

Centre Eau Terre Environnement

Traitement électrochimique des eaux minières contaminées par des sulfates

Par

Ilham Hildaa Nado Paré

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès Sciences (M.Sc.)

Jury d'évaluation

Président du jury et
Examineur interne

Kokou Adjallé
INRS

Directeur de recherche

Patrick Drogui
INRS

Directeur de recherche

Mokhtar Jaait
ISHÉDD

Examineur externe

Yohan Ridardson
2iE

REMERCIEMENTS

Ressentir de la gratitude et ne pas l'exprimer est comme envelopper un présent et ne pas l'offrir, disait William Arthur Ward. Mon travail serait alors incomplet si je manque de remercier ces personnes qui m'ont énormément aidée dans sa réalisation.

Je remercie avant tout mon DIEU, lui qui ne faillit jamais. Il m'a permis d'achever ce travail et d'atteindre mes objectifs. Il a toujours été là malgré les hauts et les bas.

Je remercie les personnes sans lesquelles je n'aurai pas vu le jour, mes parents (Sidi et Alice). Malgré la distance, ils ont été pour moi d'un soutien infaillible.

Je remercie sincèrement Mr Drogui qui m'a donné l'immense opportunité d'apprendre à ses côtés et qui a toujours été disponible pour ses étudiants.

Je remercie Mr El Haji et par lui, toute l'institution d'ISHEDD pour son aide et son assistance dans la réalisation de mon travail.

Je remercie Mr Jaait, Mr Kokou et Mr Richardson pour leur aide dans la correction de mon travail. Leurs conseils m'ont été d'une précieuse aide.

Je remercie particulièrement Mlle Benguit, qui n'a ménagé aucun effort dans la réalisation de mon travail. Elle était toujours disponible.

À mes sœurs (Nouria et Neidjma), à ma chère amie Astrid Tougma, à mes tantes et oncles, je dis merci du fond du cœur.

Une mention spéciale à mon bien-aimé pour sa présence dans ma vie. Merci d'avoir été là malgré vents et marées.

Je remercie toutes ces personnes qui de près au loin ont contribué à la réalisation de mon travail.

RÉSUMÉ

Bien que les exploitations minières soient d'une importance économique avérée, elles sont associées à des problèmes environnementaux tels que les drainages miniers acides (DMA). Les DMA sont formés à la suite de la réaction de l'eau, de l'air et des minerais contenant du soufre. L'élimination des sulfates dans les eaux minières contribue alors à la préservation des ressources en eau en limitant la formation de DMA et en évitant ainsi leurs impacts néfastes sur l'environnement. Le but de cette étude est de proposer une filière de traitement électrolytique des eaux minières chargées en ions sulfates en combinant électrocoagulation (EC), l'électrodialyse (ED) et l'électro-oxydation (EO). Une telle filière permet grâce à l'utilisation de l'EC d'assurer une clarification des eaux, avant le dessalement par ED, suivie du traitement subséquent par EO du concentrât (chargé en ions sulfates) en vue de la production in situ de persulfates et la désinfection des eaux résiduaires. Le prétraitement des effluents miniers par électrocoagulation à 0,5 A pendant 15 min moyennant une anode en aluminium a permis de réduire leur turbidité et leur contenu en MES respectivement de 86 et 81%. L'étude paramétrique et l'optimisation de la récupération des sulfates par électrodialyse des effluents miniers ont permis de réduire la concentration en sulfates de 1225 à 55 mg/L en appliquant 0,66 A pendant 39 min. L'électro-oxydation des sulfates a permis en moyenne de produire 0,14 mmol/L de persulfates à 2 A pendant un temps d'électrolyse de 60 min. Appliqués à la désinfection des eaux usées municipales, ces oxydants électro-générés ont permis l'abattement de plus de 95% des coliformes fécaux.

Mots-clés : Sulfate, drainage minier acide, électrolytique, électrocoagulation, électrodialyse, électro-oxydation, électrode, étude paramétrique, optimisation de la récupération des sulfates

ABSTRACT

Although mining operations are of proven economic importance, they are associated with environmental problems such as acid mine drainage (AMD). AMD is formed as a result of the reaction of water and air on sulfur-bearing ores. The elimination of sulfates in mining waters contributes to the preservation of water resources by limiting the formation of AMDs and thus avoiding their harmful impacts on the environment. The aim of this study is to propose an electrolytic treatment process for mine water loaded with sulfate ions by combining electrocoagulation (EC), electrodialysis (ED) and electro-oxidation (EO). Thanks to the use of EC, such a process allows a clarification of the water, before desalination by ED, followed by the subsequent treatment by EO of the concentrate (loaded with sulphate ions) for the in situ production of persulfates and the disinfection of the wastewater. Pre-treatment of the mine effluent by electrocoagulation at 0.5 A for 15 min with an aluminum anode reduced turbidity and TSS content by 86 and 81% respectively. The parametric study and optimization of sulfate recovery by electrodialysis of mining effluents allowed to reduce the sulfate concentration from 1225 to 55 mg/L by applying 0.66 A for 39 min. Sulfate electrooxidation produced an average of 0,14 mmol/L persulfates at 2 A for an electrolysis time of 60 min. When applied to municipal wastewater disinfection, these electro-generated oxidants resulted in the removal of more than 95% of fecal coliforms.

Keywords : Sulphate, DMA, electrolytic, electrocoagulation, electrodialysis, electro-oxidation, electrode, parametric study, optimization of sulphate recovery

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT.....	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX	XIII
1 INTRODUCTION	1
2 REVUE DE LITTÉRATURE	3
2.1 ORIGINE DES SULFATES DANS L'ENVIRONNEMENT	3
2.2 USAGE DES SELS ASSOCIES AUX SULFATES.....	4
2.3 LES SULFATES DANS LES REJETS MINIERs	5
2.3.1 Le drainage minier acide : Définition et origine.....	5
2.3.2 Caractéristiques des drainages miniers acides	6
2.3.3 Impacts des drainages miniers acides sur l'environnement	8
2.4 METHODES D'ELIMINATION DES SULFATES DES DRAINAGES MINIERs ACIDES	9
2.5 TRAITEMENTS PHYSICO-CHIMIQUES.....	10
2.5.1 Traitement à la chaux.....	10
2.5.2 Traitement calcaire.....	10
2.5.3 Autres méthodes de précipitations des sulfates	11
2.5.3.3 <i>Précipitation par ajout de sels de baryum</i>	12
2.6 LES TRAITEMENTS BIOLOGIQUES.....	14
2.6.1 Les zones humides	14
2.7 TRAITEMENTS PHYSIQUES.....	15
2.7.1 Nanofiltration	15
2.7.2 Procédés d'adsorption	15
2.7.3 Résines échangeuses d'ion	16
2.7.4 Coagulation-floculation suivie de la flottation à l'air dissous.....	17
2.7.5 Techniques de traitement électrolytique	18
2.7.5.1. Électrocoagulation	18
2.7.5.2. Électrodialyse	20
2.8 SYNTHÈSE DES PROCÉDES D'ELIMINATION DES SULFATES.....	23
3 OBJECTIFS, ORIGINALITE, HYPOTHESES DE RECHERCHE ET DEMARCHE EXPERIMENTALE.	25
3.1 OBJECTIFS DE RECHERCHE.....	25
3.1.1 Objectif principal.....	25

3.1.2	Objectifs spécifiques	25
3.2	ORIGINALITE	25
3.3	HYPOTHESES DE RECHERCHE	26
3.4	METHODOLOGIE DE RECHERCHE	26
4	MATERIELS ET METHODES.....	29
4.1	DESCRIPTION DU SITE D'ECHANTILLONNAGE.....	29
4.2	DESCRIPTION DES CELLULES EXPERIMENTALES	30
4.2.1	Cellule d'électrocoagulation	30
4.2.2	Cellule d'électrodialyse	31
4.2.3	Cellule d'électrooxydation	32
4.3	DESCRIPTION DES PLANS D'EXPERIENCE	33
4.3.1.	ÉTUDE PARAMETRIQUE.....	34
4.3.2.	MODELISATION ET OPTIMISATION PAR PLAN COMPOSITE CENTRAL	34
4.4	METHODES ANALYTIQUES.....	37
5	RESULTATS ET DISCUSSION.....	39
5.1.	Caractérisation de l'eau minière	39
5.2	PRÉTRAITEMENT DES EAUX MINIÈRES PAR ÉLECTROCOAGULATION.....	40
5.2.1	Essais d'électrocoagulation en batch statique.....	40
5.2.2	Prétraitement des eaux usées minières en procédé continue.....	42
5.3	RÉCUPÉRATION DES SULFATES DES EAUX USÉES MINIÈRES.....	43
5.3.1	Comparaison de l'élimination des sulfates par électrocoagulation et par électrodialyse	43
5.3.2	Récupération des sulfates des eaux usées minières par électrodialyse	46
5.3.2.1	Détermination de l'intensité limite de courant pour l'opération de l'électrodialyse	46
5.3.2.2	Étude paramétrique par la conception factorielle	46
5.3.2.3	Modélisation de l'élimination des sulfates par la méthodologie de surface de réponses....	49
5.3.3	Optimisation de la récupération des sulfates par électrodialyse	52
5.4	VALORISATION DE LA SAUMURE DE SULFATES EN PERSULFATES	56
5.5	DÉSINFECTION DES EAUX USÉES MUNICIPALES PAR LES OXYDANTS GÉNÉRÉS À PARTIR DE LA SAUMURE DE SULFATES	58
5.5.1	Prétraitement des eaux usées municipales	58
5.5.2	Désinfection des eaux usées municipales	59
6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	61
7	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	63

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : SCHEMA D'UNE CELLULE D'ELECTROCOAGULATION	19
FIGURE 2 : SCHEMA D'UNE CELLULE D'ELECTRODIALYSE	21
FIGURE 3 : DESCRIPTION DE LA METHODOLOGIE DE RECHERCHE	28
FIGURE 4 : LOCALISATION DU SITE ABANDONNÉ DE MANITOU, QUÉBEC, CANADA (MAQSOU ET AL. 2016A)	29
FIGURE 5 : LOCALISATION DU DEVERSOIR PRINCIPAL SUR LE SITE MANITOU	30
FIGURE 6 : DISPOSITIF D'ELECTROCOAGULATION	31
FIGURE 7 : DISPOSITIF D'ELECTRODIALYSE	32
FIGURE 8 : DISPOSITIF D'ELECTRO-OXYDATION	33
FIGURE 9 : L'EAU MINIERE AVANT ET APRES TRAITEMENT AVEC UNE ANODE EN AL, UN TEMPS DE TRAITEMENT DE 15 MIN ET UNE INTENSITE DU COURANT DE 0,5A.....	43
FIGURE 10 : CONCENTRATION DES SULFATES DES EAUX MINIERES EN FONCTION DES DIFFERENTS TESTS D'ELECTROCOAGULATION.....	44
FIGURE 11 : ÉLIMINATION DES SULFATES (MG/L) AU COURS DE TEMPS PAR ELECTRODIALYSE.....	45
FIGURE 12 : VARIATION DE LA RESISTANCE EN FONCTION DE L'INVERSE DE L'INTENSITE SUR L'EAU RECONSTITUEE (3410MG/L DE SULFATES).....	46
FIGURE 13 : INFLUENCE DES VARIABLES OPERATOIRES SUR LA CONCENTRATION DES SULFATES DANS LE DILUAT ET DANS LE CONCENTRAT ET SUR LA CONSOMMATION ENERGETIQUE.	49
FIGURE 14 : SURFACE DE REPONSES DE LA CONCENTRATION DE SULFATES DANS LE DILUAT	52
FIGURE 15 : SURFACE DE REPONSES DE LA CONCENTRATION DE SULFATES DANS LE CONCENTRAT (A) ET DE LA CONSOMMATION ENERGETIQUE (B)	52
FIGURE 16 : MEMBRANE ANIONIQUE COLMATEE	56
FIGURE 17 : PRODUCTION DES OXYDANTS TOTAUX EN FONCTION DU TYPE D'ANODE A UNE INTENSITE DE COURANT DE 1A	57
FIGURE 18 : PRODUCTION DES OXYDANTS TOTAUX EN FONCTION DE L'INTENSITE AVEC L'ANODE EN Nb/BDD	58
FIGURE 19 : PRODUCTION DES OXYDANTS TOTAUX EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN SULFATES ; Nb/BDD 2A.....	58
FIGURE 20 : LES MES EN FONCTION DU TEMPS AU COURS DU TRAITEMENT PAR EC	59

<i>FIGURE 21 : POURCENTAGE DE REDUCTION DES COLIFORMES FECAUX EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES OXYDANTS TOTAUX</i>	<i>60</i>
---	-----------

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : VARIATION DE LA CONCENTRATION DE SULFATES EN FONCTION DU TYPE ET LA LOCALISATION DES MINES (FERNANDO 2018)	7
TABLEAU 2 : SYNTHÈSE DES PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES SULFATES	23
TABLEAU 3 : DÉTERMINATION DES FACTEURS, DE LEUR VALEUR ET DES RÉPONSES	34
TABLEAU 4 : CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES EFFLUENTS MINIERES ISSUS DE LA MINE MANITOU.....	39
TABLEAU 5 : CONCENTRATION EN MES ET EN TURBIDITÉ RÉSIDUELLES DES EAUX MINIERES TRAITEES PAR EC A 0.5A EN FONCTION DU TYPE D'ANODE ET DU TEMPS DE TRAITEMENT	42
TABLEAU 6 : RÉSULTATS DES TESTS D'ÉLECTRODIALYSE SUR LES EAUX MINIERES RECONSTITUEES SUIVANT LE PLAN FACTORIEL (2 ³).....	47
TABLEAU 7 : LES VALEURS DES FACTEURS ET DES RÉPONSES PAR APPLICATION DU PLAN COMPOSITE CENTRAL SUR L'EAU RECONSTITUÉE SYNTHÉTIQUEMENT	49
TABLEAU 8 : : ÉQUATIONS MODÈLES DES RÉPONSES EN FONCTION DU TEMPS A ET DE L'INTENSITÉ DE COURANT APPLIQUÉE B ET DU DÉBIT DE RECIRCULATION C	50
TABLEAU 9 : APPLICATION DE L'ED DANS LES CONDITIONS OPTIMALES POUR LE TRAITEMENT DES EAUX MINIERES RECONSTITUÉES.....	53
TABLEAU 10 : APPLICATION DES CONDITIONS OPTIMALES D'ÉLECTRODIALYSE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX MINIERES	55
TABLEAU 11 : COLIFORMES FÉCAUX DANS LES EUM' BRUTES VS CLARIFIÉES ET TAUX DE RÉDUCTION.....	59

1 INTRODUCTION

L'industrie minière occupe une grande place socioéconomique au Canada. En 2018, elle rapportait plus de 47 milliards de dollars et offrait 626 000 emplois directs et indirects dans tout le pays (Giroux 2021). Au Québec, il y a par exemple plus d'une trentaine de mines actives. Chacune d'entre elles génère annuellement des résidus miniers de l'ordre du million de tonnes sous forme de roches (Gouvernement du Québec 2017; Tardif-Drolet et al. 2019). Ces derniers sont dans la plupart du temps déposés en surface sous forme de haldes à stérile et dans des parcs à résidus. Ils causent généralement des risques environnementaux qui peuvent parfois devenir majeurs (Vick 1990; Tardif-Drolet et al. 2019). Parmi eux, les eaux de drainage de ces dépôts s'acidifient progressivement dans le temps par la suite à la production de l'acide sulfurique. Ladite production résulte de l'oxydation des sulfures métalliques en présence de l'eau et de l'air. En effet, les sulfures, l'eau et l'air constituent les causes de l'apparition de drainages miniers acides (DMA) qui, depuis les années 1900, suscitent un intérêt particulier (Blais 1991). Les réactions biochimiques à la base de la production des DMA peuvent persister à long terme, se poursuivant pendant des siècles, jusqu'à l'oxydation complète des sulfures présents dans les roches et dans les résidus (Vick 1990). Les DMA se caractérisent par leur teneur élevée en sulfates et en métaux lourds (Kieu, Müller et Horn 2011; Kiran, Pakshirajan et Das 2017; Kumar et Pakshirajan 2020; Virpiranta et al. 2022).

Afin de réduire les impacts résultant de l'acidification des dépôts miniers sur l'environnement, les gouvernements fédéraux et provinciaux ont entrepris depuis des années d'imposer aux exploitants miniers la restauration des sites dangereux (Blais 1991). Parmi les mesures palliatives, l'isolation des sulfures présents dans le DMA est préconisée (Toussaint 2016). C'est dans cette optique que le traitement des eaux minières contaminées par les sulfates au travers de leur récupération et de leur valorisation est abordé. Pour ce faire, certaines méthodes conventionnelles ont été utilisées dans certaines études. Elles se sont avérées certes performantes, mais les méthodes électrochimiques se distinguent par leurs caractères non-polluant, économique, automatisable et opérable à des temps de traitement relativement réduit (Drogué, Blais et Mercier 2007; Dia et al. 2016).

Ce travail de recherche a pour but de limiter les impacts environnementaux des drainages miniers acides par l'élimination à la source des sulfates qui y sont contenus. De point de vue technique, l'apport de cette étude réside dans la combinaison de trois procédés électrolytiques aboutissant à la récupération puis à la valorisation des sulfates en persulfates. Il s'intègre alors dans une

démarche durable en valorisant les sulfates en persulfates qui peuvent servir à la désinfection d'effluents résiduels.

2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Origine des sulfates dans l'environnement

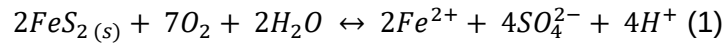
Le soufre est un élément essentiel à la vie. Il est présent partout sur Terre (atmosphère, océans, continents) et aussi chez tous les êtres vivants sous forme de molécules organiques telles que la méthionine et la cystéine, qui sont des acides aminés essentiels à la vie. Dans l'atmosphère, on rencontre le soufre sous forme de gaz tels que le dioxyde de soufre (SO_2) et l'hydrogène sulfuré (H_2S). Ces derniers proviennent de la minéralisation de la matière organique en fonction du pH du milieu ou du métabolisme de certaines bactéries telles que les bactéries Désulfovibrio. Les volcans participent au cycle du soufre en produisant d'énormes quantités de sulfates (Callac 2013).

À l'état minéral, le soufre est présent dans le sol, surtout dans les schistes bitumineux, le charbon, les hydrocarbures et dans les minerais tels que la pyrite (FeS_2). La pyrite se forme par association du fer au soufre lors des phases sédimentaires. Cependant, les activités anthropiques, notamment les exploitations minières, contribuent à l'augmentation du soufre dans l'environnement (Odin et al. 2018).

Le soufre est à l'origine de la présence des sulfates et sulfites dans l'environnement. En effet, associé au fer (pyrite), il s'oxyde en présence d'oxygène en sulfates. Les sulfates peuvent s'oxyder en sulfites qui, dans des conditions anaérobies strictes, sont réduits en sulfure (H_2S) par des bactéries sulfatoréductrices. Ces dernières les utilisent comme accepteur d'électrons. Les donneurs d'électrons peuvent être soit des composés organiques variés ou l'hydrogène (Bordé, Bach et Bony 2021).

D'après le Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales (CNRTL), les sulfates sont des sels ou esters de l'acide sulfurique (H_2SO_4). Leur formule chimique est SO_4^{2-} . Ils sont présents dans la quasi-totalité des eaux naturelles (Callac 2013).

En plus de provenir de l'oxydation des minerais soufrés, les sulfates sont également issus de l'érosion de schistes ou des déchets industriels. Ils constituent un des éléments majeurs des composés dissouts dans l'eau de pluie (Fernando et al. 2018). Les sulfates proviennent également de la dissociation de la pyrite qui est fréquemment rencontrée dans le domaine minier. Dans les eaux minières, les sulfates sont rencontrés suite à l'oxydation des minéraux sulfurés. En effet, l'oxydation directe de cette roche entraîne sa dissociation des ion ferreux et des sulfates selon l'équation suivante (Gagné-turcotte 2021) :



Ainsi, le degré d'oxydation de la pyrite renseigne sur la teneur en sulfate dans le drainage minier acide (DMA) (Pelletier-Allard et al. 2014).

2.2 Usage des sels associés aux sulfates

La présence de sulfates dans l'environnement est accentuée par les activités anthropiques. En effet, une étude réalisée au niveau des tanneries révèle que la teneur en sulfates dans des échantillons qui y sont prélevés va jusqu'à 6000mg/L. Ces teneurs élevées sont dues à l'utilisation du sulfate de chrome comme agent de tannage et du sulfate d'aluminium employé lors de l'étape de déchaulage (Aboulhassan et al. 2008).

De même, les engrais constituent une source d'apport en sulfates aussi bien dans les eaux de surface que souterraines. Par exemple, l'application d'engrais sulfatés accentue la présence de sulfates dans l'environnement. Une étude réalisée au niveau des eaux souterraines du haut bassin du Ziz (Maroc) en 2014 a révélé une concentration de sulfates de 1436 mg/L qui s'expliquait par l'usage d'engrais riche en sulfates dans cette région (Nouayti, Khattach et Hilali 2015).

Aussi, les industries comme celles minières, les fonderies, les usines de papeterie kraft, les usines textiles emploient les sulfates dans leur processus de transformation. Ils se retrouvent alors dans l'environnement aquatique avec leurs rejets (Delisle et Schmidt 1977) ; Gouvernement du Canada 1987). L'industrie minière est d'ailleurs le principal producteur de flux d'eaux usées riches en soufre. L'effluent issu de l'excavation et du traitement des minéraux contient des concentrations élevées de sulfates (Johnson et Hallberg 2005; Mamelkina et al. 2017).

Des produits à base de sulfates ou d'acide sulfurique servent aussi dans la fabrication de nombreux produits chimiques, teintures, verres, papiers, savons, textiles, fongicides, insecticides, composés astringents et émétiques (Greenwood, N. N. and A. Earnshaw 1984; Gouvernement du Canada 1987).

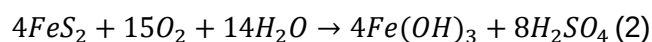
Le sulfate d'aluminium (alun) sert d'agent de coagulation dans le traitement de l'eau potable ; le sulfate de cuivre a servi aux États-Unis pour la limitation des algues bleues dans les eaux brutes et les réserves publiques d'eau (McGuire et al. 1984; Gouvernement du Canada 1987).

L'eau de mer compte une concentration d'environ 2 700 mg/L de sulfate et d'où estime que les embruns marins ajoutent 1,7 million de tonnes de sulfates chaque année dans l'atmosphère canadienne. En outre, les activités anthropiques canadiennes constituent de grandes sources de rejets de sulfates. Par exemple, dès les années 70, la fonte des métaux de base, le traitement des gaz acides et la combustion de carburants libéraient environ 3 millions de tonnes de sulfates dans l'atmosphère ; le transport transfrontalier à partir de 20 localités principales du nord des États-Unis en libérait 3,4 millions de tonnes (Katz 1977; Gouvernement du Canada 1987).

2.3 Les sulfates dans les rejets miniers

2.3.1 Le drainage minier acide : Définition et origine

L'activité minière se caractérise principalement par l'extraction des minéraux et métaux tels que l'or, le cuivre et le nickel. Cette activité est malheureusement associée à des problèmes de drainage acide (DMA) (Azapagic 2004). En effet, ils sont formés suite à des réactions chimiques de matériaux contenant du sulfure, comme le fer (pyrite), le zinc (sphalérite), le cuivre (chalcoppyrite) et le nickel (pentlandite), en présence d'oxygène et d'eau (Keith et Vaughan 2000; Johnson et Hallberg 2005; Akcil et Koldas 2006). Le drainage minier acide est également appelé drainage rocheux acide (DRA). Il est lié à la minéralogie de la matière rocheuse locale et à la disponibilité de l'eau et de l'oxygène. La formule suivante décrit le processus de formation d'oxydation de la pyrite.



L'oxydation des sulfures résulte d'une oxydation à la fois abiotique et biotique (Johnson et Hallberg 2003) décrites comme suit :

- L'oxydation abiotique se produit suite l'implication d'un composé chimique inorganique. Il s'agit de l'eau et l'air dans la plupart des cas.
- L'oxydation biotique, quant à elle, se produit suite à l'implication de microorganismes à savoir les bactéries tels que les *Sulfolobus metallicus*, connues pour leur capacité à oxyder les sulfures métalliques (Johnson et Hallberg 2005).

Le processus d'apparition du DMA se passe certes naturellement, mais l'exploitation minière contribue à amplifier sa génération en augmentant la quantité de sulfure dans le milieu. Le développement des activités minières entraîne alors la formation de plus en plus de DMA. Ces derniers constituent désormais l'un des problèmes majeurs de la recherche sur l'eau (Akcil et

Koldas 2006; Fernando et al. 2018). Le DMA est caractérisé par un pH bas (acide comme son nom l'indique), et des concentrations élevées de métaux lourds tels que le fer et le cuivre. Il peut contaminer les eaux de surface et souterraines, ainsi que les sols (Peppas, Komnitsas et Halikia 2000; Fernando et al. 2018).

Le Canada se classe comme étant un des plus grands exportateurs de minéraux et de biens minéraux manufacturés au monde. En effet, son contexte géologique permet une exploitation minière variée. On y rencontre ainsi une diversité de mines de métaux de base (fer, cuivre, zinc, nickel, plomb), de métaux précieux (or, argent), de diamants, d'uranium et de divers minéraux industriels (sel, potasse, amiante). Il y a également d'importantes exploitations de charbon, de gaz naturel et de pétrole. Une quantité non négligeable de résidus miniers découlent alors de ces exploitations. Il y avait, dès le début des années 2000, environ 7 milliards de tonnes de résidus miniers et 6 milliards de tonnes de roches stériles entreposées en surface. Plusieurs sites orphelins générateurs de drainage minier acide continuent de causer des torts à l'environnement. Au Québec seulement, c'est plus de 13 000 hectares qui sont recouverts par ces divers rejets (Aubertin et al. 2000).

2.3.2 Caractéristiques des drainages miniers acides

La formation du DMA est influencée par les paramètres hydriques comme la teneur en eau du milieu, les paramètres physiques comme la granulométrie, densité, perméabilité du milieu, les paramètres physico-chimiques tel que le pH et les paramètres biologiques comme les microorganismes actifs (Rouez 2008).

Il n'est pas possible de caractériser de manière spécifique le DMA, car ses paramètres varient d'un DMA à un autre. Par exemple, la concentration en sulfates est très variable d'une mine à une autre (Fernando 2018). Cependant, notons que le DMA se caractérise généralement par pH acide et une concentration élevée en sulfates et métaux lourds (Toussaint 2016). Le tableau 1 témoigne de la variabilité de la concentration en sulfates des DMA en fonction du métal extrait.

Tableau 1 : Variation de la concentration de sulfates en fonction du type et la localisation des mines (Fernando 2018)

Localisation de la mine	Minerai extrait	Concentration en sulfates (mg/L)	Références
Witwatersatnd Basin, South Africa	Or	4800	(Bologo, Maree et Louw 2017)
Harmony mine, South Africa	Or	4800	(Motaung et al. 2008)
Abandoned mine Guanajuato	Argent	3567	(Ángel et al. 2014)
Mine site in Pennsyvania, USA (after lime treatment	Charbon	773	(Hong et al. 2014)
Copper Mine, China	Cuivre	20800	(Bai et al. 2013)
Carnoule's mine, France	Plomb et zinc	2000-7500	(Giloteaux et al. 2013)
Sarcheshmeh Mine, Iran	Cuivre	3000	(Ardejani et al. 2008)
Laudau Colliery, South	Charbon	2650	(Maree et al. 2004)
Brown Mine, Czech Republic	Charbon	500-3500	(Vidlář, Schejbal et Fečko 2002)
Chessy Mines, France	Cuivre	5000	(Foucher et al. 2001)
Nickel Rim Mine Site, Canada	Nikel	2400-4600	(Benner, Blowes et Ptacek 1997)
Avoca Mines, Ireland	Cuivre	10579	Cray (1996)
Gauteng Western basin region, South Africa	Lithium	3500	(Agboola et al. 2017)

2.3.3 Impacts des drainages miniers acides sur l'environnement

La présence de sulfates dans l'eau pourrait favoriser la corrosion de l'acier dans les systèmes d'alimentation en eau. Les bactéries sulfatoréductrices peuvent également jouer un rôle dans l'altération des tuyaux métalliques (Gouvernement du Canada 1987).

Aussi, l'oxyde de propanethial, en présence de dioxygène, aboutit à la formation de sulfate de diallyle et de sulfure d'hydrogène. Ce dernier peut réduire la qualité esthétique de l'eau en lui donnant une odeur et un goût déplaisant, accélérer la corrosion des tuyaux de métal et de béton (R. Faust 1963; Zoeteman 1980; S. D. Faust et Osman 1983).

La présence de sulfates dans l'eau potable peut aussi donner à celle-ci un goût perceptible. Au Canada, la limite des sulfates (sels) dans l'eau potable est de 500 mg/L (Gouvernement du Canada 1987) alors qu'aux États-Unis elle est de 250 mg/L (US EPA 2015).

Les principaux effets physiologiques provoqués par l'ingestion de grandes quantités de sulfates sont la purgation et l'irritation gastro-intestinale. En exemple, les eaux ayant des teneurs en sulfate de magnésium supérieures à 1000 mg/L ont un effet purgatif chez les adultes. Des concentrations plus faibles peuvent agir sur les bébés et sur les adultes qui n'ont pas l'habitude d'une eau sulfatée (National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee 1977).

Le DMA a un impact négatif important sur les espèces aquatiques. En effet, par son acidité, il peut entraîner leur mort. Il affecte aussi bien les espèces benthiques que pélagiques (Davila et al. 2019). Par exemple, il a été prouvé lors de l'étude de l'impact des déchets de la mine de Nador (Maroc) sur l'environnement, que le DMA peut être à l'origine de la destruction d'une grande partie de la biodiversité faunistique et floristique. L'acidité du DMA compromettrait le métabolisme des plantes et des organismes avec lesquels il est contact (Lakrim et al. 2011).

Le DMA est constitué principalement d'acide sulfurique et d'hydroxyde de fer. Ce dernier est composé du fer ferrique qui entraîne l'oxydation d'autres sulfures, réactivant ainsi un relargage des métaux comme le cuivre, le chrome et le cadmium. Ces métaux lourds dépassent alors leur seuil de toxicité dans l'environnement. Aussi, lorsqu'il y a une évaporation de l'eau au cours des périodes sèches, la formation des minéraux sulfatés est favorisée (Lakrim et al. 2011). Ce phénomène est malheureusement perpétuel tant que les sulfures persistent. Les sols pollués par le DMA se retrouvent chargés en certains métaux lourds et deviennent dangereux pour la chaîne trophique. De plus, l'infiltration du DMA dans le sol produit une pollution des eaux souterraines qui sont alors impropres à la consommation (Lakrim et al. 2011). De ce fait, les pays qui héritent

d'un héritage minier historique sont confrontés à une grave menace de pollution de l'eau due aux DMA (Fernando et al. 2018) .

En 2009, une étude réalisée dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue a évalué un coût de 16,5 millions de dollars pour résoudre les problèmes liés au DMA. Dans cette région, la quantité annuelle de résidus miniers rejetés par les usines de traitement de minéraux stockées dans des parcs à résidus miniers était estimée à plus de 10 millions de tonnes (Ratté 2009).

D'une manière générale, les sulfates ne constituent pas une menace (sans avoir excédé leur seuil de tolérance). Cependant, ils peuvent, par réduction, se transformer en sulfites. Les sulfites, quant à eux, constituent un problème beaucoup plus accentué que celui des sulfates, car ils ont une toxicité plus élevée. Par exemple, leur seuil de tolérance dans les eaux de boisson est fixé par l'UE à 10mg/L (Fernando et al. 2018).

La norme de rejet des sulfates dans l'environnement fixée par l'UE (Union Européenne) est de 400mg/L (Abdoul Razak et Adamou 2020). Au Canada, les recommandations du ministère de l'Environnement fixent la norme de rejet des sulfates à 50 mg/L (Ministère de l'environnement 1989).

2.4 Méthodes d'élimination des sulfates des drainages miniers acides

Les sulfates sont des anions qui peuvent occasionner l'apparition du DMA. Leur élimination est alors primordiale. Les méthodes de remédiation disponibles peuvent être classifiées en procédés physiques, chimiques et biologiques (Swanepoel, van Vuuren et Heydenrych 2011). Ces méthodes sont ensuite divisées en techniques actives et passives. Les méthodes actives sont des méthodes nécessitant une maintenance élevée tandis que les passives ne sont certes pas totalement indépendantes, mais nécessitent un niveau de maintenance moins élevé (Johnson et Hallberg 2005).

L'élimination des sulfates peut se faire par des méthodes conventionnelles telles que l'utilisation de la chaux, du calcaire et les zones humides. Il existe également des méthodes récentes comme la filtration, l'électrocoagulation, l'adsorption, l'échange d'ions et la précipitation (Fernando et al. 2018). Le choix de la méthode appropriée peut dépendre des objectifs de traitement et de l'économie. De plus, un certain nombre de procédés hybrides ont été mis en œuvre afin d'augmenter l'efficacité de l'élimination des sulfates de la DMA (Geldenhuis 2003; Maree et al. 2004).

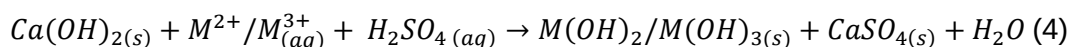
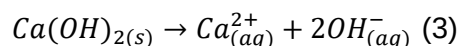
Aussi, des procédés ont été développés, à échelle laboratoire, capables d'éliminer efficacement les sulfates (par exemple, le charbon actif, les résines Amberlyst A21 pour l'échange d'ions, la flottation par air dessous et l'attapulgite non activée), mais leur mise à l'échelle industrielle est souvent difficile (McCarthy 2011; Fernando et al. 2018).

2.5 Traitements physico-chimiques

2.5.1 Traitement à la chaux

L'utilisation de la chaux pour traiter le DMA est une technique rentable. En effet, elle permet la précipitation des sulfates présents dans les effluents contaminés. Par principe, la dissolution de la chaux augmente l'alcalinité du milieu. Le processus est continu et permet à la fois de neutraliser l'acidité de l'eau et de précipiter les métaux. Il fait partie des traitements actifs (Johnson et Hallberg 2005). L'applicabilité de cette méthode dépend principalement de la forte solubilité des hydroxydes métalliques dans l'eau contaminée (Aube et al. 2003).

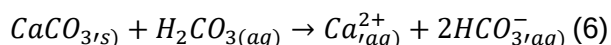
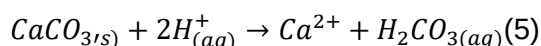
Le traitement à la chaux est avantageux, surtout en raison de sa capacité à éliminer simultanément les métaux lourds dissous (Khorasanipour et al. 2011). Le traitement à la chaux a permis d'atteindre une élimination de 84% de sulfates (Geldenhuys 2003). Les équations suivantes décrivent les différentes réactions produites lors du traitement des DMA par la chaux. Le gypse CaSO_4 précipité est nommé « boue » dans cette méthode de traitement (Aube et al. 2003). L'équation 3 représente la dissolution de la chaux au contact de l'eau et l'équation 4 décrit le mécanisme de précipitation du gypse. Cette précipitation permet ainsi de faire baisser la concentration de sulfates en solution. Elle est fonction de la solubilité de la chaux qui permet d'avoir des ions calcium en solution.



2.5.2 Traitement calcaire

Cette méthode se base sur l'utilisation du calcaire. Des lits de calcaire, généralement construits comme des drains de calcaire anoxiques (DCA) sont utilisés pour ce traitement. Ils n'ont aucun contact avec l'atmosphère. Un revêtement en plastique est alors placé sur le lit de calcaire afin d'empêcher l'apport d'oxygène dans la solution. En effet, la présence d'oxygène rend le milieu oxydant et susciterait des transformations chimiques à la base du DMA (Fernando et al. 2018).

Par l'ajout de calcaire, la solution est rendue basique grâce à l'ion bicarbonate, ce qui neutralise l'acidité du DMA (Gazea, Adam et Kontopoulos 1996; Johnson et Hallberg 2005). Les équations suivantes décrivent comment l'ion bicarbonate est produit à partir du calcaire.



L'alcalinité du système est due à l'ion bicarbonate. De ce fait, afin de produire plus d'ions bicarbonates, la température et le pH peuvent être augmentés, car la solubilité du calcaire en dépend. Cela contribuerait donc à favoriser la production d'ions bicarbonate (Hedin, Watzlaf et Nairn 1994; Johnson et Hallberg 2005).

Ce traitement demande moins d'entretien que celui à la chaux. Il est considéré comme une technique avancée par rapport au traitement conventionnel à la chaux (Ziemkiewicz et al. 1997; Johnson et Hallberg 2005; Akcil et Koldas 2006).

Aussi, l'adoption d'un lit fluidisé de calcaire représente une économie de réactifs chimiques de 29 à 38% comparé à la chaux (Maree, du Plessis et van der Walt 1992; Potgieter-Vermaak et al. 2006).

Des études ont montré que la concentration en sulfates peut être réduite de 86,7% en utilisant du calcaire (Maree et al. 1998). Cette performance a pu être augmentée à 90% en faisant un prétraitement à la chaux (Geldenhuys 2003). Ensuite, l'effluent peut être acheminé vers une zone humide ou vers un processus de traitement subséquent pour obtenir de meilleurs résultats d'élimination des sulfates (Gazea, Adam et Kontopoulos 1996; Johnson et Hallberg 2005). Par contre, lorsque la concentration en sulfate est élevée (Plus de 2000mg/L), le traitement à la chaux s'avère plus rentable et très efficace. (Silva, Lima et Leão 2012).

2.5.3 Autres méthodes de précipitations des sulfates

Les méthodes de précipitation sont les plus utilisées dans le domaine du traitement des eaux usées minières en raison de leur simplicité et de leur faible coût. Un certain nombre de technologies de précipitation performantes existent (Fernando et al. 2018). Les méthodes de précipitation actuelles sont entre autres la précipitation par les sels de calcium, les sels de baryum et les coagulants d'aluminium (Gomelya, Trus et Nosacheva 2014). Il y a également d'autres techniques telles que « SAVMIN » et les traitements aux cendres volantes ou « Fly Ash » (FA). Les précipités résultants sont éliminés par sédimentation ou filtration (Bowell 2004; Bologo, Maree et Carlsson 2012).

2.5.3.1 Procédé SAVMIN

SAVMIN est une technique d'élimination des sulfates introduite par Smit (Smit 1999). Elle a été développée en collaboration avec Mintek, Savannah Mining et le groupe Wren. Le procédé implique la précipitation d'hydroxydes métalliques, des sulfates de calcium, d'ettringite (composé de sulfate de calcium et d'aluminium hydraté) et de carbonate de calcium dans des réacteurs à des températures et pressions ambiantes. Dans le procédé SAVMIN, le pH de l'eau d'alimentation est augmenté par l'addition de chaux pour créer un milieu alcalin. Les métaux précipitent alors sous forme d'hydroxydes. Par la suite, la solution pénètre dans un environnement où le gypse est précipité. Ensuite, l'hydroxyde d'aluminium est ajouté. Enfin, l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) se forme (Fernando et al. 2018).

Certains tests réalisés en usine pilote ont montré que la méthode SAVMIN permettait une réduction de plus de 70% de sulfate. À l'usine sud-africaine de Stillfontein par exemple, SAVMIN a réduit la concentration de sulfate de 800 mg/L à 200 mg/L soit 75% de réduction. De plus, les réactifs utilisés ne sont pas coûteux (Bowell 2004; Fernando et al. 2018).

2.5.3.2 Précipitation par usage de cendres volantes

Les cendres volantes ("Fly Ash" (FA)) sont un sous-produit des centrales électriques au charbon. Cependant, elles peuvent être utilisées pour l'élimination des sulfates d'un DMA (Potgieter-Vermaak et al. 2006). Les FA sont composés de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et CaO (Gitari et al. 2006) ; (Ahmaruzzaman 2010; Madzivire et al. 2011). Puisqu'elles sont basiques, le mélange de FA au DMA rend la solution tampon. À la fin de la réaction, il y a la formation d'un précipité de gypse et donc une élimination des sulfates (Madzivire et al. 2011).

Une étude qui a porté sur l'élimination des sulfates par les FA a été réalisée sur un mélange d'eau de DMA et d'eau usée de mine. Une élimination de 80% des sulfates a été observée lorsque le pH de la solution a été augmenté au-dessus de 10 (Gitari et al. 2006 ; Madzivire et al. 2011).

2.5.3.3 Précipitation par ajout de sels de baryum

Les sels de baryum sont utilisés pour l'élimination des sulfates. Par exemple, certains chercheurs ont étudié la possibilité d'utiliser le BaS pour l'élimination des sulfates (Maree et al. 2004). Le processus se divise en quatre étapes à savoir le prétraitement à la chaux, l'ajout des sels BaS, le décapage de H_2S par l'utilisation de CO_2 et la précipitation de CaCO_3 qui aboutit à la formation d'ions bicarbonate. Ces derniers augmentent l'alcalinité de la solution, permettant ainsi une meilleure précipitation des sulfates.

Le carbonate de baryum BaCO_3 est une autre alternative pour l'élimination des sulfates. En effet, des études ont démontré qu'il a la capacité d'éliminer les sulfates associés au calcium (gypse) (Hlabela, Maree et Bruinsma 2007). Les auteurs ont également réussi à trouver des solutions à certaines limites du traitement telles que les concentrations résiduelles élevées de baryum dans la solution traitée et les coûts élevés de traitement pour cette méthode. Il s'agissait de l'ajout d'une étape de traitement à la chaux afin d'annuler les effets d'autres cations tels que le magnésium (Hlabela, Maree et Bruinsma 2007; Bologo, Maree et Carlsson 2012). Cette étude a abouti à une élimination de 91,2% des sulfates. Le précipité résultant, le BaSO_4 , est recyclé par réduction thermique avec du charbon en sulfure de baryum BaS qui est considéré comme le point de départ de tous les sels de baryum.

L'utilisation de carbonate d'hydrogène de baryum $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ a également été expérimentée à échelle laboratoire. Elle s'est avérée plus performante que l'addition du carbonate de baryum. En effet, des études ont comparé l'élimination des sulfates par les deux différentes approches (Akinwekomi, Maree et Wolkersdorfer 2017). Le $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ a été obtenu par addition de CO_2 dans une solution de BaCO_3 . L'étude a montré que le $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ permet une plus grande réduction des sulfates allant jusqu'à 90,8%. Les inconvénients de cette méthode sont l'exigence d'une source de CO_2 et le surdosage requis de BaCO_3 (Akinwekomi, Maree et Wolkersdorfer 2017).

L'hydroxyde de baryum $\text{Ba}(\text{OH})_2$ peut également être utilisé pour l'élimination des métaux et pour l'ajustement du pH. Une fois les métaux précipités avec l'ajout d'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde de baryum est ajouté à la solution, ce qui provoque la précipitation à la fois de l'hydroxyde de magnésium résiduel et du sulfate de baryum. L'hydroxyde de magnésium et l'hydroxyde de baryum sont récupérés de la boue résultante pour réduire les coûts associés à l'application du procédé. La concentration finale en sulfates dépend fortement du dosage d'hydroxyde de baryum. Les rendements d'élimination des sulfates ont été évalués pour certaines études à plus de 90% ainsi qu'une importante élimination des métaux. Contrairement aux autres procédés, les hydroxydes métalliques ne se mélangeant pas au gypse ce qui est considéré comme un avantage pour cette méthode (Bologo, Maree et Carlsson 2012).

2.6 Les traitements biologiques

2.6.1 Les zones humides

Une zone humide est une parcelle où le principal facteur d'influence de son biotope et de sa biocénose est l'eau. Ce type de zone pour le traitement de l'eau contaminée coïncide avec le concept environnemental durable (méthode sans utilisation de produits chimiques). La technique est utilisée pour le traitement d'eau acide à faible teneur en métal (Gazea, Adam et Kontopoulos 1996).

Les principaux acteurs dans le système de traitement des zones humides sont les microorganismes. Ces derniers peuvent altérer la mobilité, la toxicité et la biodisponibilité des métaux dans leur ensemble. Leurs métabolites sont également capables d'entraîner la biosorption, la précipitation de sulfures métalliques par les réducteurs de sulfate et les transformations redox (Kosolapov et al. 2004; Johnson et Hallberg 2005). La méthode est alors moins exigeante en termes de main-d'œuvre du fait qu'elle fait partie du type d'assainissement biologique passif (Gazea, Adam et Kontopoulos 1996; Johnson et Hallberg 2005).

On distingue principalement deux types de zones humides à savoir aérobies et anaérobies (Johnson et Hallberg 2005; Sheoran et Sheoran 2006). Les zones humides aérobies nécessitent de l'oxygène qui est apporté par une large colonne d'eau et les zones anaérobies sont par contre sans oxygène. En effet, l'anaérobiose est assurée par une grande quantité de substrat. Les systèmes de zones humides aérobies sont généralement utilisés pour assainir l'eau neutre ou alcaline (Eger 1994; Johnson et Hallberg 2005). Par contre, les zones humides anaérobies sont capables de traiter l'eau acide, car l'alcalinité est générée suite à la réduction du sulfate et de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Eger 1994). Au fur et à mesure que les écosystèmes s'enrichissent en matière organique, un fond optimal est fourni pour que les bactéries réductrices de sulfate (SRB) réagissent (Taketani et al. 2010). Ces dernières utilisent les sulfates comme accepteurs d'électrons (Arne Alphenaar, Visser et Lettinga 1993). Dans les conditions anaérobies, la réduction des nitrates se produit en premier, ensuite celles des ions ferriques et enfin celles des sulfates due à la séquence thermodynamique suivie par les microorganismes (Whitmire et Hamilton 2005; Otte et Jacob 2006). Cependant, certaines études ont démontré que pour atteindre des rendements de plus de 90% de réduction de sulfates, l'ajout de saccharose et de NH_4Cl est nécessaire (Lloyd et al. 2004). Une étude a également révélé qu'une source de carbone est une exigence nécessaire afin d'aider les SRB à assurer une bonne élimination des sulfates (Wiessner et al. 2005; Neculita, Zagury et Bussière 2007; Faulwetter et al. 2009).

2.7 Traitements physiques

2.7.1 Nanofiltration

La nanofiltration est une méthode de séparation membranaire influencée par les mécanismes de tamisage moléculaire et de dissolution-diffusion (PreuB et al. 2012). En général, les membranes sont chargées négativement pour rejeter les anions, bien qu'il existe certaines membranes chargées positivement (Peeters et al. 1998). L'effet Donnan induit un flux ionique préférentiel entraînant une sélectivité des ions. Il guide la distribution des ions à travers les membranes lorsque différentes valences existent dans la solution (Rautenbach et Gröschl 1990; Peeters et al. 1998; PreuB et al. 2012). La nanofiltration et l'osmose inverse sont applicables pour l'élimination des ions et des sels dissous, mais leurs performances sont limitées en présence des particules en suspension. Par conséquent, un processus de prétraitement est nécessaire, car le DMA est généralement chargé de particules (Fernando et al. 2018). Les membranes chargées négativement repoussent les anions multivalents tels que les sulfates et les carbonates d'à peu près 90%, mais le rejet d'anions monovalents varie autour de 50% (Eriksson 1988; Barr 2001; Visser et al. 2001; Tanninen, Mänttari et Nyström 2006). Bien que la nanofiltration permette l'amélioration de la qualité de l'eau, certains problèmes subsistent notamment l'encrassement des membranes, leur durée de vie et leur régénération (Van Der Zee et al. 2003).

Des études étaient réalisées pour évaluer la performance des membranes de nanofiltration dans l'élimination des sulfates du drainage minier. Ils ont utilisé de l'eau qui était prétraitée à la chaux. Lors de cette étude, la nanofiltration a été efficace pour l'élimination des sulfates, permettant une réduction moyenne de 96,5% de sulfates (PreuB et al. 2012 ; Fernando et al. 2018).

2.7.2 Procédés d'adsorption

De nombreux composés ont été testés pour l'adsorption de sulfate au cours de la dernière décennie. Des composés modifiés et non modifiés ont été utilisés pour comprendre les mécanismes d'adsorption et en même temps pour améliorer l'élimination desdits contaminants (Fernando et al. 2018). Le charbon actif (CA) est un dérivé du charbon, de la tourbe, du bois, des coquilles de noix, des coquilles de coco et de certains polymères organiques synthétiques (Marsh et Reinoso 2006). Il offre une porosité élevée, une grande surface spécifique et un degré de réactivité élevé, ce qui est idéal pour les procédés de purification et de traitement de l'eau. Ces facteurs contribuent également à catalyser la réaction de traitement de l'eau (Garrido et al. 1987;

Sircar, Golden et Rao 1996; Biniak et al. 1997; Tanninen, Mänttari et Nyström 2006; Dias et al. 2007; Hameed, Din et Ahmad 2007; Tan, Ahmad et Hameed 2008).

Deux types de CA sont facilement identifiables. Il s'agit du charbon actif granulaire (CAG) et le charbon actif en poudre (CAP). Ils diffèrent principalement par la taille de leurs particules. Le CAP est produit à partir de particules fines telles que la sciure de bois, tandis que le CAG est issu de matériaux plus durs tels que les coques de noix de coco et le bois (Tancredi et al. 2004).

L'élimination des sulfates du DMA en utilisant le CAG a été étudiée avec comme objectif principal la détermination des performances d'adsorption et la capacité de régénération du CAG pour des réutilisations futures (Hong et al. 2014). Un polymère organique constitué de chaînes de pyrrole a été greffé sur du CAG fait à base de bois (Wang, Chen et Lin 1989; MacDiarmid 1997; Malhotra et Chaubey 2003; Muthulakshmi et al. 2006; Hong et al. 2014). Le pyrrole s'est par la suite polymérisé et la solution a permis une sorption de 44,7 mg de sulfate par gramme de CAG dans des conditions laboratoires. Un autre milieu contenant du polypyrrole seul (sans CAG) a été développé et testé pour la sorption de sulfate. Une adsorption de 80 mg de sulfates par gramme de CAG a été enregistrée (Hong et al. 2014). Les valeurs de sorption de sulfate étaient plus faibles en utilisant d'autres matériaux de sorption telles que les coquilles de crevettes à base de chitine qui permettaient une sorption de 8,5 mg de sulfates par gramme de CAG pour (Hong et al. 2014).

2.7.3 Résines échangeuses d'ion

L'échange d'ions est un processus réversible dans lequel les interactions des ions entre la phase liquide et la phase solide (également connue sous le nom de résine) ont lieu (Bowell 2004). Le choix du matériau résineux (synthétique, zéolithes naturelles et minéraux silicatés naturels) dépend principalement de son coût et de sa disponibilité. Généralement, les matières synthétiques sont les plus utilisées (Fu et Wang 2011). Les échangeurs peuvent éliminer les cations ainsi que les anions. L'adoption de la méthode d'échange d'ions peut être avantageuse, car elle permet l'élimination des sulfates sous une forme non précipitée. Cependant, par nature, les résines ont une capacité limitée à traiter la contamination (Vidlář, Schejbal et Fečko 2002; Lopez et al. 2009).

La précipitation du gypse par échange d'ions à contre-courant (GYP-CIX) et Sulf-IX (élimination du sulfate par échange d'ions) sont des procédés industriellement établis (Robertson et Rohrs 1995). Cette technique repose sur un processus d'échange continu d'ions fluidisés. Il utilise un écoulement à contre-courant pour régénérer la résine (Lopez et al. 2009). Le sous-produit de ce

procédé est une suspension de gypse qui peut plus tard être vendue à l'état solide pur pour compenser les coûts d'exploitation. Comme la suspension de gypse est retirée du système séparément, l'eau traitée peut être également recyclée dans le système avec une récupération moyenne de 90% (Robertson et Rohrs 1995). Lors d'une étude, le GYP-CIX a permis une réduction de sulfates de 95,83%. La concentration initiale était de 1200 mg/L de sulfates. Le remplacement de la résine ne se fait pas fréquemment et le processus ne nécessite pas de main-d'œuvre qualifiée (Fernando et al. 2018). Les échangeurs d'ions nécessitent des processus supplémentaires pour régénérer la résine après le traitement afin de gérer à la fois les boues et le produit salin (Vidlář, Schejbal et Fečko 2002). Pour ce faire, l'emploi d'acide sulfurique et de chaux à la place de l'acide chlorhydrique et la soude caustique classique, considérés plus chers, permet une réduction des coûts (Fernando et al. 2018). Au fil des ans, GYP-CIX a été amélioré en Sulf-IX. Le procédé est une marque déposée sous BIOTEQ, Canada. Sulf-IX utilise fondamentalement le même principe que GYP-CIX, mais excelle dans de meilleurs mécanismes d'élimination du gypse (Lopez et al. 2009, Fernando 2018).

La résine Amberlyst A21 est une résine à base faible qui a été utilisée pour l'élimination des sulfates du DMA. Des études ont examiné à la fois la capacité de sorption et la capacité de désorption de celle-ci (Guimarães et Leão 2014). Pour ce composé azoté, la protonation de l'azote est impérative pour adsorber les sulfates. Par conséquent, l'étude a été menée à pH 4 pour les expériences de sorption de sulfate. La sorption de 11,6 mg SO_4^{2-} par ml de résine a été atteinte en 45 minutes. Dans un milieu acide, la protonation a lieu et favorise la sorption du sulfate. Mais, dans un milieu basique, la résine perd sa capacité à se lier à tout anion puisque la solution est privée d'ions H^+ (Guimaraes et Leao 2014).

2.7.4 Coagulation-floculation suivie de la flottation à air dissous

Il existe plusieurs techniques de flottation comme la flottation sur colonne, la flottation des buses et la flottation centrifuge. Parmi elles, la technique de flottation à air dissous (DAF) est classée comme l'une des plus performantes, car elle a une large applicabilité dans les domaines de traitement des eaux usées et du traitement des minéraux (Rubio, Souza et Smith 2002). Des études se sont intéressées à la coagulation des sulfates avec du chlorure de polyaluminium (PAC) qui ont finalement été séparés par l'utilisation de techniques de flottation. Mais, avant la flottation, les espèces coagulées étaient floculées par un polyacrylamide cationique afin d'obtenir une élimination réussie par flottation (Amaral Filho et al. 2016).

Une étude a été réalisée sur un échantillon de DMA naturel d'une région houillère de l'état de Santa Catarina. Ce dernier contenait 1753 mg/L de sulfates. Une concentration de flocculant de 20 mg/L a été utilisée pour induire une hydrophobicité suffisante des floccs. La teneur en sulfate a été réduite de 80%. Des microbulles et des nanobulles ont aidé à éliminer les floccs sulfatés générés. Cependant, le milieu d'essai avait été prétraité avec de la chaux à pH 8,5 (Amaral Filho et al. 2016).

2.7.5 Techniques de traitement électrolytique

L'électrolyse est une méthode de traitement électrochimique des eaux usées. Elle connaît un développement technique significatif. Par principe, des électrodes sont reliées à un générateur de courant et sont placées dans la solution à traiter. Le passage du courant électrique induit des réactions chimiques dans la solution. Il y a alors une conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. L'électrode reliée à la borne positive est l'anode et celle reliée à la borne négative est la cathode. Le courant circule de la borne positive vers la borne négative tandis que les électrons circulent dans le sens contraire (Abderezak et al. 2021).

Lors de l'électrolyse, l'anode est le siège d'une réaction d'oxydation : avide d'électrons, elle se comporte comme un oxydant ; alors que la cathode est le siège d'une réaction de réduction : source d'électrons, elle se comporte comme un réducteur.

L'électrolyse peut être qualifiée de réaction d'oxydoréduction forcée par le passage de courant électrique (Chopra, Sharma et Kumar 2011). De nombreux facteurs rentrent en compte dans la réalisation d'un bon traitement électrolytique. Il s'agit entre autres de la densité de courant appliqué, le type de l'électrode utilisée, la durée de l'opération (Chopra, Sharma et Kumar 2011).

Parmi les méthodes électrolytiques utilisées pour éliminer les sulfates des eaux, on distingue principalement l'électrocoagulation et l'électrodialyse.

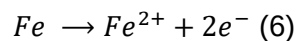
2.7.5.1. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est un processus par lequel il y a une production d'agents de déstabilisation tels que les hydroxydes d'aluminium (générés électro-chimiquement), dans le but de neutraliser la charge électrique des polluants. Ces derniers sont généralement chargés négativement. Les particules colloïdales se lient alors aux ions en solution suite à une force d'attraction pour former une masse. Ce procédé s'est avéré très efficace pour éliminer les contaminants de l'eau et se caractérise par une production réduite de boues, une exigence restreinte voir une absence d'utilisation de produits chimiques et une facilité d'application du procédé (Chopra et al., 2011).

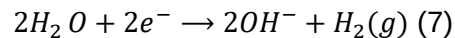
Plusieurs configurations sont possibles concernant le branchement des électrodes notamment la configuration monopolaire parallèle, monopolaire en série et bipolaire. Ces configurations permettent l'atteinte des seuils d'efficacité de traitement tout en ayant des consommations énergétiques relativement faibles et par conséquent la réduction des coûts de traitement (Benguit 2019). Les principaux processus se produisant pendant l'électrolyse sont les réactions électrolytiques à la surface des électrodes, la formation de coagulants en phase aqueuse, l'adsorption de polluants solubles ou colloïdaux sur les coagulants et leur élimination par sédimentation ou flottation (Chopra, Sharma et Kumar 2011).

L'électrocoagulation fait intervenir une anode sacrificielle. Ainsi, au cours de la réaction, cette dernière se dissout en espèces chimiques qui réagiront pour permettre la précipitation des particules en solution (Fig.1). Par exemple, si l'anode est en fer, elle peut se dissoudre en ions ferreux et ferrique. Dans le cas du fer ferreux, les réactions chimiques qui se produisent peuvent être décrites comme suit (Benguit 2019):

À l'anode, il y a une oxydation du fer :



À la cathode, il y a réduction de la molécule d'eau :



Par la suite se produit l'hydroxyde de fer :

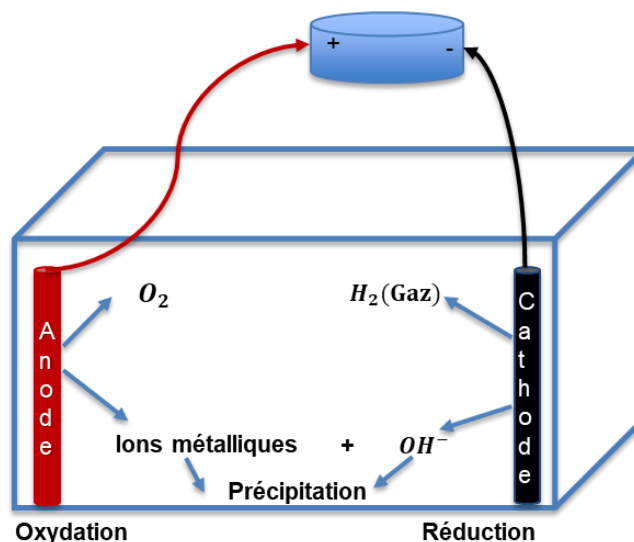
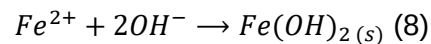


Figure 1 : Schéma d'une cellule d'électrocoagulation

La quantité de coagulants produits lors de l'électrocoagulation peut être estimée par la loi de Faraday. Elle donne une idée sur la masse d'ions métalliques produits (Bagga, Chellam et Clifford 2008; Garcia-Segura, Ocon et Chong 2018).

$$M = (AW.i.t) / (zF) \quad (9)$$

Où :

M : Masse du coagulant en g ; AW : Poids atomique du métal coagulant (pour le fer 55,85 g/mol) ;
I : Intensité du courant en A ; t : Temps de traitement par EC en s ; z : Nombre de valence ; F :
Constante de Faraday 96486 C/eq.

Lors d'une étude, l'élimination des sulfates par électrocoagulation a permis leur réduction de 54% en utilisant une anode en fer. L'électrocoagulation a alors un rendement d'élimination des sulfates relativement bas (Mamelkina et al. 2019). Cette élimination peut être augmentée à plus de 60% par ajustement du pH à 2 (Mamelkina et al. 2017). L'EC avait pour but de faire précipiter les sulfates. En effet, ils précipitent en présence d'hydroxyde de fer en fonction du pH de la solution (Lakshmanan, Clifford et Samanta 2009). Il a été en effet démontré que pour la précipitation des sulfates, l'anode en fer permettait une meilleure performance que celle en aluminium (Mamelkina et al. 2017). À la suite d'une étude comparative entre ces deux anodes, les auteurs ont également démontré que la meilleure intensité de courant pour l'élimination des sulfates était de 3 A.

2.7.5.2. Électrodialyse

L'électrodialyse (ED) est un procédé électro-membranaire de séparation sous l'action d'un champ électrique. Les ions y sont sélectivement transportés à travers les membranes échangeuses d'ions (Chopra, Sharma et Kumar 2011). Comme son nom l'indique, l'électrodialyse est une dialyse par application d'un courant électrique. En effet, sous un champ électrique, il y a le transfert de soluté, en l'occurrence les ions, à travers la membrane qui leur est perméable. Le choix des membranes est alors très important. En effet, les membranes anioniques ne laissent passer que les anions (sulfates, chlore...) et les membranes cationiques sont perméables aux cations (l'ion argent et ammonium) (Lutin 2009).

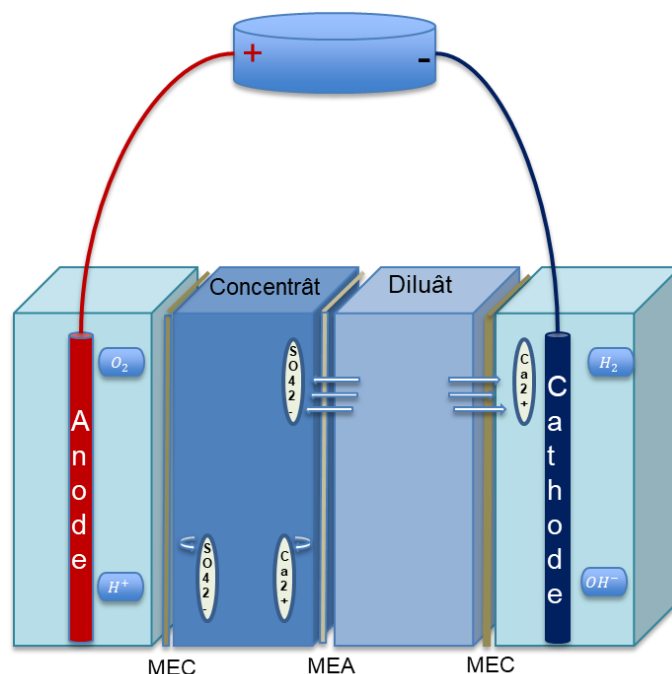


Figure 2 : Schéma d'une cellule d'électrodialyse

La cellule d'électrodialyse est composée de membranes échangeuses d'ions, disposées en alternance : membranes échangeuses de cations (MEC) et membranes échangeuses d'anions (MEA), séparées par un cadre séparateur qui assure l'hydrodynamique du système et son étanchéité (Fig. 2) (Chopra, Sharma et Kumar 2011). Deux flux de concentrations différentes circulent dans des compartiments séparés par des MEC et des MEA. L'ED est rentable grâce à ces propriétés favorables à l'obtention d'une grande sélectivité et à la récupération du produit. Aussi, elle peut être opérée sans l'ajout de produits chimiques (Holt et al. 2005).

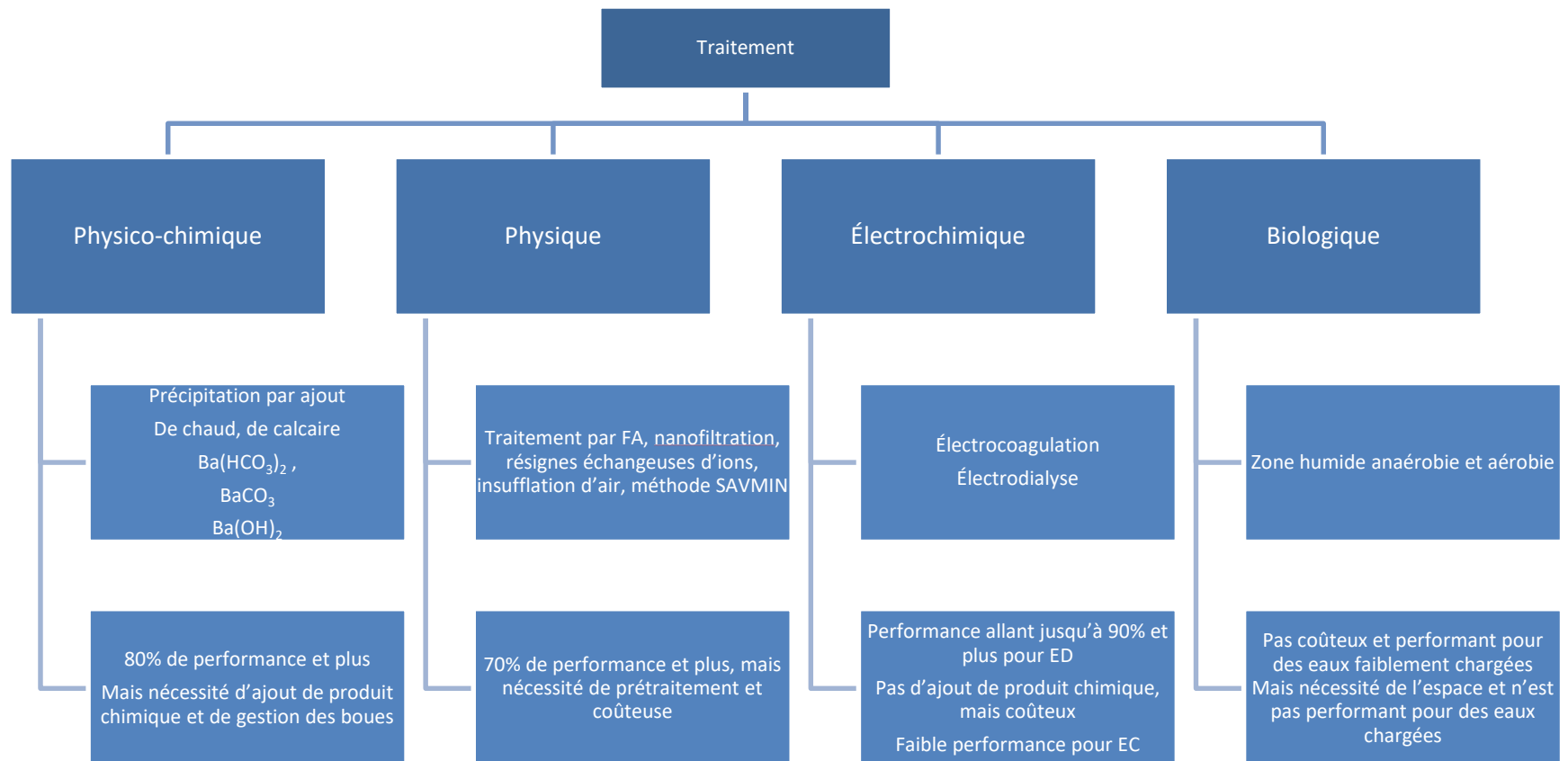
Il y a principalement deux types d'électrodialyse. L'électrodialyse conventionnelle, qui a pour rôle de purifier, concentrer et déminéraliser. Elle est utilisée principalement dans l'industrie agroalimentaire, dans les industries pharmaceutiques, dans la chimie fine et pour la production d'eau potable. L'électrodialyse bipolaire quant à elle, permet la conversion d'un sel en forme acide et en base associée. Elle est principalement employée dans l'industrie de production des acides organiques tels que l'acide lactique et l'acide gluconique (Bazinet, Lamarche et Ippersiel 1998).

L'ED conventionnelle a été utilisée pour éliminer des sulfates. Elle a permis d'obtenir des taux de réduction allant de 95 à 98% pour des concentrations initiales en sulfates de 2000 à 4000 mg/L (Sakar et al. 2016).

2.8 Synthèse des procédés d'élimination des sulfates

Les procédés d'élimination des sulfates sont de principe varié (par précipitation, par séparation solide liquide, par décantation...). Ils sont soit actifs, soit passifs. Ils sont regroupés en quatre principaux types : physico-chimique, physique, électrochimique et biologique.

Tableau 2 : Synthèse des procédés d'élimination des sulfates



3 Objectifs, originalité, hypothèses de recherche et démarche expérimentale.

3.1 Objectifs de recherche

3.1.1 Objectif principal

L'objectif principal de cette étude est de récupérer puis de valoriser les sulfates présents dans l'eau usée minière issue de la mine Manitou à travers des procédés électrochimiques. L'objectif environnemental de rejet, propre au site, est fixé à une concentration résiduelle en sulfates de 50 mg/L. Les sulfates récupérés et valorisés en persulfates peuvent ensuite servir à la désinfection d'une eau usée municipale.

3.1.2 Objectifs spécifiques

Les objectifs spécifiques qui découlent de l'objectif principal peuvent être énumérés comme suit :

- Objectif spécifique 1 : Échantillonnage et caractérisation physico-chimique de l'eau minière ;
- Objectif spécifique 2 : Prétraitement par électrocoagulation de l'eau minière afin de réduire les matières en suspension et la turbidité susceptible d'endommager les membranes d'électrodialyse ;
- Objectif spécifique 3 : Étude paramétrique, modélisation et optimisation de la récupération des sulfates de l'eau minière par l'électrodialyse ;
- Objectif spécifique 4 : Valorisation du concentrât de sulfates en persulfates par électro-oxydation ;
- Objectif spécifique 5 : Évaluation de la désinfection des eaux usées municipales par les persulfates électrogénérés.

3.2 Originalité

L'originalité technique du travail repose sur la combinaison de trois procédés électrolytiques à savoir l'électrocoagulation, l'électrodialyse et l'électro-oxydation pour la récupération et la valorisation des sulfates contenus dans les eaux minières. Cette combinaison a non seulement pour but la récupération des sulfates des eaux minières, mais aussi leur valorisation en persulfates pouvant servir à la désinfection d'une eau usée municipale.

3.3 Hypothèses de recherche

D'après les objectifs fixés et selon la revue de littérature, les hypothèses de recherche sont :

Hypothèse 1 : Le procédé d'élimination des sulfates le plus performant entre l'électrocoagulation et l'électrodialyse serait l'électrodialyse. Au niveau de l'électrocoagulation, l'élimination des sulfates se fait par précipitation des sulfates. En effet, les sulfates, chargés négativement, se lieraient aux coagulants générés in situ lors du passage du courant électrique. Ces derniers sont de charges positives. Ils se formeraient alors des floccs qui décanteraient avec les sulfates. L'électrodialyse, quant à elle, permet une concentration des sulfates dans le concentrât. En effet, les sulfates, étant des anions, ils traverseraient la membrane anionique afin d'aller vers l'anode. Mais, ils se retrouveraient bloqués au compartiment du concentrât par la membrane cationique (qui ne laisse passer que les cations). Sur la base de la littérature (Sakar et al. 2016; Mamelkina et al. 2017), l'électrodialyse permettrait une meilleure élimination des sulfates que l'électrocoagulation.

Hypothèse 2 : Le procédé d'électro-oxydation permettrait la transformation des sulfates récupérés de l'eau usée minière en persulfates. Les persulfates, de 2.01V de potentiel d'oxydation, pourraient contribuer à l'abattement des microorganismes présents dans les eaux usées municipales et permettraient leur désinfection.

3.4 Méthodologie de recherche

Afin d'atteindre les objectifs prémentionnés, l'eau usée minière a été échantillonnée au niveau du site Manitou situé en Abitibi-Témiscamingue au nord du Québec. Par la suite, une caractérisation physico-chimique a été effectuée. Le pH, les matières en suspension (MES), la turbidité, la conductivité, les anions majeurs (chlorures et sulfates) et les cations majeurs (aluminium, calcium, fer, magnésium et sodium) ont été analysés. Elles ont été comparées à la moyenne des caractéristiques des dix dernières années enregistrées au niveau du site et aux objectifs environnementaux de rejet fixés.

Deuxièmement, une clarification par électrocoagulation de l'effluent minier a été étudiée afin d'identifier les meilleures conditions opératoires de traitement. Pour ce faire, les principales variables étaient le temps de traitement et le type d'anode à savoir le fer et l'aluminium. Les tests ont été réalisés en batch statique puis en continu par l'application des conditions qui permettent d'obtenir les meilleurs taux de réduction des MES et de la turbidité. Les valeurs des MES et de la turbidité ont été suivies à des intervalles de temps de 5 min. À la lumière de la littérature, l'intensité du courant appliquée était de 0,5 A (Tir et Moulai-Mostefa 2008).

Troisièmement, l'élimination des sulfates a été étudiée. Une comparaison entre l'élimination des sulfates par électrocoagulation et par l'électrodialyse a été faite afin de choisir la méthode

la plus efficace. Pour l'électrocoagulation, les temps de traitement étudiés étaient respectivement de 30 et 60 min, l'anode était en fer. Pour l'électrodialyse, le temps de traitement était de 40 min et l'anode était le Ti/IrO_2 . La méthode la plus efficace a été retenue comme méthode d'élimination des sulfates.

Ensuite, afin d'approfondir l'étude de l'élimination des sulfates par électrodialyse, l'intensité limite de courant a été déterminée pour ne pas imposer une intensité en deçà de celle nécessaire au traitement. Enfin, un plan factoriel et un plan composite central ont été élaborés au moyen du logiciel Design Expert 13. Le plan factoriel était de deux niveaux à trois facteurs 2^3 (le temps de traitement, l'intensité du courant et le débit de recirculation). Il a permis d'étudier, de façon statistique, l'influence des facteurs et de leurs interactions sur les réponses considérées notamment la concentration de sulfates dans le concentrât, la concentration de sulfates dans le diluât et la consommation énergétique reliée au traitement. Le plan composite central a permis une modélisation des mêmes réponses et l'identification des conditions optimales à la récupération des sulfates suivant des critères d'optimisation. Le plan factoriel et le plan composite central ont été appliqués sur une eau usée minière reconstituée. Elle répondait à la moyenne des caractéristiques physico-chimiques des dix dernières années de l'eau minière de Manitou. Les conditions optimales de traitement ont ensuite été appliquées sur l'eau minière actuelle (échantillonnée) afin d'éliminer les sulfates.

Quatrièmement, les sulfates récupérés dans le concentrât ont été valorisés en persulfates par électro-oxydation. Afin de déterminer les meilleures conditions de traitement, une étude de l'influence du type d'anode, de l'intensité de traitement et de la concentration initiale des sulfates sur la production de persulfates a été faite. Les meilleures conditions ont par la suite été appliquées pour la production de persulfates à partir du concentrât de sulfates (obtenu à l'issue de l'étape 3).

Cinquièmement, des eaux usées municipales ont été échantillonnées de la STEP Beauport-Est (ville de Québec) après l'étape de dégrillage. Elles ont été ensuite prétraitées par électrocoagulation pendant 3 min à 1 A moyennant deux électrodes en aluminium. Les persulfates générés ont été utilisés pour désinfecter ces eaux usées clarifiées. L'abattement de coliformes fécaux en fonction de la quantité de persulfates utilisée a été ensuite analysé afin d'évaluer les performances de désinfection.

Les différentes étapes de cette étude peuvent être schématisées comme suit :

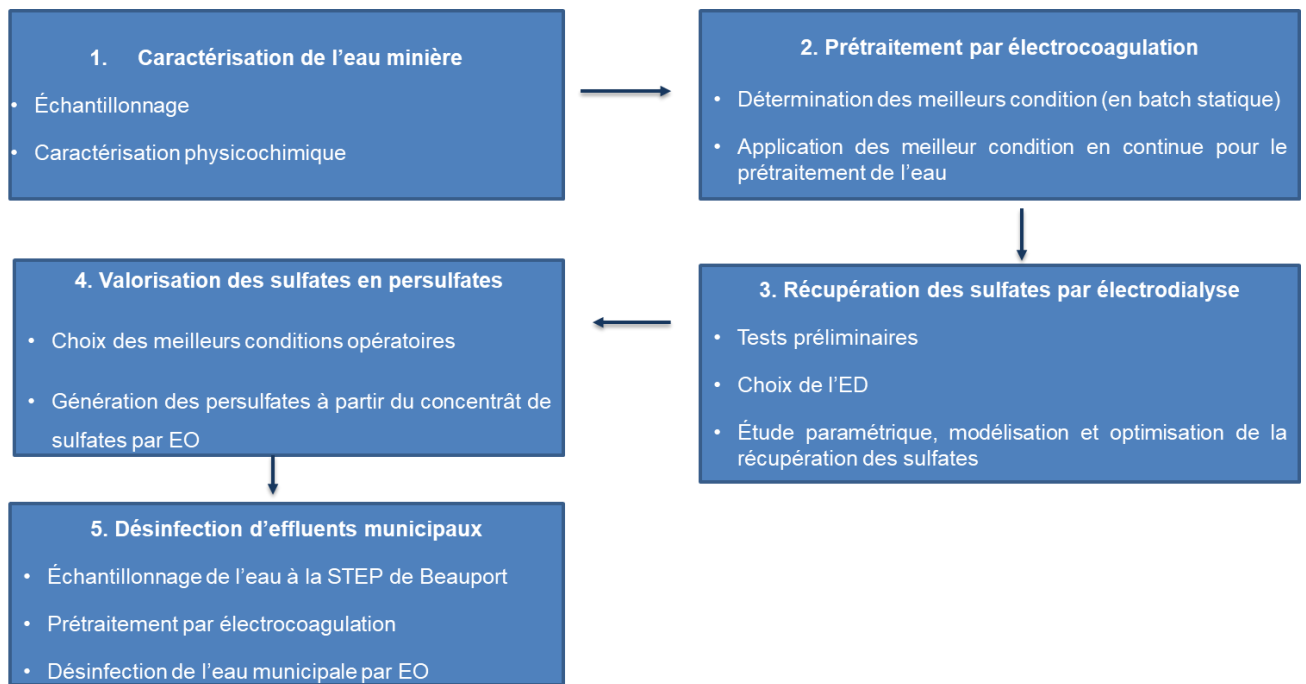


Figure 3 : Description de la méthodologie de recherche

4 Matériels et méthodes

4.1 Description du site d'échantillonnage

Le site Manitou est situé à environ 15 km au sud-est de la ville de Val-d'Or, dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue de la province de Québec, Canada (en rouge sur la Fig.4). Le site compte une ancienne mine d'extraction de zinc et de cuivre, qui a été exploitée de 1942 à 1979. Au cours de sa période d'exploitation, environ 11 millions de tonnes de résidus miniers ont été produites. Actuellement, le site est abandonné et s'étend sur une superficie de 2 km² (Fig.5). Ses résidus sont principalement composés de roches telles que la pyrite (Fe₂S), le gypse (CaSO₄) et le quartz (SiO₂) qui sont les principales composantes de la géologie du site (Maqsoud et al. 2016).

Comme le présente la figure 5, l'échantillonnage de l'eau usée minière, objet de l'étude, a été fait au niveau du déversoir principal. Il est situé à une latitude 48.06 et une longitude de -77.67. Ce déversoir reçoit les eaux de drainage du site.

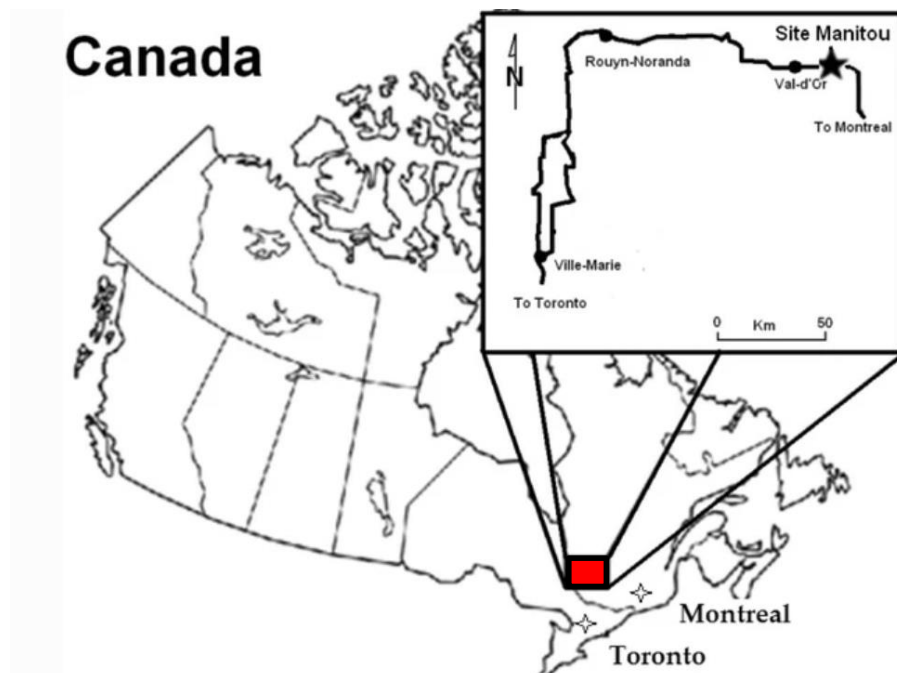


Figure 4 : Localisation du site abandonné de Manitou, Québec, Canada (Maqsoud et al. 2016a)



Figure 5 : Localisation du déversoir principal sur le site Manitou

4.2 Description des cellules expérimentales

4.2.1 Cellule d'électrocoagulation

Comme le présente la figure 6, l'unité d'EC était composée de deux électrodes immergées dans un réacteur en plexiglas, d'un volume utile de 450 ml. La surface active de chaque électrode était de 110 cm². Pour les tests d'EC, une anode en fer ou en aluminium a été utilisée. La cathode était toujours en graphite. Elles étaient placées parallèlement à une distance de 1 cm l'une de l'autre. Les électrodes étaient connectées à un générateur de courant électrique de la marque BK PRECISION 9184 DC d'une intensité maximale de 2 A d'une tension maximale de 100 V. Au cours des expériences, l'homogénéisation des effluents au sein du réacteur a été faite par un agitateur magnétique. Les tests d'EC ont été réalisés d'abord en batch statique puis en continu. Le traitement en continu a été fait à un débit de 30 ml/min.

L'étape d'électrocoagulation a été suivie d'une floculation avec un polymère cationique (Zetag 7563) à une concentration que 20 mg/L. Une décantation statique a ensuite été réalisée pendant 10 minutes. À la suite de cette décantation, le surnageant a été récupéré pour les traitements subséquents (figure 6).

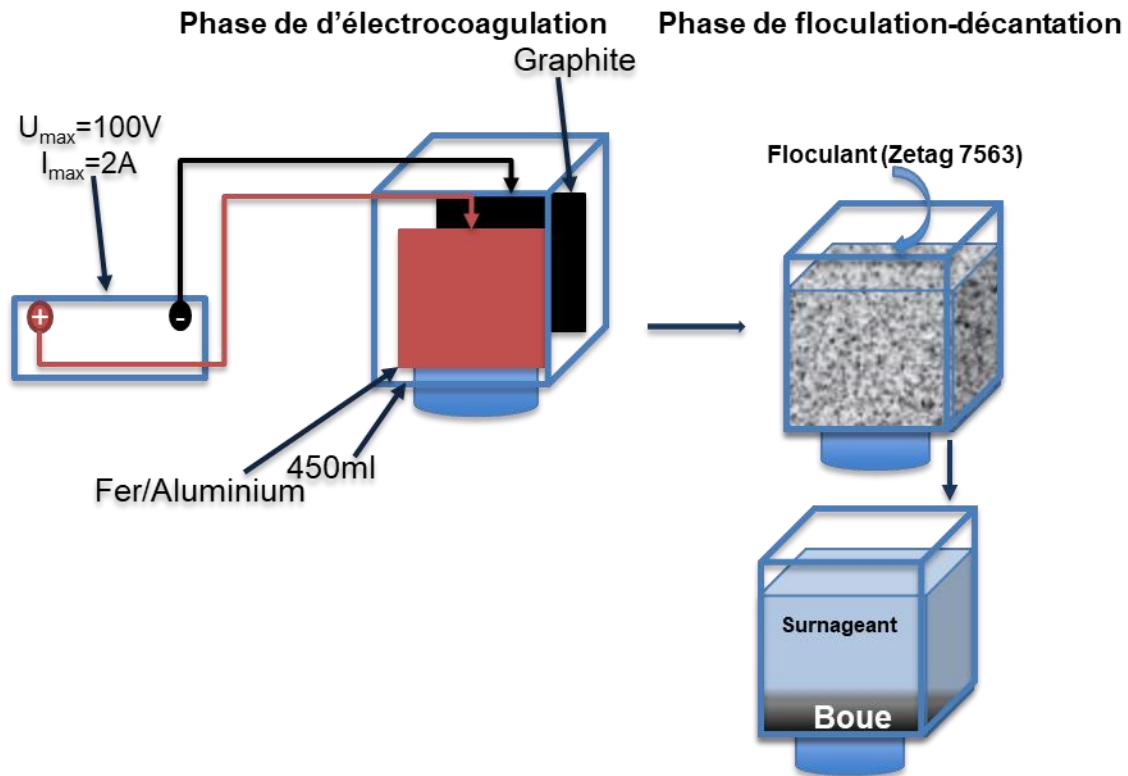


Figure 6 : Dispositif d'électrocoagulation

4.2.2 Cellule d'électrodialyse

L'électrodialyse (ED) a été utilisée comme méthode pour la récupération des sulfates des eaux minières clarifiées. La cellule d'ED était composée de 4 compartiments notamment les compartiments anodique et cathodique et les compartiments de dilution et de concentration. Deux membranes cationiques (MEC) séparées par une membrane anionique (MEA) ont été utilisées. Chacune des membranes avait une surface de 117 cm^2 et elles étaient disposées à une distance de 3 cm l'une de l'autre.

Le volume des compartiments anodique et cathodique était de 1000ml et contenait une solution de nitrate de sodium (NaNO_3) de concentration 2g/L comme électrolyte de support. Afin d'éviter un écart de pH dans les deux compartiments, ils étaient mélangés dans un bac externe avant d'être redistribués dans chaque compartiment. Deux électrodes étaient reliées à un générateur de courant de la marque BK PRECISION 9184 DC de tension maximale 100V et d'intensité maximale 2A. L'anode était en dioxyde d'iridium sur base de titane (Ti/IrO_2) et la cathode en graphite avec des surfaces actives respectivement de 65 et 110 cm^2 . Elles étaient disposées

parallèlement à une distance de 9 cm l'une de l'autre et étaient placées respectivement dans les compartiments anodique et cathodique.

Le volume des compartiments de dilution et de concentration était de 450mL chacun. Les effluents de ces compartiments étaient recirculés du bas vers le haut séparément afin d'homogénéiser la distribution des sels au cours du traitement.

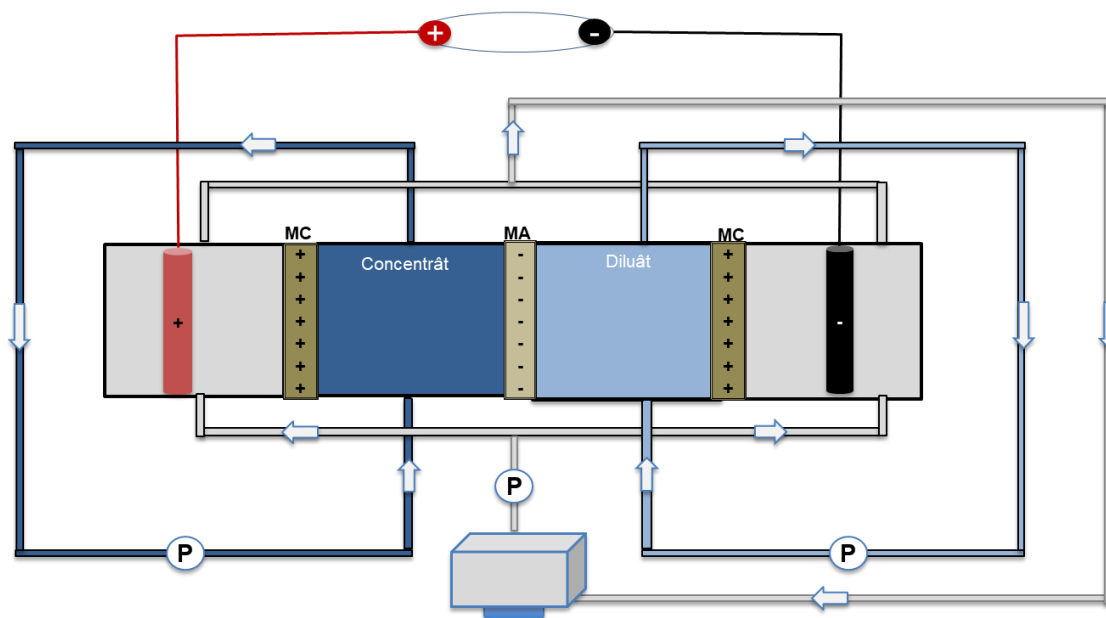


Figure 7 : Dispositif d'électrodialyse

Légende :

1. Solution de rinçage ; 2. Concentrât ; 3. Diluât ; 4. Bac de recirculation ; 5. Agitateur magnétique ; 6. Générateur de courant électrique ; 7. Cathode ; 8. Anode ; P. Pompe ; MC. Membrane cationique ; MA. Membrane anionique

4.2.3 Cellule d'électrooxydation

L'électrooxydation (EO) a été utilisée pour oxyder les sulfates, récupérés dans le concentrât d'ED, en persulfates dans une optique de leur valorisation. L'unité d'EO était composée d'une cathode à savoir le graphite (110cm²) et d'une anode qui était soit la Ti/IrO₂, soit le Nb/BDD de 67 cm² de surface active chacune. Ces électrodes étaient immergées dans un réacteur en plexiglas ayant un volume utile de 410 ml. Elles étaient placées parallèlement à une distance de 1 cm l'une de l'autre. Les électrodes étaient connectées à un générateur de courant électrique de marque BK PRECISION 9184 DC de tension maximale 100 V et d'intensité maximale 2 A. Les tests ont été effectués en batch statique (figure 8).

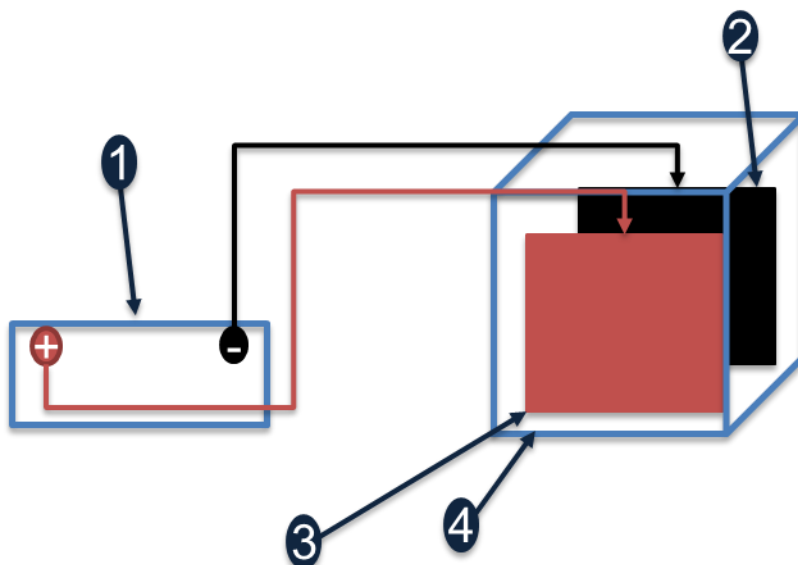


Figure 8 : Dispositif d'électro-oxydation

Légende :

1. Générateur de courant ; 2. Cathode ; 3. Anode ; 4. Cellule d'électrooxydation

4.3 Description des plans d'expérience

Pour la phase d'élimination des sulfates, un plan factoriel et un plan composite central ont été adoptés. Le plan factoriel (PF) permet de déterminer les influences que plusieurs facteurs (k) peuvent avoir sur une réponse. Il permet d'établir les relations statistiques entre les facteurs et les réponses par suite de l'analyse ANOVA. Le plan composite central (CCD), quant à lui, comprenait le plan factoriel auquel s'ajoute un groupe de points axiaux permettant de modéliser la courbure de la surface de réponse (VAILLÉ et GOUPY 2006). Le plan composite central a aussi permis d'identifier les conditions optimales de traitement des eaux usées minières. Le nombre d'essais réalisés pour le plan factoriel (2^k) et le plan composite central ($2^k + 2K + N_0$) étaient respectivement de 8 et 20 tests. Dans le cadre de cette étude, les facteurs choisis étaient le temps de traitement, le débit de recirculation et l'intensité du courant. Les réponses choisies étaient la concentration des sulfates dans le diluât, leur concentration dans le concentrât et la consommation énergétique liée au traitement. Dans un premier temps, les essais ont été réalisés sur une eau minière reconstituée en fonction de la moyenne des caractéristiques des dix dernières années de l'eau minière du site Manitou (qui représentent une moyenne des valeurs

enregistrées au niveau du site), puis les conditions optimales ont été appliquées sur l'eau minière échantillonnée.

Tableau 3 : Détermination des facteurs, de leur valeur et des réponses

Facteurs	Valeur		Réponses
	Min	Max	
Temps (min)	25	60	$[So_4^{2-}]$ concentrât (mg/L)
Intensité (A)	0.7	1.4	$[So_4^{2-}]$ diluât (mg/L)
Débit de recirculation (ml/min)	300	600	Coût énergétique (kWh/m ³)

4.3.1. Étude paramétrique

Les interactions des facteurs et de leurs effets sur les différentes réponses sont représentées par le modèle polynomial linéaire suivant :

$$\text{Réponse} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + \dots + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + \dots + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4$$

Où « b_0 » représente la moyenne de la réponse des 8 essais. Les coefficients « b_1 », « b_2 », « b_3 » et « b_4 » représentent les effets principaux des paramètres associés. Les coefficients « b_{12} », « b_{13} », « b_{14} », « b_{23} », « b_{24} » et « b_{34} » représentent les effets d'interaction.

Les influences de chaque variable sur les réponses sont calculées par l'équation suivante :

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) \times 100 \quad (i \neq 0) \quad (10)$$

Où P_i représente la pondération du facteur (taux d'influence) par rapport à la réponse, b_i^2 le carré de son coefficient et $\sum b_i^2$ la somme des carrés des coefficients.

4.3.2. Modélisation et optimisation par plan composite central

La modélisation de l'élimination des sulfates des eaux usées minières en fonction des variables opératoires est réalisée suivant un plan composite central (CCD) de la méthodologie de surface de réponse. L'intervalle de variabilité des facteurs opératoires pour ED est semblable à celui de la conception factorielle. À partir des résultats d'expérience du CCD, un modèle de régression

multiple polynomiale de second ordre est utilisé pour prédire les effets de différents facteurs sur une réponse donnée :

$$Y=b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i \leq j}^k b_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (11)$$

Où Y est la réponse prédite, b_0 est une constante, x_i est une variable codée, b_i est un coefficient linéaire, b_{ii} est le coefficient quadratique, b_{ij} est le coefficient interactif et ε est l'erreur du modèle.

Les conditions opératoires optimales de l'élimination des sulfates des eaux minières sont déterminées à partir de critères d'optimisation notamment les meilleurs taux de réduction des sulfates (concentration résiduelle en sulfates élevée dans le concentrât et faible dans le diluât), et ce à moindre coût énergétique.

4.4 Méthodes analytiques

- **Analyse des matières en suspension**

La détermination des matières en suspension (MES) a été faite selon le protocole d'analyse MA. 115 – S.S. 1.2 du Centre d'Expertise en Analyse Environnemental du Québec (CAEAQ). Pour chaque test, un filtre Whatman 934-AH a été pesé dans une nacelle en aluminium et un volume donné d'échantillon d'eau usée y a été filtré. Le résidu obtenu est ensuite mis à l'étude à 105 °C pendant au moins 4h. La concentration de MES est obtenue par la formule suivante :

$$\text{MES (mg/L)} = \frac{(m_2 - m_1)}{V} * 10^6 \quad (12)$$

Où m_1 représente la masse de la nacelle contenant le filtre avant la filtration (g) ; m_2 est la masse de la nacelle contenant le filtre et les résidus de MES après l'étude (g) et V est le volume de l'échantillon filtré (ml).

- **Analyse de la turbidité, du pH et de la conductivité**

La turbidité a été déterminée à l'aide d'un turbidimètre 2100N EPA 180.1 de la marque HACH. Le turbidimètre a été au préalable étalonné en utilisant des solutions étalons commerciales de 0,1 à 4000 NTU. Le pH a été mesuré à l'aide du pH-mètre AP115 de la marque Fisher Scientific. La conductivité a été mesurée à l'aide d'un conductimètre SevenCompact S230.

- **Analyse des anions et des cations majeurs**

La concentration des anions majeurs tels que les ions chlorures et sulfates des eaux usées minières a été déterminée par chromatographie ionique en utilisant une colonne de résine échangeuse d'ion Ion PAC AS11-HC 4 µm à l'aide de l'appareil Integrion HPIC de Thermo. Les nitrates ont été analysés par l'auto-analyseur Lachat suivant le protocole 4500-NO3 E. L'analyse des cations majeurs a été déterminée à l'aide d'ICP-AES de la marque Varian, modèle vista AX, Australie. Les échantillons d'eau usée ont été acidifiés avec 5% d'acide nitrique et conservés à 4 °C jusqu'à leur analyse.

- **Analyses des coliformes fécaux**

Les coliformes fécaux ont été mesurés suivant la méthode de filtration membranaire suivant la méthode MA.700-Fec.EC 1.0 proposée par le CAEAQ. Les analyses étaient réalisées par les laboratoires AGAT. Avant d'être envoyés au laboratoire, les échantillons ont été placés dans des

contenants de 250 ml traités au thiosulfate de sodium afin d'inhiber les réactions oxydatives persistantes. Les échantillons ont ensuite été placés dans une chambre froide (4°C) à l'abri de la lumière. Enfin, les analyses ont été effectuées dans un délai n'excédant pas 48 heures.

- **Analyse des persulfates**

La concentration des persulfates dans la solution a été déterminée par la méthode colorimétrique suite à l'oxydation des iodures. L'absorption maximale a été mesurée à une longueur d'onde de 353 nm. La concentration en persulfates ($S_2O_8^{2-}$) a été estimée par la formule de Wessler décrite comme suit :

$$A = \epsilon \times b \times C \quad (13)$$

Où A est l'absorbance ; b est la longueur du tube (1 cm) ; C la concentration (mol/L) ; $\epsilon = 26303 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

- **Estimation des coûts énergétiques**

Les coûts énergétiques reliés au traitement des eaux minières par électrocoagulation et électrooxydation ont été estimés en fonction de l'intensité du courant appliquée lors de chaque test, la tension moyenne, le volume traité et du temps requis aux réactions d'électrolyse. La relation suivante permet d'estimer la consommation énergétique :

$$W = (U \times I \times t) / V \quad (14)$$

Avec W : L'énergie consommée (Wh/m^3) ; U : La tension du courant (V) ; I : L'intensité du courant (A) et t : Le temps de traitement (h) ; V : Volume (m^3).

Les coûts énergétiques du traitement par électrodialyse correspondent à l'intégrale de la tension en fonction du temps multipliée par l'intensité du courant électrique et divisée par le volume de la cellule.

$$W = \int (U) dt \times I / V \quad (14')$$

Avec W : L'énergie consommée (Wh/m^3) ; U : La tension du courant (V) ; I : L'intensité du courant (A) et t : Le temps de traitement (h) ; V : Volume (m^3).

5 Résultats et discussion

5.1. Caractérisation de l'eau minière

L'eau minière a été échantillonnée au niveau du déversoir principal du site Manitou. Ses caractéristiques physico-chimiques sont représentées dans la 4^e colonne du tableau 4. La moyenne (des dix dernières années) des paramètres physico-chimiques de l'eau du site Manitou figure à la 3^e colonne du tableau 4. Cette eau présente des valeurs inférieures aux données moyennes. De manière générale, les valeurs maximales et minimales sont assez faibles comparativement à celles reportées dans la littérature (Fernando et al. 2018). Cela s'expliquerait par le fait que depuis 2005, le gouvernement ait entrepris des démarches de restauration du site de Manitou afin de limiter les dégâts environnementaux. La méthode de restauration choisie consistait à isoler les résidus miniers par une monocouche isolante. Ainsi, les résidus miniers étaient privés des facteurs tels que l'eau et l'oxygène. La formation du DMA était ainsi évitée. De ce fait, depuis ces années, la concentration des sulfates, qui avoisinaient une valeur maximale de 25 000 mg/L, a considérablement décru (Maqsoud et al. 2016).

Les objectifs de rejets environnementaux figurent à la 5^e colonne du tableau 4. De manière générale, les valeurs actuelles des caractéristiques physico-chimiques de l'eau minière échantillonnée sont différentes des autres valeurs. Pour les sulfates (de calcium et de magnésium), les valeurs actuelles sont de 1225 mg/L de sulfates tandis que les objectifs environnementaux de rejet exigent une concentration résiduelle de 50 mg/L. Un traitement est alors nécessaire afin de répondre à ces objectifs environnementaux.

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques des effluents miniers issus de la mine Manitou

Paramètres physico-chimiques	Unités	Valeurs moyennes sur une durée de 10 ans	Valeurs De l'eau minière échantillonnée (valeurs actuelles)	Objectifs environnementaux de rejet
pH (25°C)		8 ± 0,4	7,17	7 - 8
MES	(mg/L)	10	11	6
Conductivité	(µS/cm)	7440 ± 604	1646,4	278 - 500
Cations				

Aluminium	(mg/L)	<0,05	0,03	<0,11
Calcium	(mg/L)	675 ± 85	353,5	0,3 - 1
Fer	(mg/L)	<0,55	0,1	<0,55
Magnésium	(mg/L)	173 ± 29	50,3	0,11 - 0,18
Sodium	(mg/L)	1144 ± 257	86,1	26 - 38
Anions				
Chlorure	(mg/L)	711,8	20,1	40
Sulfate	(mg SO ₄ /L)	3410 ± 324	1225	50

5.2 Prétraitement des eaux minières par électrocoagulation

Le prétraitement des eaux minières a été étudié afin de réduire leurs concentrations en MES et leur turbidité qui étaient respectivement de 11 mg/L et 2,4 NTU. Leur réduction était nécessaire afin de rencontrer les objectifs environnementaux de rejet fixés à un résiduel en MES de 6 mg/L. Aussi, le prétraitement des eaux minières a pour but de permettre de meilleures performances aux traitements subséquents en éliminant les particules en suspension. En effet, ces particules obstrueraient les membranes au niveau de l'électrodialyse si elles ne sont pas éliminées. Elles pénétreraient dans les pores des membranes limitant ainsi le passage des ions.

5.2.1 Essais d'électrocoagulation en batch statique

Afin d'identifier les meilleures conditions opératoires de clarification des eaux usées minières, des tests d'EC ont été réalisés avec comme variables opératoires le type d'anode et le temps de traitement. Pour ce faire, deux types d'anodes ont été utilisées en aluminium (Al) et en fer (Fe). Les tests ont été réalisés à une intensité de courant de 0,5 A soit une densité de courant de 4,5 mA/cm². Dans ces conditions, les quantités de coagulants produites variaient entre 31,1 et 155,5 mg/L pour l'aluminium et entre 96,38 mg/L et 481,94 mg/L pour le fer. Les valeurs résiduelles des MES et de la turbidité en fonction du temps de traitement et de l'anode utilisée ont été analysées à des intervalles de temps de 5 min et sont représentées dans le tableau 5.

Moyennant l'anode en Al, la concentration résiduelle en MES et la turbidité des eaux minières décroît progressivement jusqu'à un temps de traitement de 15 min. Les valeurs respectives des MES et de la turbidité sont de l'ordre de 1,1 mg/L et 0,26 NTU. De 15 à 25 min de traitement, une légère augmentation de MES et de turbidité est observée et pourrait s'expliquer par un surdosage de coagulant. Les ions Al^{3+} auraient alors neutralisé les particules colloïdales de manière à se retrouver en excès dans la solution. Des études ont également relié le surdosage en coagulant à l'augmentation de la turbidité et à dispersion des floes formés (Daouda, Aïna et Agoungbome 2016).

Moyennant l'anode en Fe, la concentration résiduelle en MES et la turbidité des eaux minières décroît au cours de 5 min du traitement d'EC. Elle recroît légèrement à 10 min de traitement avant de décroître pour le reste du traitement. De manière globale, une faible élimination des MES est observée au cours du traitement d'EC avec l'anode en fer. Cela pourrait s'expliquer par un surdosage du fer, car jusqu'à 481,94 mg/L d'ions de fer sont produits au cours du traitement. Aussi, la spéciation du fer (représenté dans le diagramme de Proubaix) montre qu'à un certain pH, l'ion de fer ne réagirait pas comme un coagulant. Il serait alors en solution et augmenterait les MES et la turbidité de l'effluent (Moreno-Casillas et al. 2007).

En somme, l'anode en Al permet une réduction relativement plus importante de MES et de turbidité que le Fe. Ces résultats sont en phase avec la littérature où à pH neutre (pH de l'effluent minier de l'ordre de 7,1), l'anode en Al est plus efficace que celle en Fe pour l'élimination des MES (Koby et Delipinar 2008). Les meilleurs taux de réduction de ces paramètres de suivi sont respectivement de 90% et 89%. Ils sont obtenus au bout de 15 min d'EC en utilisant l'anode en Al. L'intensité de courant était de 0.5A ($0,45mA/cm^2$) qui correspond à une quantité d'électricité de 0,27Ah/L. En outre, ces résultats permettent de rencontrer l'objectif environnemental de rejet en termes de MES qui est de 6 mg/L.

Tableau 5 : Concentration en MES et en turbidité résiduelles des eaux minières traitées par EC à 0.5A en fonction du type d'anode et du temps de traitement

Temps (min)	Al		Fe	
	MES (mg/L)	Turbidité (NTU)	MES (mg/L)	Turbidité (NTU)
0	11	2,36	11	2,36
5	3,2	0,34	5	0,75
10	2,2	0,38	6,2	0,78
15	1,1	0,26	4,4	0,6
20	1,4	0,43	3,4	0,5
25	1,7	0,80	3,8	0,54

5.2.2 Prétraitement des eaux usées minières en procédé continue

Le prétraitement de l'eau minière a été réalisé en continu pour produire suffisamment d'effluents miniers clarifiés qui serviront aux travaux de récupération et de valorisation des sulfates. Les paramètres opératoires étaient ceux déterminés à la suite du prétraitement en batch statique. Les eaux usées minières ont alors été clarifiées par EC pendant 15 min en utilisant une anode en aluminium. Étant donné que le volume utile de la cellule d'EC de 450 ml, le débit d'alimentation était fixé à 30 ml/min pour conserver un temps de rétention de 15 min et une quantité d'électricité de 0,27 Ah/L. La concentration théorique en Al^{3+} produite lors d'EC était de 93,21 mg/L.

Les valeurs résiduelles de turbidité et de MES étaient respectivement de 0,45 NTU et de 1,5 mg/L. Des réductions de la turbidité (81%) et de MES (86%) des eaux minières ont été observées au bout du traitement. La figure 9 montre l'eau minière avant et après traitement. Un changement de couleur témoignant d'une diminution de la turbidité est perceptible. Le prétraitement par EC moyennant une anode en Al permet pour plusieurs études une réduction de plus de 80% lorsque certaines conditions comme la densité de courant, le temps de traitement et le pH sont adaptées (Koby et Delipinar 2008). Ces valeurs rencontrent les objectifs environnementaux qui exigeaient que le résiduel en MES ne soit pas supérieures à 6 mg/L. Les coûts énergétiques liés au prétraitement des eaux minières étaient de l'ordre de 0,2 \$/m³. Cette valeur est en conformité avec les coûts énergétiques de la littérature où les coûts énergétiques avec une anode en Al étaient de 0,23 \$/m³ (Bayramoglu, Eyvaz et Koby 2007).

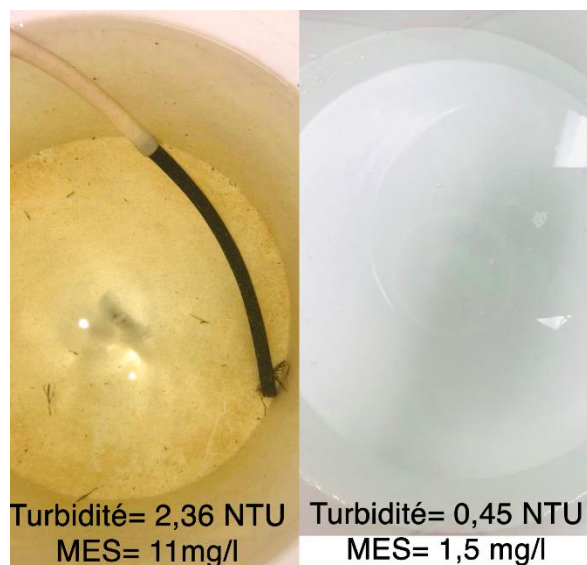


Figure 9 : L'eau minière avant et après traitement avec une anode en Al, un temps de traitement de 15 min et une intensité du courant de 0,5A.

5.3 Récupération des sulfates des eaux usées minières

Une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer la méthode d'élimination des sulfates la plus appropriée. Cette étude a été réalisée sur une eau minière reconstituée en fonction de la concentration moyenne en sulfates analysée durant les dix dernières années du drainage de la mine Manitou. Cette concentration moyenne était de 3410 mg/L de sulfates. Par la suite, la récupération des sulfates a été effectuée suivant la détermination de l'intensité limite de courant, une étude paramétrique par la conception factorielle, une modélisation de l'élimination des sulfates par la méthodologie de surface de réponses et une optimisation du traitement de la récupération des sulfates par électrodialyse.

5.3.1 Comparaison de l'élimination des sulfates par électrocoagulation et par électrodialyse

Afin de déterminer la méthode d'élimination électrochimique des sulfates de l'eau minière à adopter, des tests préliminaires d'électrocoagulation (EC) et d'électrodialyse (ED) ont été réalisés sur une eau synthétique qui contenait 3410 mg/L de sulfates. Cette eau a été reconstituée à partir de 2,65 g/L de sulfate de sodium (Na_2SO_4) et 2,44 g/L de sulfate de calcium (CaSO_4). Elle est nommée 1 sur la figure 10.

Quatre tests d'EC ont été réalisés sur les eaux usées minières. Le premier test (noté 2 sur la fig.10) était suivi d'une décantation uniquement et le deuxième (noté 3 sur la fig.10) était suivi d'une floculation par de 20 mg/L d'un polymère cationique (Zetag 7563) puis d'une décantation.

Le troisième et le quatrième test (notés respectivement 4 et 5 sur la fig.10) ont été réalisés à une intensité de courant de 3 A pendant des temps de traitement de 60 min. Le premier était suivi d'une décantation et le second était précédé par un ajustement de pH suite à l'ajout de 0,2 ml/L d'acide chlorhydrique HCN9 à 0,8mol/L. En effet, l'ajustement du pH à 2 favorise la précipitation des sulfates par EC (Mamelkina et al. 2017).

Les résultats de ces tests sont représentés dans la figure 10. Il est remarqué que le plus grand pourcentage d'élimination de sulfates était de 61,87% pour le test 4 qui correspondait au test précédé d'un ajustement du pH à 2 puis à l'application d'EC à 3 A pendant 60min. Des études ont atteint une élimination de 52,3% de sulfates en utilisant une anode en aluminium à une densité de courant de 6 mA/cm² (Ángel et al. 2014). L'hypothèse selon laquelle une augmentation de la densité de courant (supérieure à 6 mA/cm²) n'améliorerait pas le processus d'électrocoagulation (en raison de la génération de gaz électrolytiques) a également été émise. Cependant, certains auteurs ont pu atteindre une élimination de sulfates allant jusqu'à 84,4% à une densité de courant 25 mA/cm² en utilisant des anodes en aluminium en configurations bipolaires (Nariyan, Wolkersdorfer et Sillanpää 2018). La configuration des anodes pourrait être un facteur déterminant de l'efficacité de l'élimination des sulfates par EC car une configuration bipolaire permettrait une meilleure élimination qu'une configuration monopolaire.

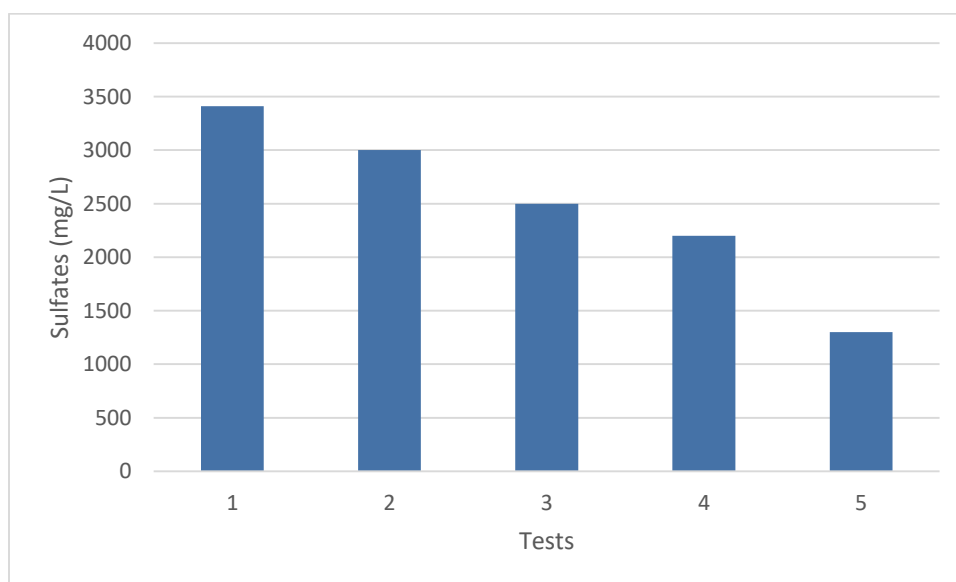


Figure 10 : Concentration des sulfates des eaux minières en fonction des différents tests d'électrocoagulation

À titre comparatif, un test d'électrodialyse a été réalisé sur l'eau minière reconstituée. Le temps de traitement était de 40 min et l'intensité de courant appliquée était de 1,7 A. L'anode était en dioxyde d'iridium sur base de titane (Ti/IrO₂). Dans le but d'évaluer l'élimination des sulfates, leur concentration dans le diluât a été analysée en fonction du temps de traitement. La figure 11 montre qu'il y a une diminution considérable des sulfates au cours du traitement. Cette élimination augmente en fonction du temps. Le plus grand pourcentage d'élimination des sulfates était de 98,1% avec un temps de 40 min et une intensité de courant de 1,7 A. Ce pourcentage d'enlèvement relativement élevé s'expliquerait par le temps et l'intensité de courant appliquée qui seraient optimaux au traitement. De ce fait, le temps et l'intensité de courant aurait une influence sur le traitement.

Sur la base des résultats présentés, la méthode la plus efficace d'élimination des sulfates retenue était alors l'électrodialyse. En effet, elle a permis une élimination des sulfates de 98,1% par rapport à l'EC qui a permis une élimination de 61,87%. Des études ont également reporté que l'ED était plus performante que l'EC pour l'élimination des sulfates (Mamelkina et al. 2017).

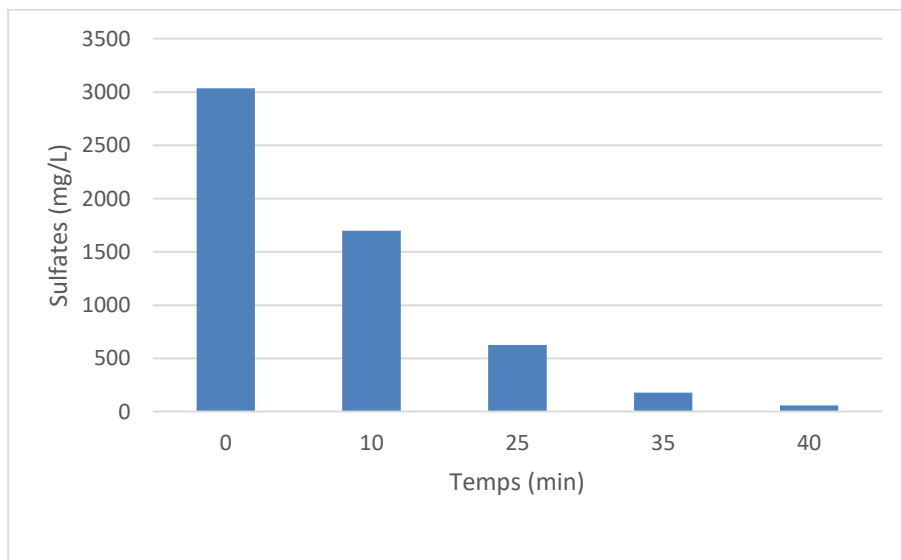


Figure 11 : Élimination des sulfates (mg/L) au cours de temps par électrodialyse

5.3.2 Récupération des sulfates des eaux usées minières par électrodialyse

5.3.2.1 Détermination de l'intensité limite de courant pour l'opération de l'électrodialyse

L'intensité limite de courant varie en fonction de la concentration de soluté dans la solution (Doyen 2011). Elle a alors été déterminée pour l'eau minière reconstituée (en rouge sur Fig.12) et pour l'eau minière réelle ayant une concentration en sulfates de 1225mg/L (en bleue sur Fig.12). Sur l'eau reconstituée, l'inverse de l'intensité limite correspondait à 0,7A ; l'intensité limite de traitement a alors été évaluée à 1,43 A. Sur l'eau minière réelle, l'inverse de l'intensité limite correspondait à 1,5A ; l'intensité limite de traitement a alors été évaluée à 0,66 A.

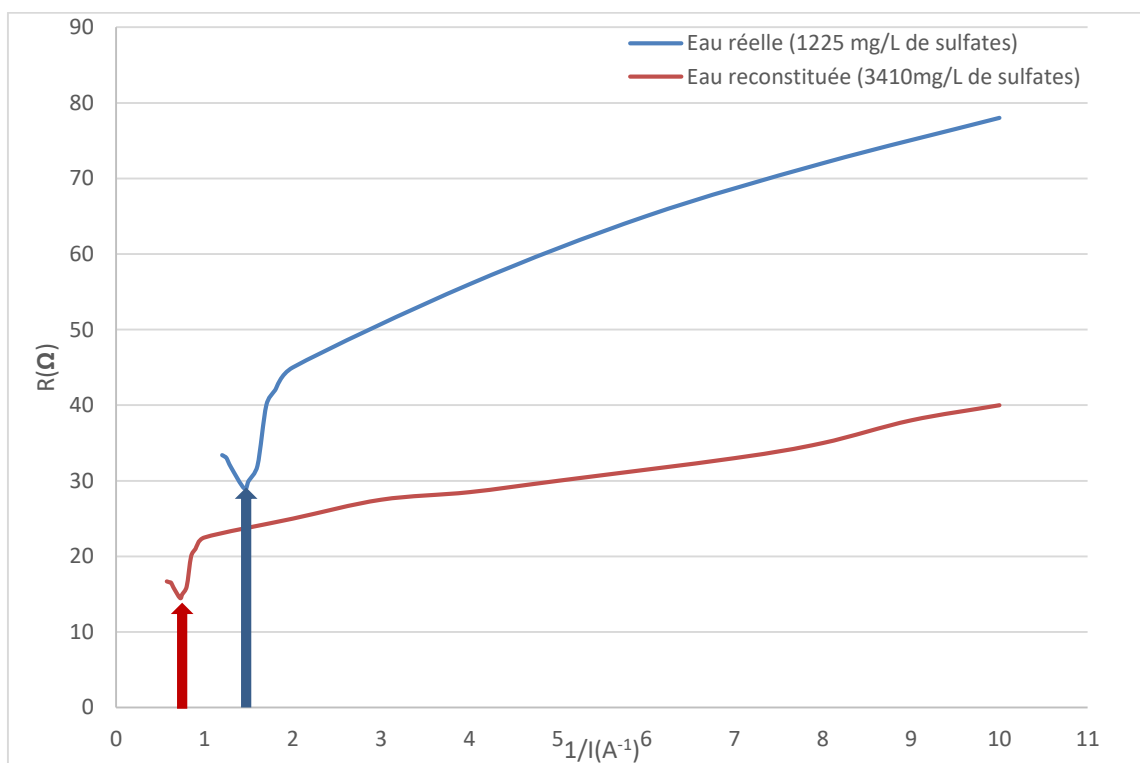


Figure 12 : Variation de la résistance en fonction de l'inverse de l'intensité sur l'eau reconstituée (3410mg/L de sulfates)

5.3.2.2 Étude paramétrique par la conception factorielle

Afin de déterminer l'influence de certains paramètres opératoires et de leur interaction sur la récupération des sulfates au moyen de l'électrodialyse, des tests d'ED ont été réalisés suivant un plan factoriel complet de 2 niveaux à 3 facteurs (2^3). Le plan factoriel a été dans un premier temps

appliqué sur l'eau minière reconstituée. Pour se faire, trois facteurs indépendants ont été choisis notamment l'intensité du courant (de 0,7A à 1,4A) notée A, le temps de traitement (de 25 à 58 min) noté B et le débit de recirculation (de 300 à 600 ml/min) noté C. Les réponses considérées étaient la concentration des sulfates du diluât, celle du concentrât, et la consommation énergétique. L'influence des facteurs et de leur interaction a été déterminée à la suite d'une analyse statistique (ANOVA). L'intervalle du temps et du débit de recirculation ont été choisis suite à des tests préliminaires.

Les résultats des tests d'ED sur les eaux minières reconstituées suivant le plan factoriel sont représentés dans le tableau 6. Il est remarqué que la concentration de sulfates dans le diluât diminue lorsque le temps de traitement et l'intensité de courant augmentent. De même, la concentration des sulfates dans le concentrât et la consommation énergétique augmentent lorsque le temps de traitement et l'intensité de courant augmentent. Cependant, le débit de recirculation exerce une faible influence sur la concentration de sulfates dans le concentrât, dans le diluât ou sur la consommation énergétique.

Tableau 6 : Résultats des tests d'électrodialyse sur les eaux minières reconstituées suivant le plan factoriel (2³)

Test	Facteurs			Réponses		
	Temps (min)	Intensité (A)	Débit (ml/min)	Sulfates dans le diluât (mg/L)	Sulfates dans le concentrât (mg/L)	Consommation énergétique (kWh/m ³)
1	25	0,70	590,6	2015,6	3860,3	5,9
2	58	1,40	295,3	38,8	5428,5	134,4
4	58	0,70	295,3	868	4800,1	16,5
4	25	1,40	590,6	520,1	4543,2	20,7
5	58	0,70	590,6	733,8	4850,2	14,4
6	58	1,40	590,6	16,1	5595,6	154,8
7	25	0,70	295,3	1989,4	4027,3	5,3
8	25	1,40	295,3	1251,7	4355	16,7

L'influence des variables opératoires et leur interaction sur les réponses considérées est représentée par le graphique 13. Il en ressort que l'intensité du courant (A), le temps de traitement (B), le débit de recirculation (C) et leurs interactions (AB, AC, BC) ont des impacts, à des degrés différents, sur le procédé d'électrodialyse. Le facteur qui influence le plus la concentration des

sulfates dans le diluât et dans le concentrât est le temps de traitement respectivement à 50% et 72%. Des auteurs ont reporté que plus le temps de traitement augmentait, plus l'élimination des sulfates était élevée (Sakar et al. 2016). Aussi, ont mentionné qu'en plus du temps de traitement, l'intensité du courant est un facteur qui influence fortement la performance de l'électrodialyse (Cheikh et al. 2013; Karimi Leila et Ghassemi Abbas 2017). En effet, elle permet la répartition différentielle des ions dans les compartiments de la cellule d'électrodialyse, car ces derniers se déplacent sous l'influence d'un champ électrique. Un temps de traitement donné est également nécessaire afin de permettre à ces ions de migrer vers le compartiment de concentration.

Le facteur influençant le plus la consommation énergétique est l'intensité du courant (38,87%). En effet, la consommation énergétique est proportionnelle à l'intensité du courant utilisée pour le dessalement. Des auteurs ont réalisé une étude dans le but d'évaluer la consommation énergétique au sein d'un système de traitement d'un minerai par ED. Il ressortait que l'intensité du traitement avait une grande incidence sur le coût énergétique (Abbad, Lounis et Chikouche 2007).

Il est également remarqué que les effets combinés des différents facteurs exercent une influence minime sur les réponses considérées. Les influences pondérées (P_i) des facteurs opératoires sur les réponses considérées ont été déterminées à partir des équations suivantes (obtenues suite à l'analyse ANOVA) où b_i représente le coefficient de chaque facteur.

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} * 100, i \neq 0$$

$$\text{Sulfates dans le diluât (mg/L)} = 3965,5 - 1350,04A - 31,21B - 1,08C$$

$$\text{Sulfates dans le concentrât (mg/L)} = 2476,49 + 851,57A + 29,45B + 0,3C$$

$$\text{Consommation énergétique (kWh/m}^3\text{)} = 138,71 - 100,12A - 2,03B - 0,02C$$

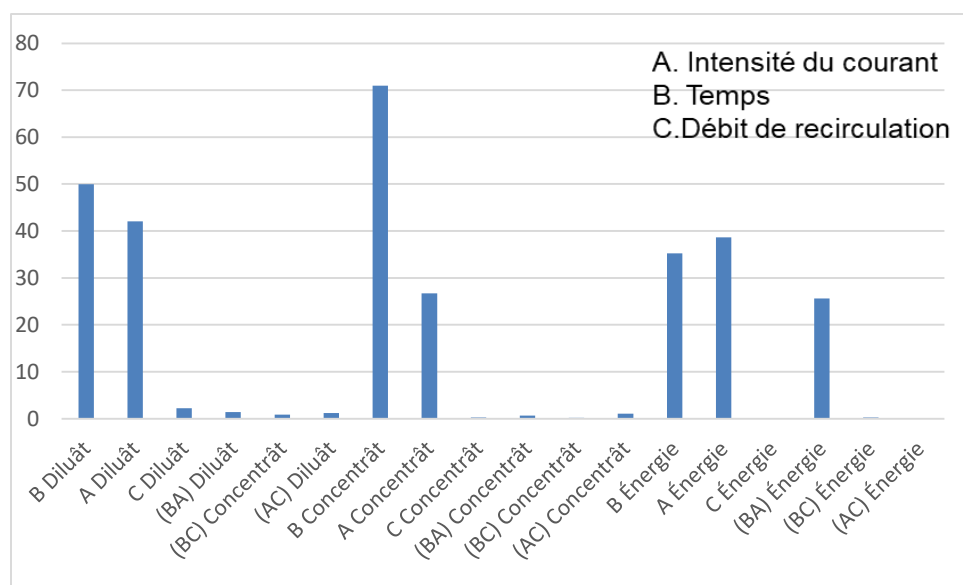


Figure 13 : Influence des variables opératoires sur la concentration des sulfates dans le diluât et dans le concentrât et sur la consommation énergétique.

5.3.2.3 Modélisation de l'élimination des sulfates par la méthodologie de surface de réponses

À la suite de l'étude paramétrique au moyen de la conception factorielle, des tests d'ED ont été réalisés suivant un plan composite central dans le but de modéliser le traitement. Ce plan est défini selon une méthodologie de surface de réponse. Les résultats des tests sont présentés dans le tableau 8. Les intervalles de variation des facteurs étaient établis sur la base de ceux testés en analyse factorielle (0,7 à 1,4 A pour l'intensité de courant, 25 à 60 min pour le temps de traitement et 300 et 600ml/min pour le débit de recirculation). Les résultats obtenus présentent de manière globale une même tendance de traitement que ceux du plan factoriel. En effet, il est remarqué que les réponses, à savoir la concentration de sulfates dans le diluât et dans le concentrât et la consommation énergétique, sont surtout influencées par les facteurs temps et intensité. Plus l'intensité et le temps de traitement augmentent, plus la concentration de sulfates dans le concentrât et la consommation énergétique augmentent et plus la concentration de sulfates dans le diluât diminue.

Tableau 7 : Les valeurs des facteurs et des réponses par application du plan composite central sur l'eau reconstituée synthétiquement

Test	Intensité (A)	Temps (min)	Débit (ml/min)	Sulfates dans le diluât (mg/L)	Sulfates dans le concentrât (mg/L)	Consommation énergétique (kWh/m³)
1	0,84	51	359	353	4294	47
2	0,70	42	300	1068	4789	23
3	1,05	25	300	1206	4880	24
4	1,26	51	359	23	5743	102
5	1,05	60	300	226	5697	121
6	0,84	32	359	1240	4501	19
7	1,05	42	300	542	5631	50
8	1,05	42	300	542	5631	50
9	1,05	42	300	542	5631	50
10	1,05	42	300	542	5631	50
11	1,05	42	300	542	5631	50
12	1,40	42	300	203	5701	114
13	0,84	51	359	547	5530	46
14	1,26	32	359	558	5214	49
15	1,05	42	600	-	-	-
16	1,05	42	300	542	5631	41
17	0,84	32	359	1240	4501	19
18	1,05	42	300	601	4891	41
19	1,26	51	359	50	5645	138
20	1,26	32	359	640	5227	50

Le tableau 8 présente les équations modèles en fonction des variables opératoires. Les coefficients de corrélation des modèles d'estimation de la concentration de sulfates dans le diluât et dans le concentrât et la consommation énergétique étaient respectivement de 0,99, 0,94 et 0,9 ce qui sous-entend qu'ils sont significatifs. Les résultats obtenus montrent une importante corrélation entre les réponses prédites à partir du modèle et les valeurs obtenues expérimentalement traduite par le coefficient de corrélation.

Tableau 8 : : Équations modèles des réponses en fonction du temps A et de l'intensité de courant appliquée B et du débit de recirculation C

Réponse	Équation modèle	Coefficient de corrélation
---------	-----------------	----------------------------

Concentration de sulfates dans le diluât (mg/L)	$5354-2466A-119B+2,07C+27,9AB - 3,06AC+0,05BC+461A^2+0,5B^2$	0.99
Concentration de sulfates dans le concentrât (mg/L)	$-9481+12361A+50,6B+39,2C+7,62AB-11,62AC+0,29BC-3616A^2-1,47B^2-0,06C^2$	0,94
Consommation énergétique (kWh/m ³)	$-105,74-35,05A-1,27B-0,74C+5,44AB-0,37AC-0,01BC$	0,90

Les figures 14, 15a et 15b montrent les surfaces de réponses modélisées par le logiciel Design Expert. La figure 14 montre la surface de réponses de la concentration de sulfates dans le diluât. Il est remarqué que plus le temps de traitement et l'intensité du courant augmente, plus la concentration de sulfates dans le diluât décroît. La figure 15a montre la surface de réponses de la concentration de sulfates dans le concentrât. Plus le temps de traitement et l'intensité du courant augmentent, plus la concentration de sulfates dans le concentrât croît. La figure 15b illustre la surface de réponses de la consommation énergétique. Il est remarqué que plus le temps et l'intensité du courant augmentent, plus la consommation énergétique croît.

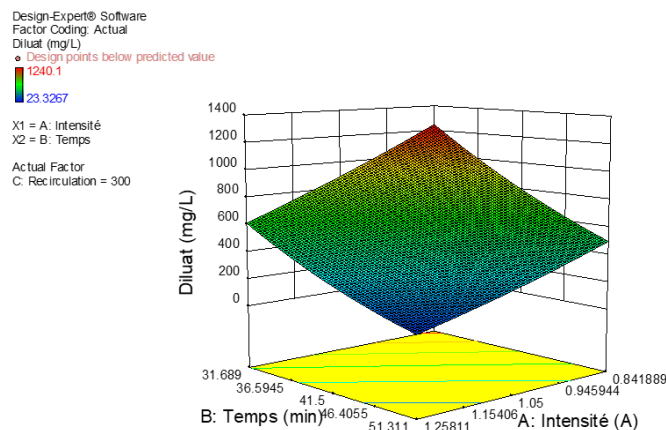


Figure 14 : Surface de réponses de la concentration de sulfates dans le diluât

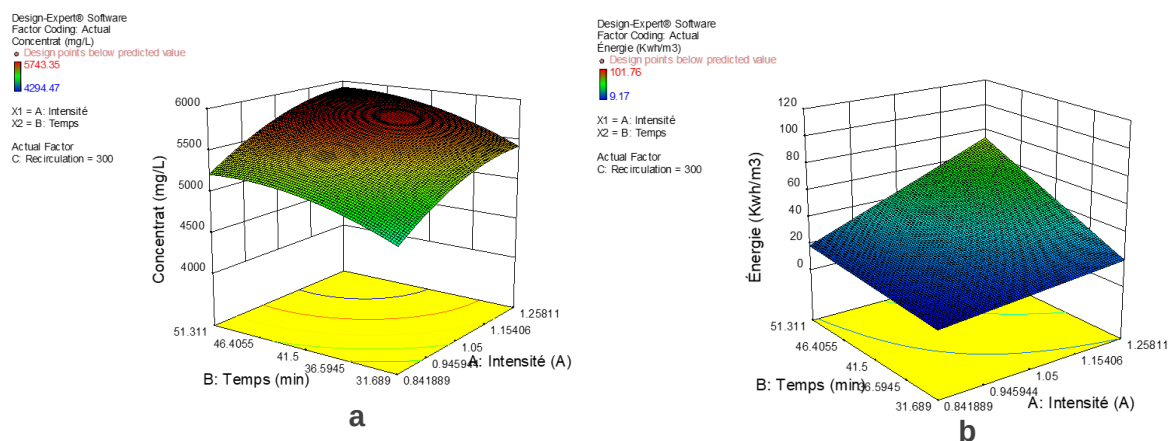


Figure 15 : Surface de réponses de la concentration de sulfates dans le concentrât (a) et de la consommation énergétique (b)

5.3.3 Optimisation de la récupération des sulfates par électrodialyse

5.3.3.1 Validation du traitement optimal des eaux minières reconstituées par électrodialyse

Après avoir modélisé le traitement des eaux minières par ED, des critères d'optimisation ont été établis de manière à identifier les conditions opératoires optimales au traitement. Étant donné que l'objectif principal de ces travaux consiste à récupérer les sulfates en les concentrant par ED dans la saumure et que la norme de rejet environnemental est fixée à 50 mg/L, des critères d'optimisation ont été fixés afin d'obtenir une concentration maximale de sulfates dans le concentrât, une concentration de sulfates n'excédant pas 50 mg/L dans le diluât et ce à une consommation énergétique minimale. La solution proposée consistait à appliquer une intensité

de courant de 1,22 A pendant un temps de traitement de 60 min à un débit de recirculation de 400 ml/min. Le tableau 9 présente les valeurs de la concentration des sulfates dans le diluât et dans le concentrât ainsi que la consommation énergétique estimées et observées lors de l'application de l'ED dans ces conditions dites optimales.

Le modèle est valide, car les valeurs observées se rapprochent aux valeurs prédites. Par exemple, la concentration moyenne prédite était de 5710mg/L et la concentration moyenne obtenue est de 5920 mg/L. De même, la concentration de sulfates dans le diluât est inférieure 50 mg/L (46 mg/L). Le taux de réduction prédit était de 98,5% ; celui obtenu est de 98,6%. La consommation énergétique est inférieure à celle attendue (67 kWh/m³).

Tableau 9 : Application de l'ED dans les conditions optimales pour le traitement des eaux minières reconstituées

Paramètres opératoires optimales	Théoriques			observées		
	Diluât (mg/L)	Concentrât (mg/L)	Coût énergétique (KWh/m ³)	Diluât (mg/L)	Concentrât (mg/L)	Coût énergétique (kWh/m ³)
1,22A 60 min 400 ml/min	50	5710	85,5	62	5739	65,33
	50	5710	85,5	44	5937	66,66
	50	5710	85,5	33	6085	67,77
Moyenne des résultats observées				46	5920	67

5.2.3.2 Validation du traitement optimal des eaux minières réelles par électrodialyse

Les eaux minières échantillonnées (EUM1) contenaient 1225mg/L de sulfates. Elles ont été d'abord clarifiées par électrocoagulation. Ensuite, elles ont été traitées par ED. L'intensité limite de courant pour ED a été estimée à 0,66A. Afin de prendre en compte la variation de la concentration moyenne observée lors des dix dernières années (3410 mg/L) et la concentration en sulfates de l'eau échantillonnée (1225 mg/L), l'eau minière a été dopée (EUM2) à 3410mg/L par ajout de 2g/L de Na₂SO₄ et de 1g/L CaSO₄. L'intensité limite appliquée au dessalement de cet effluent était de 1,22A.

Sur la base des résultats de modélisation précédemment décrits, les conditions opératoires optimales de l'EUM1 étaient de 39 min de temps de traitement, 0,66 A (1,01mA/cm²) d'intensité de courant et de 400ml/min de débit de recirculation ; celles de l'EUM2 étaient de 60min de temps de traitement, 1,22A (1,87 mA/cm²) d'intensité de courant et de 400ml/min de débit de recirculation. Le même débit de recirculation a été utilisé puisqu'il exerce une faible influence sur

la concentration de sulfates dans le concentrât, dans le diluât et la consommation énergétique (Section 5.2.2.2).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 10. Les pourcentages d'élimination des sulfates sont respectivement de 98% pour l'eau minière réelle et de 95,5% pour l'eau minière réelle dopée. Ils se rapprochent du taux d'élimination prédit qui était de 98,5%. L'électrodialyse a alors été efficace pour la réduction des sulfates dans l'effluent minier. Le pourcentage d'élimination est aussi conforme à celui prédit dans la littérature. En effet, des auteurs ont également atteint un pourcentage de réduction des sulfates de 95 à 98 % à toutes les tensions appliquées (5 à 20V) (Sakar et al. 2016). D'autres auteurs ont atteint une élimination par électrodialyse de 80% des sulfates contenus dans l'eau usée de l'industrie China Steel Corporation (CSC). Cette eau avait été traitée à une intensité de courant de 60 A et une tension de 125 V (Chao et Liang 2008).

L'écart entre les valeurs prédites et les valeurs observées peut être dû à une erreur statistique du modèle, à l'effet de la matrice (comptant des composés organiques colmatants), ou à la détérioration des membranes (dépôt de calcium). En effet, la figure 16 montre une image d'une membrane anionique avant et après son utilisation pour le traitement des eaux usées minières. Un dépôt de calcaire est perceptible après le traitement. Lors d'une étude, des auteurs ont également mis en exergue que les ions calcium contribueraient à aggraver l'encrassement des membranes échangeuses d'anions en raison de la formation d'une couche compacte à leur surface (Ma et al. 2021).

Les coûts énergétiques reliés à ces traitements sont respectivement de 1,84 \$/m³ (26 kWh/m³) pour l'eau minière (non dopée) et de 5,3 \$/m³ (75 kWh/m³) pour l'eau minière dopée. Ils sont assez élevés par rapport à ceux de la littérature, qui reportent une consommation énergétique variant de 0,7 à 2,5 kWh/m³ pour une plage de salinité inférieure à 2500 ppm et de 2,6 à 5,5 kWh/m³ pour une plage de salinité entre 2500 et 5000 ppm (Al-Karaghoul et Kazmerski 2013). Notons cependant que ces résultats ont été calculés en considérant de grands volumes d'eau (de l'ordre de milliers de m³). En revanche, nos tests ont été réalisés à petite échelle (0,00045m³). Notons également que la puissance énergétique déployée pour un traitement n'est pas fonction du volume d'eau à traiter, mais de la concentration en soluté (Al-Karaghoul et Kazmerski 2013). De ce fait, la puissance énergétique déployée pour le traitement à petite échelle serait alors la même que celle déployée pour un traitement à grande échelle. Les coûts énergétiques s'expliqueraient alors par le volume de la cellule de traitement et seraient amoindris si le traitement est réalisé à grande échelle.

En plus des coûts énergétiques certaines dépenses sont aussi à considérer pour le traitement par ED. Il y a entre autres le coût des membranes et le coût de la maintenance (Al-Karaghoul et Kazmerski 2013).

L'objectif environnemental de rejet est de 50mg/L. Les valeurs résiduelles de sulfates sont certes proches de l'objectif (55mg/L et 65mg/L) mais ne sont pas atteintes. Avant d'être rejeté, le traitement préalable de cette eau par une zone humide permettrait l'atteinte de l'objectif environnemental.

Tableau 10 : Application des conditions optimales d'électrodialyse pour le traitement des eaux minières

Eau minière non dopée				
Concentration initiale en sulfates 1225 mg/L	Paramètres opératoires	Diluât (mg/L)	Concentrât (mg/L)	Coût énergétique (kWh/m ³)
	0,66A 39 min 400 ml/min	55	2097	26,4
Eau minière dopée				
Concentration initiale en sulfates 3400 mg/L	Paramètres opératoires	Diluât (mg/L)	Concentrât (mg/L)	Coût énergétique (kWh/m ³)
	1,22A 60 min 400 ml/min	65	6085	75,91



Figure 16 : Membrane anionique colmatée

5.4 Valorisation de la saumure de sulfates en persulfates

La saumure de sulfates issue de l'ED des eaux minières contenait une concentration de 2097 mg/L de sulfates. Elle a été utilisée comme électrolyte d'électrooxydation (EO) pour générer des oxydants totaux. En effet, étant donné que l'effluent minier ne contenait pas que des sulfates dans sa composition ionique (Section 5.1), d'autres oxydants tels que l'acide hypochlorite, produit à partir des chlorures, auraient pu être générés. Mais, il a été considéré que les persulfates seraient majoritaires dans ces oxydants totaux par la prédominance de sulfates dans le concentrât. Les oxydants totaux ont été générés après avoir étudié l'effet de variables opératoires d'EO notamment l'intensité de courant, le temps d'électrolyse et le type d'anode. Une influence de la concentration initiale en sulfates sur la production de persulfates a également été étudiée.

Comme le présente la figure 17, l'anode en Nb/BDD (diamant dopé au bore sur une base de niobium) permettait de produire des concentrations en oxydants plus importantes que l'anode en Ti/IrO_2 (dioxyde d'iridium sur une base de titane). À partir d'une concentration initiale en sulfate de 2097 mg/L, et au bout de 60 min d'EO à 1 A d'intensité, une concentration maximale de 0,06 mmol/L d'oxydants totaux a été produite en utilisant du Nb/BDD. En revanche, le Ti/IrO_2 ne permettait qu'une faible génération d'oxydants. Cette différence de performance s'explique par les potentiels d'évolution de l'oxygène de ces deux types d'électrodes. En effet, celui du Nb/BDD est de 2,3 mV tandis que celui Ti/IrO_2 est plus faible (1,5mV) (Benguît 2019). Le potentiel d'évolution de l'oxygène d'une anode traduit son pouvoir oxydant. Plus il est élevé, plus l'anode permet une meilleure oxydation. Le Nb/BDD est alors l'anode la plus appropriée au traitement.

Par ailleurs, comme le présente la figure 18, l'électrooxydation de la saumure de sulfates moyennant l'anode en Nb/BDD engendre une production d'oxydants totaux proportionnelle à l'intensité du courant appliquée. Dans les conditions étudiées et au bout de 60 min de traitement, des intensités de courant de 1, 1.5 et 2 A permettent de produire respectivement des concentrations en oxydants totaux de 0,06, 0,10 et 0,14 mmol/L. L'intensité de courant choisie a alors été de 2 A.

La concentration produite en oxydants totaux est proportionnelle à la concentration en sulfates initiale dans la saumure. En effet, l'électrooxydation de saumures contenant respectivement 2097 (eau minière réelle) et 6085 mg/L de sulfates (eau minière réelle dopée) permet de produire 0,14 et 0,25 mmol/L d'oxydants totaux au bout de 60 min d'électrolyse à 2 A moyennant l'anode en Nb/BDD.

Sur la base de ces résultats, la valorisation de la saumure de sulfates de l'eau minière échantillonnée en espèces oxydantes s'est faite suivant les conditions opératoires suivantes : l'application d'EO à une intensité de courant de 2 A (30,7 mA/cm²), un temps d'électrolyse de 60 min, et ce moyennant l'anode en Nb/BDD. Le coût énergétique de l'opération était estimé à 48,57KWh/m³ soit à 3,4 \$/m³.

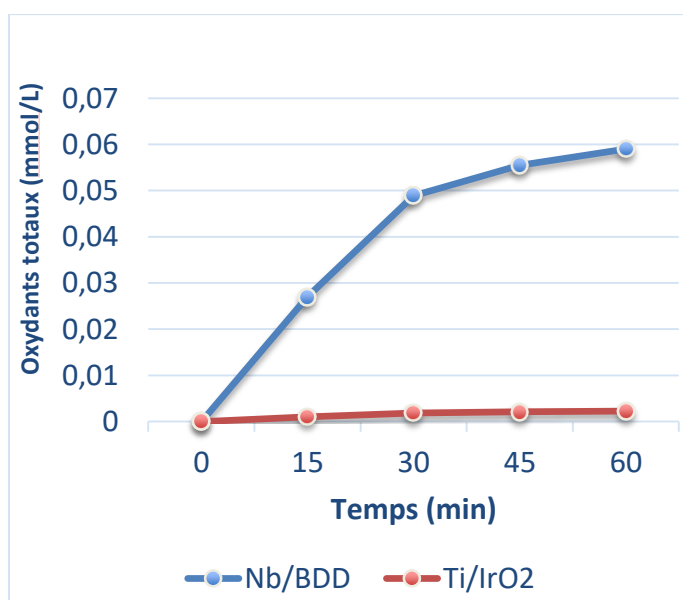


Figure 17 : Production des oxydants totaux en fonction du type d'anode à une intensité de courant de 1A

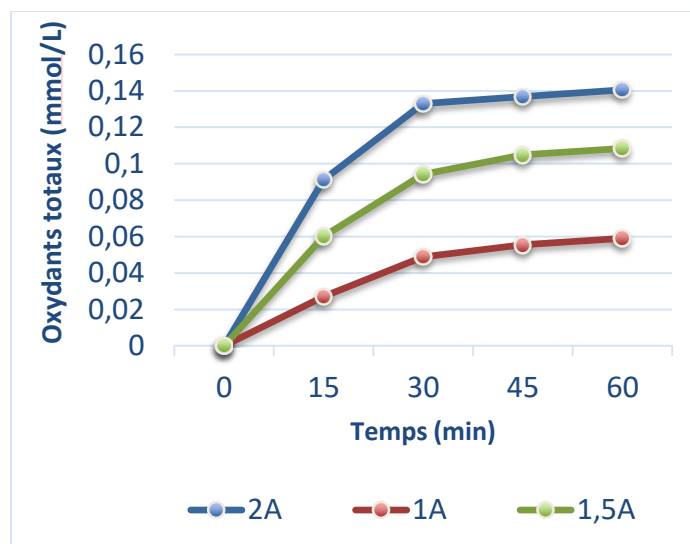


Figure 18 : Production des oxydants totaux en fonction de l'intensité avec l'anode en Nb/BDD

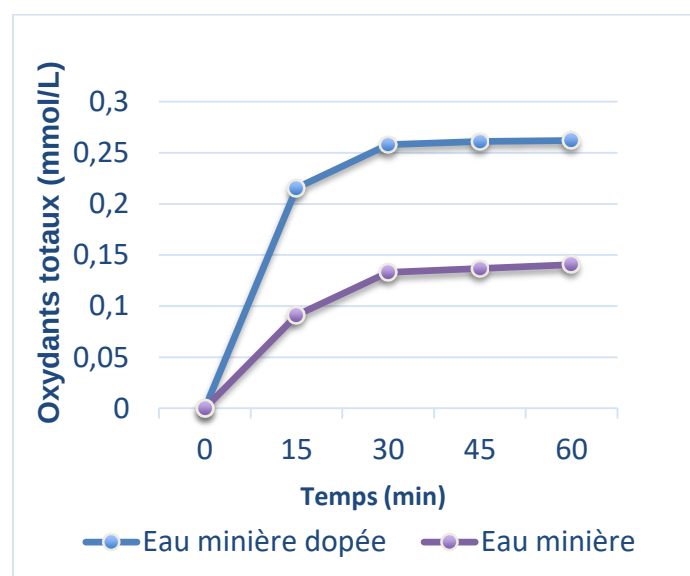


Figure 19 : Production des oxydants totaux en fonction de la concentration initiale en sulfates ; Nb/BDD 2A

5.5 Désinfection des eaux usées municipales par les oxydants générés à partir de la saumure de sulfates

5.5.1 Prétraitement des eaux usées municipales

L'eau usée municipale (EUM) a été échantillonnée au niveau de la STEP Beauport-Est, de la ville de Québec, après l'étape de dégrillage. Cette étape permet de retenir les particules de taille supérieure à 1,9 cm. D'abord, les effluents d'EUM ont été clarifiés par électrocoagulation en

appliquant une quantité d'électricité de 0,11Ah/L et une intensité de courant de 1A soit une densité de courant de 0,9 mA/cm² moyennant deux électrodes en aluminium. Comme présentés dans la figure 22, ces conditions opératoires permettent d'obtenir les meilleurs taux de réductions de MES de l'ordre de 96,55%. Par ailleurs, comme le montre le tableau 11, ce prétraitement a aussi permis de réduire plus de 96,8% des coliformes fécaux. La clarification des EUM est garante d'une bonne désinfection, car elle contribue à éliminer les matières en suspension et une partie des microorganismes qui y sont attachées (Bodjrenou 2019).

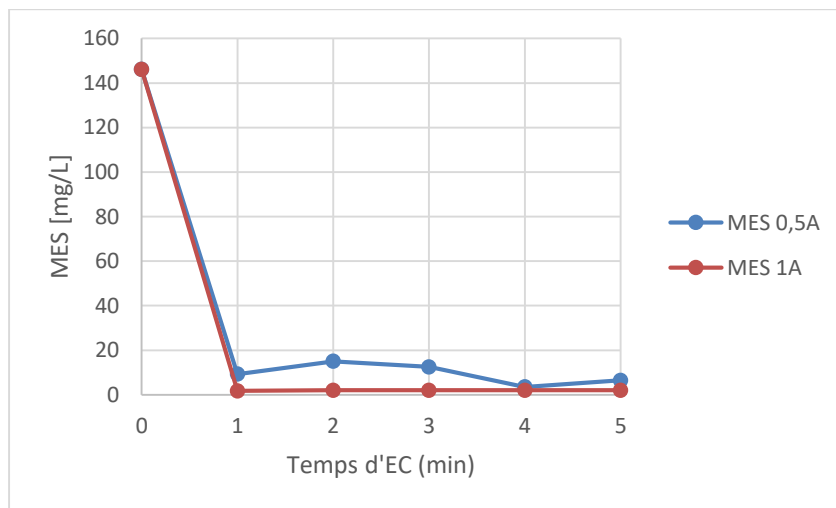


Figure 20 : Les MES en fonction du temps au cours du traitement par EC

Tableau 11 : Coliformes fécaux dans les EUM' brutes Vs clarifiées et taux de réduction

	EUM' brutes	EUM' clarifiées	Taux de réduction
Coliformes fécaux (UFC/100ml)	1 450 000	45 000	96,8%

5.5.2 Désinfection des eaux usées municipales

Pour compléter la désinfection des eaux usées municipales clarifiées, les oxydants générés par électrooxydation de la saumure des eaux usées minières (section 5.3) ont été appliqués à différentes concentrations soit 0,007, 0,018, 0,024, 0,035, 0,053 et 0,07 mmol/L. Comme présenté dans la figure 21, en fin de traitement, une réduction de 95% des coliformes fécaux a

été atteinte. La désinfection au moyen des persulfates générés à partir de la saumure de sulfates a alors été efficace. En effet, les oxydants totaux, de concentration de 0,14 mmol/L, ont permis, par dosage de 0,07 mmol/L d'oxydants totaux, une élimination de 95% des coliformes fécaux.

En fin de traitement, seulement 2250 UFC/100ml de coliformes fécaux étaient dans l'eau municipale. La présence de coliformes fécaux est certes inadmissible dans l'eau potable mais une limite de rejet de coliforme fécale dans l'eau usée traitée au Canada n'est pas fixée. Seule, la limite de coliformes fécaux dans l'eau d'irrigation dont la norme est de 1000 UFC /100ml de coliformes fécaux est fixée (N'Diaye et al. 2011). Cette eau peut alors être rejetée dans l'environnement.

Les persulfates non activés sont considérés comme des persistants dans la nature (Sra, Thomson et Barker 2010). Leur activation par une augmentation de température (Wacławek et al. 2017) aurait alors été recommandée si la désinfection n'avait pas été efficace. Vu que la désinfection a été efficace, ces persulfates ont alors été activés et consommés pour lors de la désinfection. Ils ne demeurent alors plus (ou en dose très faible) dans l'eau municipale désinfectée.

Aussi, les persulfates ne possèdent pas de limite de rejet au Canada. (Liang et Wang 2013) ont prouvé qu'ils présentent une toxicité létale, chez des carpes à une concentration d'environ 540mg/L. Une concentration de 0,14 mmol/L d'oxydants totaux contenant une faible quantité de persulfates a été utilisée pour la désinfection. Au regard de la faible quantité de persulfates qui aurait été utilisée, la désinfection aux persulfates ne constituerait pas une source de pollution pour l'eau.

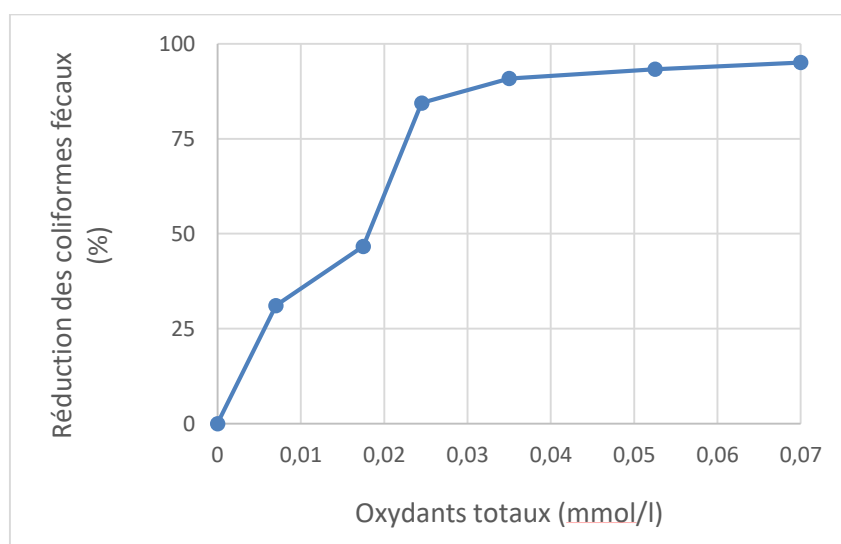


Figure 21 : Pourcentage de réduction des coliformes fécaux en fonction de la concentration des oxydants totaux

6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Les drainages miniers acides causent des problèmes environnementaux engendrant d'importants coûts de réhabilitation. Ils sont accentués par la présence des sulfates dans l'environnement. Cette étude s'est intéressée au traitement de l'effluent minier de Manitou, en tenant compte de la concentration moyenne en sulfates enregistrée depuis 2012 (3410 mg/L de sulfates) et de la concentration en sulfates de l'eau minière analysée lors de l'échantillonnage (1225 mg/L).

L'effluent minier échantillonné du site Manitou a été d'abord prétraité par électrocoagulation. Cette clarification a été réalisée pendant 15 min à 0,45 mA/cm² moyennant une anode en aluminium. Elle a permis une réduction de 81% de la turbidité et 86% des MES. Elle a permis de rencontrer l'objectif environnemental de rejet en termes des MES fixé à 6 mg/L. Le coût du traitement était de 0,21 \$/m³.

Après le prétraitement des eaux minières, l'élimination des sulfates a été étudiée. Des tests préliminaires ont permis d'identifier l'ED comme méthode de traitement potentielle à l'élimination des sulfates. Elle a permis d'obtenir des taux de réduction des sulfates de 98,1% contre 61,8% pour l'EC. Ensuite, une conception factorielle a permis d'étudier, de façon statistique, l'influence des facteurs (intensité de courant, temps de traitement, débit de recirculation) et de leurs interactions sur des réponses du traitement (la concentration de sulfates dans le concentrât, la concentration de sulfates dans le diluât et la consommation énergétique). Les facteurs les plus influençant étaient le temps de traitement et l'intensité de courant. Le débit de recirculation avait une faible influence sur les réponses. Le plan composite central a permis de modéliser les mêmes réponses et d'identifier les conditions optimales à la récupération des sulfates. Les conditions optimales à savoir, 39 min de traitement, 1,01A/cm² de densité de courant et 400ml/min de débit de recirculation ont ensuite été appliquée sur l'eau minière qui présentait une teneur en sulfates relativement faible (1225 mg/L). Le coût du traitement était de 1,84 \$/m³. Une réduction des sulfates à 55 mg/L soit de 95 % a pu être atteinte. Cette valeur se rapproche de l'objectif de rejet environnemental fixé à 50mg/L. Il n'a pas pu être atteint pour certaines raisons telles que le dépôt de calcaire qui a colmaté la membrane anionique durant le traitement. L'utilisation de membrane plus adaptée au traitement serait alors une alternative.

La saumure de sulfates obtenue après ED a été valorisée en persulfates par électro-oxydation. Elle a permis de produire 0,14 mmol/L d'oxydants totaux. Ces derniers ont permis de compléter

la désinfection des eaux usées municipales de la STEP de Beauport. Elles ont été au préalable clarifiées par EC à $0,9 \text{ mA/cm}^2$ pendant un temps de traitement de 3 min moyennant des électrodes en aluminium. Les oxydants totaux générés ont permis plus de 95% d'élimination des coliformes fécaux.

7 RECOMMANDATIONS ET PERSPECTIVES DE L'ÉTUDE

Cette étude a mis en évidence l'efficacité de la filière de traitement combinant EC, ED et EO pour la récupération électrolytique des ions sulfates à partir des eaux minières. Cependant, un travail expérimental très important doit être poursuivi afin d'améliorer la filière de traitement. Ainsi, les recommandations suivantes sont proposées:

- Mener une étude de manière à assurer la longévité des membranes anioniques et cationiques utilisées lors de l'ED. Les membranes s'usent lors du traitement. Cependant, certaines membranes auraient une durée de vie plus élevée que d'autres. Elles seraient alors à prioriser.
- Mener une étude de manière à minimiser le colmatage des membranes. En effet, le colmatage des membranes observé et qui serait causé par un dépôt de calcaire contribuerait à réduire le passage des sulfates dans le compartiment du concentrât ; il réduirait donc la performance de l'ED.
- Mener une étude portant sur l'amélioration de la génération des oxydants totaux en faisant varier la température de l'eau à traiter. Une augmentation de la température permettrait une augmentation de la vitesse de réaction, alors qu'une baisse de la température (par exemple lors de la période hivernale) induirait une baisse de l'efficacité épuratoire. Une étude permettant d'étudier son application lors du traitement serait alors nécessaire.

8 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbad, Brahim, Azzedine Lounis et Ahmed Chikouche. 2007. « Aspects économique et énergétique de l'électrodialyse d'une solution alcaline au sein d'un schéma de traitement d'un minéral. » In *JITH 2007*, sous la dir. de Jean-Jacques BEZIAN, 5p. Albi, France: ENSTIMAC. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00157616>.
- Abderezak, Guemache, Merzouk Belkacem, Tiaiba Mohammed, Ghodbane Messaoud, Université de M'sila, Université de M'sila, Université de M'sila et Université de M'sila. 2021. « L'apport de l'électrocoagulation dans le domaine d'épuration des eaux usées – Etat de l'art et perspectives. »: 83.
- Abdoul Razak, Moumouni Wage et Zanguina Adamou. 2020. « Caractérisation Physico-Chimique Des Lixiviats Des Décharges : Cas De La Décharge Non Contrôlée De Niamey 2000 (Niamey-Niger). » *European Scientific Journal ESJ* 16 (9). doi:10.19044/esj.2020.v16n9p42. <http://eujournal.org/index.php/esj/article/view/12771>.
- Aboulhassan, Moulay, Salah Souabi, Abdelrani Yaacoubi, Nourredine Zaim et Fatima Bouthir. 2008. « Les effluents de tannerie caractérisation et impact sur le milieu marin. » *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science* 21 (4). Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE): 463-473. doi:10.7202/019168ar.
- Agboola, Oluranti, Touhami Mokrani, Emmanuel Rotimi Sadiku, Andrei Kolesnikov, Olubiyi Isola Olukunle et Johannes Phillippus Maree. 2017. « Characterization of Two Nanofiltration Membranes for the Separation of Ions from Acid Mine Water. » *Mine Water and the Environment* 36 (3): 401-408. doi:10.1007/s10230-016-0427-z.
- Ahmaruzzaman, M. 2010. « A Review on the Utilization of Fly Ash. » *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (3): 327-363. doi:10.1016/j.pecs.2009.11.003.
- Akcil, Ata et Soner Koldas. 2006. « Acid Mine Drainage (AMD): Causes, Treatment and Case Studies. » *Journal of Cleaner Production* 14 (12). Improving Environmental, Economic and Ethical Performance in the Mining Industry. Part 2. Life Cycle and Process Analysis and Technical Issues: 1139-1145. doi:10.1016/j.jclepro.2004.09.006.
- Akinwekomi, Vhahangwele, Johannes P. Maree et Christian Wolkersdorfer. 2017. « Using Calcium Carbonate/Hydroxide and Barium Carbonate to Remove Sulphate from Mine Water. » *Mine Water and the Environment* 36 (2): 264-272. doi:10.1007/s10230-017-0451-7.
- Al-Karaghoul, Ali et Lawrence L. Kazmerski. 2013. « Energy Consumption and Water Production Cost of Conventional and Renewable-Energy-Powered Desalination Processes. » *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24: 343-356. doi:10.1016/j.rser.2012.12.064.
- Amaral Filho, J., A. Azevedo, R. Etchepare et J. Rubio. 2016. « Removal of sulfate ions by dissolved air flotation (DAF) following precipitation and flocculation. » *International Journal of Mineral Processing* 149. Elsevier: 1-8.
- Ángel, Primitivo Del, Gilberto Carreño, José L Nava, Martín T Martínez et Josefina Ortiz. 2014. « Removal of Arsenic and Sulfates from an Abandoned Mine Drainage by Electrocoagulation. Influence of Hydrodynamic and Current Density. » *Int. J. Electrochem. Sci.* 9: 10.

- Ardejani, F. Doulati, G. H. Karami, A. Bani Assadi et Reza Atash Dehghan. 2008. « Hydrogeochemical investigations of the Shour River and groundwater affected by acid mine drainage in Sarcheshmeh porphyry copper mine. » In *10th International mine water association congress*, 235-238. s.l.: s.n.
- Arne Alphenaar, P., André Visser et Gatze Lettinga. 1993. « The Effect of Liquid Upward Velocity and Hydraulic Retention Time on Granulation in UASB Reactors Treating Wastewater with a High Sulphate Content. » *Bioresource Technology* 43 (3): 249-258. doi:10.1016/0960-8524(93)90038-D.
- Aubertin, Michel, Bruno Bussière, Louis Bernier, Robert Chapuis, Michel Julien, Richard Simon, Mamert Mbonimpa, Mostafa Benzaazoua et Li Li. 2000. « LA GESTION DES REJETS MINIERES DANS UN CONTEXTE DE DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT. »: 11.
- Azapagic, Adisa. 2004. « Developing a Framework for Sustainable Development Indicators for the Mining and Minerals Industry. » *Journal of Cleaner Production* 12 (6). SME's and Experiences with Environmental Management Systems: 639-662. doi:10.1016/S0959-6526(03)00075-1.
- Bagga, Ashima, Shankararaman Chellam et Dennis A. Clifford. 2008. « Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration. » *Journal of Membrane Science* 309 (1-2). Elsevier: 82-93.
- Bai, He, Yong Kang, Hongen Quan, Yang Han, Jiao Sun et Ying Feng. 2013. « Treatment of Acid Mine Drainage by Sulfate Reducing Bacteria with Iron in Bench Scale Runs. » *Bioresource Technology* 128: 818-822. doi:10.1016/j.biortech.2012.10.070.
- Barr, Andrew. 2001. « Sulphate removal by nanofiltration. » *Filtration & separation* 38 (6). Elsevier: 18-20.
- Bayramoglu, Mahmut, Murat Eyvaz et Mehmet Kobya. 2007. « Treatment of the Textile Wastewater by Electrocoagulation: Economical Evaluation. » *Chemical Engineering Journal* 128 (2): 155-161. doi:10.1016/j.cej.2006.10.008.
- Bazinet, L, F Lamarche et D Ippersiel. 1998. « Bipolar-Membrane Electrodialysis: Applications of Electrodialysis in the Food Industry. » *Trends in Food Science & Technology* 9 (3): 107-113. doi:10.1016/S0924-2244(98)00026-0.
- Benguit, Alae. 2019. « Post-traitement des lixiviats de compostage et de site d'enfouissement sanitaire par voie électrolytique. » Masters, Québec: Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique. <https://espace.inrs.ca/id/eprint/9065/>.
- Benner, Shawn G., David W. Blowes et Carol J. Ptacek. 1997. « A Full-Scale Porous Reactive Wall for Prevention of Acid Mine Drainage. » *Groundwater Monitoring & Remediation* 17 (4): 99-107. doi:10.1111/j.1745-6592.1997.tb01269.x.
- Biniak, Stanislaw, G. Szymański, J. Siedlewski et A. Świątkowski. 1997. « The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. » *Carbon* 35 (12). Elsevier: 1799-1810.
- Blais, Jean-François. 1991. *Évaluation environnementale de la politique de contrôle des drainages miniers acides: le cas des choix technologiques*. Québec: INRS-Eau. <https://espace.inrs.ca/id/eprint/640/>.
- Bodjrenou, Séna Dorcas. 2019. « Réalisation D'UN SYSTEME DE TRAITEMENT DES EAUX USEES INDUSTRIELLES : Cas du bassin de refroidissement et de neutralisation. »: 49.

- Bologo, V., J. P. Maree et F. Carlsson. 2012. « Application of Magnesium Hydroxide and Barium Hydroxide for the Removal of Metals and Sulphate from Mine Water. » *Water SA* 38 (1): 23-28. doi:10.4314/wsa.v38i1.4.
- Bologo, V, J P Maree et W J Louw. 2017. « TREATMENT OF MINE WATER FOR SULPHATE AND METAL REMOVAL USING MAGNESIUM HYDROXIDE AND BARIUM HYDROXIDE: » 11.
- Bordé, ChristianVE, Jean-François Bach et Jean-Michel Bony. 2021. « III. Secteurs de recherche à développer. » In *III. Secteurs de recherche à développer*, 261-318. s.l.: EDP Sciences. doi:10.1051/978-2-7598-0102-2.c012.
<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1051/978-2-7598-0102-2.c012/html>.
- Bowell, R J. 2004. « A REVIEW OF SULFATE REMOVAL OPTIONS FOR MINE WATERS: » 24.
- Callac, Nolwenn. 2013. « Cycles biogéochimiques du Fer et du Soufre dans les systèmes hydrothermaux en contexte sédimentaire du Bassin de Guaymas : traçages isotopiques et interactions micro-organismes/minéraux. » Phdthesis, Université de Bretagne occidentale - Brest. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01630578>.
- Chao, Yu-Mei et T. M. Liang. 2008. « A Feasibility Study of Industrial Wastewater Recovery Using Electrodialysis Reversal. » *Desalination* 221 (1). European Desalination Society and Center for Research and Technology Hellas (CERTH), Sani Resort 22 –25 April 2007, Halkidiki, Greece: 433-439. doi:10.1016/j.desal.2007.04.065.
- Cheikh, A., H. Grib, N. Drouiche, N. Abdi, H. Lounici et N. Mameri. 2013. « Water Denitrification by a Hybrid Process Combining a New Bioreactor and Conventional Electrodialysis. » *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 63: 1-6. doi:10.1016/j.cep.2012.11.004.
- Chopra, A., Arun Sharma et Vinod Kumar. 2011. « Overview of Electrolytic treatment: An alternative technology for purification of wastewater. » *Archives of Applied Science Research*, 2011, 3 (5):191-206 3: 191-206.
- Daouda, Mohamed Moukorab A., Martin Pépin Aïna et David Agoungbome. 2016. « Elimination de la matière organique par le procédé d'électrocoagulation: comparaison à la coagulation chimique. » *Déchets Sciences et Techniques* 72: 1-7.
- Davila, Jose M., Aguasanta M. Sarmiento, Maria Santisteban, Ana T. Luís, Juan C. Fortes, Jesus Diaz-Curiel, Catherine Valbuena et Jose A. Grande. 2019. « The UNESCO National Biosphere Reserve (Marismas Del Odiel, SW Spain): An Area of 18,875 Ha Affected by Mining Waste. » *Environmental Science and Pollution Research* 26 (32): 33594-33606. doi:10.1007/s11356-019-06438-7.
- Delisle, C. E. et J. W. Schmidt. 1977. « The effects of sulphur on water and aquatic life in Canada. » *Sulphur and its inorganic derivatives in the Canadian environment*. Ottawa, Ontario, National Research Council of Canada (NRCC No. 15015).
- Dia, Oumar, Patrick Drogui, Rino Dubé et Gerardo Buelna. 2016. « Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires - revue de littérature. » *Revue des sciences de l'eau* 29 (1): 63-89. doi:10.7202/1035717ar.
- Dias, Joana M., Maria CM Alvim-Ferraz, Manuel F. Almeida, José Rivera-Utrilla et Manuel Sánchez-Polo. 2007. « Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. » *Journal of environmental management* 85 (4). Elsevier: 833-846.

- Doyen, Alain. 2011. « Fractionnement d'un hydrolysate peptidique de co-produits de crabe des neiges par électrodialyse avec membranes d'ultrafiltration : impact des paramètres liés au procédé sur la migration et la sélectivité peptidique. » <https://corpus.ulaval.ca/jspui/handle/20.500.11794/22463>.
- Drogué, Patrick, Jean-François Blais et Guy Mercier. 2007. « Review of Electrochemical Technologies for Environmental Applications. » *Recent Patents on Engineering* 1 (3): 257-272. doi:10.2174/187221207782411629.
- Eger, P. 1994. « Wetland Treatment for Trace Metal Removal from Mine Drainage: The Importance of Aerobic and Anaerobic Processes. » *Water Science and Technology* 29 (4): 249-256. doi:10.2166/wst.1994.0203.
- Eriksson, Peter. 1988. « Nanofiltration extends the range of membrane filtration. » *Environmental Progress* 7 (1). Wiley Online Library: 58-62.
- Faulwetter, Jennifer L., Vincent Gagnon, Carina Sundberg, Florent Chazarenc, Mark D. Burr, Jacques Brisson, Anne K. Camper et Otto R. Stein. 2009. « Microbial Processes Influencing Performance of Treatment Wetlands: A Review. » *Ecological Engineering* 35 (6). Molecular and Microbial Advances in Wetland Science: 987-1004. doi:10.1016/j.ecoleng.2008.12.030.
- Faust, Raymon. 1963. « Proceedings Fifth Sanitary Engineering Conference QUALITY ASPECTS OF WATER DISTRIBUTION SYSTEMS. » s.l.: UNIVERSITY OF ILLINOIS BULLETIN.
- Faust, S.D et A. Osman. 1983. *Chemistry of water treatment*, Butterworth Publishers. Woburn, MA: s.n.
- Fernando, W. Ashane M., I. M. S. K. Ilankoon, Tauqir H. Syed et Mohan Yellishetty. 2018a. « Challenges and Opportunities in the Removal of Sulphate Ions in Contaminated Mine Water: A Review. » *Minerals Engineering* 117: 74-90. doi:10.1016/j.mineng.2017.12.004.
- . 2018b. « Challenges and Opportunities in the Removal of Sulphate Ions in Contaminated Mine Water: A Review. » *Minerals Engineering* 117: 74-90. doi:10.1016/j.mineng.2017.12.004.
- Foucher, S, F Battaglia-Brunet, I Ignatiadis et D Morin. 2001. « Treatment by Sulfate-Reducing Bacteria of Chessy Acid-Mine Drainage and Metals Recovery. » *Chemical Engineering Science* 56 (4). 16th International Conference on Chemical Reactor Engineering: 1639-1645. doi:10.1016/S0009-2509(00)00392-4.
- Fu, Fenglian et Qi Wang. 2011. « Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. » *Journal of environmental management* 92 (3). Elsevier: 407-418.
- Gagné-turcotte, Roselyne. 2021. « Étude des performances des couvertures saturées pour la gestion des résidus miniers générateurs d'acide dans un contexte de changements climatiques. » Québec: Laval.
- Garcia-Segura, Sergi, Joey D. Ocon et Meng Nan Chong. 2018. « Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents—A review. » *Process Safety and Environmental Protection* 113. Elsevier: 48-67.
- Garrido, J., A. Linares-Solano, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, Francisco Rodríguez-Reinoso et R. Torregrosa. 1987. « Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons. » *Langmuir* 3 (1). ACS Publications: 76-81.

- Gazea, B., K. Adam et A. Kontopoulos. 1996. « A Review of Passive Systems for the Treatment of Acid Mine Drainage. » *Minerals Engineering* 9 (1): 23-42. doi:10.1016/0892-6875(95)00129-8.
- Geldenhuis, A.J., Maree, J.P., De Beer, M. & Hlabela P. 2003. « An integrated limestone/lime process for partial sulphate removal. » *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 103 (6). Southern African Institute of Mining and Metallurgy: 345-353. doi:10.10520/AJA0038223X_2806.
- Giloteaux, Ludovic, Robert Duran, Corinne Casiot, Odile Bruneel, Françoise Elbaz-Poulichet et Marisol Goñi-Urriza. 2013. « Three-Year Survey of Sulfate-Reducing Bacteria Community Structure in Carnoulès Acid Mine Drainage (France), Highly Contaminated by Arsenic. » *FEMS Microbiology Ecology* 83 (3): 724-737. doi:10.1111/1574-6941.12028.
- Giroux, Chantal. 2021. « Évaluation de la végétalisation et des communautés microbiennes d'un système agroforestier quatre ans après l'implantation sur les rejets miniers aurifères en région nordique canadienne. » <https://corpus.ulaval.ca/jspui/handle/20.500.11794/69496>.
- Gitari, M. W., L. F. Petrik, O. Etchebers, D. L. Key, E. Iwuoha et C. Okujeni. 2006. « Treatment of Acid Mine Drainage with Fly Ash: Removal of Major Contaminants and Trace Elements. » *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 41 (8). Taylor & Francis: 1729-1747. doi:10.1080/10934520600754425.
- Gomelya, N. D., I. N. Trus et Yu. V. Nosacheva. 2014. « Water Purification of Sulfates by Liming When Adding Reagents Containing Aluminum. » *Journal of Water Chemistry and Technology* 36 (2): 70-74. doi:10.3103/S1063455X14020040.
- Gouvernement du Canada. 1987a. « Les sulfates. » s.l.: s.n.
- . 1987b. s.l.: s.n.
- Gouvernement du Québec. 2017. « RAPPORT ANNUEL DE GESTION 2016-2017 Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles. » s.l.: s.n.
- Greenwood, N. N. and A. Earnshaw. 1984. « Chemistry of the elements., » Pergamon Press, Oxford, UK édition.
- Guimaraes, Damaris et Versiane A. Leao. 2014. « Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21. » *Journal of Hazardous Materials* 280. Elsevier: 209-215.
- Hameed, B. H., AT Mohd Din et A. L. Ahmad. 2007. « Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. » *Journal of hazardous materials* 141 (3). Elsevier: 819-825.
- Hedin, Robert S., George R. Watzlaf et Robert W. Nairn. 1994. « Passive Treatment of Acid Mine Drainage with Limestone. » *Journal of Environmental Quality* 23 (6): 1338-1345. doi:10.2134/jeq1994.00472425002300060030x.
- Hlabela, Patrick, Jannie Maree et Dolf Bruinsma. 2007. « Barium Carbonate Process for Sulphate and Metal Removal from Mine Water. » *Mine Water and the Environment* 26 (1): 14-22. doi:10.1007/s10230-007-0145-7.
- Hong, Siqi, Fred S. Cannon, Pin Hou, Timothy Byrne et Cesar Nieto-Delgado. 2014. « Sulfate Removal from Acid Mine Drainage Using Polypyrrole-Grafted Granular Activated Carbon. » *Carbon* 73: 51-60. doi:10.1016/j.carbon.2014.02.036.

- Johnson, D. Barrie et Kevin B. Hallberg. 2003. « The Microbiology of Acidic Mine Waters. » *Research in Microbiology* 154 (7): 466-473. doi:10.1016/S0923-2508(03)00114-1.
- . 2005. « Acid Mine Drainage Remediation Options: A Review. » *Science of The Total Environment* 338 (1). Bioremediation of Acid Mine Drainage: The Wheal Jane Mine Wetlands Project: 3-14. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.09.002.
- Karimi Leila et Ghassemi Abbas. 2017. « How operational parameters and membrane characteristics affect the performance of electrodialysis reversal desalination systems: The State of the art. » http://99.80.14.110:8080/societe_chimique/wp-content/uploads/2019/12/327-328-fev-mars-p.59-Lutin.pdf.
- Katz. 1977. « The Canadian sulphur problem: Sulphur and its inorganic derivatives in the Canadian environment. » *Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement, Conseil national de recherches du Canada, Ottawa* (NRCC No.15015): 21.
- Keith, C. N. et D. J. Vaughan. 2000. « Mechanisms and Rates of Sulphide Oxidation in Relation to the Problems of Acid Rock (Mine) Drainage. » doi:10.1180/MSS.9.7. <https://pubs.geoscienceworld.org/minersoc/books/edited-volume/939/chapter/106813095/Mechanisms-and-rates-of-sulphide-oxidation-in>.
- Kieu, Hoa T. Q., Elizabeth Müller et Harald Horn. 2011. « Heavy Metal Removal in Anaerobic Semi-Continuous Stirred Tank Reactors by a Consortium of Sulfate-Reducing Bacteria. » *Water Research* 45 (13): 3863-3870. doi:10.1016/j.watres.2011.04.043.
- Kiran, M. Gopi, Kannan Pakshirajan et Gopal Das. 2017. « Heavy Metal Removal from Multicomponent System by Sulfate Reducing Bacteria: Mechanism and Cell Surface Characterization. » *Journal of Hazardous Materials* 324. Selected Papers Presented at the 4th International Conference on Research Frontiers in Chalcogen Cycle Science and Technology, Delft, The Netherlands, May 28 - May 29, 2015: 62-70. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.12.042.
- Kobyas, M. et S. Delipinar. 2008. « Treatment of the Baker's Yeast Wastewater by Electrocoagulation. » *Journal of Hazardous Materials* 154 (1): 1133-1140. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.019.
- Kosolapov, D.b., P. Kuschik, M.b. Vainshtein, A.v. Vatsourina, A. Wießner, M. Kästner et R.a. Müller. 2004. « Microbial Processes of Heavy Metal Removal from Carbon-Deficient Effluents in Constructed Wetlands. » *Engineering in Life Sciences* 4 (5): 403-411. doi:10.1002/elsc.200420048.
- Kumar, Manoj et Kannan Pakshirajan. 2020. « Novel Insights into Mechanism of Biometal Recovery from Wastewater by Sulfate Reduction and Its Application in Pollutant Removal. » *Environmental Technology & Innovation* 17: 100542. doi:10.1016/j.eti.2019.100542.
- Lakrim, Mohamed, Mesrar Laila, El Aroussi Omar, Abderrahim Lahrach, Lahcen Beaabidate, Abdelkader El Garouani, Abdel-Ali Chaouni, Tabyaoui Hassan et Raouf Jabrane. 2011. « ETUDE D'IMPACT DES DECHETS MINIERES DE LA MINE DE NADOR SUR L'ENVIRONNEMENT (Nord-Est du Maroc). IMPACT STUDY OF MINING WASTE OF THE NADOR MINE ON THE ENVIRONMENT (North-Eastern of Morocco). »
- Lakshmanan, Divagar, Dennis A. Clifford et Gautam Samanta. 2009. « Ferrous and Ferric Ion Generation During Iron Electrocoagulation. » *Environmental Science & Technology* 43 (10): 3853-3859. doi:10.1021/es8036669.

- Liang, Chenju et Chi-Wei Wang. 2013. « Assessing Acute Toxicity Potential of Persulfate ISCO Treated Water. » *Chemosphere* 93 (11): 2711-2716. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.08.078.
- Lloyd, J. R., D. A. Klessa, D. L. Parry, P. Buck et N. L. Brown. 2004. « Stimulation of Microbial Sulphate Reduction in a Constructed Wetland: Microbiological and Geochemical Analysis. » *Water Research* 38 (7): 1822-1830. doi:10.1016/j.watres.2003.12.033.
- Lopez, Oscar, David Sanguinetti, Michael Bratty et David Kratochvil. 2009. « Green technologies for sulphate and metal removal in mining and metallurgical effluents. » In *Enviromine Conference. Santiago, Chile*. s.l.: s.n.
- Lutin, Florence. 2009. « L'électrodialyse et ses nombreuses applications. »: 4.
- Ma, Zhun, Lu Zhang, Ying Liu, Xiaosheng Ji, Yuting Xu, Qun Wang, Yongchao Sun, Xiaomeng Wang, Jian Wang, Jianliang Xue et Xueli Gao. 2021. « Influential Mechanism of Natural Organic Matters with Calcium Ion on the Anion Exchange Membrane Fouling Behavior via XDLVO Theory. » *Membranes* 11 (12). Multidisciplinary Digital Publishing Institute: 968. doi:10.3390/membranes11120968.
- MacDiarmid, Alan G. 1997. « Polyaniline and polypyrrole: where are we headed? » *Synthetic Metals* 84 (1-3). Elsevier: 27-34.
- Madzivire, Godfrey, Wilson M. Gitari, V. R. Kumar Vadapalli, Tunde V. Ojumu et Leslie F. Petrik. 2011. « Fate of Sulphate Removed during the Treatment of Circumneutral Mine Water and Acid Mine Drainage with Coal Fly Ash: Modelling and Experimental Approach. » *Minerals Engineering* 24 (13): 1467-1477. doi:10.1016/j.mineng.2011.07.009.
- Malhotra, Bansi D. et Asha Chaubey. 2003. « Biosensors for clinical diagnostics industry. » *Sensors and Actuators B: Chemical* 91 (1-3). Elsevier: 117-127.
- Mamelkina, Maria A., Salvador Cotillas, Engracia Lacasa, Cristina Sáez, Ritva Tuunila, Mika Sillanpää, Antti Häkkinen et Manuel A. Rodrigo. 2017. « Removal of Sulfate from Mining Waters by Electrocoagulation. » *Separation and Purification Technology* 182: 87-93. doi:10.1016/j.seppur.2017.03.044.
- Mamelkina, Maria A., Ritva Tuunila, Mika Sillanpää et Antti Häkkinen. 2019. « Systematic Study on Sulfate Removal from Mining Waters by Electrocoagulation. » *Separation and Purification Technology* 216: 43-50. doi:10.1016/j.seppur.2019.01.056.
- Maqsood, Abdelkadir, Carmen Mihaela Neculita, Bruno Bussière, Mostafa Benzaazoua et Jean Dionne. 2016a. « Impact of Fresh Tailing Deposition on the Evolution of Groundwater Hydrogeochemistry at the Abandoned Manitou Mine Site, Quebec, Canada. » *Environmental Science and Pollution Research* 23 (9): 9054-9072. doi:10.1007/s11356-016-6111-9.
- . 2016b. « Impact of Fresh Tailing Deposition on the Evolution of Groundwater Hydrogeochemistry at the Abandoned Manitou Mine Site, Quebec, Canada. » *Environmental Science and Pollution Research* 23 (9): 9054-9072. doi:10.1007/s11356-016-6111-9.
- Maree, J P, M de Beer, W F Strydom et AD M Christie. 1998. « Limestone Neutralisation of Acidic Effluent, Including Metal and Partial Sulphate Removal: » 12.
- Maree, J. P., P. Hlabela, R. Nengovhela, A. J. Geldenhuys, N. Mbhele, T. Nevhulaudzi et F. B. Waanders. 2004. « Treatment of Mine Water for Sulphate and Metal Removal Using

- Barium Sulphide. » *Mine Water and the Environment* 23 (4): 195-203. doi:10.1007/s10230-004-0062-y.
- Maree, J. P., P. du Plessis et C. J. van der Walt. 1992. « Treatment of Acidic Effluents with Limestone Instead of Lime. » *Water Science and Technology* 26 (1-2): 345-355. doi:10.2166/wst.1992.0414.
- Marsh, Harry et Francisco Rodríguez Reinoso. 2006. *Activated carbon*. s.l.: Elsevier.
- McCarthy, Terence S. 2011. « The impact of acid mine drainage in South Africa. » *South African Journal of Science* 107 (5). Academy of Science for South Africa (ASSAf): 1-7. doi:10.10520/EJC97144.
- McGuire, Michael J., Robert M. Jones, Edward G. Means, George Izaguirre et Allan E. Preston. 1984. « Controlling Attached Blue-Green Algae With Copper Sulfate. » *Journal AWWA* 76 (5): 60-65. doi:10.1002/j.1551-8833.1984.tb05335.x.
- Ministère de l'environnement. 1989. « Directive 019 (Industries minières). » s.l.: s.n.
- Moreno-Casillas, Hector A., David L. Cocke, Jewel A. G. Gomes, Paul Morkovsky, J. R. Parga et Eric Peterson. 2007. « Electrocoagulation Mechanism for COD Removal. » *Separation and Purification Technology* 56 (2): 204-211. doi:10.1016/j.seppur.2007.01.031.
- Motaung, Solly, Jannie Maree, Marinda De Beer, Lucky Bologo, Dieks Theron et Jacobin Baloyi. 2008. « Recovery of Drinking Water and By-products from Gold Mine Effluents. » *International Journal of Water Resources Development* 24 (3). Routledge: 433-450. doi:10.1080/07900620802150475.
- Muthulakshmi, B., D. Kalpana, S. Pitchumani et N. G. Renganathan. 2006. « Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors. » *Journal of Power Sources* 158 (2). Elsevier: 1533-1537.
- Nariyan, Elham, Christian Wolkersdorfer et Mika Sillanpää. 2018. « Sulfate Removal from Acid Mine Water from the Deepest Active European Mine by Precipitation and Various Electrocoagulation Configurations. » *Journal of Environmental Management* 227: 162-171. doi:10.1016/j.jenvman.2018.08.095.
- National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee. 1977. *Drinking Water and Health: Volume 1*. Washington (DC): National Academies Press (US). <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK234161/>.
- N'Diaye, A. Demba, M. O. Sid, A. O. Kankou et K. I. Namr. 2011. « Evaluation des teneurs en coliformes fécaux par couplage avec des paramètres physicochimiques en ACP : cas des effluents de la STEP du périmètre maraîcher de Sebkha, Nouakchott. » *Cameroon Journal of Experimental Biology* 7 (1): 35-40. doi:10.4314/cajeb.v7i1.69790.
- Neculita, Carmen-Mihaela, Gérald J. Zagury et Bruno Bussière. 2007. « Passive Treatment of Acid Mine Drainage in Bioreactors Using Sulfate-Reducing Bacteria. » *Journal of Environmental Quality* 36 (1): 1-16. doi:10.2134/jeq2006.0066.
- Nouayti, Nordine, Driss Khattach et Mohamed Hilali. 2015. « Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux souterraines des nappes du Jurassique du haut bassin de Ziz (Haut Atlas central, Maroc) Assessment of physico-chemical quality of groundwater of the Jurassic aquifers in high basin of Ziz (Central High Atlas, Morocco): » 14.
- Odin, Giliane P., Véronique Rouchon, Olivier Béthoux et Dong Ren. 2018. « Gypsum Growth Induced by Pyrite Oxidation Jeopardises the Conservation of Fossil Specimens: An Example from the Xiaheyan Entomofauna (Late Carboniferous, China). »

- Otte, Marinus L. et Donna L. Jacob. 2006. « Constructed Wetlands for Phytoremediation: Rhizofiltration, Phytostabilisation and Phytoextraction. » In *Phytoremediation Rhizoremediation*, sous la dir. de Martina Mackova, David Dowling, et Thomas Macek, 57-67. Dordrecht: Springer Netherlands. doi:10.1007/978-1-4020-4999-4_5. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4999-4_5.
- Peeters, J. M. M., J. P. Boom, M. H. V. Mulder et H. Strathmann. 1998. « Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions. » *Journal of membrane science* 145 (2). Elsevier: 199-209.
- Peppas, A., K. Komnitsas et I. Halikia. 2000. « Use of Organic Covers for Acid Mine Drainage Control. » *Minerals Engineering* 13 (5): 563-574. doi:10.1016/S0892-6875(00)00036-4.
- Potgieter-Vermaak, S. S., J. H. Potgieter, P. Monama et R. Van Grieken. 2006. « Comparison of Limestone, Dolomite and Fly Ash as Pre-Treatment Agents for Acid Mine Drainage. » *Minerals Engineering* 19 (5). Selected Papers from Processing and Disposal of Minerals Industry Wastes '05: 454-462. doi:10.1016/j.mineng.2005.07.009.
- PreuB, V., Christoph Riedel, Thomas Koch, K. Thurmer et Magdalena Domańska. 2012. « Nanofiltration as an effective tool of reducing sulphate concentration in mine water. » *Architecture Civil Engineering Environment* 3: 127-132.
- Ratté, Donald. 2009. « L'ABITIBI-TÉMISCAMINGUE UNE RÉGION MINIÈRE DE DÉSOLATION OU D'AVENIR? - ProQuest. » *ProQuest*. <https://www.proquest.com/openview/ca3fed420a1ea19f39f9ec354435e849/1?cbl=237302&pq-origsite=gscholar&parentSessionId=pcP94WpsQaoESIVuRLO4ramaohFI9CUI%2FQkRg%2FQxvms%3D>.
- Rautenbach, R. et A. Gröschl. 1990. « Separation potential of nanofiltration membranes. » *Desalination* 77. Elsevier: 73-84.
- Robertson, A. et R. G. Rohrs. 1995. « Sulphate removal of acid mine drainage water after lime treatment. » *Proceedings of Sudbury '95: Mining and the Environment* 28: 575-586.
- Rouez, Maxime. 2008. « Dégradation anaérobie de déchets solides: Caractérisation, facteurs d'influence et modélisation. » Doctorat, Lyon: Institut national des sciences appliquées de Lyon.
- Rubio, J., M. L. Souza et R. W. Smith. 2002. « Overview of flotation as a wastewater treatment technique. » *Minerals engineering* 15 (3). Elsevier: 139-155.
- Sakar, Hacer, Cigdem Balcik Canbolat, Ahmet Karagunduz et Bulent Keskinler. 2016. « Sulfate removal from nanofiltration concentrate of alkaloid wastewater by electrodialysis. » *Desalination and Water Treatment* 57 (44). Taylor & Francis: 21003-21014. doi:10.1080/19443994.2015.1125803.
- Sheoran, A. S. et V. Sheoran. 2006. « Heavy Metal Removal Mechanism of Acid Mine Drainage in Wetlands: A Critical Review. » *Minerals Engineering* 19 (2): 105-116. doi:10.1016/j.mineng.2005.08.006.
- Silva, Adarlène M., Rosa M. F. Lima et Versiane A. Leão. 2012. « Mine Water Treatment with Limestone for Sulfate Removal. » *Journal of Hazardous Materials* 221-222: 45-55. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.03.066.

- Sircar, S., T. C. Golden et M. B. Rao. 1996. « Activated carbon for gas separation and storage. » *Carbon* 34 (1). Elsevier: 1-12.
- Smit, JP. 1999. « The Treatment of Polluted Mine Water: » 5.
- Sra, Kanwartej S., Neil R. Thomson et Jim F. Barker. 2010. « Persistence of Persulfate in Uncontaminated Aquifer Materials. » *Environmental Science & Technology* 44 (8). American Chemical Society: 3098-3104. doi:10.1021/es903480k.
- Swanepoel, J. J., D. S. van Vuuren et M. Heydenrych. 2011. « Leachability of nitrated ilmenite in hydrochloric acid. » *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 111 (3). The Southern African Institute of Mining and Metallurgy: 137-140.
- Taketani, Rodrigo Gouvêa, Caio Augusto Yoshiura, Armando Cavalcante Franco Dias, Fernando Dini Andreote et Siu Mui Tsai. 2010. « Diversity and Identification of Methanogenic Archaea and Sulphate-Reducing Bacteria in Sediments from a Pristine Tropical Mangrove. » *Antonie van Leeuwenhoek* 97 (4): 401-411. doi:10.1007/s10482-010-9422-8.
- Tan, I. A. W., A. L. Ahmad et B. H. Hameed. 2008. « Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. » *Journal of hazardous materials* 154 (1-3). Elsevier: 337-346.
- Tancredi, Nestor, Natalia Medero, Fabiana Möller, Javier Píriz, Carina Plada et Tomás Cordero. 2004. « Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood. » *Journal of colloid and interface science* 279 (2). Elsevier: 357-363.
- Tanninen, Jukka, Mika Mänttari et Marianne Nyström. 2006. « Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions. » *Desalination* 189 (1-3). Elsevier: 92-96.
- Tardif-Drolet, Marie, Li Li, Thomas Pabst, Gérald J Zagury, Raphaël Mermillod-Blondin et Thomas Genty. 2019. « Revue de la réglementation sur la valorisation des résidus miniers hors site au Québec. » *Environmental Reviews*: 1-13. doi:10.1139/er-2018-0116.
- Tir, Mohamed et Nadji Moulai-Mostefa. 2008. « Optimization of Oil Removal from Oily Wastewater by Electrocoagulation Using Response Surface Method. » *Journal of Hazardous Materials* 158 (1): 107-115. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.051.
- Toussaint, Richard. 2016. « INFLUENCE DES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE RÉSIDUS MINIERS SULFUREUX SUR LEUR RÉACTIVITÉ À L'OXYGÈNE. »: 259.
- US EPA, OW. 2015. « National Primary Drinking Water Regulations. » Overviews and Factsheets. 30 novembre. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>.
- VAILLÉ, Jacques et Jacques GOUPY. 2006. « Construire et interpréter un Plan d'expériences factoriel complet. » *Revue MODULAD* 1 (35).
- Van Der Zee, Frank P., Iemke AE Bisschops, Valérie G. Blanchard, Renske HM Bouwman, Gatzke Lettinga et Jim A. Field. 2003. « The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. » *Water Research* 37 (13). Elsevier: 3098-3109.
- Vick, Steven G. 1990. « Planning, Design, and Analysis of Tailings Dams. » BiTech Publishers Ltd. doi:10.14288/1.0394902. <https://open.library.ubc.ca/soa/cIRcle/collections/ubccommunityandpartnerspublicati/52387/items/1.0394902>.

- Vidlář, Jiří, Ctirad Schejbal et Peter Fečko. 2002. « Ecologically advantageous method of sulphate mine water cleaning. » *Transactions of the VŠB-Technical University of Ostrava*. Citeseer: 1-8.
- Virpiranta, Hanna, Ville-Hermanni Sotaniemi, Tiina Leiviskä, Sanna Taskila, Jaakko Rämö, D. Barrie Johnson et Juha Tanskanen. 2022. « Continuous Removal of Sulfate and Metals from Acidic Mining-Impacted Waters at Low Temperature Using a Sulfate-Reducing Bacterial Consortium. » *Chemical Engineering Journal* 427: 132050. doi:10.1016/j.cej.2021.132050.
- Visser, T. J. K., S. J. Modise, H. M. Krieg et Klaas Keizer. 2001. « The removal of acid sulphate pollution by nanofiltration. » *Desalination* 140 (1). Elsevier: 79-86.
- Wacławek, Stanisław, Holger V. Lutze, Klaudiusz Grübel, Vinod V. T. Padil, Miroslav Černík et Dionysios. D. Dionysiou. 2017. « Chemistry of Persulfates in Water and Wastewater Treatment: A Review. » *Chemical Engineering Journal* 330: 44-62. doi:10.1016/j.cej.2017.07.132.
- Wang, Joseph, Shi-Ping Chen et Meng Shan Lin. 1989. « Use of different electropolymerization conditions for controlling the size-exclusion selectivity at polyaniline, polypyrrole and polyphenol films. » *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* 273 (1-2). Elsevier: 231-242.
- Whitmire, Stefanie L. et Stephen K. Hamilton. 2005. « Rapid Removal of Nitrate and Sulfate in Freshwater Wetland Sediments. » *Journal of Environmental Quality* 34 (6): 2062-2071. doi:10.2134/jeq2004.0483.
- Wiessner, A., U. Kappelmeyer, P. Kusch et M. Kästner. 2005. « Sulphate Reduction and the Removal of Carbon and Ammonia in a Laboratory-Scale Constructed Wetland. » *Water Research* 39 (19): 4643-4650. doi:10.1016/j.watres.2005.09.017.
- Ziemkiewicz, P. F., J. G. Skousen, D. L. Brant, P. L. Sterner et R. J. Lovett. 1997. « Acid Mine Drainage Treatment with Armored Limestone in Open Limestone Channels. » *Journal of Environmental Quality* 26 (4): 1017-1024. doi:10.2134/jeq1997.00472425002600040013x.
- Zoeteman, B. C. J. 1980. *Sensory Assessment of Water Quality*. Oxford, New York: Pergamon Press.

