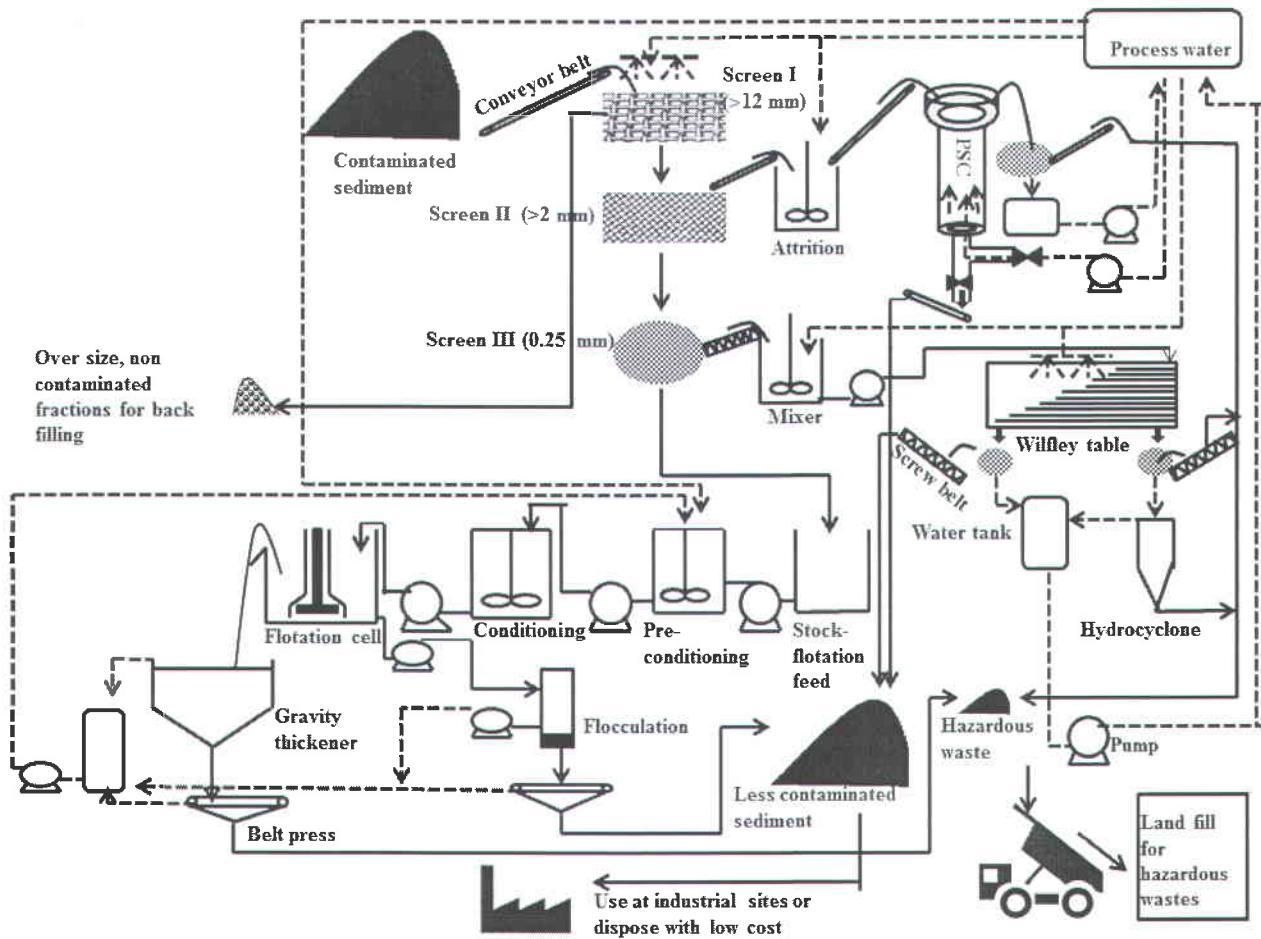
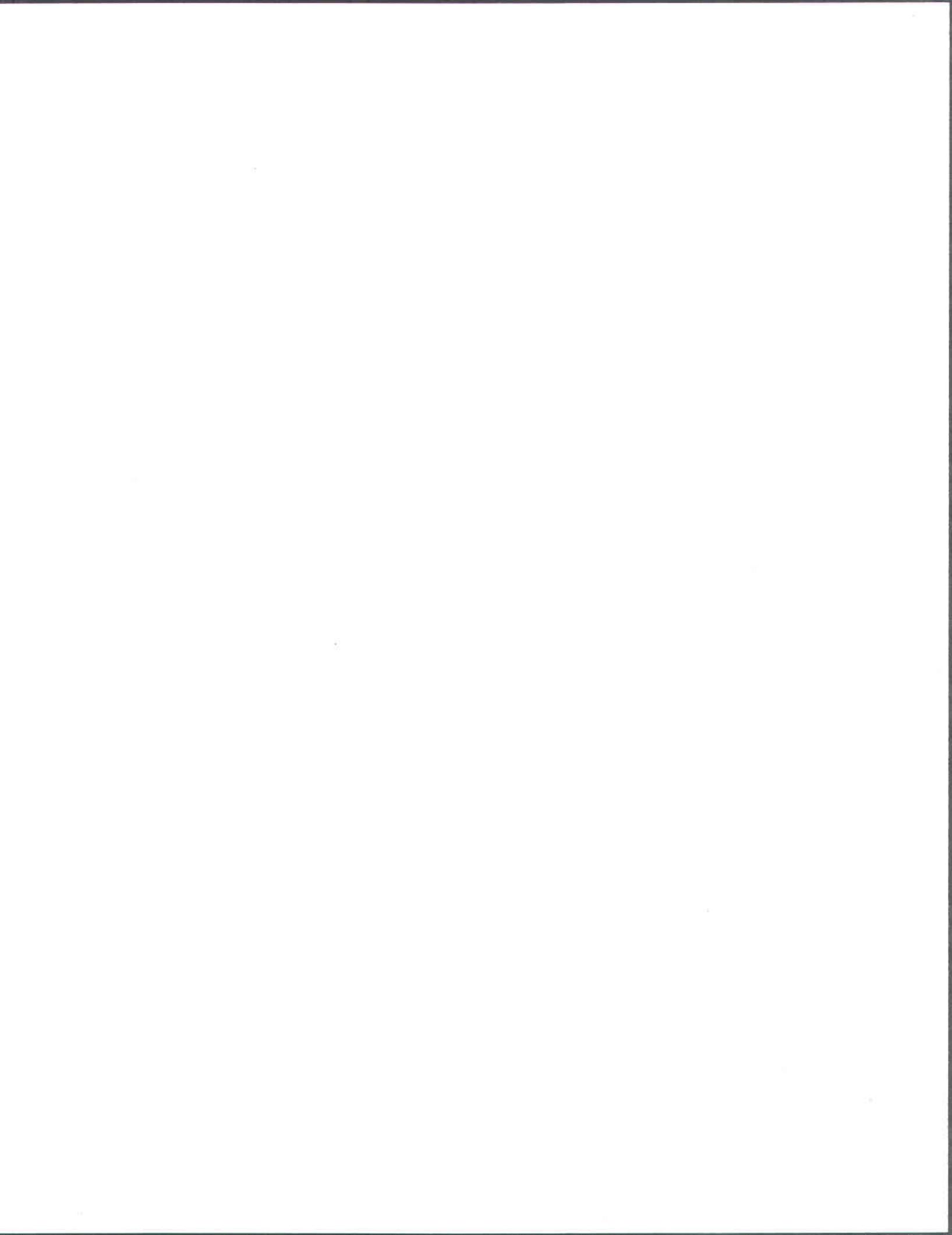


Figure 5.6 Industrial process scheme

ANNEXES



ANNEXE A:

CHEMICAL LEACHING STUDIES

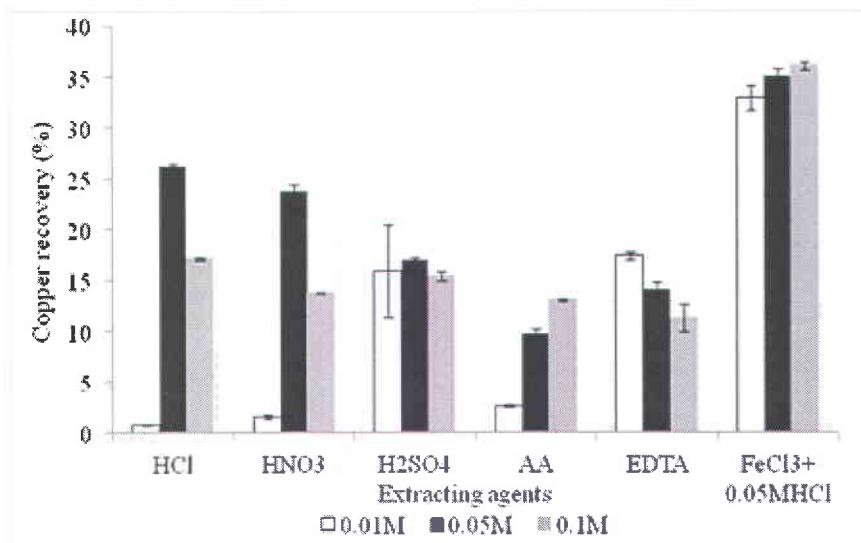


Figure 6.1 Percentage recovery of copper after three washing steps with different chemical extractants.
Leaching conditions: Pulp density = 10% w v⁻¹; agitation speed = 60 rpm; Leaching time = 24 h; No. of leaching steps = 3; Sediment particle size = <150 µm

Tableau 6.1 Chemical leaching of fine sediment fraction with $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

Time (min)	FeCl_3 (2.86 M) (mL)	H_2SO_4 (36 M) (mL)	ORP (mV)	pH	Cu (mg kg^{-1})	Cu recovery (%)
0	3.1	4.9	303	1.5	1.2	0.1
30	3.1	4.9	246	1.5	7.4	0.4
60	3.1	4.9	242	1.5	11.8	0.6
90	3.1	5.0	242	1.5	16.4	0.9
120	3.1	5.0	242	1.5	22.8	1.2
0	6.3	4.1	322	1.4		
30	6.3	4.3	269	1.5	13.2	0.7
60	6.3	4.6	260	1.5	19.8	1.1
90	6.3	4.6	257	1.5	25.6	1.4
120	6.3	4.6	256	1.5	31.9	1.7
0	9.4	4.5	376	1.3		
30	9.4	4.5	358	1.4	132.7	7.1
60	9.4	4.5	352	1.4	156.6	8.4
90	9.4	4.5	350	1.4	173.5	9.3
120	9.4	4.5	349	1.4	193.2	10.4
0	15.8	3.0	446	1.4	159	8.5
30	15.8	3.2	433	1.5	285	15.3
60	15.8	3.2	429	1.5	333	17.9
90	15.8	3.3	425	1.5	373	20.0
120	15.8	3.4	422	1.5	415	22.3

Leaching conditions: Pulp density = 10% w/w⁻¹; pulp pH = 1.5; leaching time = 2 h; agitation speed = 300 rpm; sediment particle size = <70 µm; initial pulp pH = 7.6, initial pulp ORP = -75 mV; initial Cu concentration = 1 864 mg kg⁻¹.

ANNEXE B:

SEQUENTIAL EXTRACTION RESULTS OF SEDIMENT SAMPLES (SEDIMENT 13S, 14B, AND 24A)

Tableau 6.2 Sequential extraction results (proportion in %) of the sediment samples 13S, 14B, and 24A

Metals	13S						14B						24A					
	EF ^a	CF ^b	IOF ^c	MOF ^d	OSF ^e	RF ^f	EF	CF	IOF	MOF	OSF	RF	EF	CF	IOF	MOF	OSF	RF
Cd	1.4	11.3	1.4	38.0	29.6	18.3	3.5	15.2	3.4	43.7	21.7	12.6	4.2	21.1	3.6	42.1	6.8	22.3
Cr	0.0	0.9	0.1	9.7	12.0	77.4	0.0	0.8	0.0	10.1	14.7	74.3	0.0	0.5	0.0	9.8	10.7	78.8
Cu	0.0	0.3	0.1	0.4	80.6	18.6	0.0	0.9	0.1	0.6	78.5	20.0	0.0	3.2	0.1	0.8	82.5	13.3
Fe	0.0	13.8	3.1	28.9	5.5	48.7	0.0	5.6	2.0	24.0	10.7	57.6	0.0	2.5	1.4	24.4	7.4	64.3
Mn	1.1	7.5	1.3	22.6	12.2	55.3	1.4	4.6	1.0	25.1	13.3	54.6	2.5	19.5	1.1	30.6	17.9	28.6
Ni	0.0	2.5	0.5	21.8	11.6	63.5	0.0	1.5	0.4	24.1	14.3	59.7	0.0	0.5	0.1	7.5	11.9	80.1
Pb	0.1	16.2	1.5	40.7	1.4	40.2	0.3	15.7	1.2	41.0	2.2	39.5	0.0	2.0	0.1	0.5	71.4	26.0
Zn	0.0	17.8	5.6	34.1	20.7	21.7	0.0	16.2	5.7	41.3	16.9	20.0	0.0	2.0	1.6	22.5	9.0	64.9

EF = Exchangeable fraction; CF = Carbonate fraction; IOF = Iron oxide fraction; MOF = Manganese oxide fraction; OSF = Organic-sulfide fraction; RF = Residual fraction.



ANNEXE C1:

FLOTATION RESULTS OF COPPER CONTAMINATED SEDIMENT (SEDIMENT-25G) WITH KAX AND DTP AS ANIONIC SULPHIDE SPECIFIC COLLECTORS

Tableau 6.3 Preliminary flotation results obtained for copper contaminated sediments using KAX and DTP as anionic sulphide specific collectors

Collector	Mass recovery (%)	Cu recovery (%)	Cu removal (%)	CF of Cu
DTP*(0.4 g kg ⁻¹); pulp pH (5.5-6.0)	23.5	38.8	20.0	1.65
DTP (0.8 g kg ⁻¹); pulp pH (5.5-6.0)	23.1	43.8	27.0	1.90
KAX**(0.4 g kg ⁻¹); pulp pH (6.0-6.5)	19.5	47.9	35.2	2.45
KAX (0.8 g kg ⁻¹); pulp pH (6.0-6.3)	21.4	63.5	53.5	2.96

Flotation conditions: Pulp density = 10% w w⁻¹; Agitation speed = 1 200 rpm; Airflow rate = 4 m³ h⁻¹; MIBC = 0.24 g kg⁻¹; Pre-conditioning = 20 min; Conditioning = 10 min; Flotation time = 4 min; *DTP = Dialkyl (butyl) dithiophosphate (C₈H₁₈O₂S₂Na); **KAX = Potassium amyl xanthate (C₆H₁₂OS₂K).

ANNEXE C2:

FLOTATION OF COPPER CONTAMINATED SEDIMENT WITH AND WITHOUT CHEMICAL PRE-TREATMENT (SULPHIDISATION) USING Na_2S

Tableau 6.4 Flotation of copper contaminated sediment with and without chemical pre-treatment (sulphidisation) using Na_2S

Collector	Mass recovery (%)	Cu recovery (%)	Cu removal (%)	Cu C.F
KAX (0.8 g kg^{-1}); pulp pH = 6.3-6.5	21.4	62.5	50.1	2.92
KAX (0.8 g kg^{-1}) with Na_2S ; pulp pH = 6.5	22.3	63.3	47.5	2.84
KAX (0.8 g kg^{-1}) with Na_2S ; pulp pH = 8.5	17.6	43.0	26.7	2.44

Flotation conditions: Concentration of $\text{Na}_2\text{S} = 2 \text{ g kg}^{-1}$; Pulp density = 10% w/w; Agitation speed = 1 200 rpm; Airflow rate = $6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$; MIBC = 0.24 g kg^{-1} ; Pre-conditioning = 20 min; Conditioning with $\text{Na}_2\text{S} = 10 \text{ min}$; Conditioning with KAX = 10 min; Flotation time = 4 min.

ANNEXE C3:

EFFECT OF IONIC STRENGTH ON CU FLOTATION SELECTIVITY

Tableau 6.5 Effect of ionic strength on Cu flotation selectivity

Run	Ionic strength NaCl (M)	Cu recovery (%)	Cu removal (%)	Mass recovery (%)	Cu CF
A	0.5	53.4	35.7	27.6	1.9
B	0.1	51.4	38.6	20.9	2.5
C	0.01	53.7	43.9	17.4	3.1
D	0	49.6	39.2	17.0	2.9

Flotation conditions: Pulp density = 10 % w w⁻¹; Agitation speed = 1 000 rpm; Airflow rate = 4 m³ h⁻¹; MIBC = 0.24 g kg⁻¹; Pre-conditioning = 20 min; Conditioning = 10 min; KAX = 1.2 g kg⁻¹; Flotation time = 4 min.



ANNEXE D:

MULTIPLE FLOTATION RESULTS OF SEDIMENT 13S, 14B, AND 24 A

Tableau 6.6 Multiple flotation results of sediment 13S

Flotation results	Sediment 13S								
	Run A			Run B			Run C		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Feed mass (%)	100	86	79	100	86	78	100	84	75
Froth mass (%)	14	8	4	14	8	3	16	9	5
Tail mass (%)	86	79	74	86	78	74	84	75	71
Metals concentrations (mg kg ⁻¹)									
Feed soil									
Cu	1686	1062	645	1728	1087	614	1695	989	595
Pb	89	66	53	90	67	52	90	66	53
Zn	257	219	186	261	222	184	252	211	179
ΣPAHs	18	16	10	19	17	7	34	21	13
Tailings									
Cu	1062	645	530	1087	614	507	989	595	477
Pb	66	53	47	67	52	46	66	53	46
Zn	219	186	172	222	184	172	211	179	164
ΣPAHs	15.6	9.8	5.5	16.6	6.5	4.2	20.6	12.9	6.9
Froth									
Cu	5583	5307	2661	5656	5550	3005	5394	4461	2409
Pb	231	202	158	231	209	169	217	180	153
Zn	495	561	421	498	582	466	467	493	414
ΣPAHs	30	74	86	30	112	58	105	89	104

^aF1 = 1st Flotation; ^bF2 = 2nd Flotation; ^cF3 = 3rd Flotation.

Tableau 6.7 Multiple flotation results of sediment 14B

Flotation results	Sediment 14B								
	Run A			Run B			Run C		
	F1 ^a	F2 ^b	F3 ^c	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Feed mass (%)	100	86.5	76.5	100	87.0	77.0	100	85.9	75.6
Froth mass (%)	13.5	10.0	4.6	13.0	9.9	5.4	14.1	10.3	6.4
Tail mass (%)	86.5	76.5	71.9	87.0	77.0	71.7	85.9	75.6	69.2
Metals and PAHs concentrations (mg kg ⁻¹)									
Feed soil									
Cu	1370	1020	676	1578	1148	744	1388	1039	682
Pb	105	85.3	71.2	114	94.6	78.2	104	84.3	69.8
Zn	240	214	181	249	219	189	235	208	176
ΣPAHs	29.8	26.5	13.1	31.9	29.1	14.9	32.3	29.0	14.7
Tailings									
Cu	1020	676	564	1148	744	595	1039	682	527
Pb	85.3	71.2	65.0	94.7	78.2	67.3	84.3	69.8	61.0
Zn	214	181	167	219	189	170	208	176	156
ΣPAHs	26.5	13.1	5.7	29.1	14.9	5.7	29.0	14.7	4.9
Froth									
Cu	3612	3664	2404	4447	4285	2720	3514	3672	2354
Pb	230	194	168	239	223	223	221	192	165
Zn	408	470	401	449	455	441	399	448	391
ΣPAHs	51.2	130	127	50	140	137	52.5	135	120

^aF1 = 1st Flotation; ^bF2 = 2nd Flotation; ^cF3 = 3rd Flotation.

Tableau 6.8 Multiple flotation results of sediment 24A

Flotation results	Sediment 24A								
	Run A			Run B			Run C		
	F1 ^a	F2 ^b	F3 ^c	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Feed mass (%)	100.0	89.1	79.2	100.0	89.6	80.9	100.0	89.3	81.2
Froth mass (%)	10.9	9.9	4.1	10.4	8.7	3.5	10.7	8.1	3.7
Tail mass (%)	89.1	79.2	75.0	89.6	80.9	77.4	89.3	81.2	77.5
Metals and PAHs concentrations (mg kg ⁻¹)									
Feed soil									
Cu	879	483	319	888	518	332	884	513	350
Pb	46.2	35.6	28.5	48.1	37.5	30.6	-	-	-
Zn	128	106	88.4	129	108	88.2	128	107	89.3
ΣPAHs	1.7	1.2	0.6	1.6	1.1	0.5	1.5	1.0	0.5
Tailings									
Cu	483	319	271	518	332	281	513	350	296
Pb	35.6	28.5	25.8	37.5	30.6	27.7	-	-	-
Zn	106	88.4	82.3	108	88.2	82.3	107	89.3	83.4
ΣPAHs	1.2	0.6	0.3	1.1	0.5	0.4	1.0	0.5	0.3
Froth									
Cu	4104	1791	1194	4086	2242	1462	3962	2164	1463
Pb	133	93.0	77.2	140	101	94.9	-	-	-
Zn	315	243	198	317	288	218	305	281	211
ΣPAHs	5.6	6.4	4.9	5.8	6.8	3.7	5.3	6.0	4.4

^aF1 = 1st flotation; ^bF2 = 2nd flotation; ^cF3 = 3rd flotation.

