

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

**Transformation et valorisation des boues rouges
de l'industrie de l'aluminium en tant qu'agent de déphosphatation**

par
Édith Poulin
B. Sc. Chimie

Mémoire présenté
Pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.) en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur externe	Frédéric Monette École de Technologies Supérieures
Examineur interne	Mario Bergeron INRS-ETE
Directeur de recherche	Jean-François Blais INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Guy Mercier INRS-ETE

REMERCIEMENTS

Je désire remercier en premier lieu mon directeur de recherche, Jean-François Blais, pour son encadrement et la confiance qu'il a eu en moi tout au long de ce projet. Je remercie également Guy Mercier, mon codirecteur, pour ses conseils judicieux. Je souhaite remercier de façon spéciale Myriam Chartier, pour son aide et son support technique. De même, je remercie Patrick Drogui, ainsi que tout le personnel du laboratoire de l'INRS-ETE.

Par ailleurs, je remercie profondément ma famille pour son support moral constant, en particulier mes parents qui ont toujours cru en moi. Merci également à Magella, mon copain, pour son appui de tous les jours. Enfin, je souhaite dédier ce travail à la mémoire de mon grand-père.

RÉSUMÉ

La production de l'aluminium implique annuellement le rejet de plus de 70 millions de tonnes métriques de boues rouges (sur une base sèche) un peu partout dans le monde. Ces résidus industriels sont, pour le moment, entreposés dans des sites de stockage et aucun usage de masse ne leur est connu. Le projet de recherche présenté dans ce mémoire visait à tirer profit du potentiel qu'offre la boue rouge, en raison de son contenu en fer et en aluminium, afin d'en faire un agent coagulant pour l'enlèvement du phosphore.

Dans un premier temps, plusieurs séries d'essais de transformation des boues rouges ont été réalisées. Différentes combinaisons de conditions et de réactifs ont été étudiées afin d'optimiser le procédé, en maximisant la solubilisation du fer et de l'aluminium tout en minimisant les coûts associés aux réactifs. Le procédé optimisé consiste essentiellement en un traitement à l'acide sulfurique puis au chlorure de sodium, à une température de 110 °C pendant 2 h. Après déshydratation du lixiviat, un composé solide a été obtenu, désigné comme agent coagulant expérimental.

L'agent coagulant expérimental contient 3,3 % d'aluminium et 9,2 % de fer, sur une base massique. Il a été comparé à des agents coagulants commerciaux lors d'essais de déphosphatation sur des solutions de phosphate de sodium. Dans ce système simplifié (sans matières organiques ou en suspension), l'agent coagulant expérimental a démontré une efficacité comparable aux produits commerciaux, soit des enlèvements du phosphore de 70 et 98 %, respectivement, sur des solutions contenant initialement 5 et 100 mg-P/L, et ce à une dose de 1,5 mol-(Al+Fe)/mol-P.

Pour mener à la commercialisation de cet agent coagulant expérimental, d'autres travaux devront être effectués dans le futur, notamment une analyse technico-économique approfondie et des essais de déphosphatation sur des effluents réels.

Édith Poulin
Étudiante

Jean-François Blais
Directeur de Recherche

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	V
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTE DES TABLEAUX	IX
LISTE DES FIGURES	XIII
LISTE DES ABBRÉVIATIONS	XV
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1: REVUE DE LITTÉRATURE	3
1.1 PROBLÉMATIQUE DU PHOSPHORE DANS LES EAUX USÉES	3
1.1.1 <i>Déphosphatation biologique</i>	4
1.1.1.1 Métabolisme microbien	5
1.1.1.1.1 Stockage bactérien	5
1.1.1.1.2 Conditions anaérobies	6
1.1.1.1.3 Conditions aérobies	6
1.1.1.1.4 Conditions anoxies	7
1.1.1.2 Configuration technique	7
1.1.2 <i>Déphosphatation chimique</i>	8
1.1.2.1 Précipitation	9
1.1.2.1.1 Sels de fer et d'aluminium	9
1.1.2.1.2 Chaux	10
1.1.2.2 Coagulation	11
1.1.2.3 Floculation	13
1.2 BOUES ROUGES	14
1.2.1 <i>Production, caractéristiques et modes de disposition</i>	15
1.2.2 <i>Valorisation des boues rouges</i>	18
1.2.2.1 Enlèvement du phosphore	18
1.2.2.1.1 Adsorption du phosphore	18
1.2.2.1.2 Coagulation du phosphore	19
1.2.2.2 Autres voies de valorisation	20
1.2.2.2.1 Récupération de métaux	20
1.2.2.2.2 Adsorption de métaux lourds	22
1.2.2.2.3 Réduction du drainage minier acide	23
1.2.2.2.4 Fabrication de matériaux	23
1.3 HYPOTHÈSE DE TRAVAIL ET OBJECTIFS SPÉCIFIQUES	25
CHAPITRE 2: MÉTHODOLOGIE	27
2.1 TRANSFORMATION DES BOUES ROUGES	29
2.1.1 <i>Essais préliminaires</i>	29
2.1.2 <i>Essais en erlenmeyers</i>	31
2.1.2.1 Prétraitement à l'acide sulfurique	31
2.1.2.2 Substitution de l'acide chlorhydrique	32
2.1.2.3 Reproductibilité du procédé, mise à l'échelle 10 X et influence du séchage de la boue rouge	33
2.2 ESSAIS DE DÉPHOSPHATATION	34
2.2.1 <i>Effluents synthétiques</i>	35

2.2.2 Agents coagulants	35
2.2.3 Ajustement du pH	36
2.2.4 Procédure	36
2.3 MESURES ANALYTIQUES	37
2.3.1 pH	37
2.3.2 Métaux et autres cations	37
2.3.3 Technique de fusion	38
CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION I- TRANSFORMATION DES BOUES ROUGES	39
3.1 CARACTÉRISATION DES BOUES ROUGES	39
3.2 TRANSFORMATION DES BOUES ROUGES	40
3.2.1 Essais en tubes	41
3.2.1.1 Essais préliminaires	41
3.2.1.2 Influence de la température, du temps de réaction et de la concentration de l'acide	49
3.2.2 Essais en erlenmeyers	64
3.2.2.1 Prétraitement à l'acide sulfurique	65
3.2.2.2 Substitution de l'acide chlorhydrique	72
3.2.2.3 Reproductibilité du procédé et mise à l'échelle 10 X	80
3.2.2.4 Influence du séchage de la boue rouge	85
3.2.3 Procédé optimisé	90
3.2.4 Composition des boues rouges résiduelles	92
CHAPITRE 4: RÉSULTATS ET DISCUSSION II – AGENT COAGULANT EXPÉRIMENTAL	95
4.1 CARACTÉRISATION DE L'AGENT COAGULANT EXPÉRIMENTAL	95
4.2 ESSAIS DE DÉPHOSPHATATION	97
4.3 COMPARAISON DES IMPURETÉS DES AGENTS COAGULANTS	109
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	111
BIBLIOGRAPHIE	115
APPENDICE A : EXEMPLES DE CALCULS	121

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Concentrations typiques en phosphore dans les effluents de diverses activités industrielles (Patterson, 1985)	4
Tableau 1.2 : Composition et propriétés physico-chimiques des boues rouges (Service de Toxicologie Alcan, 2002)	17
Tableau 2.1 : Conditions de traitement pour les séries d'essais aa et bb (Boue BR1, temps de réaction = 60 min).....	30
Tableau 2.2 : Conditions de traitement pour les séries d'essais A, B et C (5 g de boue BR1, 25 mL de HCl).....	31
Tableau 2.3 : Conditions de traitement pour les séries d'essais E et F (Boue BR2)	32
Tableau 2.4 : Conditions de traitement pour les séries d'essais G (Boue BR2) et H (Boue BR3)	33
Tableau 2.5 : Conditions de traitement pour les séries d'essais I, J, K et L (Boue BR3).....	34
Tableau 2.6 : Concentrations en fer et aluminium des solutions coagulantes	36
Tableau 2.7 : Contrôle de qualité obtenu lors des analyses par ICP-AES d'échantillons liquides certifiés.....	37
Tableau 2.8 : Contrôle de qualité obtenu lors des analyses par ICP-AES d'échantillons solides certifiés préparés par la technique de fusion.....	38
Tableau 3.1 : Composition des boues BR1, BR2 et BR3	39
Tableau 3.2 : Valeur marchande des réactifs et agents coagulants.....	41
Tableau 3.3 : Bilans massique et économique des essais de la série aa (réaction à 250 °C pendant 60 min).....	43
Tableau 3.4 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série aa (réaction à 250 °C pendant 60 min).....	44
Tableau 3.5 : Bilans massique et économique des essais bb1 à bb3 et bb21 à bb23 (réaction à 110 °C pendant 60 min).....	45
Tableau 3.6 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais bb1 à bb3 et bb21 à bb23 (réaction à 110 °C pendant 60 min)	46
Tableau 3.7 : Bilans massique et économique des essais bb4, bb5, bb24 et bb25 (réaction à 110 °C pendant 60 min).....	47
Tableau 3.8 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais bb4, bb5, bb24 et bb25 (réaction à 110 °C pendant 60 min).....	48
Tableau 3.9 : Bilans massique et économique des essais A 1 à A 4 et A 11 à A 14 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 50 °C)	51
Tableau 3.10 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais A 1 à A 4 et A 11 à A 14 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 50 °C).....	52
Tableau 3.11 : Bilans massique et économique des essais A 21 à A 24 et A 31 à A 34 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 50 °C)	53

Tableau 3.12 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais A 21 à A 24 et A 31 à A 34 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 50 °C)	54
Tableau 3.13 : Bilans massique et économique des essais B 1 à B 4 et B 11 à B 14 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 85 °C).....	55
Tableau 3.14 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais B 1 à B 4 et B 11 à B 14 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 85 °C)	56
Tableau 3.15 : Bilans massique et économique des essais B 21 à B 24 et B 31 à B 34 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 85 °C).....	57
Tableau 3.16 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais B 21 à B 24 et B 31 à B 34 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 85 °C)	58
Tableau 3.17 : Bilans massique et économique des essais C 1 à C 4 et C 11 à C 14 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 110 °C).....	59
Tableau 3.18 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais C 1 à C 4 et C 11 à C 14 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 110 °C)	60
Tableau 3.19 : Bilans massique et économique des essais C 21 à C 24 et C 31 à C 34 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 110 °C).....	61
Tableau 3.20 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais C 21 à C 24 et C 31 à C 34 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 110 °C)	62
Tableau 3.21 : Bilans massique et économique des essais de la série E (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 18 %, réaction à 110 °C pendant 240 min).....	66
Tableau 3.22 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série E (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 18 %, réaction à 110 °C pendant 240 min)	67
Tableau 3.23 : Bilans massique et économique des essais de la série F (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 18 %, réaction à 110 °C pendant 240 min).....	68
Tableau 3.24 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série F (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 18 %, réaction à 110 °C pendant 240 min)	69
Tableau 3.25 : Bilans massique et économique des essais de la série G (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 19%, réaction à 110 °C pendant 240 min).....	73
Tableau 3.26 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série G (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 19%, réaction à 110 °C pendant 240 min)	74
Tableau 3.27 : Bilans massique et économique des essais de la série H (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 17, réaction à 110 °C pendant 240 min)	75
Tableau 3.28 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série H (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 17, réaction à 110 °C pendant 240 min)	76

Tableau 3.29 : Bilans massique et économique des essais de la série I (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, 80 mL de H ₂ SO ₄ 18 N, 18,75 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min).....	81
Tableau 3.30 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série I (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, 80 mL de H ₂ SO ₄ 18 N, 18,75 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min).....	82
Tableau 3.31 : Bilans massique et économique de l'essai J 1 (400 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, 800 mL de H ₂ SO ₄ 18 N, 187,5 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min).....	83
Tableau 3.32 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour l'essai J 1 (400 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, 800 mL de H ₂ SO ₄ 18 N, 187,5 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min).....	84
Tableau 3.33 : Bilans massique et économique des essais de la série K (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, 80 mL de H ₂ SO ₄ 18 N, 18,75 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min).....	86
Tableau 3.34 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série K (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, 80 mL de H ₂ SO ₄ 18 N, 18,75 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min).....	87
Tableau 3.35 : Bilans massique et économique des essais de la série L (76,8 g de boue rouge humide, concentration en solide de 20 %, 80 mL de H ₂ SO ₄ 18 N, 18,75 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min).....	88
Tableau 3.36 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série L (76,8 g de boue rouge humide, concentration en solide de 20 %, 80 mL de H ₂ SO ₄ 18 N, 18,75 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min).....	89
Tableau 3.37 : Composition des boues rouges résiduelles des séries I, J, K et L, en comparaison avec la boue rouge de départ BR3.....	92
Tableau 4.1 : Composition de l'agent coagulant expérimental J1.....	95
Tableau 4.2 : Valeurs moyennes de pH au début et à la fin de la déphosphatation d'un effluent synthétique de concentration initiale de 5 mg-P/L.....	99
Tableau 4.3 : Valeurs moyennes de pH au début et à la fin de la déphosphatation d'un effluent synthétique de concentration initiale de 10 mg-P/L.....	101
Tableau 4.4 : Valeurs moyennes de pH au début et à la fin de la déphosphatation d'un effluent synthétique de concentration initiale de 25 mg-P/L.....	103
Tableau 4.5 : Valeurs moyennes de pH au début et à la fin de la déphosphatation d'un effluent synthétique de concentration initiale de 50 mg-P/L.....	105
Tableau 4.6 : Valeurs moyennes de pH au début et à la fin de la déphosphatation d'un effluent synthétique de concentration initiale de 100 mg-P/L.....	107
Tableau 4.7 : Valeurs moyennes des rapports molaires [phosphore enlevé/coagulant ajouté] pour chaque effluent synthétique et chaque dose de coagulant (les doses indiquées sont des moyennes).....	109
Tableau 4.8 : Composition des agents déphosphatants pour un échantillon contenant 1 éq. de coagulant (analyses effectuées par ICP-AES).....	110

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Modèle biochimique anaérobie simplifié d'une bactérie déphosphatante (Comeau, 1990a).....	6
Figure 1.2 :	Modèle biochimique aérobie simplifié d'une bactérie déphosphatante (Comeau, 1990a).....	7
Figure 1.3 :	Configuration du procédé A/O (Comeau, 1990b).....	8
Figure 1.4 :	Organisation des ions (+ et -) autour d'une particule colloïdale (adapté de Henze <i>et al.</i> , 1997).....	12
Figure 1.5 :	Mécanismes de floculation a) dans un champ de vitesse et b) par décantation différentielle, avec $t =$ temps (adapté de Metcalf et Eddy 2003).....	14
Figure 1.6 :	Procédé Bayer d'extraction de l'alumine (Altech Pechiney, 2004).....	16
Figure 2.1 :	Schéma général du procédé de transformation des boues rouges.....	28
Figure 3.1 :	Rendement d'extraction du fer (lixiviat + eau de rinçage) en fonction du temps de réaction, de la concentration de HCl et de la température, séries d'essais A, B et C.....	63
Figure 3.2 :	Rendement d'extraction de l'aluminium (lixiviat + eau de rinçage) en fonction du temps de réaction, de la concentration de HCl et de la température, séries d'essais A, B et C.....	64
Figure 3.3 :	Solubilisation du fer en fonction du temps de réaction, séries E et F.....	71
Figure 3.4 :	Solubilisation de l'aluminium en fonction du temps de réaction, séries E et F.....	71
Figure 3.5 :	Solubilisation du fer en fonction du temps de réaction, série G.....	78
Figure 3.6 :	Solubilisation de l'aluminium en fonction du temps de réaction, série G.....	78
Figure 3.7 :	Solubilisation du fer en fonction du temps de réaction, série H.....	79
Figure 3.8 :	Solubilisation de l'aluminium en fonction du temps de réaction, série H.....	79
Figure 3.9 :	Schéma du procédé optimisé de transformation des boues rouges (t.m. : <i>tonne métrique</i> , b.s. : <i>base sèche</i> , t : <i>temps</i> , T : <i>température</i> , b. : <i>base</i> , S/L : <i>solide/liquide</i>).....	91
Figure 4.1 :	Diffractogramme obtenu pour l'agent coagulant J1 par diffraction des rayons X....	96
Figure 4.2 :	Enlèvement du phosphore d'un effluent synthétique de concentration initiale de 5 mg-P/L (les barres d'erreur représentent les écart-types.).....	98
Figure 4.3 :	Enlèvement du phosphore d'un effluent synthétique de concentration initiale de 10 mg-P/L.....	100
Figure 4.4 :	Enlèvement du phosphore d'un effluent synthétique de concentration initiale de 25 mg-P/L.....	102
Figure 4.5 :	Enlèvement du phosphore d'un effluent synthétique de concentration initiale de 50 mg-P/L.....	104
Figure 4.6 :	Enlèvement du phosphore d'un effluent synthétique de concentration initiale de 100 mg-P/L.....	106

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

AAC	Association de l'aluminium du Canada
AGV	Acides gras volatils
APHA	American Public Health Association
b.	Base
BR	Boue rouge
b.s.	Base sèche
Conc.	Concentration
EBAP	Enlèvement biologique amélioré du phosphore
éq.	Équivalent de coagulant. Correspond à une mole de fer et/ou d'aluminium, indistinctement.
ER	Eau de rinçage
INRS-ETE	Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement
LD	Limite de détection
Lx	Lixiviat
M ³⁺	Métal dans l'état d'oxydation +3, en l'occurrence le fer (Fe ³⁺) ou l'aluminium (Al ³⁺)
P _d	Phosphore dissous
PHA	Poly-β-hydroxyalkanoates
PHB	Poly-β-hydroxybutyrates
PHV	Poly-β-hydroxyvalérates
P _t	Phosphore total
QC	Québec
RBS	Réacteur biologique séquentiel
S/L	Solide/liquide
SF	Solide final
t	Temps
T	Température

t.m.	Tonne métrique
tbr	Tonne métrique de boue rouge sèche
USEPA	United States Environmental Protection Agency

INTRODUCTION

La chaîne de traitement de la bauxite menant à la fabrication de l'aluminium implique le rejet d'un résidu alcalin, riche notamment en fer et en aluminium, appelé boue rouge. Annuellement, plus de 70 millions de tonnes métriques de boues rouges (sur une base sèche) sont rejetées un peu partout dans le monde. De ce nombre, environ 900 000 tonnes sont produites au Québec par l'usine Vaudreuil de l'Alcan, à Saguenay. Ces résidus industriels sont pour le moment entreposés dans des sites de stockage et aucun usage de masse ne leur est connu.

D'autre part, afin d'éviter l'eutrophisation des plans d'eau causée par des apports massifs de nutriments, les stations d'épuration des eaux usées municipales, de même que certaines industries, doivent procéder à une déphosphatation. Une des méthodes pour y parvenir est le traitement physico-chimique faisant appel à des sels de fer ou d'aluminium pour précipiter le phosphore. Le projet de recherche présenté dans ce mémoire vise à tirer profit du potentiel qu'offre la boue rouge, en raison de son contenu en fer et en aluminium, afin d'en faire un agent coagulant pour l'enlèvement du phosphore.

Le premier chapitre de ce travail présente une revue de littérature portant, dans un premier temps, sur la problématique du phosphore dans les eaux usées et, dans un deuxième temps, sur les boues rouges. Ce chapitre se termine par la présentation de l'hypothèse de travail et des objectifs spécifiques. Le deuxième chapitre détaille la méthodologie employée. Les deux chapitres suivants sont pour leur part consacrés à la présentation et à la discussion des résultats : le troisième chapitre traite de la transformation des boues rouges, alors que le quatrième a pour sujet l'agent coagulant expérimental. Les conclusions et recommandations sont, quant à elles, présentées dans le dernier chapitre. Enfin, le relevé bibliographique des documents cités complète ce mémoire.

CAHPITRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Problématique du phosphore dans les eaux usées

Le phosphore, l'azote et le carbone comptent parmi les éléments nutritifs essentiels à la croissance des microorganismes et des végétaux. Une concentration trop élevée en nutriments dans les eaux naturelles peut cependant entraîner la prolifération des algues et le vieillissement prématuré du milieu récepteur, c'est-à-dire son eutrophisation. Cette détérioration de la qualité des environnements aquatiques est néfaste pour la faune, notamment en raison de la diminution de la concentration en oxygène dissous, et peut entraîner des pertes d'usages pour l'humain, principalement les usages impliquant un contact direct avec les eaux affectés. Il a été démontré que le phosphore est généralement l'élément limitant la croissance des algues (Pêches et Océans Canada, 2003), et c'est pourquoi il est important d'en diminuer les apports, notamment ceux provenant des effluents des stations d'épuration municipales et des industries.

Le phosphore total (P_t) contenu dans les eaux usées municipales se retrouve sous différentes formes : le phosphore en suspension (phosphore organique et phosphore adsorbé sur la matière particulaire), le phosphore condensé (polyphosphates inorganiques, provenant surtout des détergents) et les orthophosphates (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ et H_3PO_4) (Shannon, 1980). Les différentes formes d'orthophosphates sont en équilibre et l'espèce dominante varie selon le pH. Au pH des eaux usées municipales, la forme HPO_4^{2-} prédomine (USEPA, 1976). Les orthophosphates sont directement assimilables par les microorganismes, alors que les polyphosphates doivent être transformés en orthophosphates par hydrolyse avant d'être utilisés par la microflore et la microfaune aquatique.

Le phosphore total se retrouve dans les affluents des stations d'épuration du Québec avec une concentration moyenne de 2,3 mg/L, ce qui représente une charge moyenne de 11 985 kg/d (Gouvernement du Québec, 2004a). La majorité du phosphore dans les eaux usées municipales provient des excréments et de certains détergents. En effet, les teneurs en phosphore (P) dans les rejets municipaux varient entre 1,0 et 1,6 g-P capita⁻¹ d⁻¹, avec une moyenne de 1,4 g-P capita⁻¹ d⁻¹ (Blais, 2005). En plus des sources domestiques, les phosphates retrouvés dans les effluents proviennent de diverses activités dont les industries de traitement de surface, les industries chimiques, les fumiers et lisiers, les industries de transformation alimentaire (principalement les

charcuteries), les mines, les papetières, le raffinage du pétrole et les entreprises du textile (Blais, 2005). Le tableau 1.1 montre quelques exemples de concentrations typiques en phosphore dans des effluents industriels.

Tableau 1.1 : Concentrations typiques en phosphore dans les effluents de diverses activités industrielles (Patterson, 1985)

Activités industrielles	P (mg/L)
Drainage minier acide	1,5
Fabrication de pesticides	1,1 - 3 500
Traitement de surface	18,0 – 36,2

Afin de limiter les apports de phosphore, les autorités gouvernementales émettent des exigences quant aux teneurs en phosphore des eaux usées rejetées directement au réseau d'égout ($P_t < 100$ mg/L), ou dans les cours d'eau récepteurs suite à leur épuration ($P_t \leq 1$ mg/L) (Blais, 2005). Pour respecter ces exigences, la majorité des stations et industries peuvent avoir recours à deux méthodes principales, soit la déphosphatation biologique et la déphosphatation chimique. La déphosphatation biologique repose sur l'accumulation de phosphore par la biomasse, au-delà des besoins métaboliques de croissance. Les méthodes chimiques, quant à elles, utilisent le plus souvent des sels de fer ou d'aluminium pour précipiter le phosphore.

1.1.1 Déphosphatation biologique

Les eaux usées municipales subissant un traitement primaire suivi d'un traitement biologique secondaire vont voir leur charge de phosphore diminuée de 20 à 40 % (Shannon, 1980). Cependant, les traitements secondaires peuvent parfois être configurés de manière à accroître l'élimination de certains éléments nutritifs, dont le phosphore, et sont alors considérés comme des traitements tertiaires. Ainsi, un traitement en boues activées faisant appel à l'*enlèvement biologique amélioré de phosphore* (EBAP) peut éliminer jusqu'à 85 % du phosphore total (Gouvernement du Québec, 2004a).

Cette section aborde les principes du métabolisme microbien de même que les configurations techniques employées pour l'EBAP. Avant d'introduire ces notions, rappelons que les conditions dites *anaérobies*, en traitement des eaux, évoquent l'absence d'oxygène et de nitrates, que les conditions *anoxies* font référence à l'absence d'oxygène avec présence de nitrates, tandis que les conditions *aérobies* décrivent la présence d'oxygène, avec ou sans nitrates. Ainsi, dans un bioréacteur, une zone aérobie est aérée, une zone anoxie est non aérée mais alimentée en liqueur

mixte aérobie nitrifiée, et une zone anaérobie est non aérée et non alimentée en liqueur mixte nitrifiée.

1.1.1.1 Métabolisme microbien

Les processus de déphosphatation biologique impliquent principalement quatre types de microorganismes interagissant entre eux et dont l'activité est essentiellement contrôlée par les conditions qui prévalent (aérobie, anoxie ou anaérobie). Ainsi, les microorganismes aérobies stricts sont les principaux responsables de l'oxydation de la matière organique, les bactéries nitrifiantes de la nitrification de l'azote ammoniacal, les bactéries dénitrifiantes de la dénitrification des nitrates et nitrites, et les microorganismes fermentatifs de la fermentation de la matière organique. Les bactéries déphosphatantes sont de type aérobie strict ou dénitrifiant (Comeau *et al.*, 1987). L'activité des différents types de microorganismes déphosphatants de la biomasse sera décrite dans les sections suivantes.

1.1.1.1.1 Stockage bactérien

Dawes et Senior (1973) ont souligné que les bactéries sont en mesure de stocker trois types de composés, soit les polyphosphates, les poly- β -hydroxyalkanoates (PHA) et le glycogène. Contrairement à celle des polyphosphates et des PHA, la présence de glycogène n'a pas été systématiquement rapportée dans les biomasses déphosphatantes. Pour cette raison, les modèles biochimiques tels que celui présenté ici n'incluent généralement pas le stockage de glycogène dans leur hypothèse.

Selon Harold (1966), le stockage de polyphosphates se fait surtout par deux mécanismes. D'une part, lorsqu'il y a carence d'un métabolite essentiel à la synthèse d'acides nucléiques, tel le soufre ou l'azote, la synthèse est inhibée et l'*accumulation excédentaire* peut avoir lieu. Un apport du métabolite en défaut rétablit la synthèse et les polyphosphates sont alors utilisés. D'autre part, l'accumulation de polyphosphates peut se produire par *surcompensation de la carence en phosphore*, lorsque le phosphate est à nouveau présent après une période de carence.

Les PHA sont des polymères synthétisés à partir de substrats organiques simples tels des acides gras volatiles (AGV; p.ex. acétate, propionate, butyrate). Les poly- β -hydroxybutyrates (PHB) et les poly- β -hydroxyvalérates (PHV) sont les principaux exemples de PHA. Selon Dawes et Senior (1973), le PHB constitue une réserve de carbone servant à la production d'énergie. Son

accumulation se produit lorsque la disponibilité de la matière organique est grande mais qu'un composé comme l'azote ou l'oxygène est limitant. Les PHB ne sont dégradés que lorsque les sources externes de carbone sont limitantes.

1.1.1.1.2 Conditions anaérobies

La figure 1.1 présente un schéma simplifié du métabolisme des bactéries déphosphatantes lorsque celles-ci sont soumises à des conditions anaérobies. Puisque l'oxygène et l'azote sont alors absents, les AGV sont assimilés pour la synthèse des PHA. Selon Comeau (1990a), l'énergie nécessaire à cette synthèse proviendrait de la dégradation de polyphosphates. Les phosphates ainsi relâchés à l'intérieur de la cellule, étant inutiles en conditions anaérobies, seraient alors relargués en solution. À noter que les AGV sont notamment produits par certains microorganismes, dits fermentatifs, qui sont en mesure de dégrader la matière organique en absence d'oxygène et de nitrates.

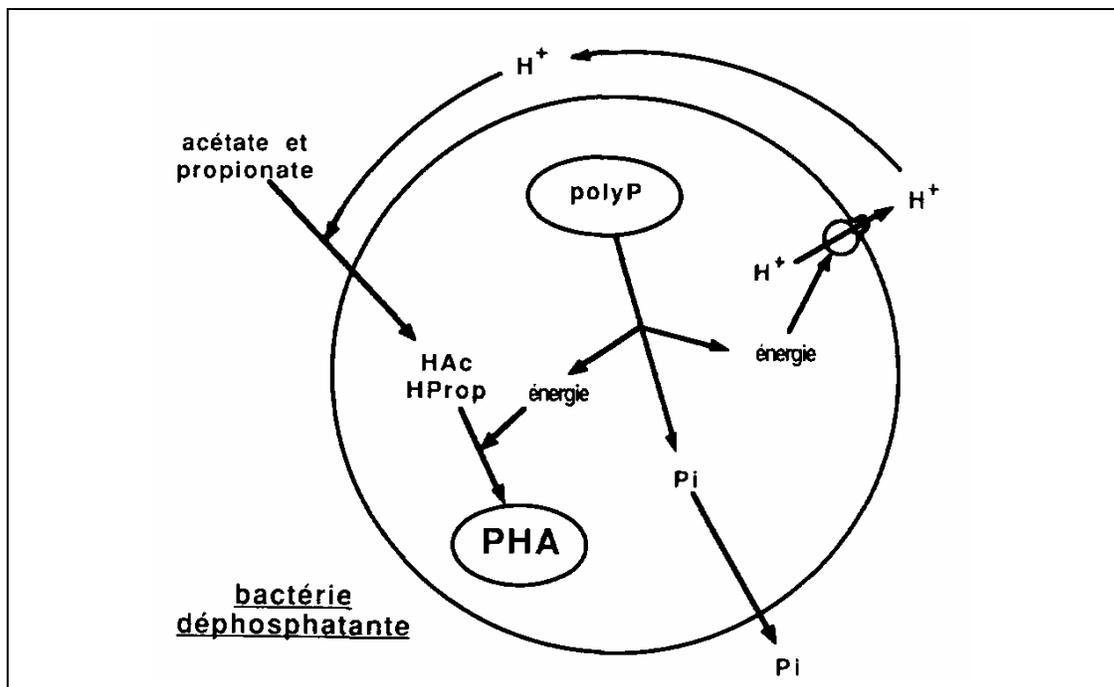


Figure 1.1 : Modèle biochimique anaérobie simplifié d'une bactérie déphosphatante (Comeau, 1990a).

1.1.1.1.3 Conditions aérobies

La figure 1.2 présente un schéma simplifié du métabolisme des bactéries déphosphatantes en conditions aérobies. La présence d'oxygène rend possible l'oxydation de la matière organique externe puis interne (PHA). L'énergie ainsi produite serait utilisée pour la croissance bactérienne,

mais également pour le transport de phosphates et leur stockage sous forme de polyphosphates (Comeau, 1990a).

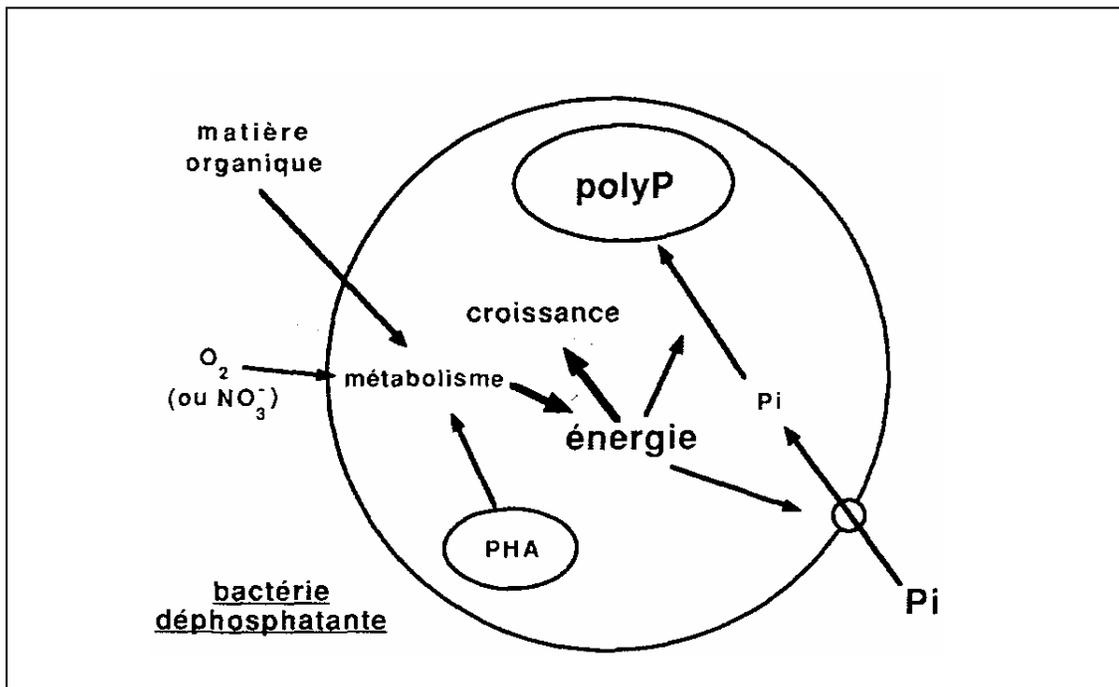


Figure 1.2 : Modèle biochimique aérobie simplifié d'une bactérie déphosphatante (Comeau, 1990a).

1.1.1.1.4 Conditions anoxies

Certaines bactéries, dites dénitrifiantes, sont en mesure d'utiliser les nitrates, au lieu de l'oxygène, en tant qu'accepteurs d'électrons pour la production d'énergie. Ainsi, en conditions anoxies, les bactéries déphosphatantes dénitrifiantes auront un métabolisme tel que présenté à la figure 1.2 et de ce fait stockeront des polyphosphates. Malgré cela, la recirculation de nitrates en zone anaérobie reste défavorable puisque les bactéries dénitrifiantes non déphosphatantes consommeraient alors la matière organique sans accumuler de phosphates. Pour leur part, les bactéries déphosphatantes aérobies strictes (non dénitrifiantes) se comporteront en anoxie de la même façon qu'en anaérobie (Comeau, 1990a).

1.1.1.2 Configuration technique

Comme il a été mis en évidence dans la section précédente, pour qu'un système de traitement biologique des eaux usées puisse enlever le phosphore de façon efficace, ce système doit comporter une zone non aérée en amont d'une zone aérée, de sorte que la biomasse soit exposée à une

alternance de conditions anaérobies/aérobies. Le système sera d'autant plus efficace pour la déphosphatation que celui-ci sera opéré en minimisant l'ajout de nitrates et d'oxygène dans la zone non aérée. Les procédés en boues permettent d'obtenir ces conditions et sont donc propices à l'EBAP. Ceux-ci consistent en un bioréacteur (bassin) ou une série de bioréacteurs. Dans le cas de l'EBAP, pour permettre la présence d'une phase anaérobie et d'une phase aérobie, un minimum de deux bioréacteurs est nécessaire. La configuration la plus simple est celle du procédé A/O (figure 1.3), constitué d'un premier réacteur non aéré duquel la liqueur mixte est ensuite acheminée à un bioréacteur aéré. Après décantation, une partie des boues est retournée au premier bioréacteur avec l'affluent.

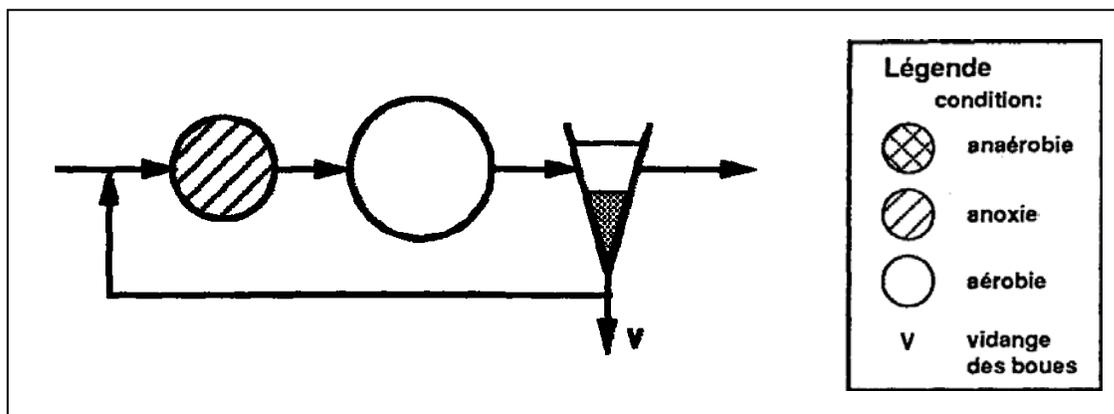


Figure 1.3 : Configuration du procédé A/O (Comeau, 1990b).

Il est également possible d'effectuer la déphosphatation en utilisant un réacteur biologique séquentiel (RBS) (Vlekke *et al.*, 1988). Dans ce cas, la suite de conditions anoxies/anaérobies/aérobies se déroule dans le temps plutôt que dans l'espace. En effet, un RBS est constitué d'un seul bassin où toutes les opérations sont effectuées l'une après l'autre. Dans le cas de l'EBAP, il suffit alors d'alterner des périodes de non-aération et d'aération.

1.1.2 Déphosphatation chimique

Le traitement physico-chimique des eaux usées occupe une place importante au Québec. Bien que seulement 13 stations d'épuration sur 585 évaluées l'utilisaient en tant que traitement principal en 2003 (Gouvernement du Québec, 2004a), les quantités impliquées représentaient alors environ 56 % des eaux usées traitées au Québec. De plus, certaines stations d'épuration utilisant des procédés en boues activées, en biodisques ou en étang aérés font également appel à un traitement tertiaire de précipitation chimique du phosphore. Enfin, à titre indicatif, la station d'épuration de la Ville de Montréal, qui utilise un traitement physico-chimique au chlorure ferrique, à l'alun ou avec

un mélange de ces deux coagulants, reçoit environ 30 m³/s d'eaux usées, ce qui représente 40 % de la capacité totale à l'échelle provinciale. En 2002, cette seule station a produit 103 197 tonnes de boues d'épuration, sur une base sèche (Ville de Montréal, 2003), pour une population desservie de 1 867 278 habitants.

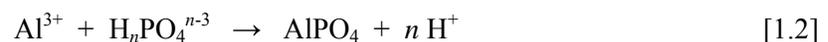
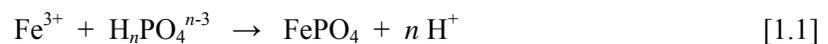
L'enlèvement chimique du phosphore se déroule en quatre étapes : 1) Précipitation; 2) Coagulation; 3) Floculation; 4) Séparation. Lors de la précipitation, le phosphore dissous, principalement sous forme d'orthophosphates, est converti en un solide de faible solubilité par l'addition d'un sel métallique, généralement de fer, d'aluminium ou de calcium. Le précipité ainsi formé se retrouve sous forme de particules de diamètre inférieur à 1 µm, c'est-à-dire sous forme de colloïde. Lors de la coagulation, ces particules colloïdales, de même que les autres colloïdes déjà présents dans les eaux usées, s'agglomèrent pour former des *particules primaires* de diamètre compris entre 10 et 100 µm. Ces deux premières étapes se déroulent rapidement et ont donc lieu simultanément. Par la suite, l'étape de floculation permet d'accroître la taille de ces particules afin d'en faciliter la séparation par décantation ou flottation (Henze *et al.*, 1997).

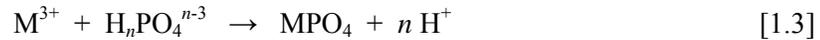
1.1.2.1 Précipitation

La précipitation chimique du phosphore est obtenue par l'addition de sels d'ions métalliques multivalents qui forment des précipités de phosphate peu solubles. Les sels métalliques les plus fréquemment utilisés au Québec sont le chlorure ferrique (FeCl₃) et le sulfate d'aluminium (alun, Al₂(SO₄)₃·14H₂O) (Gosselin *et al.*, 1996). Sont également employés les sulfates ferreux (FeSO₄) et ferrique (Fe₂(SO₄)₃) de même que l'hydroxyde de calcium (chaux, Ca(OH)₂). La chaux est cependant de moins en moins utilisée, en raison de la quantité excessive de boue produite (USEPA, 1987).

1.1.2.1.1 Sels de fer et d'aluminium

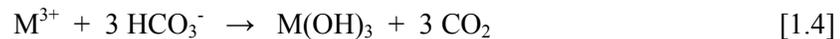
Les réactions de base pour la réaction des sels de fer(III) et d'aluminium avec le phosphore sont données par les équations 1.1 et 1.2, et peuvent être résumées par l'équation 1.3, avec M³⁺ = Fe³⁺ ou Al³⁺.



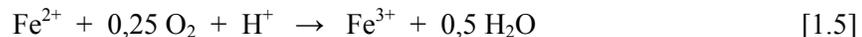


Ces réactions montrent que le fer et l'aluminium réagissent avec les phosphates dans un rapport d'une mole pour une mole. Cependant, ce sont des réactions simplifiées et, pour calculer les quantités de produits chimiques à ajouter, il faudrait tenir compte des nombreuses réactions secondaires, de même que de facteurs tels que l'alcalinité, le pH, les éléments en traces et les ligands retrouvés dans les eaux usées. Ainsi, les dosages sont généralement établis à partir d'essais en laboratoire ou même d'essais à pleine échelle (Metcalf et Eddy, 2003).

Une des réactions secondaires ayant lieu lors de l'utilisation de sels de fer ou d'aluminium est la précipitation d'hydroxydes (équation 1.4). Bien que cette réaction soit à première vue en compétition avec la réaction 1.3 pour l'enlèvement du phosphore, elle possède une utilité liée à l'étape de floculation. En effet, les hydroxydes sont précipités sous forme de particules relativement volumineuses, lesquelles facilitent la formation de floes (Henze *et al.*, 1997). Ce phénomène sera décrit ultérieurement.



Les sels de fer(II) sont moins coûteux que les sels de fer(III). Cependant, pour être efficaces, ceux-ci doivent soit être d'abord oxydés à l'état ferrique (équation 1.5), le plus souvent dans un réacteur aérobie d'un traitement biologique, soit précipiter le phosphore en combinaison avec le calcium dans un affluent fortement chargé en Ca^{2+} (Henze *et al.*, 1997).



1.1.2.1.2 Chaux

Le calcium est habituellement ajouté sous forme de chaux. Celle-ci réagit d'abord avec l'alcalinité naturelle du bicarbonate, pour précipiter du carbonate de calcium, $CaCO_3$. Alors que le pH de l'eau à traiter augmente jusqu'aux environs de 10, les ions calcium excédentaires peuvent réagir avec le phosphate (équation 1.6) pour précipiter l'hydroxyapatite, $Ca_5OH(PO_4)_3$.



En raison de la réaction avec l'alcalinité de l'eau, la quantité de chaux nécessaire est généralement indépendante de la quantité de phosphate présent et dépend principalement de l'alcalinité. Typiquement, la quantité de chaux requise pour la précipitation du phosphore dans les eaux usées

est de 1,4 à 1,5 fois l'alcalinité totale exprimée en CaCO_3 . Comme de hautes valeurs de pH doivent être atteintes pour précipiter le phosphate de cette façon, le pH est habituellement réajusté par la suite à l'aide de dioxyde de carbone (Metcalf et Eddy, 2003).

1.1.2.2 Coagulation

En raison de leur petite taille, les particules colloïdales peuvent rester en suspension de façon stable. En effet, les collisions du mouvement brownien, ou mouvement thermique aléatoire, des molécules d'eau avec le colloïde surpassent l'influence de la gravité.

Par ailleurs, les particules colloïdales présentes dans les eaux usées, de même que celles formées lors de la précipitation chimique du phosphore, ont une surface chargée négativement. Pour les particules de matière organique, cette charge, dite primaire, est principalement attribuable à la dissociation de groupes fonctionnels terminaux se trouvant en surface, tels que des groupes aminés, carboxyliques ou hydroxyles. Pour les particules de matière inorganique, la charge primaire provient surtout de l'adsorption d'ions de la phase aqueuse. Cette charge attire des ions de charge opposée, donc positifs, qui s'accumulent en une couche dense près de la surface, la couche liée, et en une couche plus diffuse autour de la couche liée (figure 1.4). Cet arrangement ionique induit des répulsions électrostatiques entre les particules colloïdales, ce qui contribue également à la stabilité du colloïde (Henze *et al.*, 1997).

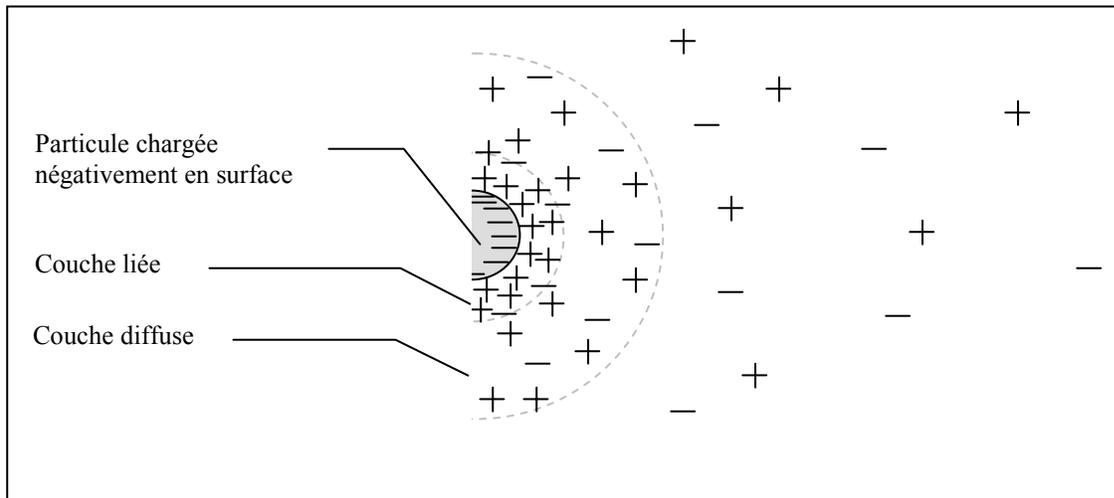
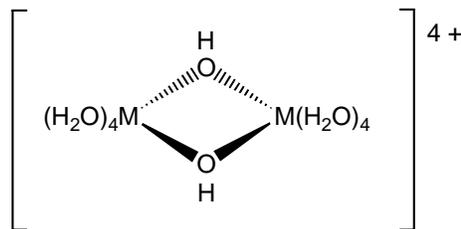


Figure 1.4 : Organisation des ions (+ et -) autour d'une particule colloïdale (adapté de Henze *et al.*, 1997)

La coagulation consiste donc à déstabiliser le colloïde pour amener les particules à s'agglomérer et former des particules primaires. Cette déstabilisation peut être effectuée par l'un et/ou l'autre des trois mécanismes suivants :

- Création de ponts entre les particules par des polymères organiques ou inorganiques;
- Captage et inclusion dans des floccs déjà présents dans le liquide;
- Réduction de la répulsion entre les particules par réduction de l'épaisseur des couches électriques.

Les sels métalliques multivalents employés pour précipiter le phosphore sont en mesure de neutraliser ou de réduire les charges superficielles des particules colloïdales, diminuant ainsi les répulsions entre ces dernières. Les agents précipitant le phosphore sont donc à la fois des agents coagulants, capables de déstabiliser les colloïdes. Cependant, plutôt que les ions métalliques Fe^{3+} et Al^{3+} eux-mêmes, ce sont les produits d'hydrolyse des sels d'aluminium et de fer qui sont les agents de coagulation. Parmi ces produits d'hydrolyse comptent des *hydroxo complexes* tels que $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ et surtout des complexes polynucléaires tels que



avec $M = Al$ ou Fe (Couillard et Tyagi, 1986). Enfin, pour améliorer la coagulation et la floculation subséquente, des polymères sont parfois ajoutés au cours du traitement des eaux usées.

1.1.2.3 Floculation

Selon Metcalf et Eddy (2003), la floculation peut résulter de gradients de vitesse induits par l'agitation mécanique des eaux ou encore de la décantation différentielle.

Dans un champ de vitesse, les particules se déplaçant plus rapidement rattrapent les particules plus lentes (figure 1.5a). Si les deux particules adhèrent l'une à l'autre, il y a formation d'une particule plus grosse, un floc, plus facile à séparer par gravité. La grandeur du gradient de vitesse, donc la vitesse d'agitation, est importante lors du processus de floculation : un gradient élevé brisera les floes, tandis qu'une agitation insuffisante ne permettra pas la formation de ceux-ci.

Lors d'une décantation par gravité, les particules plus larges rattrapent les plus petites (figure 1.5b). Si les deux particules adhèrent l'une à l'autre, il y a formation d'une particule plus grosse qui décante plus rapidement que la plus large des deux particules avant la collision.

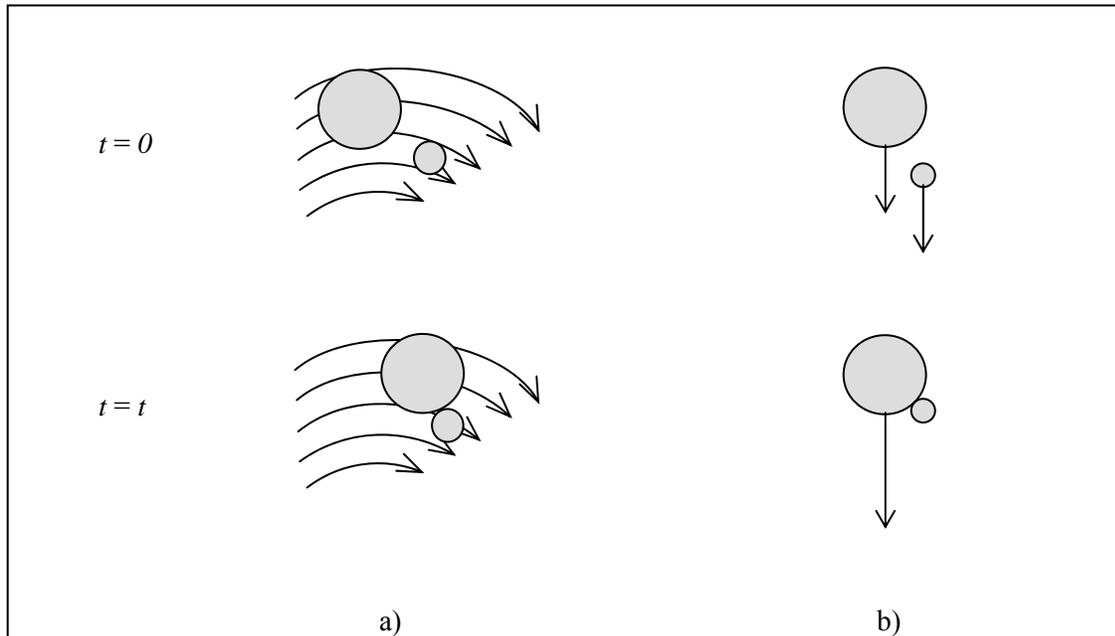


Figure 1.5 : Mécanismes de floculation a) dans un champ de vitesse et b) par décantation différentielle, avec $t =$ temps (adapté de Metcalf et Eddy 2003)

1.2 Boues rouges

Les boues rouges sont un résidu de l'industrie de l'aluminium, rejeté lors de l'extraction alcaline de l'alumine à partir de la bauxite. L'importance de ce résidu est nécessairement liée à l'importance de l'industrie de l'aluminium. En 2003, la production mondiale annuelle d'aluminium approchait les 28 millions de tonnes métriques, tandis que la production canadienne est de 2,6 millions de tonnes par année, dont 2,4 millions de tonnes sont produites au Québec. Ainsi, le Canada est au 3^e rang mondial des pays producteurs et au 2^e rang des pays exportateurs d'aluminium (AAC, 2005).

Certains auteurs estiment que, sur une base sèche, la production d'une tonne d'alumine génère une à deux tonnes de boues rouges (Brunori *et al.*, 2005 ; Agrawal *et al.*, 2004 ; Hind *et al.*, 1999). Puisque la production d'une tonne d'aluminium nécessite deux tonnes d'alumine (AAC, 2005), il faudrait donc compter deux à quatre tonnes de boues rouges rejetées par tonne d'aluminium produite. Ces chiffres sont en accord avec ceux de l'Aluminum Association (2000) qui estime que 1,5 à 4 tonnes de boues rouges sont rejetées pour la production de chaque tonne d'aluminium. La production mondiale annuelle de boue rouge, sur une base sèche, est quant à elle évaluée à plus de 70 millions de tonnes métriques (Aluminum Association, 2000).

Le Canada compte onze usines de première fusion, soit une en Colombie-Britannique et dix au Québec. Cependant, de ces usines, une seule procède à l'extraction alcaline de l'alumine de la bauxite, soit l'usine Vaudreuil de l'Alcan, située à Saguenay (autrefois Jonquière), au Québec. Cette usine est ainsi la seule au pays à rejeter des boues rouges, les autres s'approvisionnant en alumine de pays producteurs comme l'Australie, le Brésil, la Guinée, l'Amérique du Sud et les États-Unis. La production annuelle d'alumine de l'usine Vaudreuil, à partir de bauxite importée, atteint 1,2 millions de tonnes (AAC, 2005), ce qui engendre la production d'environ 900 000 tonnes de boues rouges annuellement.

Les sections suivantes présentent une vue d'ensemble de la production, des caractéristiques, des modes de gestion employés et du potentiel de revalorisation des boues rouges.

1.2.1 Production, caractéristiques et modes de disposition

Le procédé de production industrielle de l'alumine, le procédé Bayer, a été inventé en 1887 et mis en œuvre pour la première fois en 1893, à Gardanne, dans le sud de la France. La figure 1.6 présente le schéma de ce procédé encore utilisé de nos jours.

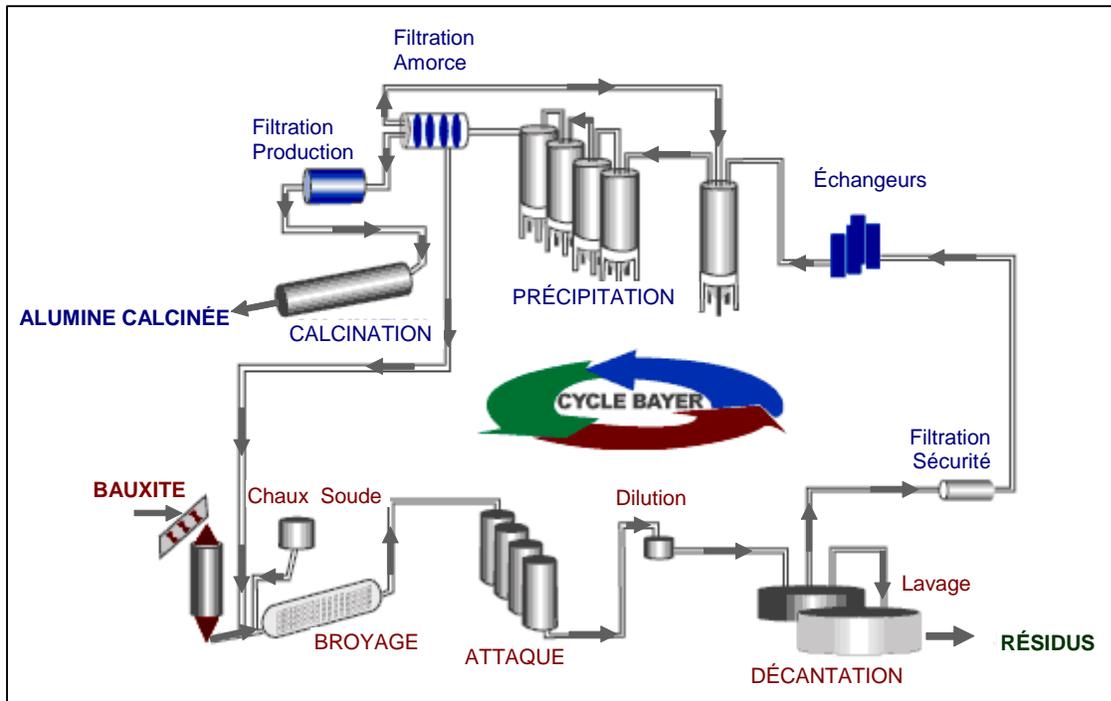


Figure 1.6 : Procédé Bayer d'extraction de l'alumine (Altech Pechiney, 2004)

La bauxite est constituée d'environ 75 % d'alumine hydratée ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Lors de son traitement par le procédé Bayer, le minerai est d'abord broyé puis mélangé à une liqueur de chaux et de soude caustique pour subir une attaque à haute pression et température. Cette attaque permet de solubiliser l'alumine hydratée et d'obtenir une solution d'aluminate de sodium (équation 1.7) tandis que les impuretés demeurent à l'état solide (AAC, 2005).



Les impuretés sont séparées de la solution d'aluminate par décantation et filtration, puis subissent un lavage. Les résidus solides ainsi obtenus sont les boues rouges et sont principalement constitués d'oxydes de fer, d'aluminium, de silicium et de titane. De plus, bien qu'elles soient lavées et considérées comme un déchet solide inerte, les boues rouges demeurent très alcalines et sont corrosives. Le tableau 1.2 donne les détails de la composition typique des boues rouges ainsi que quelques unes de leurs propriétés physico-chimiques. Il est à noter que la composition des boues rouges dépend de la composition de la bauxite de départ et que cette dernière varie d'un gisement à l'autre.

Tableau 1.2 : Composition et propriétés physico-chimiques des boues rouges (Service de Toxicologie Alcan, 2002)

Composition	Concentration (% p/p)^a
Oxyde de fer (Fe ₂ O ₃)	45 – 55
Oxyde d'aluminium (Al ₂ O ₃)	15 – 25
Silice cristalline (quartz, SiO ₂)	4 – 15
Bioxyde de titane (TiO ₂)	5 – 15
Oxyde de sodium (Na ₂ O)	2 – 10
Oxyde de calcium (CaO)	1 – 5
Hydroxyde de sodium (NaOH)	5 – 10
Propriétés physico-chimiques	Valeurs
pH	12 – 13
Densité relative (Eau = 1)	1,3
Granulométrie	< 200 µm

^a Sur une base sèche

Différents modes de disposition des boues rouges sont rencontrés dans le monde. À certains endroits, ces résidus sont déversés dans l'océan par pompage. C'est notamment le cas en Grèce, où 500 000 tonnes de boues rouges par années sont déversées dans la Baie Antikyra, dans le Golfe de Corinth (Tsakiridis *et al.*, 2004). Aujourd'hui, sur 84 usines d'alumine dans le monde, sept procèdent toujours à la décharge de boues rouges en mer en raison de la rareté des terres (Agrawal *et al.*, 2004). En Amérique du Nord, cependant, les pratiques consistent plutôt à disposer des boues rouges dans des bassins de rétention ou à les empiler après épaissement (Aluminum Association, 2000).

Par exemple, jusqu'au milieu des années '80, les boues rouges de l'usine Vaudreuil de l'Alcan étaient entreposées dans de grands bassins de rétention qui, lorsque pleins, étaient asséchés et recouverts de sol végétal. Afin de réduire les risques d'infiltration dans le sol et de diminuer l'espace requis, l'Alcan utilise maintenant un procédé par lequel les boues rouges sont épaissies avant d'être empilées (AAC, 2005). Ainsi, l'assèchement des boues est accéléré et la durée de vie des sites d'enfouissement est prolongée.

Au Canada de même qu'aux États-Unis, les boues rouges ne sont pas considérées comme un déchet dangereux (Santé Canada, 2003; Aluminum Association, 2000). Cependant, dans le monde, la législation diffère d'un pays à l'autre, et les producteurs d'alumine de l'Aluminum Association sont conscients que cette classification ne peut être tenue pour acquise. Par ailleurs, malgré les efforts déployés pour bien gérer les boues rouges, des dangers potentiels pour l'environnement demeurent. En effet, même avec une couche d'argile présente au fond des sites d'entreposages, des

fuites peuvent survenir et les grands volumes de résidus alcalins risquent ainsi de contaminer les nappes d'eau souterraines. De plus, les vents peuvent soulever des poussières de boues rouges séchées, qui pourraient alors atteindre des collectivités avoisinantes ou causer d'autres problèmes environnementaux (Santé Canada, 2003; Aluminum Association, 2000).

1.2.2 Valorisation des boues rouges

En raison des grandes quantités de boues rouges générées chaque année un peu partout dans le monde, de la raréfaction des espaces disponibles pour les entreposer, de même que de la menace pour l'environnement qu'elles peuvent représenter, particulièrement si elles sont mises à la décharge de façon inadéquate, plusieurs équipes de recherche, dans différents pays, ont étudié le potentiel qu'offrent ces résidus industriels. Certains travaux ont mené au dépôt de brevets. Toutefois, bien que des efforts de recherche aient été déployés sur plusieurs décennies, l'Aluminum Association (2000) affirme qu'aucune application de masse à valeur commerciale et à la fois rentable n'a su être développée pour les boues rouges. Les principales voies de valorisation explorées concernent l'enlèvement du phosphore dans les eaux usées, la récupération de métaux contenus dans les boues, l'adsorption de métaux lourds dans l'eau, l'utilisation des boues pour contrer le drainage minier acide et l'incorporation des boues dans la fabrication de matériaux.

1.2.2.1 Enlèvement du phosphore

1.2.2.1.1 Adsorption du phosphore

Plusieurs équipes de recherche ont porté leur attention sur le potentiel déphosphatant des boues rouges. Certains ont privilégié l'utilisation de celles-ci en tant qu'adsorbant du phosphore, la plupart du temps suite à un traitement chimique des boues. C'est le cas de Shiao et Akashi (1977) qui ont procédé à l'activation de la boue rouge (sèche) par un chauffage à reflux dans l'acide chlorhydrique (5 à 30 g par 100 g de boue) pendant 2 h. La phase solide résultante a ensuite été lavée à l'eau, séchée, broyée et traitée à haute température (200 à 1 000 °C) pendant 2 h. La boue rouge ainsi activée a été utilisée pour adsorber le phosphore de solutions de phosphate de potassium dibasique (1,0 à 50 mg- PO_4^{3-} /L). Les dosages utilisés étaient de 0,01 à 0,1 g de boue rouge activée par 40 mL de solution, et les résultats ont démontré une capacité d'adsorption des phosphates presque équivalente à celle de l'alumine F 1 (« *F 1 alumina* »), considérée, à cette époque du moins, comme le meilleur adsorbant pour l'enlèvement du phosphore. Une autre équipe

(Pradhan *et al.*, 1998) a également procédé à l'activation des boues rouges par reflux dans l'acide chlorhydrique. L'adsorbant obtenu a été en mesure d'enlever 80 à 90 % du phosphate de solutions contenant initialement de 30 à 100 mg-PO₄³⁻/L lorsque ajouté à un dosage de 2 g/L. Dans la même lignée, Koumanova *et al.* (1997) ont pour leur part activé les boues rouges avec de l'acide sulfurique concentré (10 à 30 mL d'acide par g de boue) pendant 1 à 24 h, sans chauffage. La phase solide a ensuite été lavée à l'eau, séchée et broyée. Ce traitement a permis de presque doubler la capacité d'adsorption du phosphate par la boue rouge. En effet, pour des solutions contenant 50 mg-PO₄³⁻/L et à un dosage de 10 g/L, le taux d'enlèvement est passé de 42 et 47 % pour la boue rouge brute à 72 et 95 % pour la boue rouge traitée, respectivement pour des solutions d'orthophosphate et tripolyphosphate.

Lopez *et al.* (1998) ont quant à eux étudié l'utilisation des boues rouges en tant que médium de filtration sur colonne pour le traitement des eaux usées. Afin de contrer la tendance des boues rouges à former une suspension stable dans l'eau et afin d'en neutraliser l'alcalinité, un prétraitement a été appliqué aux boues sèches. À celles-ci a été ajouté 8 % (p/p) d'anhydrite (CaSO₄) et juste assez d'eau pour humecter. Après mélange, des agrégats de 0,01 à 5 mm ont été obtenus. Selon les auteurs, ce matériel s'est révélé être un bon adsorbant pour le phosphore (dissous, P_d, et total, P_t) de même que pour les métaux lourds. Notamment, un essai en colonne sur un effluent municipal, issu d'un traitement secondaire d'aération, a permis d'enlever 100 % du phosphore (P_d initial : 0,74 mg/L; P_t initial : 0,95 mg/L) de même que 56 à 100 % des métaux lourds présents.

L'équipe de Roberge *et al.* (1999) a également étudié l'adsorption du phosphore par les boues rouge lors d'une filtration sur colonne. Cependant, contrairement à l'équipe de Lopez *et al.* (1998), la boue rouge ne subit aucun prétraitement, sinon un séchage et un broyage, et est utilisée en tant qu'agent dopant de la tourbe. Le dopage de la tourbe par la boue rouge, à raison de 1 et 3 % (p/p), a permis de faire passer la capacité d'adsorption du phosphore par ce médium filtrant de 16,6 % à 29,2 et 65,2 %, respectivement. Les eaux usées utilisées provenaient du surnageant d'un décanteur secondaire de boues activées et avaient une concentration moyenne en P_t de 2,9 mg/L.

1.2.2.1.2 Coagulation du phosphore

Le potentiel d'utilisation des boues rouges en tant qu'agent précipitant le phosphore a été étudié par quelques équipes. Gnyra et Verghese (1978) ont d'ailleurs breveté un procédé, développé à l'Alcan, visant à transformer les boues en vue de leur utilisation en tant que coagulant. Ce procédé

consiste à traiter 100 g de boue rouge (sur une base sèche) avec 65 à 120 g d'un mélange d'acides à une température d'environ 145 °C pendant 1 h, le mélange d'acide étant constitué de 100 parties d'acide sulfurique et de 0 à 200 parties d'acide chlorhydrique. En introduisant un minimum d'eau dans la réaction, soit au plus 100 g d'eau par 100 g de boue rouge (sèche), ce traitement permet d'obtenir un solide friable, dont 15 à 25 % n'est pas soluble dans l'eau. Cette partie insoluble est composée, entre autres, de gel de silice active, de TiO_2 de même que de Fe_2O_3 et Al_2O_3 n'ayant pas réagit, tandis que la partie soluble comprend du sulfate d'aluminium et de sodium, du sulfate de fer et, lorsque de l'acide chlorhydrique est employé, du chlorure d'aluminium et du chlorure ferrique. À un dosage de 0,2 g/L, le produit issu de ce procédé est capable d'enlever 87 % du phosphore d'une eau usée en contenant initialement 4,6 mg/L, ce qui est comparable à l'efficacité du sulfate d'aluminium dans les mêmes conditions, et 100 % du phosphore d'une eau usée en contenant initialement 8,2 mg/L. Shannon et Verghese (1976) ont également étudié les performances de ce même produit et ont obtenu des résultats semblables. Ils rapportent de plus qu'une partie des solides en suspension pouvaient être enlevés par ce composé, et que celui-ci pouvait enlever le phosphore par un mécanisme d'adsorption en plus de la coagulation.

Enfin, des chercheurs (Couillard, 1983; Couillard et Tyagi, 1986) ont étudié la capacité des boues rouges sans traitement à coaguler le phosphore. La boue rouge a été diluée à raison de 10 g/L et les essais ont été effectués sur des solutions de KH_2PO_4 contenant 20 mg- PO_4^{3-} /L. La dose employée a été de 0,8 mL de solution de boue rouge par litre de solution à traiter. Différents pH de la solution ont été étudiés et le pH optimal pour la coagulation s'est révélé être entre 6,5 et 7,0. Cependant, l'efficacité maximum obtenue lors de ces expériences a été un enlèvement du phosphore de 20 %, ce qui est faible. Ces études confirment donc la nécessité de transformer les boues rouges pour obtenir un coagulant efficace pour la déphosphatation.

1.2.2.2 Autres voies de valorisation

1.2.2.2.1 Récupération de métaux

Tel que mentionné précédemment, les boues rouges contiennent une certaine quantité de titane sous forme d'oxyde. Ce métal possède une grande valeur commerciale et est utilisé dans plusieurs applications. Bien que des travaux portant sur la récupération du titane à partir des boues rouges aient été faits dès 1946, les publications décrivant des procédés pour y arriver sont peu nombreuses. Bhatnagar *et al.* (1946) ont développé un procédé consistant à traiter les boues rouges avec de

l'acide sulfurique, suivi d'une hydrolyse et d'une calcination. Cette méthode a permis de récupérer 70 % du dioxyde de titane contenu dans les boues. Dans le procédé de Damodaran et Gupta (1956), le fer et l'alumine sont d'abord séparés par lixiviation à l'acide chlorhydrique puis les boues sont digérées à l'acide sulfurique. Pour leur part, Miodrage et Bratamira (1963) ont développé une méthode par laquelle les boues sont réduites à l'aide de coke pour récupérer le fer, puis le résidu subit une chloruration pour obtenir le dioxyde de titane concentré. Plus récemment, Maitra (1993) a développé un procédé pour la récupération du dioxyde de titane des boues rouges. Dans ce procédé, les boues sont d'abord lavées à l'eau puis traitées à l'acide chlorhydrique dilué à 95 °C et à pH 4. Après séparation de la fraction liquide enrichie en oxyde de calcium, en oxyde de sodium et quelque peu en chlorure d'aluminium, la phase solide est traitée à l'acide chlorhydrique concentré, à 95 °C, ce qui permet de solubiliser le fer et le reste de l'aluminium. Après séparation, le résidu solide est alors traité à l'acide sulfurique concentré à une température allant de 150 à 280 °C, ce qui permet de solubiliser le titane sous forme de sulfate. Des étapes d'hydrolyse, précipitation et calcination permettent d'obtenir finalement le dioxyde de titane à une pureté d'au moins 97,5 %. Bien qu'efficace, ce procédé est beaucoup plus coûteux que l'extraction conventionnelle du dioxyde de titane à partir de sources naturelles. L'auteur estime cependant que cette différence de coûts pourrait être compensée en considérant le coût de la destruction des terres, les risques environnementaux associés à l'entreposage des boues rouges, les bénéfices de la récupération de minéraux autrement perdus et la valeur marchande des sous-produits du procédé, tels que le chlorure ferrique et le chlorure d'aluminium. Kasliwal et Sai (1999) ont eux aussi mis au point un procédé pour enrichir la boue rouge en dioxyde de titane et en ont étudié la cinétique. Leur méthode consiste à traiter la boue avec de l'acide chlorhydrique à haute température. Le lixiviat obtenu est riche en calcium, sodium et fer, tandis que le résidu solide est enrichi en dioxyde de titane, mais comprend aussi de l'alumine et de la silice. Une plus grande pureté du dioxyde de titane est obtenue dans le résidu lorsque celui-ci subit un grillage en présence de carbonate de calcium.

D'autres équipes de recherche ont mis au point des méthodes pour récupérer plusieurs métaux à partir de la boue rouge. C'est le cas de Astukawa *et al.* (1967) qui ont breveté un procédé impliquant des dissolutions et précipitations successives par variation du pH à l'aide de dioxyde de soufre. Des composés de sodium, des oxydes de fer et de titane, de la silice et de l'alumine ont ainsi pu être isolés à partir des boues rouges. Barnett et Mezner (2001) ont déposé un brevet faisant appel aux mêmes principes, soient la dissolution et la précipitation sélectives par ajustement de pH.

Ces auteurs parviennent ainsi à récupérer le fer, l'aluminium, le silicium et le titane des boues rouges.

De leur côté, Cengeloglu *et al.* (2001) de même que Cengeloglu *et al.* (2003) ont étudié la récupération des ions de fer(III), d'aluminium(III), de titane(IV) et de sodium(I) par dialyse de Donnan à travers une membrane polysulfonée chargée. Selon les auteurs, cette méthode est plus rapide et demande moins d'énergie que les méthodes conventionnelles (précipitation chimique, adsorption sur charbon, échange d'ions, encapsulation/chélation).

Enfin, plusieurs alumineries ont fait des recherches afin de récupérer le titane, le fer et des métaux lourds à partir des boues rouges, mais les résultats n'ont pas été concluants : la pureté du métal était insuffisante ou le procédé était trop coûteux. En fait, il semble que l'extraction des métaux d'intérêt à partir de la boue rouge ne soit pas compétitive avec leur extraction à partir de sources naturelles (Aluminum Association, 2000).

1.2.2.2 Adsorption de métaux lourds

Tel que mentionné précédemment, Lopez *et al.* (1998) ont constaté que la boue rouge, après traitement, était en mesure d'adsorber les métaux lourds, soient le cuivre, le zinc, le nickel et le cadmium, en plus des phosphates. De leur côté, Apak *et al.* (1998) ont mis au point un procédé de transformation des boues qui débute par un lavage à l'eau jusqu'à neutralité suivi d'un traitement acide semblable à celui de Shiao et Akashi (1977). Le composé résultant démontre une bonne capacité d'adsorption de métaux lourds tels que le cuivre(II), le plomb(II) et le cadmium(II).

Orescanin *et al.* (2001) et Orescanin *et al.* (2002) ont procédé à l'activation des boues rouges à l'acide sulfurique dilué (25 °C, 24 h) et à leur neutralisation à l'aide de liqueur basique usée (« waste base ») jusqu'à pH 8. Les boues ainsi obtenues sont dans un état gélatineux et se sont révélées un agent coagulant efficace pour l'enlèvement de métaux lourds, notamment le cuivre, le plomb et le zinc, à partir de solutions aqueuses préparées (100 mg/L) et d'un effluent industriel (eau de lavage sous pression de bateaux). Selon les auteurs, ce composé possède des avantages sur les agents coagulants commerciaux déjà utilisés, notamment le volume de boues générées par coagulation/floculation est de 20 fois inférieur à ceux générés par les sels de fer et d'aluminium conventionnels.

Gupta *et al.* (2001) et Gupta et Sharma (2002) ont quant à eux fait subir aux boues rouges un traitement au peroxyde d'hydrogène pendant 24 h, suivi d'un séchage à 100 °C puis d'une

activation à 500 °C pendant 3 h. Le produit obtenu a été utilisé pour des essais d'adsorption sur colonne pour l'enlèvement du plomb, du chrome, du cadmium et du zinc à partir de solutions aqueuses à des concentrations initiales de 700, 300, 100 et 120 mg/L, respectivement. L'efficacité d'enlèvement était satisfaisante. Après adsorption, les métaux ont pu être élués et récupérés, et l'adsorbant des colonnes a pu être régénéré à l'aide d'acide nitrique dilué.

Genc-Fuhrman *et al.* (2004a, 2004b) ont étudié la capacité du *Bauxsol* à adsorber l'arsenic de solutions aqueuses. Le *Bauxsol* est obtenu en mélangeant la boue rouge à de l'eau de mer. Pour une solution contenant initialement 40,5 µmol/L d'arsenic(V), un taux d'enlèvement de 89 % a été obtenu. En activant le *Bauxsol* par un traitement acide (reflux dans l'acide chlorhydrique) ou encore par une combinaison de traitements acide et thermique (calcination à 500 °C), l'enlèvement de l'arsenic atteint 95 et 100 %, respectivement.

1.2.2.2.3 Réduction du drainage minier acide

Fortin *et al.* (2000) ont étudié la possibilité d'utiliser les boues rouges pour réduire le drainage minier acide dans les parcs à résidus miniers acidogènes. Ces auteurs ont effectué des essais de lixiviation sur colonne en ajoutant de la poussière de four à ciment (« *cement kiln dust* ») et 10 % (en masse) de boues rouges aux résidus miniers. Leurs travaux ont démontré le potentiel des boues rouges pour créer un réservoir d'alcalinité permettant de maintenir, à long terme, un pH près de la neutralité. Doye et Duchesne (2003) ont également approfondi cette hypothèse par des essais de lixiviation en discontinu, en variant les proportions d'agents alcalins. Dans le même sens, Paradis (2004) a déposé un mémoire proposant une méthode de restauration des parcs à résidus miniers à l'aide des boues rouges. Cette méthode repose sur la neutralisation des résidus acidogènes et la fixation des métaux toxiques. Enfin, Komnitsas *et al.* (2004) ont étudié l'utilisation du calcaire et de la boue rouge comme barrières perméables pour décontaminer le lixiviat issu du drainage minier acide. Les essais sur colonne ont démontré un enlèvement efficace des métaux. Les mécanismes impliqués seraient la précipitation des ions métalliques (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Co et Ni) sous forme d'hydroxydes ou de sulfates et la coprécipitation/sorption (surtout pour le Cd).

1.2.2.2.4 Fabrication de matériaux

Quelques équipes de recherche ont étudié la possibilité d'intégrer des boues rouges à la fabrication de ciment. Selon Singh *et al.* (1997), un ciment enrichi en fer, à base de sulfoaluminoferrite, peut ainsi être obtenu. Ce type de ciment devrait posséder des avantages sur le ciment Portland

conventionnel : conservation d'énergie en raison d'une température de cuisson plus basse, réutilisation de résidus industriels, bonnes propriétés mécaniques, bonne résistance à la corrosion, bon comportement à basse température et prise rapide. La quantité de boues rouges ajoutée à la préparation du ciment a été variée de 0 à 50 % (p/p) et les propriétés du matériau obtenu étaient très dépendantes des proportions des ingrédients. Tsakiridis *et al.* (2004) ont également étudié l'utilisation de boues rouges lors de la fabrication de ciment Portland. Cette équipe s'est cependant limitée à une proportion en boue rouge de 3,5 %. Ce ciment expérimental présentait des propriétés comparables à celles du ciment Portland préparé pour référence.

D'autres équipes de recherche ont vu un intérêt à utiliser les boues rouges dans l'industrie du verre et de la céramique. À cet effet, Puskas (1983) a déposé un brevet pour la fabrication de céramiques contenant de 51 à 90 % de boues rouges. De son côté, Andrews (1989) a breveté la fabrication de néphéline synthétique à partir de boues rouges par lixiviation à l'acide sulfureux, cristallisation du lixiviat et calcination du résidu cristallisé. La syénite à néphéline est un aluminosilicate de sodium et de potassium utilisé comme fondant ou agent vitrifiant lors de la fabrication de verre ou de céramique. Sglavo *et al.* (2000) ont pour leur part étudié la fabrication de céramiques à partir de deux types d'argiles de qualités différentes combinées à diverses proportions de boues rouges (0 à 50 % dans un cas et 0 à 20 % dans l'autre). Le contenu en boue rouge et la température de cuisson ont démontré leur influence sur les propriétés physiques et mécaniques des céramiques obtenues. Les auteurs estiment que les résultats ouvrent la porte à un avenir prometteur pour les boues rouges en tant que matériau de base dans la fabrication de céramique. Yalçın et Sevinç (2000), quant à eux, ont évalué le potentiel des boues rouges dans la composition d'émail de céramique. Des émaux ont pu être obtenus avec succès en utilisant jusqu'à 37 % de boues rouges. Par ailleurs, il est à noter que, pour ces différentes études, la boue rouge joue également un rôle secondaire de pigment permettant d'obtenir des céramiques de différentes colorations selon la proportion ajoutée.

Enfin, selon l'Aluminum Association (2000), la bauxite présente une certaine radiation naturelle qui est concentrée dans les boues rouges. Cette radiation est problématique pour certains usages. Pour cette raison, les alumineries considèrent que la fabrication de matériaux de construction est un risque commercial inacceptable.

1.3 Hypothèse de travail et objectifs spécifiques

À la lumière de la revue de littérature présentée dans les sections précédentes, il est proposé, comme hypothèse de travail, de développer une méthode de transformation des boues rouges afin d'en faire un agent coagulant efficace et rentable pour l'enlèvement du phosphore dans les eaux usées.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, les deux objectifs suivants ont été identifiés :

1. Effectuer des essais de transformation des boues rouges en variant les conditions de traitement, à savoir les réactifs ainsi que leurs concentrations et leurs dosages, la concentration en solide du mélange réactionnel, de même que le temps et la température de réaction, de façon à maximiser la solubilisation du fer et de l'aluminium, tout en minimisant les coûts associés au traitement;
2. Effectuer des essais de déphosphatation avec le produit résultant du procédé optimisé, en comparaison avec d'autres agents coagulants commerciaux, afin d'en évaluer le pouvoir déphosphatant.

CHAPITRE 2: MÉTHODOLOGIE

Les travaux de recherche du présent projet comportaient deux phases principales. La première consistait à développer un procédé de transformation des boues rouges permettant d'obtenir un produit où le fer et l'aluminium sont disponibles pour réaction avec le phosphore. Pour ce faire, diverses combinaisons de réactifs, principalement des acides, ont été utilisées pour attaquer les boues rouges à haute température, de façon à solubiliser les métaux d'intérêt. Pour chaque essai, le bilan économique a été établi en considérant le coût des réactifs utilisés et la valeur, sur le marché des coagulants, du contenu en sels de fer et d'aluminium du produit obtenu. Il est à noter que les coûts relatifs aux dépenses énergétiques, au transport de même qu'aux infrastructures requises par le procédé n'ont pas été inclus dans l'analyse économique. L'optimisation du procédé de transformation des boues rouges visait donc à obtenir un produit final avec une concentration de fer et d'aluminium la plus élevée possible, tout en atteignant un bilan économique le plus positif possible. La figure 2.1 illustre le schéma général du procédé de transformation des boues rouges tel qu'élaboré au début des travaux de recherche. Le schéma du procédé optimisé est présenté à la fin du chapitre 3.

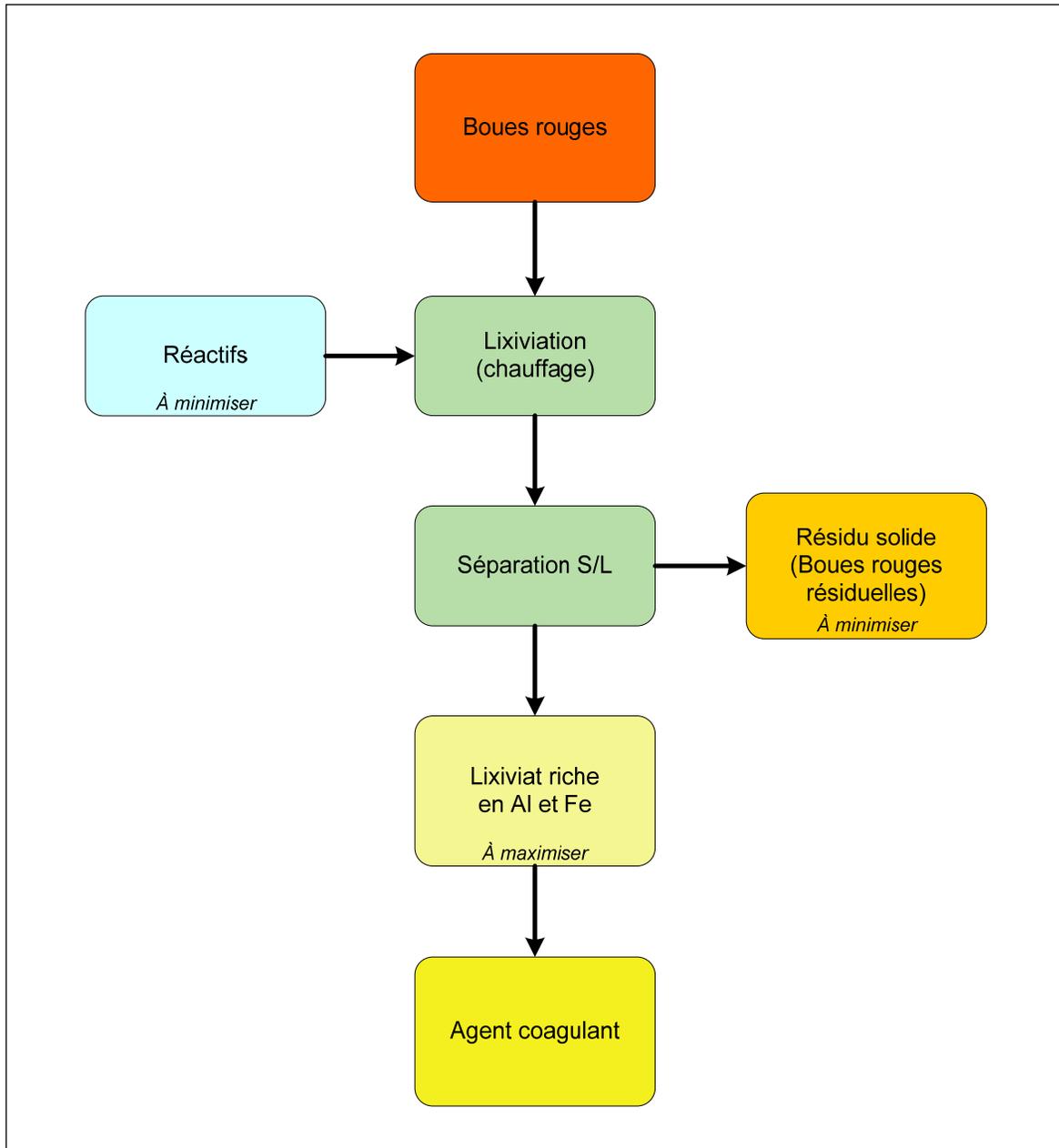


Figure 2.1 : Schéma général du procédé de transformation des boues rouges

La seconde phase du projet consistait à vérifier le pouvoir déphosphatant du produit issu du procédé de transformation optimisé. Pour ce faire, des essais de déphosphatation ont été réalisés sur des effluents synthétiques, en comparaison avec des agents déphosphatants existants sur le marché.

2.1 Transformation des boues rouges

La boue rouge utilisée lors du projet provenait de l'usine Vaudreuil de l'Alcan, située à Jonquière (Saguenay, QC, Canada). Il s'agissait d'échantillons de pulpe, soit de boue rouge avec une proportion de solides d'environ 50 %. La teneur exacte en solides a été déterminée selon la méthode M.A. 100-A.T. 1.0 du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2004). Comme la partie solide de la boue rouge a tendance à sédimenter, des échantillons ont été prélevés, après homogénéisation de la boue à l'aide d'un agitateur (RZR 1 Overhead Stirrer, Heidolph), séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 h, puis broyés dans un mortier à l'aide d'un pilon. La poudre de boue séchée ainsi obtenue a été utilisée pour effectuer les essais de transformation.

Les boues séchées BR1 et BR2 ont été analysées par fluorescence-X par un laboratoire externe, le COREM (Québec, QC, Canada), selon la méthode A01. Les boues BR2 et BR3 ont été analysées par spectrophotométrie à émission de plasma induit (ICP-AES) après traitement par la technique de fusion décrite à la section 2.3.3. Au cours des essais, trois échantillons de pulpe distincts ont été utilisés : BR1, BR2 et BR3. Chaque essai n'a été effectué qu'avec un seul échantillon de boue rouge.

2.1.1 Essais préliminaires

Les premiers essais de transformation des boues rouges ont été effectués dans des tubes de verre (A.I.Scientific, 75 mL) chauffés dans un bloc digesteur (BD-40 Heating Unit, Technicon). La procédure utilisée est la suivante :

1. La boue rouge séchée a été placée dans des tubes de verre et l'acide a été ajouté lentement. Le tout a été mélangé manuellement à l'aide d'une tige en verre afin d'obtenir une pâte uniforme, puis les tubes ont été placés dans le bloc digesteur, préalablement chauffé à la température désirée. Chaque tube a été recouvert d'une bille de verre afin de limiter les pertes par évaporation.
2. Après le temps de réaction prédéterminé, les tubes ont été retirés du bloc digesteur, chaque échantillon a été filtré sur membrane Whatman No.4 (Qualitative, 20-25 µm), préalablement pesée, et les filtrats ont été conservés

3. Le volume obtenu a été noté, le pH a été mesuré et un échantillon de 10 mL a été pesé pour estimer la densité selon l'équation 2.1. Tous les filtrats ont par la suite été analysés par ICP-AES. Le filtre et le résidu solide ont été récupérés et séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 h, puis pesés pour déterminer la masse résiduelle de boue rouge. Ce résidu séché a été conservé.

$$d = \frac{m}{V} \quad [2.1]$$

d = densité (g/mL)

m = masse (g)

V = volume (mL)

Le tableau 2.1 détaille les conditions de traitement utilisées pour les essais des séries « aa » et « bb », effectués sur la boue BR1. Le temps de réaction pour ces deux séries était de 60 minutes, et les acides utilisés étaient de marque EMD et de grade ACS. Le tableau 2.2 donne les conditions utilisées pour les essais des séries « A », « B » et « C ». Ces trois séries ont été effectuées en utilisant 5 g de boue rouge (BR1) séchée et 25 mL d'acide chlorhydrique (EMD, grade ACS). De plus, une opération a été ajoutée entre les étapes 2 et 3 : après la filtration, un lavage du résidu a été effectué en versant des portions d'eau, pour un volume total de 60 mL, sur le filtre et le résidu. Ce nouveau filtrat est recueilli séparément et analysé par ICP-AES en même temps que le filtrat initial.

Tableau 2.1 : Conditions de traitement pour les séries d'essais aa et bb (Boue BR1, temps de réaction = 60 min)

Masse de boue rouge (g)		Température (°C)	Réactifs
5	10		
aa1	aa21	250	25 mL H ₂ SO ₄ (5 N)
aa2	aa22		25 mL H ₂ SO ₄ (10 N)
aa3	aa23		25 mL H ₂ SO ₄ (15 N)
bb1	bb21	110	25 mL HCl (5 N)
bb2	bb22		25 mL HCl (10 N)
bb3	bb23		25 mL HCl (12 N)
bb4	bb24	110	12,5 mL HCl (12 N) + 12,5 mL HNO ₃ (16 N)
bb5	bb25		12,5 mL HCl (12 N) + 12,5 mL H ₂ SO ₄ (20 N)

Tableau 2.2 : Conditions de traitement pour les séries d'essais A, B et C (5 g de boue BR1, 25 mL de HCl)

Temps de réaction (min)				Température (°C)	Réactifs HCl (N)
30	60	120	240		
A 1	A 11	A 21	A 31	50	6
A 2	A 12	A 22	A 32		7
A 3	A 13	A 23	A 33		8
A 4	A 14	A 24	A 34		9
B 1	B 11	B 21	B 31	85	6
B 2	B 12	B 22	B 32		7
B 3	B 13	B 23	B 33		8
B 4	B 14	B 24	B 34		9
C 1	C 11	C 21	C 31	112	6
C 2	C 12	C 22	C 32		7
C 3	C 13	C 23	C 33		8
C 4	C 14	C 24	C 34		9

2.1.2 Essais en erlenmeyers

2.1.2.1 Prétraitement à l'acide sulfurique

La procédure générale des séries d'essais « E » et « F » est décrite ci-dessous tandis que le tableau 2.3 présente les conditions spécifiques à chaque essai, lesquels ont été réalisés sur la boue BR2 :

1. Dans des erlenmeyers de 500 mL ont été ajoutés 40 g de boue rouge séchée et broyée et une quantité donnée d'eau déminéralisée (Eau-I). Le tout a été mélangé à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à homogénéité et l'acide sulfurique 18 N (EMD, grade ACS, 36 N, dilué de moitié avec de l'eau déminéralisée) a été ajouté. L'agitation a été maintenue à température ambiante pendant 1 h. Après cette période, le pH et la température ont été notés et un échantillon de 5 mL a été prélevé, puis l'acide chlorhydrique concentré 12 N (EMD, grade ACS) et une autre part d'eau ont été ajoutés (Eau-II).
2. Les erlenmeyers ont été recouverts d'un verre de montre. Sur une période de 60 min, en agitant toujours, la température des mélanges de boue rouge a été amenée à 110 °C à l'aide d'une plaque chauffante (PC-420 Corning Stirrer/Hot Plate), puis des échantillons de 5 mL ont été prélevés lorsque la température a été atteinte. L'agitation a été poursuivie et la température a été maintenue à 110 °C pendant 4 h. Au cours de cette période, des

échantillons de 5 mL ont été prélevés après 30, 60 et 120 min et ont été filtrés immédiatement sur membrane Whatman 934-AH (1,5 µm). Les filtrats ont été conservés et les volumes recueillis ont été notés.

3. Après le temps de réaction, les erlenmeyers ont été retirés de la plaque chauffante et ont été refroidis à ~ 25 °C dans un bain de glace, puis les boues ont été centrifugées à 12 000 x g pendant 20 min (Sorvall RC-5C Plus, Dupont).
4. Les surnageants ont été conservés et filtrés sur membrane Whatman 934-AH, et les résidus ont été mélangés à 150 mL d'eau et centrifugés à nouveau pour être lavés. L'eau de lavage a été recueillie et filtrée sur membrane Whatman 934-AH.
5. Le volume et le pH des filtrats ont été mesurés et la densité de ces derniers a été calculée de la même façon que décrite précédemment. Les résidus solides ont été séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 h, puis pesés pour déterminer la masse résiduelle de boue rouge. Des échantillons des résidus ont été traités par la méthode de fusion, puis analysés par ICP-AES en même temps que les filtrats.

Tableau 2.3 : Conditions de traitement pour les séries d'essais E et F (Boue BR2)

Essai	Vol. Eau – I (mL)	H ₂ SO ₄ (18 N) (mL)	HCl (12 N) (mL)	Vol. Eau – II (mL)
E 1	160	25	8	24
E 2	160	25	16	16
E 3	160	25	24	8
E 4	160	25	32	0
F 1	135	50	24	8
F 2	135	50	32	0

2.1.2.2 Substitution de l'acide chlorhydrique

Les essais des séries « G » et « H » ont été effectués en utilisant la même procédure que pour ceux des séries « E » et « F », à l'exception de la première étape qui fut légèrement modifiée en celle-ci :

1. Dans des erlenmeyers de 500 mL ont été ajoutés 40 g de boue rouge séchée et broyée et une quantité donnée d'eau déminéralisée. Le tout a été mélangé à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à homogénéité et l'acide sulfurique 18 N a été ajouté. L'agitation a été maintenue à température ambiante pendant 1 h. Après cette période, le pH et la température ont été notés et

un échantillon de 5 mL a été prélevé, puis le chlorure de sodium (Fisher, grade ACS) a été ajouté.

Le tableau 2.4 précise les quantités de réactifs utilisés. La série « G » a été effectuée sur la boue BR2, tandis que la boue BR3 a été utilisée pour la série « H ».

Tableau 2.4 : Conditions de traitement pour les séries d'essais G (Boue BR2) et H (Boue BR3)

Essai	Vol. Eau (mL)	H ₂ SO ₄ (18 N) (mL)	NaCl (g)
G 1			12,5
G 2			18,8
G 3	140	75	25,0
G 4			31,3
G 5			37,5
G 6			50,0
H 1	190	50	
H 2	178	63	
H 3	165	75	18,8
H 4	153	88	
H 5	140	100	

2.1.2.3 Reproductibilité du procédé, mise à l'échelle 10 X et influence du séchage de la boue rouge

Les essais des séries « I », « J », « K » et « L » ont été effectués sur la boue BR3, selon la même procédure que ceux des séries « G » et « H », à l'exception des modifications suivantes :

- L'essai « J 1 » a été effectué dans un erlenmeyer de 6 L, en utilisant des quantités de réactifs dix fois plus grandes;
- Les essais de la série « L » ont été effectués sur la boue rouge non séchée en utilisant une quantité équivalente à 40 g de boue séchée. Le volume d'eau ajoutée a été ajusté en conséquence;
- À l'étape 2, le temps de réaction a été de 2 h au lieu de 4 h et aucun échantillon de 5 mL n'a été prélevé après 30 min, ni après 60 min;

- À la fin de l'étape 5, les deux filtrats ont été mélangés ensemble. Le volume total et le pH ont été notés et la densité a été calculée selon la méthode établie précédemment. Le mélange a été versé dans des creusets de porcelaine et mis à l'étuve à 105 °C pour un séchage complet (48 h). La masse du solide obtenu a été notée et celui-ci a été broyé dans un mortier à l'aide d'un pilon. Un échantillon de masse connue de ce solide a été dissous dans un volume connu d'eau déminéralisée et cette solution a été analysée par ICP-AES.

Le tableau 2.5 présente les conditions de traitement de ces essais.

Tableau 2.5 : Conditions de traitement pour les séries d'essais I, J, K et L (Boue BR3)

Essai	Boue rouge (g)	Vol. Eau (mL)	H ₂ SO ₄ (18 N) (mL)	NaCl (g)
I 1-I 6	40	120	80	18,8
J 1	400	1 200	800	188
K 1-K 3	40	120	80	18,8
L 1-L 3	77 ^a	83	80	18,8

^a Masse de boue rouge humide équivalant à 40 g de boue rouge séchée

Le solide final (lixiviat séché) obtenu de l'essai « J 1 » a été analysé par la méthode standard 3500-Fe D de l'APHA (1995) pour doser le fer sous ses deux formes oxydées (ferreux, Fe²⁺, et ferrique, Fe³⁺). Pour ce faire, un spectrophotomètre UV-visible Cary 50 Conc, de Varian, a été utilisé à 510 nm, avec des cuvettes de parcours optique de 1 cm.

Le produit final de l'essai « J 1 » a également été analysé par le laboratoire du COREM, par fluorescence-X, selon la méthode A01, et par diffraction des rayons X, afin d'identifier les phases cristallines. L'appareil utilisé pour cette dernière analyse était un diffractomètre Rigaku Rotaflex munie d'une anode de cuivre pour l'irradiation de l'échantillon. Le balayage a été effectué de 2° à 80° avec un pas de 0,05°.

2.2 Essais de déphosphatation

La procédure employée lors des essais de déphosphatation est une adaptation des protocoles proposés par Shannon et Verghese (1976), Couillard et Tyagi (1986) et Debik *et al.* (1999).

2.2.1 Effluents synthétiques

Les essais de déphosphatation ont été effectués en triplicata sur des effluents synthétiques, soit des solutions de phosphate de potassium monobasique (KH_2PO_4 , Anachemia, grade ACS) dans l'eau déminéralisée. Des solutions fraîches ont été préparées pour chaque série d'essais. Les concentrations approximatives des effluents synthétiques étaient de 5, 10, 25, 50 et 100 mg de phosphore par litre de solution (mg-P/L). Les concentrations réelles des effluents ont été mesurées par ICP-AES.

2.2.2 Agents coagulants

L'agent coagulant issu du traitement de la boue rouge, « J1 », de même que les agents coagulants commerciaux *Sulfate d'aluminium* (alun liquide, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), *Chlorure Ferrique liquide* (FeCl_3) et *FerriClear* (sulfate ferrique, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) de EagleBrook ont été analysés par ICP-AES, puis dilués dans l'eau déminéralisée de façon à obtenir des solutions contenant approximativement 0,1 équivalent molaire de coagulant par litre de solution (éq./L), un équivalent référant à une mole de fer et/ou d'aluminium, indistinctement. Ainsi, pour l'agent J1, il a fallu dissoudre 35 g par litre afin d'atteindre la concentration désirée. Pour s'assurer qu'il n'y ait pas précipitation des métaux avec le temps, les pH ont été mesurés. Comme les solutions des agents coagulants mentionnés précédemment avaient respectivement des pH de 1,61, 2,96, 1,35 et 1,80, aucune addition d'acide n'a été faite pour améliorer leur stabilité. Les solutions ont été conservées à la température de la pièce (~22 °C) dans des bouteilles en verre et leurs concentrations exactes ont été mesurées par ICP-AES à plusieurs reprises au cours de la période des essais de déphosphatation, ce qui a permis d'en confirmer leur stabilité. Le tableau 2.6 présente les concentrations, basées sur une moyenne, des solutions coagulantes.

Les agents coagulants ont été ajoutés de façon à obtenir des rapports éq./mol-P approximatifs de 0, 0,5, 0,75, 1,0 et 1,5. Les doses exactes ont été calculées à l'aide des concentrations réelles des effluents et des solutions coagulantes.

Tableau 2.6 : Concentrations en fer et aluminium des solutions coagulantes

	J1	Alun	FeCl₃	Fe₂(SO₄)₃
Concentration Al (g/L) ^a	1,26 ± 0,02	2,68 ± 0,08	0,007 ± 0,002	0,003 ± 0,001
Concentration Fe (g/L) ^a	3,24 ± 0,07	0,0014 ± 0,0005	5,32 ± 0,08	5,27 ± 0,06
Concentration molaire Al (M)	0,0466	0,0993	0,0003	0,0001
Concentration molaire Fe (M)	0,0580	0,000025	0,0953	0,0943
Conc. Totale (Al + Fe) (M)	0,1045	0,0993	0,0956	0,0945

^a Valeur moyenne ± écart-type

2.2.3 Ajustement du pH

Lors des essais de déphosphatation, le pH devait se situer près de la neutralité afin d'éviter la précipitation d'hydroxydes métalliques qui nuirait à l'enlèvement du phosphore. Les effluents synthétiques et les agents coagulants étant tous deux acides, le pH a été ajusté avec une solution d'hydroxyde de sodium 0,5 M (hydroxyde de sodium de Laboratoire Mat, réactif ACS, eau déminéralisée). Les quantités à utiliser ont été déterminées préalablement en titrant jusqu'à pH 7,5 le mélange de l'effluent synthétique avec l'agent coagulant, et ce pour chaque concentration de phosphore et chaque dosage de coagulant.

2.2.4 Procédure

Les essais de déphosphatation se sont déroulés à température ambiante (~ 25 °C). Pour chaque effluent synthétique, la procédure suivante a été répétée à trois reprises :

Des volumes de 100 mL d'effluent ont été ajoutés à 16 erlenmeyers en verre de 500 mL. La quantité de NaOH 0,5 N préalablement déterminée a été ajoutée à chaque échantillon et ceux-ci ont été légèrement agités manuellement. La quantité nécessaire d'agent coagulant a été ajoutée et le pH a été mesuré. Les erlenmeyers ont été placés sur plateau agitateur (OrbitShaker, Lab-Line) à 100 rpm pendant 5 min, puis l'agitation a été poursuivie pendant 30 min à 50 rpm. Le pH a été mesuré de nouveau et les échantillons ont été transvidés dans des cylindres gradués (100 mL, en polyméthylpentène) pour une période de décantation de 60 min. Des volumes de 15 mL de surnageant ont été prélevés et filtrés sur une membrane de polycarbonate 0,4 µm (Osmonics). Les échantillons ont été analysés par ICP-AES; si l'analyse n'était pas faite immédiatement, les échantillons étaient préservés au congélateur.

2.3 Mesures analytiques

2.3.1 pH

L'appareil utilisé pour la prise de mesures était un pH-mètre Accumet Research AR25 (Dual Channel pH/Ion meter) de Fisher Scientific. Cet appareil à double jonction utilise une électrode Canlab à référence interne de type Ag/AgCl et double jonction de verre pour le pH.

2.3.2 Métaux et autres cations

Les concentrations en métaux et en autres cations ont été mesurées par spectrophotométrie à émission de plasma induit (ICP-AES) sur un appareil Vista Ax (CCO Simultaneous ICP-AES) de Varian. Les mesures ont été effectuées sur les échantillons liquides et sur les échantillons solides après traitement par la méthode de fusion. Des contrôles de qualité ont été effectués avec des échantillons liquides certifiés (Étalons multi-éléments 900-Q30-100, lot SC3157714, et 900-Q30-101, lot SC1353751, SCP Science) et les résultats sont présentés au tableau 2.7 .

Tableau 2.7 : Contrôle de qualité obtenu lors des analyses par ICP-AES d'échantillons liquides certifiés

Élément	ICP-AES ^a (mg/L)	Nombre d'analyses	900-Q30-100 Valeur certifiée (mg/L)	900-Q30-101 Valeur certifiée (mg/L)
Aluminium	109 ± 9	90	99,5	-
Cadmium	5,0 ± 0,1	63	5,01	-
Calcium	100 ± 10	90	99,9	-
Chrome	9,9 ± 0,5	90	9,98	-
Cuivre	10,1 ± 0,6	86	10,03	-
Fer	103 ± 6	90	100,2	-
Magnésium	52 ± 3	88	49,90	-
Manganèse	10,3 ± 0,3	86	10,06	-
Nickel	10,2 ± 0,6	86	9,98	-
Phosphore	10,6 ± 0,5	43	-	10,00
Plomb	10,4 ± 0,4	90	10,03	-
Sodium	110 ± 20	86	100,1	-
Soufre	105 ± 5	43	-	100,0
Titane	50 ± 1	64	50,0	-
Zinc	10,0 ± 0,5	77	9,99	-

^a Valeur moyenne ± écart-type

2.3.3 Technique de fusion

La technique de fusion a été utilisée pour traiter des échantillons solides en vue de l'analyse par ICP-AES.

Pour chaque échantillon, trois gouttes de solution de bromure de lithium (agent non-mouillant, Claisse Scientific) ont été versées dans un creuset de platine. Les creusets ont été déposés sur une plaque chauffante pour évaporer complètement le liquide, puis 1,00 g de métaborate de lithium (fondant, qualité ultra-pure, Claisse Scientific) et 0,1 à 0,2 g d'échantillon ont été ajoutés. Les creusets ont ensuite été mis en place sur le fluxeur (Fluxy 2bis, Claisse Scientific) et la fusion a été effectuée. Le magma chaud a ensuite été déversé par l'appareil dans des béchers en téflon contenant 100 mL d'une solution d'acide nitrique 10 % (v/v) et d'acide chlorhydrique 0,5 % (v/v). Une agitation a été maintenue pendant quelques minutes afin d'assurer la dissolution complète. Entre chaque fusion, les creusets ont été lavés pendant 15 min dans une solution de HCl 50 % (v/v) portée à ébullition. Pour fin de contrôle de qualité, des échantillons du matériel de référence SRM 2704 (Buffalo River Sediment), certifiés par le National Institut of Standards & Technology (NIST), ont été traités par cette technique puis analysés par ICP-AES de la même façon que les autres échantillons. Le tableau 2.8 présente les résultats du contrôle de qualité.

Tableau 2.8 : Contrôle de qualité obtenu lors des analyses par ICP-AES d'échantillons solides certifiés préparés par la technique de fusion

Élément	Unités	Technique de fusion + ICP-AES ^a	Nombre d'analyses	SRM 2704 (NIST) Valeur certifiée
Aluminium	% (p/p)	6,1 ± 0,2	7	6,11 ± 0,16
Cadmium	µg/g	2,1 ± 0,7	6	3,45 ± 0,22
Calcium	% (p/p)	2,47 ± 0,08	7	2,60 ± 0,03
Chrome	µg/g	130 ± 10	5	135 ± 5
Cuivre	µg/g	90 ± 20	7	98,6 ± 5,0
Fer	% (p/p)	4,08 ± 0,09	7	4,11 ± 0,10
Magnésium	% (p/p)	1,18 ± 0,03	7	1,20 ± 0,02
Manganèse	µg/g	570 ± 10	7	555 ± 19
Nickel	µg/g	50 ± 20	6	44,1 ± 3,0
Plomb	µg/g	110 ± 20	6	161 ± 17
Sodium	% (p/p)	0,9 ± 0,1	7	0,547 ± 0,014
Titane	% (p/p)	0,46 ± 0,01	7	0,457 ± 0,018
Zinc	µg/g	390 ± 30	6	438 ± 12

^a Valeur moyenne ± écart-type

CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION I - TRANSFORMATION DES BOUES ROUGES

3.1 Caractérisation des boues rouges

Les teneurs en solides des boues rouges BR1, BR2 et BR3 étaient respectivement de $50,9 \pm 0,1$, $50,1 \pm 0,1$ et $52,1 \pm 0,2$ %. Le tableau 3.1 présente la composition de ces boues (séchées et broyées) en pourcentages massiques des éléments analysés. Les cinq principaux éléments, par ordre décroissant, sont le fer, l'aluminium, le sodium, le silicium et le titane. La comparaison des valeurs d'une boue à l'autre permet d'affirmer que les boues rouges étaient suffisamment semblables pour considérer la composition de celles-ci en tant que paramètre fixe et non variable lors des essais.

Tableau 3.1 : Composition des boues BR1, BR2 et BR3

Éléments	Boue BR1 ^a (% p/p)	Boue BR2 ^a (% p/p)	Boue BR2 ^b (% p/p)	Boue BR3 ^b (% p/p)
Aluminium	11,5	12,3	$12,5 \pm 0,2$	$10,6 \pm 0,1$
Cadmium	-	-	-	< LD ^c
Calcium	1,21	0,908	$0,83 \pm 0,01$	$1,69 \pm 0,06$
Chrome	0,089	0,12	$0,112 \pm 0,001$	$0,108 \pm 0,002$
Cuivre	-	-	$0,0036 \pm 0,0003$	$0,0059 \pm 0,0008$
Fer	26,6	27,5	$27,8 \pm 0,4$	$29,6 \pm 0,5$
Magnésium	< 0,060	< 0,060	$0,0347 \pm 0,0007$	$0,037 \pm 0,002$
Manganèse	0,02	0,02	$0,0199 \pm 0,0006$	$0,019 \pm 0,002$
Nickel	-	-	$0,0029 \pm 0,0005$	$0,008 \pm 0,001$
Phosphore	0,065	0,096	-	$0,121 \pm 0,002$
Plomb	-	-	-	< LD
Potassium	0,05	0,07	-	-
Silicium	4,46	4,45	-	-
Sodium	5,65	5,46	$6,9 \pm 0,2$	$7,50 \pm 0,09$
Soufre	-	-	-	$0,18 \pm 0,02$
Titane	4,13	4,17	$4,25 \pm 0,02$	$3,3 \pm 0,1$
Zinc	-	-	$0,0007 \pm 0,0001$	$0,011 \pm 0,002$

^a Analyses du COREM par fluorescence X

^b Analyses par ICP-AES après préparation des échantillons par la technique de fusion

^c < LD : Valeur inférieure à la limite de détection de l'appareil

3.2 Transformation des boues rouges

Dans cette section sont présentés et discutés les résultats obtenus au cours de l'optimisation du procédé de transformation des boues rouges. Lors de la consultation des tableaux, certaines entrées doivent être bien comprises : le ratio extrants/intrants, le rendement d'extraction et le rendement de solubilisation.

Le ratio extrants/intrants traduit la capacité à récupérer les produits finaux, notamment le lixiviat. Il est calculé en divisant la somme des masses des produits récupérés à la fin de l'essai par la somme des masses des réactifs introduits dans le procédé.

Le rendement d'extraction est le rapport de la quantité (de fer ou d'aluminium) extraite dans le lixiviat (et l'eau de rinçage, le cas échéant) sur la quantité disponible initialement dans les boues rouges.

Le rendement de solubilisation, quant à lui, divise le rendement d'extraction par le rapport du volume de liquide récupéré (lixiviat et eau de rinçage, le cas échéant) sur le volume de liquide initialement introduit dans le procédé (eau et acides). Ainsi, le rendement de solubilisation tient compte du fait que seule une fraction du liquide est récupérée. Cette valeur donne un aperçu de ce que serait le rendement d'extraction si tout le liquide était récupéré, en considérant que la concentration (en fer ou en aluminium) du liquide réellement extrait est représentative de la concentration de la totalité du liquide. Il est à noter que les productions de fer et d'aluminium, lesquelles déterminent les revenus, ont été calculées selon les rendements d'extraction respectifs de ces métaux. Afin de faciliter la compréhension de ces calculs, les formules utilisées de même qu'un exemple sont présentés à la fin de ce document (*cf.* Appendice A).

L'optimisation du procédé de transformation des boues rouges visait à maximiser la teneur en fer et en aluminium du composé final tout en minimisant les coûts associés au procédé. Ainsi, pour chaque essai, le bilan économique a été établi en considérant le coût des réactifs utilisés et la valeur, sur le marché des coagulants, du contenu en sels de fer et d'aluminium du produit obtenu. Les valeurs utilisées pour ces calculs sont présentées au tableau 3.2. Il est à noter que les coûts relatifs aux dépenses énergétiques, au transport de même qu'aux infrastructures requises par le procédé n'ont pas été inclus dans l'analyse économique.

Tableau 3.2 : Valeur marchande des réactifs et agents coagulants

Composé	Valeur marchande unitaire (\$Can)	Unité
H ₂ SO ₄	100 ^a	tonne métrique 100%
HCl	455 ^b	tonne métrique 100%
HNO ₃	488 ^c	tonne métrique 100%
NaCl (grade industriel)	88 ^d	tonne métrique
Sel de fer	1,50 ^e	kg-Fe
Sel d'aluminium	3,20 ^f	kg-Al

^a Valeur calculée selon les prix de Marsulex pour l'acide sulfurique 93 % en grande quantité (2003).

^b Valeur calculée selon les prix de Pioneer pour l'acide chlorhydrique 23° Beaumé livré par camion-citerne de 34 t.m. (2003).

^c Valeur calculée selon les prix de Produits Chimiques CCC Itée pour l'acide nitrique 68 % (2003).

^d Prix de Sifto Canada Inc (2003).

^e Valeur calculée selon les prix de EagleBrook pour le chlorure ferrique et le sulfate ferrique liquides livrés par camion-citerne de 30 t.m. (2005).

^f Valeur calculée selon les prix de EagleBrook pour l'alun liquide livré par camion-citerne de 30 t.m. (2005).

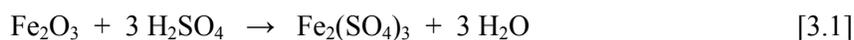
3.2.1 Essais en tubes

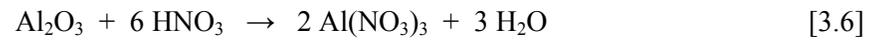
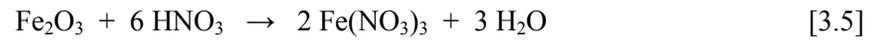
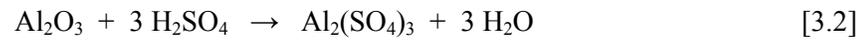
Tel que décrit dans le chapitre précédent, les premières séries d'essais ont été effectuées dans des tubes chauffés par un bloc digesteur. Cet appareil avait l'avantage de pouvoir traiter jusqu'à 40 échantillons à la fois, tout en assurant une température uniforme à l'intérieur d'un échantillon (sans qu'il n'y ait agitation pendant la réaction) de même que d'un échantillon à l'autre. Plusieurs essais ont donc pu être réalisés en peu de temps, permettant ainsi une première évaluation des conditions à privilégier.

3.2.1.1 Essais préliminaires

Lors des séries « aa » et « bb », les réactifs et leurs concentrations ont été variés. De plus, deux concentrations en solide (ratios solide/liquide) ont été étudiées, 20 et 40 % (m/v), en employant deux masses de boue rouge, respectivement 5 et 10 g. La température, quant à elle, a été choisie aux environs du point d'ébullition des acides utilisés.

Les acides utilisés, seuls ou en combinaison, sont l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique. Les principales réactions chimiques attendues de l'attaque des boues rouges par ces produits sont données par les équations 3.1 à 3.6. Ces réactions montrent que la lixiviation des boues rouges permet de transformer les oxydes de fer et d'aluminium, qui sont insolubles, en sels solubles.





Les résultats obtenus pour ces séries d'essais sont présentés aux tableaux 3.3 à 3.8.

Tableau 3.3 : Bilans massique et économique des essais de la série aa (réaction à 250 °C pendant 60 min)

Essais	aa1	aa2	aa3	aa21	aa22	aa23
Conditions de traitement						
Boue rouge sèche (g)	5	5	5	10	10	10
H ₂ SO ₄ (mL)	25	25	25	25	25	25
Concentration (N)	5	10	15	5	10	15
Concentration en solide (% m/v)	20	20	20	40	40	40
Lixiviat recueilli (mL)						
pH	0,84	0,65	0,37	0,99	0,64	0,58
Densité (g/mL)	1,23	1,39	1,33	1,19	1,43	1,25
Boue rouge résiduelle sèche (g)	2,62	1,38	1,46	6,07	3,58	3,47
Bilan massique						
Ratio Extrants/Intrants	0,61	0,57	0,42	0,47	0,28	0,17
Perte de masse des boues rouges (%)	47,7	72,3	71,2	39,3	64,3	65,5
Consommation de réactifs (kg/tbr)^a						
H ₂ SO ₄	1 226	2 466	3 633	613	1 222	1 831
Production d'agent coagulant (kg/tbr)						
Fer	71,5	123	32,9	7,34	34,2	12,2
Aluminium	39,9	44,7	16,0	17,7	13,5	2,36
Bilan économique (\$Can/tbr)						
<i>Coûts</i>						
H ₂ SO ₄	123	247	363	61	122	183
<i>Revenus</i>						
Sel de fer	107	185	49	11	51	18
Sel d'aluminium	128	143	51	57	43	8
Total	235	328	101	68	95	26
Revenus – Coûts	112	81	-263	6	-28	-157

^a tbr : Tonne métrique de boue rouge

Tableau 3.4 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série aa (réaction à 250 °C pendant 60 min)

Essais	aa1	aa2	aa3	aa21	aa22	aa23
Fer						
Masse de Fe initiale (g)	1,39	1,38	1,40	2,77	2,78	2,78
Conc. dans le lixiviat (g/L) ^a	25,2	45,4	15,1	7,34	61,2	38,4
Masse de Fe extraite (g)	0,36	0,61	0,17	0,07	0,34	0,12
Rendement d'extraction du Fe (%)	25,8	44,5	11,9	2,65	12,3	4,42
Rendement de solubilisation du Fe (%)	45,5	82,5	27,0	6,6	55,1	34,5
Production de Fe (kg/tbr)	71,5	123	32,9	7,3	34,2	12,2
Aluminium						
Masse de Al initiale (g)	0,63	0,62	0,63	1,25	1,25	1,26
Conc. dans le lixiviat (g/L)	14,0	16,5	7,37	17,7	24,2	7,41
Masse de Al extraite (g)	0,20	0,22	0,08	0,18	0,14	0,02
Rendement d'extraction de Al (%)	31,9	35,7	12,8	14,2	10,8	1,89
Rendement de solubilisation de Al (%)	56,2	66,2	29,1	35,4	48,3	14,8
Production de Al (kg/tbr)	39,9	44,7	16,0	17,7	13,5	2,36

^a Conc. : Concentration

Tableau 3.5 : Bilans massique et économique des essais bb1 à bb3 et bb21 à bb23 (réaction à 110 °C pendant 60 min)

Essais	bb1	bb2	bb3	bb21	bb22	bb23
Conditions de traitement						
Boue rouge sèche (g)	5	5	5	10	10	10
HCl (mL)	25	25	25	25	25	25
<i>Concentration. (N)</i>	5	10	12	5	10	12
Concentration en solide (% m/v)	20	20	20	40	40	40
Lixiviat recueilli (mL)						
pH	0,33	0,21	0,47	0,62	0,33	0,41
Densité (g/mL)	1,14	1,23	1,25	1,08	1,27	1,30
Boue rouge résiduelle sèche (g)	2,01	1,34	1,34	6,61	3,91	2,95
Bilan massique						
Ratio Extrants/Intrants	0,72	0,69	0,70	0,61	0,56	0,45
Perte de masse des boues rouges (%)	59,7	73,3	73,1	33,9	60,9	70,5
Consommation de réactifs (kg/tbr)						
HCl	911	1823	2187	456	911	1094
Production d'agent coagulant (kg/tbr)						
Fer	123	191	199	14,8	102	98,0
Aluminium	41,4	52,7	58,0	14,6	29,9	27,3
Bilan économique (\$Can/tbr)						
<i>Coûts</i>						
HCl	415	829	995	207	415	498
<i>Revenus</i>						
Sel de fer	185	287	299	22	153	147
Sel d'aluminium	133	169	186	47	96	87
Total	317	456	485	69	249	234
Revenus - Coûts	-97	-373	-510	-138	-166	-263

Tableau 3.6 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais bb1 à bb3 et bb21 à bb23 (réaction à 110 °C pendant 60 min)

Essais	bb1	bb2	bb3	bb21	bb22	bb23
Fer						
Masse de Fe initiale (g)	1,39	1,39	1,39	2,77	2,77	2,77
Conc. dans le lixiviat (g/L)	33,5	52,9	53,9	10,1	72,3	84,5
Masse de Fe extraite (g)	0,62	0,96	1,00	0,15	1,02	0,98
Rendement d'extraction du Fe (%)	44,5	69,1	72,0	5,3	36,8	35,4
Rendement de solubilisation du Fe (%)	60,5	95,4	97,3	9,1	65,3	76,3
Production de Fe (kg/tbr)	123	191	199	14,8	102,0	98,0
Aluminium						
Masse de Al initiale (g)	0,63	0,63	0,63	1,25	1,25	1,25
Conc. dans le lixiviat (g/L)	11,3	14,6	15,7	10,0	21,2	23,5
Masse de Al extraite (g)	0,21	0,26	0,29	0,15	0,30	0,27
Rendement d'extraction de Al (%)	33,1	42,2	46,4	11,7	23,9	21,8
Rendement de solubilisation de Al (%)	45,0	58,2	62,7	20,1	42,4	47,0
Production de Al (kg/tbr)	41,4	52,7	58,0	14,6	29,9	27,3

Tableau 3.7 : Bilans massique et économique des essais bb4, bb5, bb24 et bb25 (réaction à 110 °C pendant 60 min)

Essais	bb4	bb5	bb24	bb25
Conditions de traitement				
Boue rouge sèche (g)	5	5	10	10
H ₂ SO ₄ (mL)	0	13	0	13
Concentration (N)	10	20	10	20
HCl (mL)	13	13	13	13
Concentration (N)	12	10	12	10
HNO ₃ (mL)	13	0	13	0
Concentration (N)	16	16	16	16
Concentration en solide (% m/v)	20	20	40	40
Lixiviat recueilli (mL)				
pH	0,36	0,29	0,44	0,10
Densité (g/mL)	1,35	1,35	1,42	1,31
Boue rouge résiduelle sèche (g)	1,42	1,15	3,25	2,94
Bilan massique				
Ratio Extrants/Intrants	0,65	0,47	0,48	0,16
Perte de masse des boues rouges (%)	71,6	76,9	67,5	70,6
Consommation de réactifs (kg/tbr)				
H ₂ SO ₄	0	2 451	0	1 226
HCl	1 094	911	547	456
HNO ₃	2 549	0	1 274	0
Production d'agent coagulant (kg/tbr)				
Fer	179	122	106	24,6
Aluminium	51,2	10,7	31,2	2,53
Bilan économique (\$Can/tbr)				
<i>Coûts</i>				
H ₂ SO ₄	0	245	0	123
HCl	498	415	249	207
HNO ₃	1 244	0	622	0
Total	1 742	660	871	330
<i>Revenus</i>				
Sel de fer	269	183	159	37
Sel d'aluminium	164	34	100	8
Total	433	218	259	45
Revenus - Coûts	-1 309	-442	-612	-285

Tableau 3.8 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais bb4, bb5, bb24 et bb25 (réaction à 110 °C pendant 60 min)

Essais	bb4	bb5	bb24	bb25
Fer				
Masse de Fe initiale (g)	1,39	1,39	2,77	2,77
Conc. dans le lixiviat (g/L)	51,0	50,1	84,1	79,5
Masse de Fe extraite (g)	0,90	0,61	1,06	0,25
Rendement d'extraction du Fe (%)	64,8	44,1	38,3	8,90
Rendement de solubilisation du Fe (%)	92,0	90,4	75,9	71,8
Production de Fe (kg/tbr)	179	122	106	24,6
Aluminium				
Masse de Al initiale (g)	0,63	0,63	1,25	1,25
Conc. dans le lixiviat (g/L)	14,5	4,39	24,7	8,16
Masse de Al extraite (g)	0,26	0,05	0,31	0,03
Rendement d'extraction de Al (%)	40,9	8,6	24,9	2,02
Rendement de solubilisation de Al (%)	58,2	17,6	49,4	16,3
Production de Al (kg/tbr)	51,2	10,7	31,2	2,53

Selon ces résultats, la concentration en solide semble influencer plus d'un paramètre. En effet, les essais réalisés avec un ratio solide/liquide de 20 % ont obtenu, pour les mêmes conditions, des ratios extrants/intrants de même que des rendements d'extraction et de solubilisation plus élevés que ceux réalisés avec un ratio solide/liquide de 40 %. Ces données rendent compte de l'importance de la concentration en solide du mélange réactionnel.

Afin de comparer l'efficacité des réactifs, les rendements d'extraction et de solubilisation pour le fer et l'aluminium ont été classés par ordre décroissant, en ne tenant compte que des essais réalisés avec une concentration en solide de 20 %. Voici les séries obtenues :

Classement des rendements d'extraction du fer :

$$bb3 > bb2 > bb4 \gg aa2 \approx bb1 \approx bb5 \gg aa1 > aa3$$

Classement des rendements de solubilisation du fer :

$$bb3 > bb2 > bb4 > bb5 > aa2 \gg bb1 > aa1 > aa3$$

Classement des rendements d'extraction de l'aluminium :

$$bb3 > bb2 > bb4 > aa2 > bb1 > aa1 \gg aa3 > bb5$$

Classement des rendements de solubilisation de l'aluminium :

$$aa2 > bb3 > bb2 = bb4 > aa1 > bb1 > aa3 > bb5$$

De ces classements, il ressort que l'acide chlorhydrique (« bb1 » à « bb3 ») est le plus performant pour solubiliser le fer et est également efficace pour solubiliser l'aluminium. De plus, cette efficacité semble fonction de la concentration de cet acide. L'acide sulfurique (« aa1 » à « aa3 »), quant à lui, est efficace pour solubiliser l'aluminium principalement lorsqu'il est utilisé à une concentration intermédiaire (10N, « aa2 »). Pour sa part, la combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (« bb4 ») se classe au troisième rang en terme d'efficacité, tandis que le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique (« bb5 ») performe moins bien pour le fer et beaucoup moins bien pour l'aluminium.

En ce qui concerne l'aspect économique, le premier constat à faire est que la majorité des essais ne parvient pas à un bilan positif. En effet, les acides les plus efficaces sont à la fois les plus coûteux (tableau 3.2), et comme les rendements augmentent moins rapidement que la consommation des réactifs, les revenus générés sont insuffisants pour combler les dépenses. Le même genre de dualité est observé en ce qui concerne les ratios solide/liquide : bien qu'une concentration en solide de 40 % permette de traiter le double de boue rouge avec la même quantité de réactifs, ce qui réduit les coûts par tonne de boue rouge de moitié, le ratio de 20 % procure de meilleures performances.

Le bilan économique se trouvant ainsi influencé par des tendances opposées, il était à ce stade prématuré d'en tirer des conclusions. De plus, puisque les séries « aa » et « bb » constituaient les premiers essais et que ceux-ci visaient à faire une première évaluation des conditions à privilégier, le bilan économique n'a pas été considéré comme un facteur de première importance. Ainsi, le ratio solide/liquide de 20 % a été retenu pour les essais suivants parce que celui-ci permettait une bonne récupération des produits finaux et de bons rendements de solubilisation. De même, l'acide chlorhydrique seul a été choisi comme réactif pour les essais subséquents en raison de ses bonnes performances.

3.2.1.2 Influence de la température, du temps de réaction et de la concentration de l'acide

Les essais des séries « A », « B » et « C » avaient pour objectif d'optimiser la concentration d'acide chlorhydrique, la température et le temps de réaction. Ainsi, à partir des conditions de l'essai « bb2 », ces trois paramètres ont été variés successivement et simultanément. Afin de tenter d'augmenter la récupération du fer et de l'aluminium, la procédure expérimentale a été adaptée en

ajoutant un lavage du résidu solide à la fin des essais. Les tableaux 3.9 à 3.20 présentent les résultats obtenus et mettent en évidence la pertinence du lavage du résidu. En effet, cette étape a permis d'augmenter les rendements d'extraction du fer et de l'aluminium, majorant ainsi les revenus de plus de 50 %, en moyenne.

Les figures 3.1 et 3.2 résument les résultats en présentant les rendements d'extraction du fer et de l'aluminium, respectivement, en fonction des trois paramètres étudiés. Ainsi, il apparaît qu'une augmentation du temps de réaction, de la température ou de la concentration d'acide augmente généralement les rendements. Cependant, le temps est le paramètre qui influence le moins les rendements, et l'aluminium semble moins affecté que le fer par l'ensemble des paramètres. Par ailleurs, il est à noter que l'essai « C 32 » présente une anomalie. En effet, son rendement d'extraction du fer, incluant le lixiviat et l'eau de rinçage, est de beaucoup supérieur à 100 %, ce qui provoque une irrégularité sur la figure 3.1 (240 min, 7 N, 112 °C). Bien que les rendements d'extraction de l'aluminium soient tous inférieurs à 100 %, la figure 3.2 présente la même irrégularité. Cela semble indiquer qu'une erreur de manipulation est survenue pour cet essai.

L'analyse des bilans économiques des tableaux 3.9 à 3.19 fait ressortir l'importance de la température de réaction. En effet, tous les essais des séries « A » et « B » (respectivement 50 et 85 °C) présentent des bilans négatifs, tandis que près de la moitié de ceux de la série « C » (110 °C) présentent un bilan positif. Cependant, en ne tenant pas compte de l'essai « C 32 » pour les raisons mentionnées plus haut, même les bilans économiques positifs ne sont pas satisfaisants. En effet, ceux-ci sont largement insuffisants pour compenser les dépenses non incluses dans les calculs (dépenses énergétiques, transport, infrastructures). Ainsi, à la lumière des résultats obtenus jusqu'à ce point, il semble qu'il ne soit pas possible, de façon économiquement viable, d'extraire le fer et l'aluminium de la boue rouge avec les conditions de traitements choisies. Pour cette raison, une stratégie différente a été adoptée pour les séries d'essais suivantes.

Tableau 3.9 : Bilans massique et économique des essais A 1 à A 4 et A 11 à A 14 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 50 °C)

Essais	A 1	A 2	A 3	A 4	A 11	A 12	A 13	A 14
Conditions de traitement								
HCl (mL)	25	25	25	25	25	25	25	25
Concentration (N)	6	7	8	9	6	7	8	9
Temps de réaction (min)	30	30	30	30	60	60	60	60
Lixiviat recueilli (mL)								
pH	0,47	0,27	0,22	0,10	0,27	0,19	0,08	0,04
Densité (g/mL)	1,10	1,12	1,16	1,17	1,13	1,11	1,14	1,13
Eau de rinçage recueillie (mL)	50	53	41	39	37	37	46	45
Boue rouge résiduelle sèche (g)	3,32	3,13	2,91	2,61	3,42	3,06	2,70	2,67
Bilan massique								
Ratio Extrants/Intrants	0,71	0,69	0,74	0,74	0,71	0,69	0,73	0,72
Perte de masse des boues rouges (%)	33,7	37,4	41,7	47,8	31,6	38,7	45,9	46,5
Consommation de réactifs (kg/tbr)								
HCl	1 094	1 276	1 458	1 640	1 094	1 276	1 458	1 640
Production d'agent coagulant (kg/tbr)								
Fer (Lx) ^a	30,3	49,8	84,3	117	43,6	76,8	89,1	143
Fer (Lx + ER) ^b	48,3	78,5	130	162	64,9	114	134	184
Aluminium (Lx)	32,4	32,3	37,1	36,7	31,6	34,7	31,9	42,0
Aluminium (Lx + ER)	47,9	48,4	53,8	51,1	45,4	50,3	47,4	54,6
Bilan économique (\$Can/tbr)								
<i>Coûts</i>								
HCl	498	580	663	746	498	580	663	746
<i>Revenus</i>								
Sel de fer (Lx)	45	75	126	176	65	115	134	214
Sel de fer (Lx + ER)	73	118	194	244	97	171	202	276
Sel d'aluminium (Lx)	104	103	119	117	101	111	102	134
Sel d'aluminium (Lx + ER)	153	155	172	163	145	161	152	175
Total (Lx)	149	178	245	293	166	226	236	348
Total (Lx + ER)	226	273	366	407	243	332	353	450
Revenus (Lx) - Coûts	-348	-402	-418	-453	-331	-354	-428	-398
Revenus (Lx + ER) - Coûts	-272	-308	-297	-339	-255	-248	-310	-296

^a Lx : Lixiviat^b ER : Eau de rinçage

Tableau 3.10 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais A 1 à A 4 et A 11 à A 14 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 50 °C)

Essais	A 1	A 2	A 3	A 4	A 11	A 12	A 13	A 14
Fer								
Masse de Fe initiale (g)	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
Conc. dans le lixiviat (g/L)	8,47	14,2	22,4	30,9	12,6	21,7	23,4	37,5
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	1,80	2,71	5,53	5,78	2,89	5,06	4,93	4,59
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	3,56	5,57	10,8	14,0	5,98	10,4	10,3	14,4
Masse de Fe extraite (Lx) (g)	0,15	0,25	0,42	0,59	0,22	0,38	0,45	0,71
Masse de Fe extraite (Lx + ER) (g)	0,24	0,39	0,65	0,81	0,32	0,57	0,67	0,92
Rendement d'extraction du Fe (Lx) (%)	11,4	18,7	31,7	44,1	16,4	28,9	33,5	53,6
Rendement d'extraction du Fe (Lx + ER) (%)	18,2	29,5	48,7	61,1	24,4	42,9	50,5	69,1
Rendement de solubilisation du Fe (Lx) (%)	15,9	26,7	42,1	58,0	23,7	40,8	44,1	70,5
Rendement de solubilisation du Fe (Lx + ER) (%)	22,8	35,6	69,3	89,5	38,2	66,7	66,1	91,8
Production de Fe (Lx) (kg/tbr)	30,3	49,8	84,3	117	43,6	76,8	89,1	143
Production de Fe (Lx + ER) (kg/tbr)	48,3	78,5	130	162	64,9	114	134	184
Aluminium								
Masse de Al initiale (g)	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
Conc. dans le lixiviat (g/L)	9,06	9,23	9,86	9,65	9,12	9,81	8,39	11,1
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	1,55	1,52	2,04	1,84	1,86	2,10	1,69	1,40
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	3,53	3,43	4,50	4,40	4,18	4,60	3,65	4,26
Masse de Al extraite (Lx) (g)	0,16	0,16	0,19	0,18	0,16	0,17	0,16	0,21
Masse de Al extraite (Lx + ER) (g)	0,24	0,24	0,27	0,26	0,23	0,25	0,24	0,27
Rendement d'extraction de Al (Lx) (%)	28,2	28,1	32,2	31,9	27,4	30,2	27,7	36,5
Rendement d'extraction de Al (Lx + ER) (%)	41,6	42,1	46,8	44,4	39,4	43,7	41,2	47,5
Rendement de solubilisation de Al (Lx) (%)	39,4	40,1	42,9	42,0	39,7	42,7	36,5	48,0
Rendement de solubilisation de Al (Lx + ER) (%)	52,1	50,8	66,5	65,1	61,7	68,0	53,9	63,0
Production de Al (Lx) (kg/tbr)	32,4	32,3	37,1	36,7	31,6	34,7	31,9	42,0
Production de Al (Lx + ER) (kg/tbr)	47,9	48,4	53,8	51,1	45,4	50,3	47,4	54,6

Tableau 3.11 : Bilans massique et économique des essais A 21 à A 24 et A 31 à A 34 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 50 °C)

Essais	A 21	A 22	A 23	A 24	A 31	A 32	A 33	A 34
Conditions de traitement								
HCl (mL)	25	25	25	25	25	25	25	25
Concentration (N)	6	7	8	9	6	7	8	9
Temps de réaction (min)	120	120	120	120	240	240	240	240
Lixiviat recueilli (mL)								
pH	0,21	0,11	0,03	0,00	0,17	0,05	0,04	0,06
Densité (g/mL)	1,10	1,15	1,15	1,17	1,11	1,13	1,16	1,18
Eau de rinçage recueillie (mL)								
Boue rouge résiduelle sèche (g)	3,25	2,74	2,54	2,10	3,05	2,59	2,31	2,04
Bilan massique								
Ratio Extrants/Intrants	0,68	0,72	0,73	0,64	0,68	0,67	0,61	0,79
Perte de masse des boues rouges (%)	35,0	45,2	49,3	58,0	39,0	48,1	53,7	59,2
Consommation de réactifs (kg/tbr)								
HCl	1 094	1 276	1 458	1 640	1 094	1 276	1 458	1 968
Production d'agent coagulant (kg/tbr)								
Fer (Lx)	55,2	87,5	127	137	49,9	104	99,4	197
Fer (Lx + ER)	82,8	137	170	217	94,5	157	177	246
Aluminium (Lx)	32,8	37,1	41,1	38,5	31,1	38,0	30,3	53,7
Aluminium (Lx + ER)	48,8	53,7	54,8	60,3	49,6	55,9	52,8	67,1
Bilan économique (\$Can/tbr)								
<i>Coûts</i>								
HCl	498	580	663	746	498	580	663	896
<i>Revenus</i>								
Sel de fer (Lx)	83	131	190	205	75	156	149	296
Sel de fer (Lx + ER)	124	205	255	325	142	236	266	369
Sel d'aluminium (Lx)	105	119	132	123	100	122	97	172
Sel d'aluminium (Lx + ER)	156	172	175	193	159	179	169	215
Total (Lx)	188	250	322	328	174	278	246	467
Total (Lx + ER)	280	377	430	518	301	415	435	584
Revenus (Lx) - Coûts	-310	-331	-342	-418	-323	-303	-417	-428
Revenus (Lx + ER) - Coûts	-217	-204	-233	-228	-197	-165	-229	-311

Tableau 3.12 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais A 21 à A 24 et A 31 à A 34 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 50 °C)

Essais	A 21	A 22	A 23	A 24	A 31	A 32	A 33	A 34
Fer								
Masse de Fe initiale (g)	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
Conc. dans le lixiviat (g/L)	16,0	24,0	33,7	41,4	14,6	30,1	32,1	40,2
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	3,55	4,16	4,32	6,16	4,21	3,80	9,72	5,13
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	7,37	8,85	12,4	13,3	6,74	9,02	16,0	17,0
Masse de Fe extraite (Lx) (g)	0,28	0,44	0,63	0,68	0,25	0,52	0,50	0,99
Masse de Fe extraite (Lx + ER) (g)	0,41	0,68	0,85	1,08	0,47	0,79	0,89	1,23
Rendement d'extraction du Fe (Lx) (%)	20,7	32,9	47,7	51,3	18,8	39,2	37,4	74,1
Rendement d'extraction du Fe (Lx + ER) (%)	31,1	51,4	63,9	81,5	35,5	59,2	66,6	92,6
Rendement de solubilisation du Fe (Lx) (%)	30,1	45,2	63,4	77,8	27,4	56,6	60,3	90,7
Rendement de solubilisation du Fe (Lx + ER) (%)	47,1	56,6	78,9	85,0	43,1	57,6	102	115
Production de Fe (Lx) (kg/tbr)	55,2	87,5	127	137	49,9	104	99,4	197
Production de Fe (Lx + ER) (kg/tbr)	82,8	137	170	217	94,5	157	177	246
Aluminium								
Masse de Al initiale (g)	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
Conc. dans le lixiviat (g/L)	9,55	10,2	10,9	11,7	9,10	11,0	9,77	11,0
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	2,04	1,41	1,36	1,68	1,74	1,28	2,81	1,40
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	4,34	3,48	3,98	3,70	3,54	3,20	4,75	4,63
Masse de Al extraite (Lx) (g)	0,16	0,19	0,21	0,19	0,16	0,19	0,15	0,27
Masse de Al extraite (Lx + ER) (g)	0,24	0,27	0,27	0,30	0,25	0,28	0,26	0,34
Rendement d'extraction de Al (Lx) (%)	28,6	32,2	35,8	33,4	27,1	33,0	26,3	46,7
Rendement d'extraction de Al (Lx + ER) (%)	42,4	46,7	47,6	52,5	43,1	48,6	45,9	58,4
Rendement de solubilisation de Al (Lx) (%)	41,5	44,3	47,6	50,7	39,6	47,7	42,5	57,1
Rendement de solubilisation de Al (Lx + ER) (%)	64,2	51,4	58,8	54,7	52,3	47,3	70,3	72,5
Production de Al (Lx) (kg/tbr)	32,8	37,1	41,1	38,5	31,1	38,0	30,3	53,7
Production de Al (Lx + ER) (kg/tbr)	48,8	53,7	54,8	60,3	49,6	55,9	52,8	67,1

Tableau 3.13 : Bilans massique et économique des essais B 1 à B 4 et B 11 à B 14 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 85 °C)

Essais	B 1	B 2	B 3	B 4	B 11	B 12	B 13	B 14
Conditions de traitement								
HCl (mL)	25	25	25	25	25	25	25	25
Concentration (N)	6	7	8	9	6	7	8	9
Temps de réaction (min)	30	30	30	30	60	60	60	60
Lixiviat recueilli (mL)								
pH	0,20	0,06	0,02	0,12	0,15	0,03	0,01	0,12
Densité (g/mL)	1,11	1,14	1,13	1,17	1,13	1,13	1,16	1,18
Eau de rinçage recueillie (mL)	60	54	52	50	70	57	65	52
Boue rouge résiduelle sèche (g)	1,98	1,77	1,87	1,67	1,82	1,47	1,57	1,52
Bilan massique								
Ratio Extrants/Intrants	0,64	0,59	0,63	0,66	0,61	0,60	0,58	0,55
Perte de masse des boues rouges (%)	60,4	64,6	62,5	66,7	63,6	70,7	68,6	69,7
Consommation de réactifs (kg/tbr)								
HCl	1 094	1 276	1 458	1 640	1 094	1 276	1 458	1 640
Production d'agent coagulant (kg/tbr)								
Fer (Lx)	78,0	106	116	134	82,3	104	114	117
Fer (Lx + ER)	120	149	181	209	139	165	200	220
Aluminium (Lx)	30,1	33,5	34,0	37,3	30,4	33,9	32,4	32,2
Aluminium (Lx + ER)	44,3	47,2	52,9	57,7	51,5	53,3	57,3	60,5
Bilan économique (\$Can/tbr)								
<i>Coûts</i>								
HCl	498	580	663	746	498	580	663	746
<i>Revenus</i>								
Sel de fer (Lx)	117	159	174	201	123	156	171	176
Sel de fer (Lx + ER)	179	223	272	314	209	248	300	330
Sel d'aluminium (Lx)	96	107	109	119	97	109	104	103
Sel d'aluminium (Lx + ER)	142	151	169	185	165	170	183	194
Total (Lx)	213	267	283	320	221	265	275	279
Total (Lx + ER)	321	374	441	498	374	418	484	524
Revenus (Lx) - Coûts	-284	-314	-381	-426	-277	-316	-388	-467
Revenus (Lx + ER) - Coûts	-176	-206	-222	-248	-124	-162	-180	-222

Tableau 3.14 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais B 1 à B 4 et B 11 à B 14 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 85 °C)

Essais	B 1	B 2	B 3	B 4	B 11	B 12	B 13	B 14
Fer								
Masse de Fe initiale (g)	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
Conc. dans le lixiviat (g/L)	23,0	34,3	34,5	38,5	25,7	32,2	37,6	40,5
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	3,46	3,93	6,28	7,53	4,08	5,35	6,62	9,87
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	7,76	10,7	13,2	15,5	8,11	11,3	12,5	16,5
Masse de Fe extraite (Lx) (g)	0,39	0,53	0,58	0,67	0,41	0,52	0,57	0,59
Masse de Fe extraite (Lx + ER) (g)	0,60	0,74	0,91	1,05	0,70	0,83	1,00	1,10
Rendement d'extraction du Fe (Lx) (%)	29,3	40,0	43,6	50,3	30,9	39,2	42,9	44,1
Rendement d'extraction du Fe (Lx + ER) (%)	44,9	55,9	68,2	78,6	52,4	62,1	75,3	82,7
Rendement de solubilisation du Fe (Lx) (%)	43,1	64,5	64,9	72,3	48,3	60,5	70,6	76,1
Rendement de solubilisation du Fe (Lx + ER) (%)	49,6	68,4	84,2	99,2	51,8	72,1	79,8	106
Production de Fe (Lx) (kg/tbr)	78,0	106	116	134	82,3	104	114	117
Production de Fe (Lx + ER) (kg/tbr)	120	149	181	209	139	165	200	220
Aluminium								
Masse de Al initiale (g)	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
Conc. dans le lixiviat (g/L)	8,84	10,8	10,1	10,7	9,49	10,5	10,7	11,1
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	1,19	1,27	1,81	2,04	1,51	1,70	1,91	2,72
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	2,88	3,40	3,84	4,28	2,99	3,64	3,57	4,55
Masse de Al extraite (Lx) (g)	0,15	0,17	0,17	0,19	0,15	0,17	0,16	0,16
Masse de Al extraite (Lx + ER) (g)	0,22	0,24	0,26	0,29	0,26	0,27	0,29	0,30
Rendement d'extraction de Al (Lx) (%)	26,1	29,1	29,6	32,4	26,4	29,5	28,2	28,0
Rendement d'extraction de Al (Lx + ER) (%)	38,6	41,1	46,0	50,2	44,8	46,3	49,8	52,6
Rendement de solubilisation de Al (Lx) (%)	38,4	47,0	44,0	46,6	41,3	45,5	46,4	48,3
Rendement de solubilisation de Al (Lx + ER) (%)	42,6	50,2	56,8	63,3	44,2	53,8	52,8	67,3
Production de Al (Lx) (kg/tbr)	30,1	33,5	34,0	37,3	30,4	33,9	32,4	32,2
Production de Al (Lx + ER) (kg/tbr)	44,3	47,2	52,9	57,7	51,5	53,3	57,3	60,5

Tableau 3.15 : Bilans massique et économique des essais B 21 à B 24 et B 31 à B 34 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 85 °C)

Essais	B 21	B 22	B 23	B 24	B 31	B 32	B 33	B 34
Conditions de traitement								
HCl (mL)	25	25	25	25	25	25	25	25
Concentration (N)	6	7	8	9	6	7	8	9
Temps de réaction (min)	120	120	120	120	240	240	240	240
Lixiviat recueilli (mL)								
pH	0,12	0,04	0,01	0,06	0,10	0,04	0,00	0,16
Densité (g/mL)	1,13	1,16	1,16	1,19	1,13	1,16	1,17	1,18
Eau de rinçage recueillie (mL)	68	60	75	72	58	68	62	68
Boue rouge résiduelle sèche (g)	1,82	1,63	1,46	1,25	1,57	1,50	1,31	1,30
Bilan massique								
Ratio Extrants/Intrants	0,56	0,60	0,62	0,61	0,59	0,63	0,58	0,60
Perte de masse des boues rouges (%)	63,6	67,4	70,9	74,9	68,5	70,0	73,9	74,0
Consommation de réactifs (kg/tbr)								
HCl	1 094	1 276	1 458	1 640	1 094	1 276	1 458	1 640
Production d'agent coagulant (kg/tbr)								
Fer (Lx)	74,8	117	128	131	88,1	128	127	138
Fer (Lx + ER)	145	205	216	227	155	217	210	233
Aluminium (Lx)	28,3	36,1	37,1	37,4	32,2	38,6	36,9	40,1
Aluminium (Lx + ER)	54,6	62,2	62,7	65,2	56,6	65,9	61,3	68,4
Bilan économique (\$Can/tbr)								
<i>Coûts</i>								
HCl	498	580	663	746	498	580	663	746
<i>Revenus</i>								
Sel de fer (Lx)	112	176	193	196	132	191	190	206
Sel de fer (Lx + ER)	217	308	325	340	232	326	315	350
Sel d'aluminium (Lx)	91	115	119	120	103	124	118	128
Sel d'aluminium (Lx + ER)	175	199	201	209	181	211	196	219
Total (Lx)	203	291	311	315	235	315	308	335
Total (Lx + ER)	392	507	525	549	413	536	511	569
Revenus (Lx) - Coûts	-295	-289	-352	-431	-262	-265	-355	-412
Revenus (Lx + ER) - Coûts	-106	-73	-138	-197	-85	-44	-152	-177

Tableau 3.16 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais B 21 à B 24 et B 31 à B 34 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 85 °C)

Essais	B 21	B 22	B 23	B 24	B 31	B 32	B 33	B 34
Fer								
Masse de Fe initiale (g)	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
Conc. dans le lixiviat (g/L)	25,8	37,8	38,9	40,8	28,3	38,7	41,6	42,7
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	5,16	7,34	5,87	6,70	5,72	6,58	6,71	7,05
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	8,78	13,6	11,8	12,9	10,5	12,8	13,6	13,9
Masse de Fe extraite (Lx) (g)	0,37	0,59	0,64	0,65	0,44	0,64	0,63	0,69
Masse de Fe extraite (Lx + ER) (g)	0,72	1,03	1,08	1,13	0,77	1,09	1,05	1,17
Rendement d'extraction du Fe (Lx) (%)	28,1	44,1	48,3	49,1	33,1	48,0	47,6	51,7
Rendement d'extraction du Fe (Lx + ER) (%)	54,5	77,2	81,3	85,3	58,1	81,6	78,9	87,8
Rendement de solubilisation du Fe (Lx) (%)	48,5	71,1	73,1	76,7	53,1	72,7	78,2	80,3
Rendement de solubilisation du Fe (Lx + ER) (%)	56,1	86,9	75,6	82,4	67,1	82,1	86,8	88,7
Production de Fe (Lx) (kg/tbr)	74,8	117	128	131	88,1	128	127	138
Production de Fe (Lx + ER) (kg/tbr)	145	205	216	227	155	217	210	233
Aluminium								
Masse de Al initiale (g)	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
Conc. dans le lixiviat (g/L)	9,75	11,6	11,2	11,7	10,3	11,7	12,1	12,5
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	1,93	2,18	1,71	1,94	2,10	2,00	1,97	2,08
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	3,31	4,12	3,43	3,71	3,84	3,90	3,97	4,07
Masse de Al extraite (Lx) (g)	0,14	0,18	0,19	0,19	0,16	0,19	0,18	0,20
Masse de Al extraite (Lx + ER) (g)	0,27	0,31	0,31	0,33	0,28	0,33	0,31	0,34
Rendement d'extraction de Al (Lx) (%)	24,6	31,4	32,3	32,5	28,0	33,6	32,1	34,9
Rendement d'extraction de Al (Lx + ER) (%)	47,5	54,1	54,5	56,7	49,2	57,3	53,3	59,5
Rendement de solubilisation de Al (Lx) (%)	42,4	50,6	48,9	50,8	44,9	50,9	52,8	54,2
Rendement de solubilisation de Al (Lx + ER) (%)	48,9	60,9	50,6	54,8	56,8	57,6	58,7	60,1
Production de Al (Lx) (kg/tbr)	28,3	36,1	37,1	37,4	32,2	38,6	36,9	40,1
Production de Al (Lx + ER) (kg/tbr)	54,6	62,2	62,7	65,2	56,6	65,9	61,3	68,4

Tableau 3.17 : Bilans massique et économique des essais C 1 à C 4 et C 11 à C 14 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 110 °C)

Essais	C 1	C 2	C 3	C 4	C 11	C 12	C 13	C 14
Conditions de traitement								
HCl (mL)	25	25	25	25	25	25	25	25
Concentration (N)	6	7	8	9	6	7	8	9
Temps de réaction (min)	30	30	30	30	60	60	60	60
Lixiviat recueilli (mL)								
pH	0,34	0,06	0,04	0,10	0,18	0,10	0,01	0,11
Densité (g/mL)	1,15	1,17	1,18	1,21	1,14	1,17	1,21	1,22
Eau de rinçage recueillie (mL)	50	75	63	80	72	58	68	72
Boue rouge résiduelle sèche (g)	1,98	1,78	1,93	1,61	1,80	1,53	1,56	1,47
Bilan massique								
Ratio Extrants/Intrants	0,67	0,67	0,60	0,67	0,58	0,62	0,71	0,65
Perte de masse des boues rouges (%)	60,3	64,4	61,3	67,7	64,0	69,3	68,9	70,7
Consommation de réactifs (kg/tbr)								
HCl	1 094	1 276	1 458	1 640	1 094	1 276	1 458	1 640
Production d'agent coagulant (kg/tbr)								
Fer (Lx)	141	163	145	178	125	152	167	168
Fer (Lx + ER)	220	238	235	260	225	248	249	260
Aluminium (Lx)	42,4	47,0	41,6	52,9	38,8	44,9	50,7	52,5
Aluminium (Lx + ER)	66,4	69,0	67,9	77,8	69,5	73,6	76,5	81,5
Bilan économique (\$Can/tbr)								
<i>Coûts</i>								
HCl	498	580	663	746	498	580	663	746
<i>Revenus</i>								
Sel de fer (Lx)	211	244	218	267	188	229	250	252
Sel de fer (Lx + ER)	330	357	353	390	337	373	373	389
Sel d'aluminium (Lx)	136	150	133	169	124	144	162	168
Sel d'aluminium (Lx + ER)	212	221	217	249	222	235	245	261
Total (Lx)	347	395	351	437	312	372	412	420
Total (Lx + ER)	542	578	570	639	559	608	618	650
Revenus (Lx) - Coûts	-150	-186	-313	-310	-185	-208	-251	-326
Revenus (Lx + ER) - Coûts	45	-2	-94	-107	62	28	-46	-96

Tableau 3.18 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais C 1 à C 4 et C 11 à C 14 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 110 °C)

Essais	C 1	C 2	C 3	C 4	C 11	C 12	C 13	C 14
Fer								
Masse de Fe initiale (g)	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
Conc. dans le lixiviat (g/L)	41,2	47,3	47,7	51,5	41,8	47,6	45,7	50,0
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	7,89	5,03	7,14	5,12	6,89	8,28	6,04	6,35
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	16,4	12,9	15,0	13,4	12,9	16,8	14,4	14,6
Masse de Fe extraite (Lx) (g)	0,70	0,81	0,73	0,89	0,63	0,76	0,83	0,84
Masse de Fe extraite (Lx + ER) (g)	1,10	1,19	1,18	1,30	1,12	1,24	1,24	1,30
Rendement d'extraction du Fe (Lx) (%)	53,0	61,2	54,6	67,0	47,1	57,3	62,6	63,2
Rendement d'extraction du Fe (Lx + ER) (%)	82,6	89,6	88,4	97,8	84,4	93,4	93,5	97,6
Rendement de solubilisation du Fe (Lx) (%)	77,4	89,0	89,7	96,8	78,5	89,5	86,0	94,0
Rendement de solubilisation du Fe (Lx + ER) (%)	105	82,6	96,1	85,5	82,5	107	92,2	93,4
Production de Fe (Lx) (kg/tbr)	141	163	145	178	125	152	167	168
Production de Fe (Lx + ER) (kg/tbr)	220	238	235	260	225	248	249	260
Aluminium								
Masse de Al initiale (g)	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
Conc. dans le lixiviat (g/L)	12,4	13,7	13,7	15,3	12,9	14,0	13,9	15,6
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	2,40	1,47	2,09	1,55	2,13	2,48	1,90	2,01
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	4,95	3,74	4,34	4,00	3,99	4,97	4,44	4,59
Masse de Al extraite (Lx) (g)	0,21	0,23	0,21	0,26	0,19	0,22	0,25	0,26
Masse de Al extraite (Lx + ER) (g)	0,33	0,35	0,34	0,39	0,35	0,37	0,38	0,41
Rendement d'extraction de Al (Lx) (%)	36,9	40,8	36,1	46,0	33,8	39,0	44,1	45,7
Rendement d'extraction de Al (Lx + ER) (%)	57,7	60,0	59,0	67,6	60,4	64,0	66,5	70,9
Rendement de solubilisation de Al (Lx) (%)	53,9	59,4	59,4	66,5	56,3	60,9	60,5	68,0
Rendement de solubilisation de Al (Lx + ER) (%)	73,1	55,3	64,1	59,1	59,0	73,5	65,6	67,9
Production de Al (Lx) (kg/tbr)	42,4	47,0	41,6	52,9	38,8	44,9	50,7	52,5
Production de Al (Lx + ER) (kg/tbr)	66,4	69,0	67,9	77,8	69,5	73,6	76,5	81,5

Tableau 3.19 : Bilans massique et économique des essais C 21 à C 24 et C 31 à C 34 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 110 °C)

Essais	C 21	C 22	C 23	C 24	C 31	C 32	C 33	C 34
Conditions de traitement								
HCl (mL)	25	25	25	25	25	25	25	25
Concentration (N)	6	7	8	9	6	7	8	9
Temps de réaction (min)	120	120	120	120	240	240	240	240
Lixiviat recueilli (mL)								
pH	0,31	0,16	0,04	0,09	0,13	0,09	0,01	0,16
Densité (g/mL)	1,16	1,18	1,20	1,22	1,17	1,18	1,20	1,18
Eau de rinçage recueillie (mL)	64	72	65	60	63	78	63	65
Boue rouge résiduelle sèche (g)	1,80	1,64	1,48	1,26	1,64	1,54	1,27	1,24
Bilan massique								
Ratio Extrants/Intrants	0,60	0,67	0,69	0,67	0,64	0,73	0,66	0,64
Perte de masse des boues rouges (%)	63,9	67,2	70,5	74,7	67,2	69,2	74,7	75,3
Consommation de réactifs (kg/tbr)								
HCl	1 094	1 276	1 458	1 640	1 094	1 276	1 458	1 640
Production d'agent coagulant (kg/tbr)								
Fer (Lx)	125	161	171	166	153	189	163	168
Fer (Lx + ER)	190	244	269	244	205	331	250	250
Aluminium (Lx)	39,1	52,3	55,6	58,1	50,9	65,5	56,5	61,0
Aluminium (Lx + ER)	59,6	79,6	90,2	84,3	69,0	114	88,3	86,3
Bilan économique (\$Can/tbr)								
<i>Coûts</i>								
HCl	498	580	663	746	498	580	663	746
<i>Revenus</i>								
Sel de fer (Lx)	187	242	256	249	230	284	245	252
Sel de fer (Lx + ER)	285	366	404	367	308	497	374	375
Sel d'aluminium (Lx)	125	167	178	186	163	210	181	195
Sel d'aluminium (Lx + ER)	191	255	289	270	221	366	282	276
Total (Lx)	312	409	434	435	393	494	425	448
Total (Lx + ER)	476	621	692	636	529	863	657	651
Revenus (Lx) - Coûts	-185	-172	-229	-312	-105	-87	-238	-299
Revenus (Lx + ER) - Coûts	-22	40	29	-110	32	283	-7	-95

Tableau 3.20 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais C 21 à C 24 et C 31 à C 34 (5 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, réaction à 110 °C)

Essais	C 21	C 22	C 23	C 24	C 31	C 32	C 33	C 34
Fer								
Masse de Fe initiale (g)	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
Conc. dans le lixiviat (g/L)	41,0	46,8	47,4	47,6	46,5	49,5	47,4	48,9
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	5,09	5,76	7,58	6,56	4,13	9,11	6,87	6,29
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	12,0	13,7	16,2	15,8	12,9	17,1	15,6	15,2
Masse de Fe extraite (Lx) (g)	0,62	0,81	0,85	0,83	0,77	0,95	0,82	0,84
Masse de Fe extraite (Lx + ER) (g)	0,95	1,22	1,35	1,22	1,03	1,66	1,25	1,25
Rendement d'extraction du Fe (Lx) (%)	46,9	60,5	64,1	62,3	57,7	71,2	61,3	63,2
Rendement d'extraction du Fe (Lx + ER) (%)	71,4	91,7	101,2	91,9	77,3	124,6	93,8	94,0
Rendement de solubilisation du Fe (Lx) (%)	77,1	88,0	89,1	89,5	87,4	93,1	89,1	91,9
Rendement de solubilisation du Fe (Lx + ER) (%)	76,6	87,4	104	101	82,6	109	99,4	97,2
Production de Fe (Lx) (kg/tbr)	125	161	171	166	153	189	163	168
Production de Fe (Lx + ER) (kg/tbr)	190	244	269	244	205	331	250	250
Aluminium								
Masse de Al initiale (g)	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
Conc. dans le lixiviat (g/L)	12,8	15,2	15,5	16,7	15,4	17,2	16,4	17,7
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	1,61	1,90	2,66	2,18	1,44	3,13	2,52	1,94
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	3,76	4,46	5,43	5,45	4,34	5,89	5,50	5,25
Masse de Al extraite (Lx) (g)	0,20	0,26	0,28	0,29	0,25	0,33	0,28	0,31
Masse de Al extraite (Lx + ER) (g)	0,30	0,40	0,45	0,42	0,35	0,57	0,44	0,43
Rendement d'extraction de Al (Lx) (%)	34,0	45,4	48,4	50,5	44,2	57,0	49,1	53,1
Rendement d'extraction de Al (Lx + ER) (%)	51,9	69,2	78,4	73,3	60,0	99,5	76,7	75,0
Rendement de solubilisation de Al (Lx) (%)	55,9	66,1	67,2	72,6	67,0	74,6	71,4	77,1
Rendement de solubilisation de Al (Lx + ER) (%)	55,6	66,0	80,3	80,5	64,2	87,1	81,3	77,6
Production de Al (Lx) (kg/tbr)	39,1	52,3	55,6	58,1	50,9	65,5	56,5	61,0
Production de Al (Lx + ER) (kg/tbr)	59,6	79,6	90,2	84,3	69,0	114,4	88,3	86,3

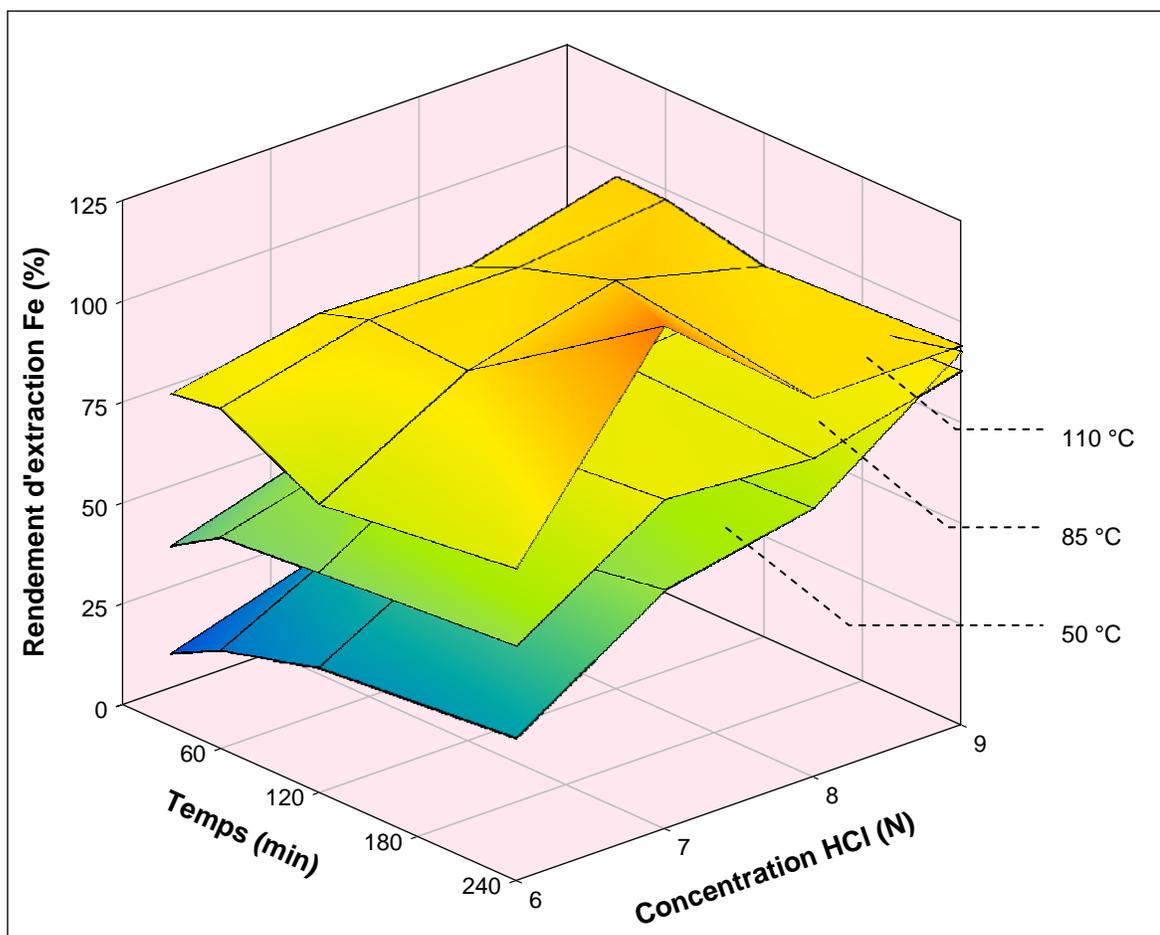


Figure 3.1 : Rendement d'extraction du fer (lixiviât + eau de rinçage) en fonction du temps de réaction, de la concentration de HCl et de la température, séries d'essais A, B et C

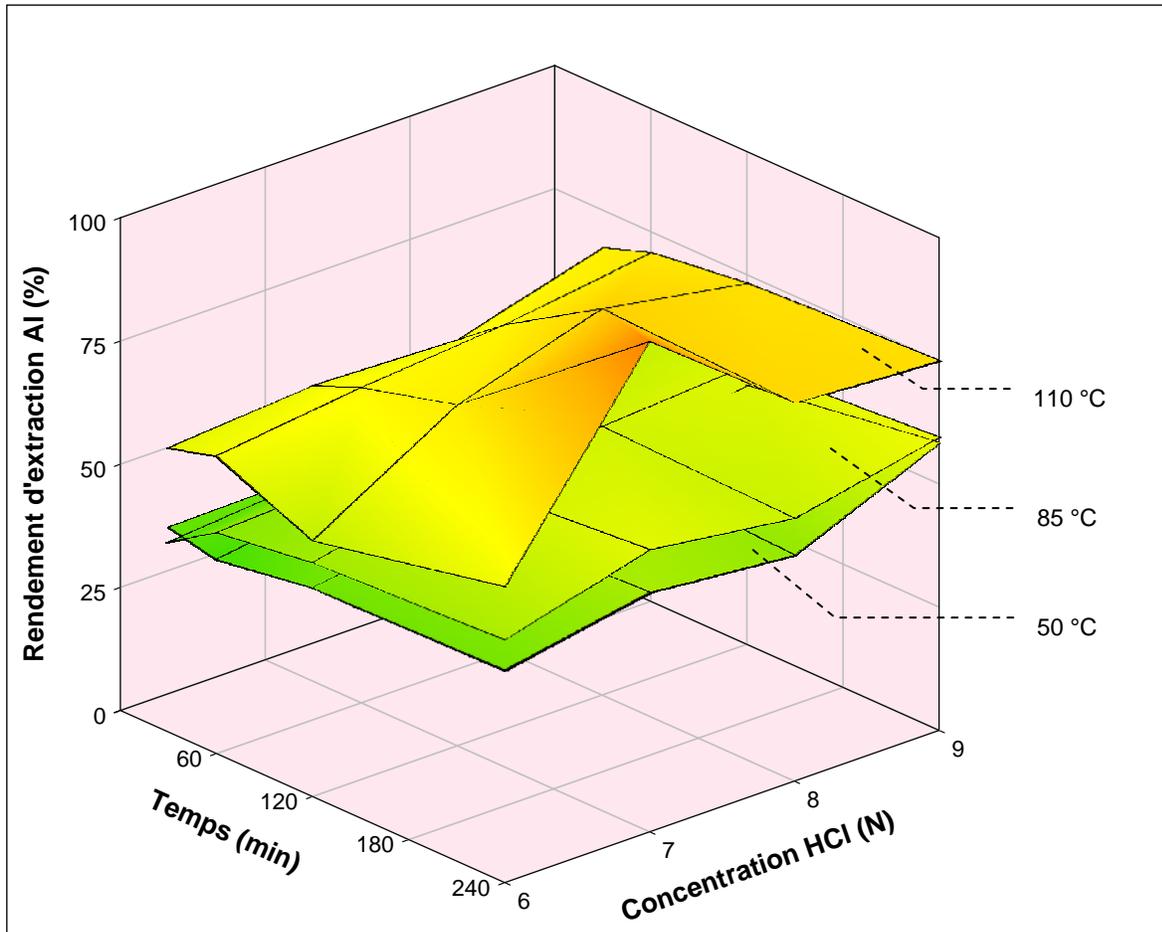


Figure 3.2 : Rendement d'extraction de l'aluminium (lixiviat + eau de rinçage) en fonction du temps de réaction, de la concentration de HCl et de la température, séries d'essais A, B et C

3.2.2 Essais en erlenmeyers

La solubilisation des métaux comme le fer et l'aluminium se fait en milieu acide. Cependant, la boue rouge étant issue d'un procédé d'extraction alcaline, celle-ci possède une certaine alcalinité et un pH élevé. Ainsi, l'acide ajouté pour la transformation de la boue doit d'abord neutraliser l'alcalinité et abaisser le pH à un niveau propice avant d'attaquer les métaux. Ces deux étapes pouvant être considérées comme deux réactions distinctes, une combinaison d'acides, ajoutés successivement, a été expérimentée. Pour la réaction acido-basique, le choix de l'acide étant moins critique que pour la mise en solution des métaux, le réactif a été choisi selon un critère économique et l'acide sulfurique a donc été retenu. Pour l'attaque des métaux, l'acide chlorhydrique a été choisi en raison de son efficacité démontrée lors des essais précédents.

Par ailleurs, afin de tenter d'améliorer les rendements d'extraction, les essais de la série « E » de même que les suivants ont été effectués dans des erlenmeyers de 500 mL, chauffés par une plaque. Cette modification a facilité les manipulations (meilleure agitation, meilleure récupération des produits fins, centrifugation plus facilement réalisable) et a permis l'utilisation de plus grands volumes, réduisant ainsi les erreurs relatives.

3.2.2.1 Prétraitement à l'acide sulfurique

Les essais des séries « E » et « F » avaient pour buts de vérifier le potentiel d'un prétraitement de la boue rouge à l'acide sulfurique et d'optimiser les volumes de réactifs à utiliser. Les résultats obtenus sont présentés aux tableaux 3.21 à 3.24.

Tableau 3.21 : Bilans massique et économique des essais de la série E (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 18 %, réaction à 110 °C pendant 240 min)

Essais	E 1	E 2	E 3	E 4
Conditions de traitement				
Eau (mL)	184	176	168	160
H ₂ SO ₄ (mL)	25	25	25	25
Concentration (N)	18	18	18	18
HCl (mL)	8	16	24	32
Concentration (N)	12	12	12	12
Lixiviat recueilli (mL)				
pH	1,08	0,93	0,83	0,79
Densité (g/mL)	1,12	1,12	1,15	1,16
Eau de rinçage recueillie (mL)				
pH	1,42	1,32	1,22	1,25
Densité (g/mL)	1,03	1,02	1,04	1,03
Boue rouge résiduelle sèche (g)				
	28,5	28,5	18,4	15,6
Bilan massique				
Ratio Extrants/Intrants	0,78	0,82	1,00	0,93
Perte de masse des boues rouges (%)	28,8	28,7	54,1	61,0
Consommation de réactifs (kg/tbr)				
H ₂ SO ₄	552	552	552	552
HCl	87,5	175	262	350
Production d'agent coagulant (kg/tbr)				
Fer	23,8	47,7	95,9	128
Aluminium	49,6	56,0	75,5	75,1
Bilan économique (\$Can/tbr)				
<i>Coûts</i>				
H ₂ SO ₄	55	55	55	55
HCl	40	80	119	159
Total	95	135	175	214
<i>Revenus</i>				
Sel de fer	36	71	144	191
Sel d'aluminium	159	179	241	240
Total	194	251	385	432
Revenus - Coûts	100	116	211	217

Tous les calculs incluent la contribution de l'eau de rinçage en plus du lixiviat

Tableau 3.22 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série E (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 18 %, réaction à 110 °C pendant 240 min)

Essais	E 1	E 2	E 3	E 4
Fer				
Masse de Fe initiale (g)	11,1	11,1	11,1	11,1
Conc. dans le lixiviat (g/L)	5,82	11,5	19,4	26,0
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	1,73	3,35	3,61	5,62
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	3,42	6,40	10,3	14,6
Masse de Fe extraite (g)	0,95	1,91	3,84	5,10
Rendement d'extraction du Fe (%)	8,58	17,2	34,6	46,0
Rendement de solubilisation du Fe (%)	11,3	21,2	34,1	48,4
Production de Fe (kg/tbr)	23,8	47,7	95,9	128
Aluminium				
Masse de Al initiale (g)	5,00	5,00	5,00	5,00
Conc. dans le lixiviat (g/L)	12,6	13,2	15,3	15,4
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	3,29	4,09	2,77	3,25
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	7,14	7,52	8,09	8,61
Masse de Al extraite (g)	1,99	2,24	3,02	3,00
Rendement d'extraction de Al (%)	39,7	44,8	60,4	60,1
Rendement de solubilisation de Al (%)	52,4	55,2	59,4	63,2
Production de Al (kg/tbr)	49,6	56,0	75,5	75,1

Tableau 3.23 : Bilans massique et économique des essais de la série F (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 18 %, réaction à 110 °C pendant 240 min)

Essais	F 1	F 2
Conditions de traitement		
Eau (mL)	143	135
H ₂ SO ₄ (mL)	50	50
Concentration (N)	18	18
HCl (mL)	24	32
Concentration (N)	12	12
Lixiviat recueilli (mL)		
pH	0,65	0,57
Densité (g/mL)	1,25	1,25
Eau de rinçage recueillie (mL)		
pH	1,09	0,98
Densité (g/mL)	1,07	1,07
Boue rouge résiduelle sèche (g)		
	19,2	18,4
Bilan massique		
Ratio Extrants/Intrants	0,85	0,86
Perte de masse des boues rouges (%)	52,0	54,0
Consommation de réactifs (kg/tbr)		
H ₂ SO ₄	1 103	1 103
HCl	262	350
Production d'agent coagulant (kg/tbr)		
Fer	180	197
Aluminium	82,6	86,6
Bilan économique (\$Can/tbr)		
<i>Coûts</i>		
H ₂ SO ₄	110	110
HCl	119	159
Total	230	270
<i>Revenus</i>		
Sel de fer	270	295
Sel d'aluminium	264	277
Total	534	572
Revenus - Coûts	304	303

Tableau 3.24 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série F (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 18 %, réaction à 110 °C pendant 240 min)

Essais	F 1	F 2
Fer		
Masse de Fe initiale (g)	11,1	11,1
Conc. dans le lixiviat (g/L)	37,7	40,1
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	10,3	11,1
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	24,0	25,8
Masse de Fe extraite (g)	7,19	7,88
Rendement d'extraction du Fe (%)	64,9	71,1
Rendement de solubilisation du Fe (%)	79,4	85,6
Production de Fe (kg/tbr)	180	197
Aluminium		
Masse de Al initiale (g)	5,00	5,00
Conc. dans le lixiviat (g/L)	17,4	17,8
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	4,60	4,72
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	11,0	11,4
Masse de Al extraite (g)	3,30	3,46
Rendement d'extraction de Al (%)	66,1	69,3
Rendement de solubilisation de Al (%)	80,8	83,3
Production de Al (kg/tbr)	82,6	86,6

La pertinence des modifications techniques apportées à la procédure est démontrée par les ratios extrants/intrants qui sont tous supérieurs à 75 % et ainsi au-delà de ceux obtenus pour les essais en tubes. Ces ratios témoignent en fait d'une récupération des produits finaux plus aisée, entre autres grâce à la centrifugation qui permet une meilleure séparation solide/liquide que la filtration sous vide.

Le fait que les ratios extrants/intrants soient plus élevés a pour effet de diminuer l'écart entre les rendements d'extraction et ceux de solubilisation. Par contre, ces rendements sont faibles, particulièrement pour la série « E ». En effet, pour le fer, les rendements de la série « E » sont inférieurs à la plupart de ceux obtenus pour les essais en tubes. Pour l'aluminium, les rendements sont plus élevés que pour le fer, mais ceux-ci n'atteignent pas non plus les maximums atteints lors des essais en tubes. Les rendements de la série « F » sont supérieurs à ceux de la série « E », mais ne comptent pas parmi les meilleurs obtenus jusqu'à ce point.

Sur le plan économique, il est intéressant de constater que les coûts sont de beaucoup diminués en comparaisons des essais précédents. En effet, grâce à l'acide sulfurique qui est près de cinq fois moins coûteux que l'acide chlorhydrique, ceux-ci sont amortis suffisamment pour rendre les bilans positifs, et particulièrement intéressants pour les essais de la série « F ».

Pour leur part, les figures 3.3 et 3.4 présentent les résultats obtenus suite à l'échantillonnage dans le temps pendant les essais. Le temps « 0 min » a été fixé au moment où le mélange réactionnel a atteint sa température de croisière de 110 °C. Ainsi, au temps « -60 min » correspond l'échantillon prélevé juste avant l'ajout d'acide chlorhydrique, soit après que l'acide sulfurique ait réagi seul pendant 1 h à la température de la pièce.

En ce qui concerne le fer, il semble que la solubilisation se fasse principalement entre les temps -60 et 30 min, ce qui correspond à l'ajout d'acide chlorhydrique et à l'augmentation de la température de 25 °C à 110 °C. En outre, les courbes de la figure 3.3 montrent bien l'influence des deux acides. En effet, dans la série « E », le volume d'acide sulfurique ajouté est constant et la quantité de fer solubilisé est fonction du volume d'acide chlorhydrique ajouté. De plus, aux essais « E3 » et « E4 » correspondent respectivement les essais « F1 » et « F2 », à la différence que le volume d'acide sulfurique a été doublé. La modification de ce paramètre a eu un effet très marqué en permettant de solubiliser deux fois plus de fer suite au chauffage.

Pour ce qui est de l'aluminium, sa concentration était très élevée dès le premier échantillonnage de chaque essai, sans distinction majeure entre les deux séries. Ainsi, il est probable qu'une certaine quantité d'aluminium dans la boue rouge se retrouve sous forme soluble ou facilement solubilisable. Pour la série « E », les tendances sont beaucoup moins bien définies que dans le cas du fer et l'effet de l'acide chlorhydrique ne semble se manifester qu'à la fin de la réaction. Pour la série « F », comme dans le cas du fer, le fait de doubler la quantité d'acide sulfurique a permis d'augmenter considérablement la solubilisation de l'aluminium. De plus, la cinétique a été plus rapide pour cette série que pour la série « E ». En effet, pour la série « F », la solubilisation était très satisfaisante après seulement 30 min de chauffage et le maximum a été atteint après 120 min, plutôt que 240 min dans le cas de la série « E ».

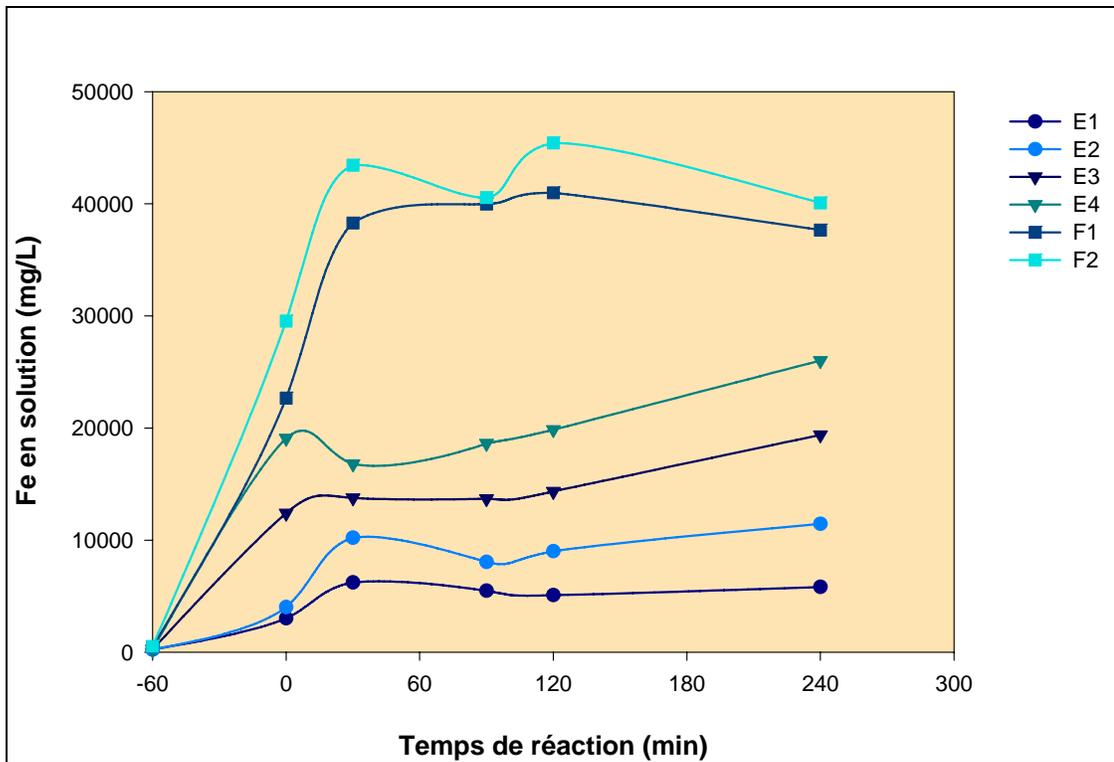


Figure 3.3 : Solubilisation du fer en fonction du temps de réaction, séries E et F

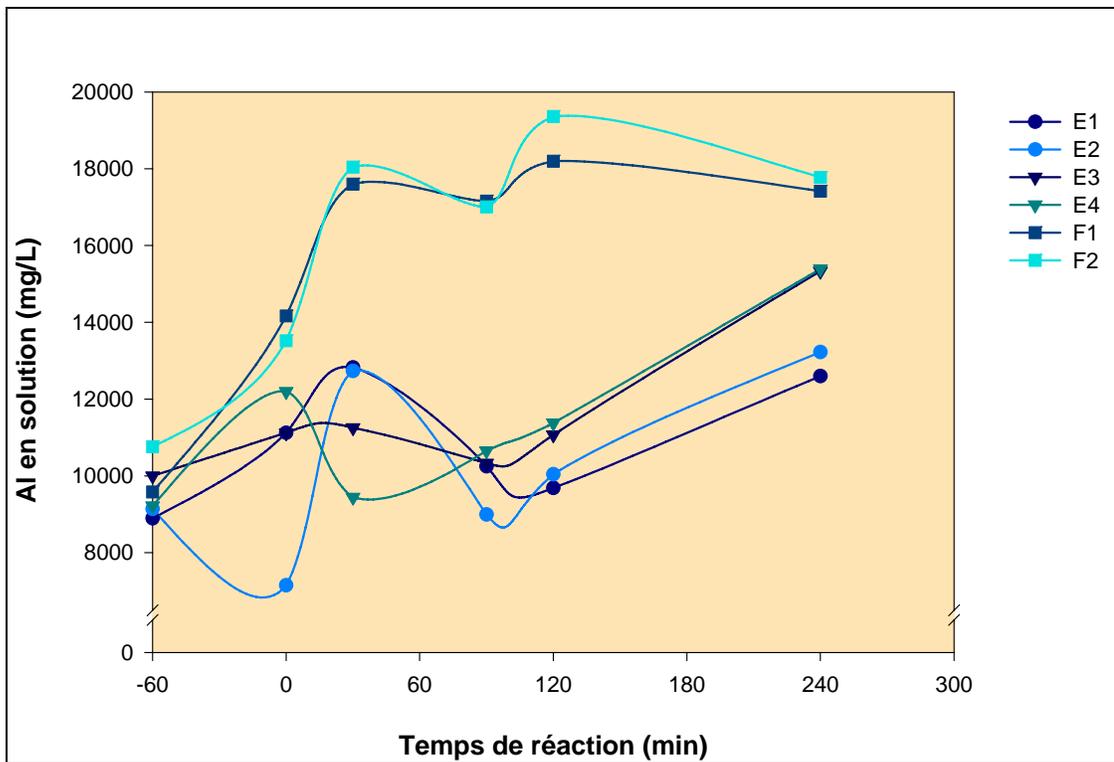
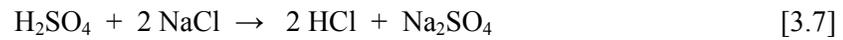


Figure 3.4 : Solubilisation de l'aluminium en fonction du temps de réaction, séries E et F

3.2.2.2 Substitution de l'acide chlorhydrique

Toujours dans le but de diminuer les coûts de transformation de la boue rouge, l'acide chlorhydrique a été remplacé par l'ajout de chlorure de sodium combiné à l'augmentation du volume d'acide sulfurique ajouté. Cette façon de faire permet de générer de l'acide chlorhydrique *in situ*, selon l'équation 3.7, et est parfois utilisée dans les procédés industriels.



Les tableaux 3.25 à 3.28 présentent les résultats des séries « G » et « H ».

Tableau 3.25 : Bilans massique et économique des essais de la série G (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 19%, réaction à 110 °C pendant 240 min)

Essais	G 1	G 2	G 3	G 4	G 5	G 6
Conditions de traitement						
Eau (mL)	140	140	140	140	140	140
H ₂ SO ₄ (mL)	75	75	75	75	75	75
Concentration (N)	18	18	18	18	18	18
NaCl (g)	12,50	18,75	25,00	31,25	37,50	50,00
Lixiviat recueilli (mL)						
pH	0,73	0,70	0,47	0,68	0,51	0,48
Densité (g/mL)	1,29	1,33	1,35	1,31	1,36	1,36
Eau de rinçage recueillie (mL)						
pH	1,24	1,12	1,08	1,11	1,04	0,99
Densité (g/mL)	1,06	1,08	1,10	1,08	1,10	1,12
Boue rouge résiduelle sèche (g)						
	26,7	22,7	21,5	21,4	22,8	23,3
Bilan massique						
Ratio Extrants/Intrants	0,90	0,86	0,86	0,93	0,87	0,86
Perte de masse des boues rouges (%)	33,2	43,4	46,1	46,6	43,0	41,7
Consommation de réactifs (kg/tbr)						
H ₂ SO ₄	1 655	1 655	1 655	1 655	1 655	1 655
NaCl	313	469	625	781	938	1 250
Production d'agent coagulant (kg/tbr)						
Fer	178	193	202	198	201	203
Aluminium	80,8	87,0	89,9	88,8	76,1	66,9
Bilan économique (\$Can/tbr)						
<i>Coûts</i>						
H ₂ SO ₄	165	165	165	165	165	165
NaCl	28	41	55	69	83	110
Total	193	207	220	234	248	275
<i>Revenus</i>						
Sel de fer	266	289	302	297	301	304
Sel d'aluminium	259	279	288	284	243	214
Total	525	568	590	581	544	518
Revenus - Coûts	332	361	370	347	296	242

Tableau 3.26 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série G (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 19%, réaction à 110 °C pendant 240 min)

Essais	G 1	G 2	G 3	G 4	G 5	G 6
Fer						
Masse de Fe initiale (g)	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1	11,1
Conc. dans le lixiviat (g/L)	35,7	39,6	41,0	34,7	38,7	38,3
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	6,86	10,5	11,4	8,81	10,9	11,8
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	22,2	25,3	26,4	23,3	25,5	25,7
Masse de Fe extraite (g)	7,10	7,71	8,06	7,92	8,02	8,10
Rendement d'extraction du Fe (%)	64,1	69,6	72,7	71,5	72,4	73,1
Rendement de solubilisation du Fe (%)	73,1	83,3	87,1	76,7	83,9	84,7
Production de Fe (kg/tbr)	178	193	202	198	201	203
Aluminium						
Masse de Al initiale (g)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Conc. dans le lixiviat (g/L)	16,3	17,9	18,5	15,6	14,3	11,7
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	3,06	4,67	4,91	3,94	4,60	4,99
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	10,1	11,4	11,8	10,5	9,66	8,50
Masse de Al extraite (g)	3,23	3,48	3,60	3,55	3,04	2,68
Rendement d'extraction de Al (%)	64,6	69,6	72,0	71,1	60,9	53,5
Rendement de solubilisation de Al (%)	73,7	83,3	86,1	76,3	70,5	62,0
Production de Al (kg/tbr)	80,8	87,0	89,9	88,8	76,1	66,9

Tableau 3.27 : Bilans massique et économique des essais de la série H (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 17, réaction à 110 °C pendant 240 min)

Essais	H 1	H 2	H 3	H 4	H 5
Conditions de traitement					
Eau (mL)	190	178	165	153	140
H ₂ SO ₄ (mL)	50	63	75	88	100
Concentration (N)	18	18	18	18	18
NaCl (g)	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75
Lixiviat recueilli (mL)					
pH	0,90	0,82	0,72	0,68	0,64
Densité (g/mL)	1,24	1,28	1,31	1,31	1,36
Eau de rinçage recueillie (mL)					
pH	1,45	1,29	1,19	1,06	1,07
Densité (g/mL)	1,05	1,07	1,08	1,12	1,11
Boue rouge résiduelle sèche (g)					
	22,7	20,7	20,9	21,3	20,8
Bilan massique					
Ratio Extrants/Intrants	0,88	0,86	0,85	0,79	0,85
Perte de masse des boues rouges (%)	43,2	48,4	47,8	46,8	48,0
Consommation de réactifs (kg/tbr)					
H ₂ SO ₄	1 103	1 379	1 655	1 930	2 206
NaCl	469	469	469	469	469
Production d'agent coagulant (kg/tbr)					
Fer	107	165	197	220	207
Aluminium	72,4	75,8	78,0	81,3	75,0
Bilan économique (\$Can/tbr)					
<i>Coûts</i>					
H ₂ SO ₄	110	138	165	193	221
NaCl	41	41	41	41	41
Total	152	179	207	234	262
<i>Revenus</i>					
Sel de fer	160	248	296	329	310
Sel d'aluminium	232	243	249	260	240
Total	392	490	545	590	550
Revenus - Coûts	240	311	338	355	288

Tableau 3.28 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série H (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 17, réaction à 110 °C pendant 240 min)

Essais	H 1	H 2	H 3	H 4	H 5
Fer					
Masse de Fe initiale (g)	11,9	11,9	11,9	11,9	11,9
Conc. dans le lixiviat (g/L)	20,0	31,3	37,0	39,5	37,8
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	3,80	8,11	11,0	15,2	13,1
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	12,6	20,3	24,5	30,3	25,8
Masse de Fe extraite (g)	4,27	6,61	7,88	8,78	8,26
Rendement d'extraction du Fe (%)	35,8	55,5	66,1	73,7	69,3
Rendement de solubilisation du Fe (%)	41,2	66,4	80,1	99,1	84,5
Production de Fe (kg/tbr)	107	165	197	220	207
Aluminium					
Masse de Al initiale (g)	4,28	4,28	4,28	4,28	4,28
Conc. dans le lixiviat (g/L)	13,6	14,4	14,7	14,7	13,8
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	2,59	3,63	4,24	5,50	4,65
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	8,54	9,30	9,69	11,21	9,38
Masse de Al extraite (g)	2,90	3,03	3,12	3,25	3,00
Rendement d'extraction de Al (%)	67,7	70,8	72,9	76,0	70,1
Rendement de solubilisation de Al (%)	77,9	84,7	88,3	102,2	85,4
Production de Al (kg/tbr)	72,4	75,8	78,0	81,3	75,0

Pour la série « G », le paramètre variable était la masse de chlorure de sodium ajouté. Les rendements d'extraction et de solubilisation du fer ne semblent pas avoir été influencés par ce paramètre puisqu'ils sont plutôt rapprochés d'un essai à l'autre. Par contre, ces derniers sont assez élevés pour être comparables à ceux obtenus lors de la série « F ».

Dans le cas de l'aluminium, les rendements ont été légèrement influencés par la variation de la quantité de chlorure de sodium ajouté, mais pas de façon linéaire. En effet, les meilleurs essais sont « G 2 » et « G 3 », tandis que le moins productif est « G 6 ». D'autre part, comme dans le cas du fer, les résultats de la série « G » sont comparables à ceux obtenus pour la série « F », et sont même légèrement supérieurs dans le cas de certains essais.

Par ailleurs, bien que le remplacement de l'acide chlorhydrique par le chlorure de sodium n'ait pas permis d'augmenter significativement les rendements et donc les revenus, les coûts ont pour leur part été diminués de façon appréciable. En effet, les essais « F 2 » et « G 2 » ont obtenu des

rendements semblables et généré des revenus similaires, mais les dépenses associées à l'essai « G 2 » sont de près de 25 % inférieures.

Lors des essais de la série « H », la masse de chlorure de sodium était fixe tandis que le volume d'acide sulfurique était varié. Le volume d'eau a lui aussi été varié, mais de façon inverse afin de maintenir un ratio solide/liquide constant. De « H 1 » à « H 4 », les rendements d'extraction et de solubilisation du fer ont augmenté avec l'augmentation du volume d'acide sulfurique, mais ont redescendu légèrement à l'essai « H 5 ». Pour sa part, l'aluminium semble avoir suivi les mêmes tendances que le fer cependant, les écarts entre les essais sont trop faibles pour être significatifs. Quoi qu'il en soit, l'essai « H 4 » a obtenu les meilleurs rendements d'extraction et de solubilisation parmi tous les essais effectués en erlenmeyers.

Sur le plan économique, tous les essais de la série « H » présentent de bons bilans. Ceux des essais « H 2 », « H 3 » et « H 4 » sont particulièrement intéressants et se comparent à ceux des essais « G 1 », « G 2 » et « G 3 ».

Tout comme il a été fait pour les séries « E » et « F », les résultats obtenus suite à l'échantillonnage dans le temps pendant les essais des séries « G » et « H » sont présentés sous forme de graphiques dans les figures 3.5 à 3.8. À l'examen de ces données, force est de constater que presque toutes les réactions étaient complétées après 2 h de chauffage, soit au temps « 120 min ». De plus, il semble que le fer ait été plus influencé par la variation de la quantité de chlorure de sodium (série « G ») que par la variation du volume d'acide sulfurique (série « H »), et que l'inverse soit vrai pour l'aluminium.

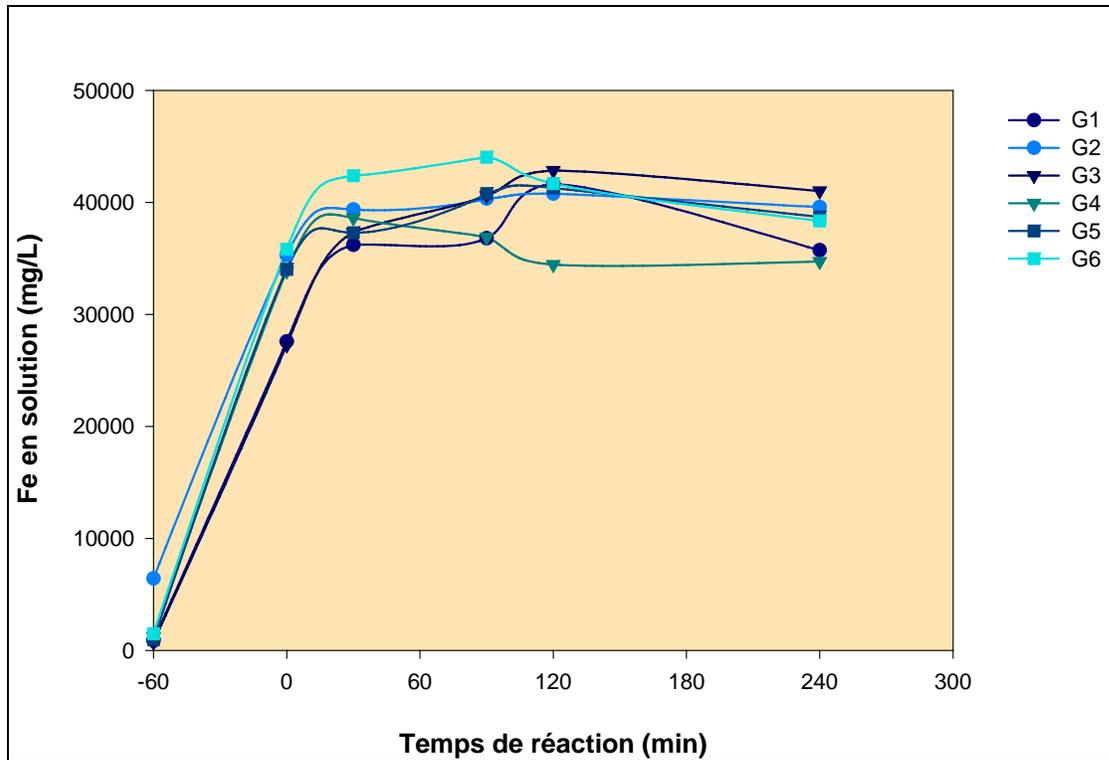


Figure 3.5 : Solubilisation du fer en fonction du temps de réaction, série G

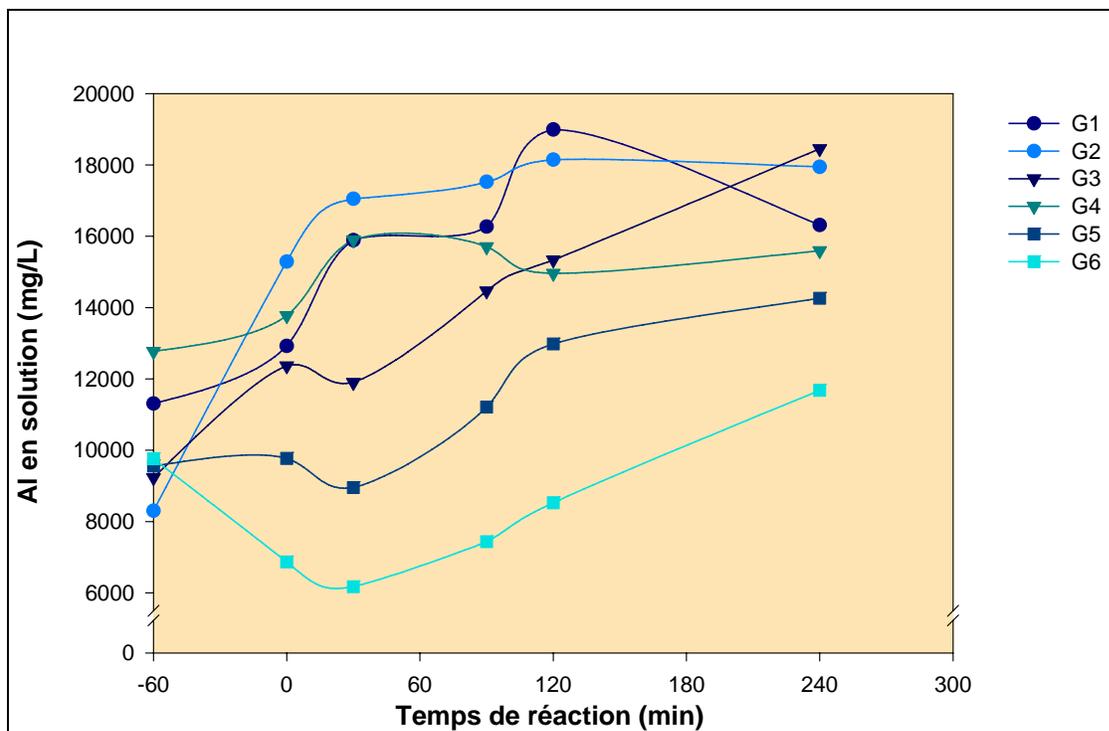


Figure 3.6 : Solubilisation de l'aluminium en fonction du temps de réaction, série G

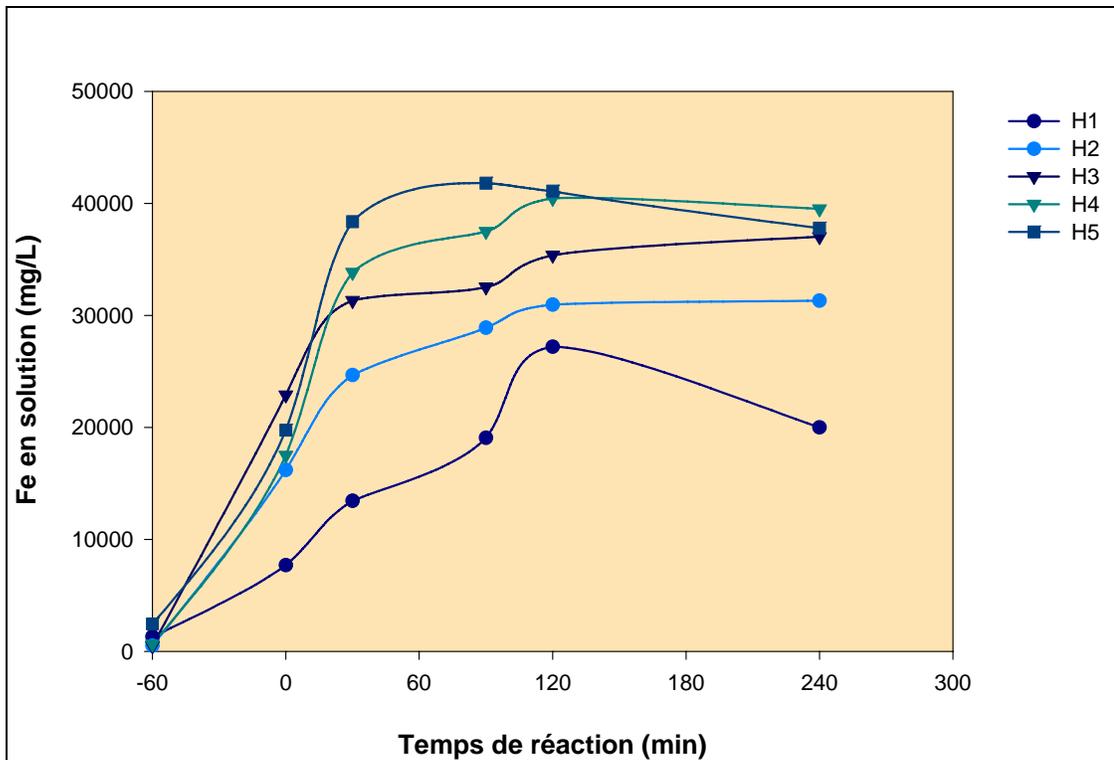


Figure 3.7 : Solubilisation du fer en fonction du temps de réaction, série H

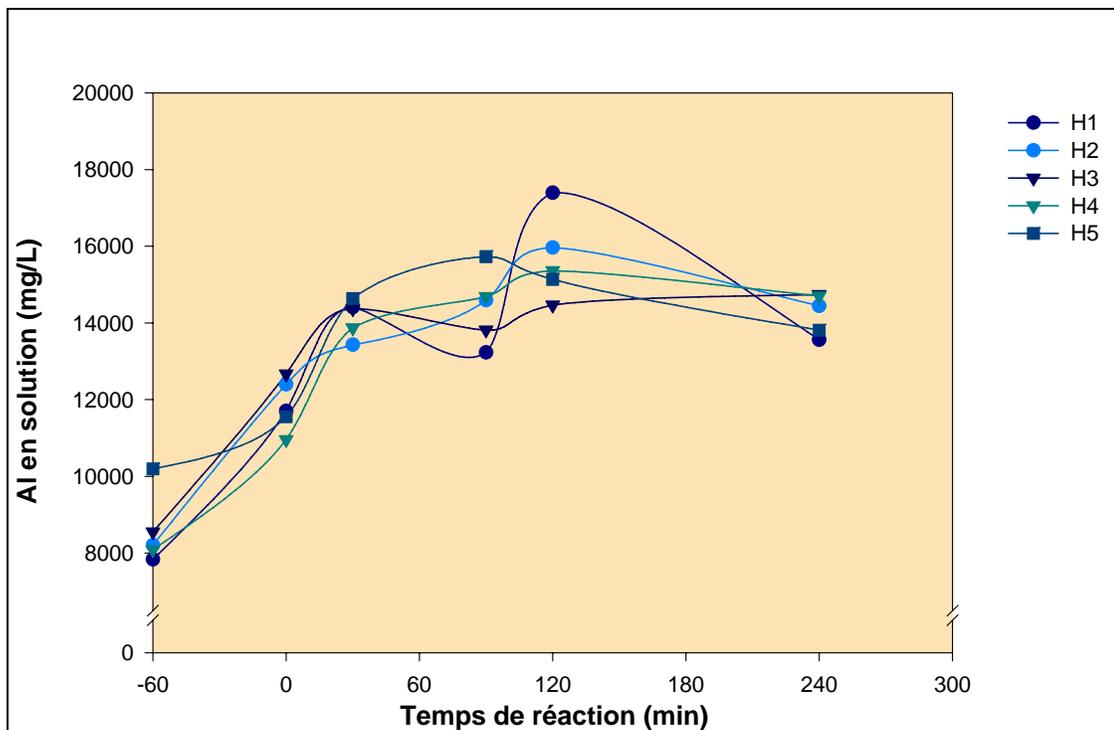


Figure 3.8 : Solubilisation de l'aluminium en fonction du temps de réaction, série H

3.2.2.3 Reproductibilité du procédé et mise à l'échelle 10 X

Avec la contrainte de maintenir un bilan économique positif, les différentes conditions de traitement essayées à ce point n'ont permis d'atteindre une concentration en fer dans le lixiviat que de 40 g/L. Pour leur part, les solutions commerciales de coagulant peuvent contenir 145 à 180 g/L de fer. La série « I » a été réalisée dans des conditions se rapprochant de celles des essais « H 3 » et « H 4 ». Cependant, pour tenter d'atteindre des concentrations en fer et en aluminium comparables à celles de solutions commerciales, le mélange de lixiviat et d'eau de rinçage a été chauffé de façon à évaporer de l'eau. Par exemple, pour l'essai « I 2 », 250 mL de mélange ont été réduits à 140 mL. Ainsi, la concentration en fer est passée de 29 à 53 g/L, et celle en aluminium, de 11 à 13 g/L. Or, une petite quantité de précipité s'est formée dans le liquide après quelques heures à la température de la pièce. Il est donc probable que le point de saturation de la solution ait été atteint à ce moment. D'ailleurs, une cristallisation dans tout le liquide concentré a également été observée, après refroidissement, lorsque 20 mL supplémentaires ont été évaporés. Pour cette raison, la procédure de transformation des boues rouges a été modifiée de façon à obtenir un composé solide à la fin du traitement.

Tous les essais de la série « I » ont été effectués dans les mêmes conditions afin de vérifier la reproductibilité du procédé. L'essai « J 1 », le seul de sa série, a été effectué dans les mêmes conditions que ceux de la série « I », à la différence que les quantités de substrat et de réactifs étaient dix fois plus grandes. Cet essai avait pour but de confirmer la bonne marche du procédé au-delà de l'échelle laboratoire normale.

Les tableaux 3.29 à 3.32 font état des résultats de ces deux séries. Des erreurs de manipulations étant survenues lors de l'essai « I 3 », certaines données n'ont pu être récoltées ou calculées, et c'est pourquoi les résultats de cet essai ne sont pas présentés. Dans les tableaux, il est à noter que le rendement de déshydratation est la proportion de fer ou d'aluminium récupéré lors du séchage du liquide pour obtenir un solide. C'est en multipliant ce rendement par le rendement d'extraction sous forme liquide que le rendement d'extraction sous forme solide est obtenu. De plus, puisque seule une partie du mélange lixiviat-eau de rinçage a été complètement déshydraté pour obtenir le solide final, le calcul de la production de fer ou d'aluminium sous forme solide par tonne de boue rouge est également fait en multipliant la production sous forme liquide par le rendement de déshydratation. Pour le détail des formules employées, se référer à l'appendice A.

Tableau 3.29 : Bilans massique et économique des essais de la série I (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, 80 mL de H₂SO₄ 18 N, 18,75 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min)

Essais	I 1	I 2	I 4	I 5	I 6
Lixiviat recueilli (mL)	170	145	110	130	131
pH	0,47	0,44	0,46	0,50	0,48
Densité (g/mL)	1,38	1,38	1,43	1,39	1,39
Eau de rinçage recueillie (mL)	160	155	160	160	155
pH	0,95	0,91	0,72	0,79	0,81
Densité (g/mL)	1,10	1,10	1,16	1,13	1,09
Boue rouge résiduelle sèche (g)	23,3	21,8	21,6	22,9	25,9
Mélange Lixiviat - Eau de rinçage (mL)	280	270	240	260	255
Volume de mélange déshydraté (mL)	270	250	225	250	243
Solide final (g)	53,0	65,7	60,6	71,6	67,4
Bilan massique					
Ratio Extrants/Intrants	0,98	0,89	0,83	0,87	0,85
Perte de masse des boues rouges (%)	41,7	45,5	46,1	42,8	35,3
Consommation de réactifs (kg/tbr)					
H ₂ SO ₄	1 765	1 765	1 765	1 765	1 765
NaCl	469	469	469	469	469
Production d'agent coagulant (kg/tbr)					
Fer	154	183	166	210	203
Aluminium	56,5	70,9	64,2	74,7	74,3
Bilan économique (\$Can/tbr)					
<i>Coûts</i>					
H ₂ SO ₄	177	177	177	177	177
NaCl	41	41	41	41	41
Total	218	218	218	218	218
<i>Revenus</i>					
Sel de fer	231	274	249	315	305
Sel d'aluminium	181	227	205	239	238
Total	411	501	454	554	543
Revenus - Coûts	194	283	237	336	325

Tableau 3.30 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série I (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, 80 mL de H₂SO₄ 18 N, 18,75 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min)

Essais	I 1	I 2	I 4	I 5	I 6
Fer					
Masse de Fe initiale (g)	11,9	11,9	11,9	11,9	11,9
Conc. dans le lixiviat (g/L)	38,5	46,3	54,5	50,1	49,2
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	10,9	12,5	19,1	14,9	12,5
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	25,8	29,0	33,9	29,7	29,1
Conc. dans le solide final (g/kg)	97,5	93,3	92,2	97,9	102
Masse de Fe extraite (Lx + ER) ^a (g)	8,28	8,65	9,05	8,89	8,37
Masse de Fe extraite (SF) ^b (g)	5,16	6,13	5,59	7,01	6,88
Rendement d'extraction du Fe (Lx + ER) (%)	69,5	72,5	75,9	74,6	70,2
Rendement de solubilisation du Fe (%)	73,7	84,6	98,4	90,0	85,9
Rendement de déshydratation (%)	74,2	84,5	73,3	94,5	97,1
Rendement d'extraction du Fe (SF) (%)	51,6	61,3	55,7	70,5	68,2
Production de Fe (kg/tbr)	154	183	166	210	203
Aluminium					
Masse de Al initiale (g)	4,28	4,28	4,28	4,28	4,28
Conc. dans le lixiviat (g/L)	15,1	17,7	20,6	18,9	18,8
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	4,14	4,71	7,01	5,41	4,60
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	9,95	11,0	12,7	11,2	11,1
Conc. dans le solide final (g/kg)	35,5	36,1	35,7	35,0	37,4
Masse de Al extraite (Lx + ER) (g)	3,22	3,30	3,39	3,33	3,17
Masse de Al extraite (SF) (g)	1,88	2,37	2,16	2,51	2,52
Rendement d'extraction de Al (Lx + ER) (%)	75,3	77,1	79,2	77,8	74,1
Rendement de solubilisation de Al (%)	79,9	89,9	102,6	93,8	90,7
Rendement de déshydratation (%)	70,0	86,0	75,8	89,8	93,7
Rendement d'extraction de Al (SF) (%)	52,8	66,3	60,0	69,8	69,4
Production de Al (kg/tbr)	56,5	70,9	64,2	74,7	74,3

^a Lx + ER : Lixiviat + Eau de rinçage

^b SF : Solide final

Tableau 3.31 : Bilans massique et économique de l'essai J 1 (400 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, 800 mL de H₂SO₄ 18 N, 187,5 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min)

Essais	J 1
Lixiviat recueilli (mL)	1 480
pH	0,60
Densité (g/mL)	1,38
Eau de rinçage recueillie (mL)	905
pH	0,99
Densité (g/mL)	1,16
Boue rouge résiduelle sèche (g)	240
Mélange Lixiviat - Eau de rinçage (mL)	2 310
Volume de mélange déshydraté (mL)	2 300
Solide final (g)	824
Bilan massique	
Ratio Extrants/Intrants	0,87
Perte de masse des boues rouges (%)	40,0
Consommation de réactifs (kg/tbr)	
H ₂ SO ₄	1 765
NaCl	469
Production d'agent coagulant (kg/tbr)	
Fer	222
Aluminium	78,9
Bilan économique (\$Can/tbr)	
<i>Coûts</i>	
H ₂ SO ₄	177
NaCl	41
Total	218
<i>Revenus</i>	
Sel de fer	333
Sel d'aluminium	253
Total	585
Revenus - Coûts	368

Tableau 3.32 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour l'essai J 1 (400 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, 800 mL de H₂SO₄ 18 N, 187,5 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min)

Essais	J 1
Fer	
Masse de Fe initiale (g)	119
Conc. dans le lixiviat (g/L)	46,8
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	17,9
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	31,6
Conc. dans le solide final (g/kg)	91,8
Masse de Fe extraite (Lx + ER) (g)	85,4
Masse de Fe extraite (SF) (g)	75,6
Rendement d'extraction du Fe (Lx + ER) (%)	71,6
Rendement de solubilisation du Fe (%)	87,1
Rendement de déshydratation (%)	104
Rendement d'extraction du Fe (SF) (%)	74,5
Production de Fe (kg/tbr)	222
Aluminium	
Masse de Al initiale (g)	42,8
Conc. dans le lixiviat (g/L)	17,6
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	6,73
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	12,0
Conc. dans le solide final (g/kg)	33,0
Masse de Al extraite (Lx + ER) (g)	32,1
Masse de Al extraite (SF) (g)	27,2
Rendement d'extraction de Al (Lx + ER) (%)	75,1
Rendement de solubilisation de Al (%)	91,3
Rendement de déshydratation (%)	98,2
Rendement d'extraction de Al (SF) (%)	73,7
Production de Al (kg/tbr)	78,9

D'après les résultats obtenus de la série « I », la reproductibilité du procédé est satisfaisante. En effet, à l'exception de l'essai « I 1 », il y a peu d'écart entre les essais pour la plupart des valeurs, et celles-ci se rapprochent ou surpassent même celles obtenues de « H 3 » et « H 4 ». Cependant, une variation notable au niveau des revenus générés est observée. Celle-ci est principalement

attribuable à la fluctuation des quantités de solide final produites, lesquelles dépendent des volumes de lixiviat et d'eau de rinçage récupérés. Ces fluctuations sont explicables par le fait qu'une grande partie des opérations sont effectuées manuellement, et elles ne sont pas préoccupantes pour l'instant, à l'échelle laboratoire. Les résultats de l'essai « J 1 » sont très satisfaisants et sont même parmi les meilleurs obtenus. Ainsi, pour l'aspect réactionnel et sans égard à l'aspect technique, le procédé semble applicable à grande échelle.

Le solide final obtenu de l'essai « J 1 », en raison de sa qualité et de sa quantité, a été désigné comme étant l'agent coagulant expérimental. Sa caractérisation détaillée de même que son efficacité en tant qu'agent d'enlèvement du phosphore seront présentées et discutées dans le prochain chapitre.

3.2.2.4 Influence du séchage de la boue rouge

Les séries « K » et « L » ont été effectuées près d'un an après la série « J ». Les essais de la série « K » ont été réalisés de la même façon que ceux de la série « I ». Les résultats obtenus, présentés dans les tableaux 3.33 et 3.34, confirment la reproductibilité du procédé. La longue période d'entreposage de la boue rouge (BR3) à température de la pièce et sous forme de pulpe (avant séchage, siccité de 52 %) ne semble pas avoir eu d'influence puisque les résultats de la série « K » sont comparables à ceux de la série « I ».

Les essais de la série « L » ont été effectués sur la pulpe BR3 pour vérifier si le séchage préalable de la boue avait affecté, positivement ou négativement, sur la solubilisation du fer et de l'aluminium. Afin d'obtenir des conditions identiques à celles des séries « I », « J » et « K », le volume d'eau ajouté au mélange réactionnel a été ajusté à la baisse en tenant compte de l'eau déjà contenue dans la pulpe. Les résultats obtenus, présentés dans les tableaux 3.35 et 3.36, sont en continuité avec ceux des séries précédentes, ce qui porte à croire que le séchage de la boue rouge n'a pas influencé les résultats. Ainsi, le procédé de transformation devrait pouvoir être appliqué directement sur les boues rouges rejetées par l'usine Vaudreuil de l'Alcan.

Tableau 3.33 : Bilans massique et économique des essais de la série K (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, 80 mL de H₂SO₄ 18 N, 18,75 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min)

Essais	K 1	K 2	K 3
Lixiviat recueilli (mL)	107	112	105
Eau de rinçage recueillie (mL)	152	153	145
Boue rouge résiduelle sèche (g)	22,6	25,2	22,4
Mélange Lixiviat - Eau de rinçage (mL)	259	265	250
pH	0,21	0,21	0,21
Densité (g/mL)	1,27	1,26	1,25
Volume de mélange déshydraté (mL)	150	150	150
Solide final (g)	48,2	45,7	48,8
Bilan massique			
Ratio Extrants/Intrants	0,80	0,81	0,76
Perte de masse des boues rouges (%)	43,4	37,0	44,0
Consommation de réactifs (kg/tbr)			
H ₂ SO ₄	1 765	1 765	1 765
NaCl	469	469	469
Production d'agent coagulant (kg/tbr)			
Fer	207	184	191
Aluminium	78,9	71,2	71,7
Bilan économique (\$Can/tbr)			
<i>Coûts</i>			
H ₂ SO ₄	177	177	177
NaCl	41	41	41
Total	218	218	218
<i>Revenus</i>			
Sel de fer	311	275	286
Sel d'aluminium	253	228	230
Total	563	503	516
Revenus - Coûts	345	285	298

Tableau 3.34 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série K (40 g de boue rouge sèche, concentration en solide de 20 %, 80 mL de H₂SO₄ 18 N, 18,75 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min)

Essais	K 1	K 2	K 3
Fer			
Masse de Fe initiale (g)	11,9	11,9	11,9
Conc. dans le lixiviat (g/L)	-	-	-
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	-	-	-
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	33,2	31,2	31,4
Conc. dans le solide final (g/kg)	99,5	90,9	94,0
Masse de Fe extraite (Lx + ER) (g)	8,59	8,28	7,84
Masse de Fe extraite (SF) (g)	4,80	4,16	4,58
Rendement d'extraction du Fe (Lx + ER) (%)	72,1	69,4	65,8
Rendement de solubilisation du Fe (%)	97,4	91,7	92,1
Rendement de déshydratation (%)	96,4	88,7	97,4
Rendement d'extraction du Fe (SF) (%)	69,5	61,6	64,1
Production de Fe (kg/tbr)	207	184	191
Aluminium			
Masse de Al initiale (g)	4,28	4,28	4,28
Conc. dans le lixiviat (g/L)	-	-	-
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	-	-	-
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	12,1	11,6	11,8
Conc. dans le solide final (g/kg)	37,9	35,3	35,3
Masse de Al extraite (Lx + ER) (g)	3,13	3,07	2,94
Masse de Al extraite (SF) (g)	1,83	1,61	1,72
Rendement d'extraction de Al (Lx + ER) (%)	73,2	71,8	68,7
Rendement de solubilisation de Al (%)	98,9	94,9	96,2
Rendement de déshydratation (%)	101	92,6	97,5
Rendement d'extraction de Al (SF) (%)	73,8	66,5	67,0
Production de Al (kg/tbr)	78,9	71,2	71,7

Tableau 3.35 : Bilans massique et économique des essais de la série L (76,8 g de boue rouge humide, concentration en solide de 20 %, 80 mL de H₂SO₄ 18 N, 18,75 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min)

Essais	L 1	L 2	L 3
Lixiviat recueilli (mL)	95	85	95
pH	0,10	0,07	-
Densité (g/mL)	1,36	1,37	1,43
Eau de rinçage recueillie (mL)	127	130	124
pH	0,47	0,48	0,51
Densité (g/mL)	1,16	1,16	1,15
Boue rouge résiduelle sèche (g)	20,6	22,5	19,9
Mélange Lixiviat - Eau de rinçage (mL)	222	215	219
Volume de mélange déshydraté (mL)	151	150	150
Solide final (g)	49,0	50,2	49,2
Bilan massique			
Ratio Extrants/Intrants	0,70	0,68	0,69
Perte de masse des boues rouges (%)	48,4	43,8	50,2
Consommation de réactifs (kg/tbr)			
H ₂ SO ₄	1 765	1 765	1 765
NaCl	469	469	469
Production d'agent coagulant (kg/tbr)			
Fer	166	178	166
Aluminium	68,1	69,9	67,2
Bilan économique (\$Can/tbr)			
<i>Coûts</i>			
H ₂ SO ₄	177	177	177
NaCl	41	41	41
Total	218	218	218
<i>Revenus</i>			
Sel de fer	249	267	250
Sel d'aluminium	218	224	215
Total	467	491	465
Revenus - Coûts	250	273	247

Tableau 3.36 : Rendements de production de fer et d'aluminium pour les essais de la série L (76,8 g de boue rouge humide, concentration en solide de 20 %, 80 mL de H₂SO₄ 18 N, 18,75 g de NaCl, réaction à 110 °C pendant 120 min)

Essais	L 1	L 2	L 3
Fer			
Masse de Fe initiale (g)	11,9	11,9	11,9
Conc. dans le lixiviat (g/L)	51,9	51,3	54,9
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	17,9	18,2	17,3
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	33,7	33,9	34,0
Conc. dans le solide final (g/kg)	96,0	106,9	94,0
Masse de Fe extraite (Lx + ER) (g)	7,20	6,73	7,35
Masse de Fe extraite (SF) (g)	4,70	5,37	4,62
Rendement d'extraction du Fe (Lx + ER) (%)	60,4	56,5	61,7
Rendement de solubilisation du Fe (%)	95,3	91,9	98,6
Rendement de déshydratation (%)	92,3	106	90,5
Rendement d'extraction du Fe (SF) (%)	55,8	59,7	55,9
Production de Fe (kg/tbr)	166	178	166
Aluminium			
Masse de Al initiale (g)	4,28	4,28	4,28
Conc. dans le lixiviat (g/L)	20,4	19,9	21,5
Conc. dans l'eau de rinçage (g/L)	6,79	6,90	6,59
Conc. dans le mélange Lixiviat - Eau de rinçage (g/L)	12,6	12,7	12,9
Conc. dans le solide final (g/kg)	37,9	41,0	36,9
Masse de Al extraite (Lx + ER) (g)	2,80	2,59	2,86
Masse de Al extraite (SF) (g)	1,86	2,06	1,82
Rendement d'extraction de Al (Lx + ER) (%)	65,4	60,4	66,8
Rendement de solubilisation de Al (%)	103	98,4	107
Rendement de déshydratation (%)	97,3	108	94,0
Rendement d'extraction de Al (SF) (%)	63,6	65,4	62,8
Production de Al (kg/tbr)	68,1	69,9	67,2

3.2.3 Procédé optimisé

Étant donné les résultats présentés dans les sections précédentes et tenant compte des limites du cadre des présents travaux de maîtrise, le protocole utilisé pour l'essai « J 1 » est considéré comme étant le procédé optimisé de transformation des boues rouges. La figure 3.9 présente le schéma de ce procédé.

Bien que possédant quelques similitudes avec le procédé breveté par Gnyra et Verghese en 1978 (*cf.* section 1.2.2.1.2) (utilisation d'acide sulfurique et produit final solide, notamment), le procédé ici développé se démarque des travaux effectués dans le passé. En effet, l'acide chlorhydrique, très coûteux, est généré dans le milieu réactionnel par l'intermédiaire du chlorure de sodium plutôt qu'ajouté directement. De plus, les quantités d'eau utilisées sont relativement importantes, de façon à permettre la séparation des phases solide et liquide et de ne conserver que la fraction enrichie en fer et en aluminium, sous forme soluble. Ainsi, même s'il est sous forme solide, le coagulant obtenu ne contient pas de matières insolubles qui, lors de son utilisation pour le traitement d'eaux usées, augmenteraient inutilement les volumes de boues générés. De plus, la séparation de la fraction insoluble rend possible une éventuelle valorisation de ces boues rouges résiduelles. Cet aspect est abordé dans la section suivante.

L'utilisation de résidus industriels, les boues rouges, pour la fabrication d'un agent coagulant destiné au traitement des eaux usées constitue un pas vers le développement durable. Toutefois, afin d'aller plus de l'avant dans cette direction, des améliorations pourraient probablement être apportées suite à des recherches supplémentaires en vue d'une application réelle du procédé. En effet, des travaux pourraient être menés afin de vérifier la possibilité de minimiser la quantité d'acide employée. Cette amélioration pourrait passer par la maximisation du potentiel acide des réactifs, notamment en récupérant et en condensant les vapeurs acides émises lors des étapes de chauffage et de déshydratation. De plus, la récupération et la recirculation de cette eau, indépendamment de son potentiel acide, permettraient de réduire les besoins en « nouvelle » eau au début du procédé et/ou lors du rinçage des boues rouges résiduelles. Par ailleurs, toujours dans la perspective du développement durable, l'énergie impliquée (chauffage, déshydratation) pourrait être minimisée, par exemple en récupérant la chaleur à même l'usine de l'Alcan, à Jonquière, ou à partir d'une autre entreprise, selon la localisation de l'usine de transformation des boues rouges. Enfin, la valorisation des boues rouges résiduelles s'inscrirait également dans la ligne de pensée du développement durable.

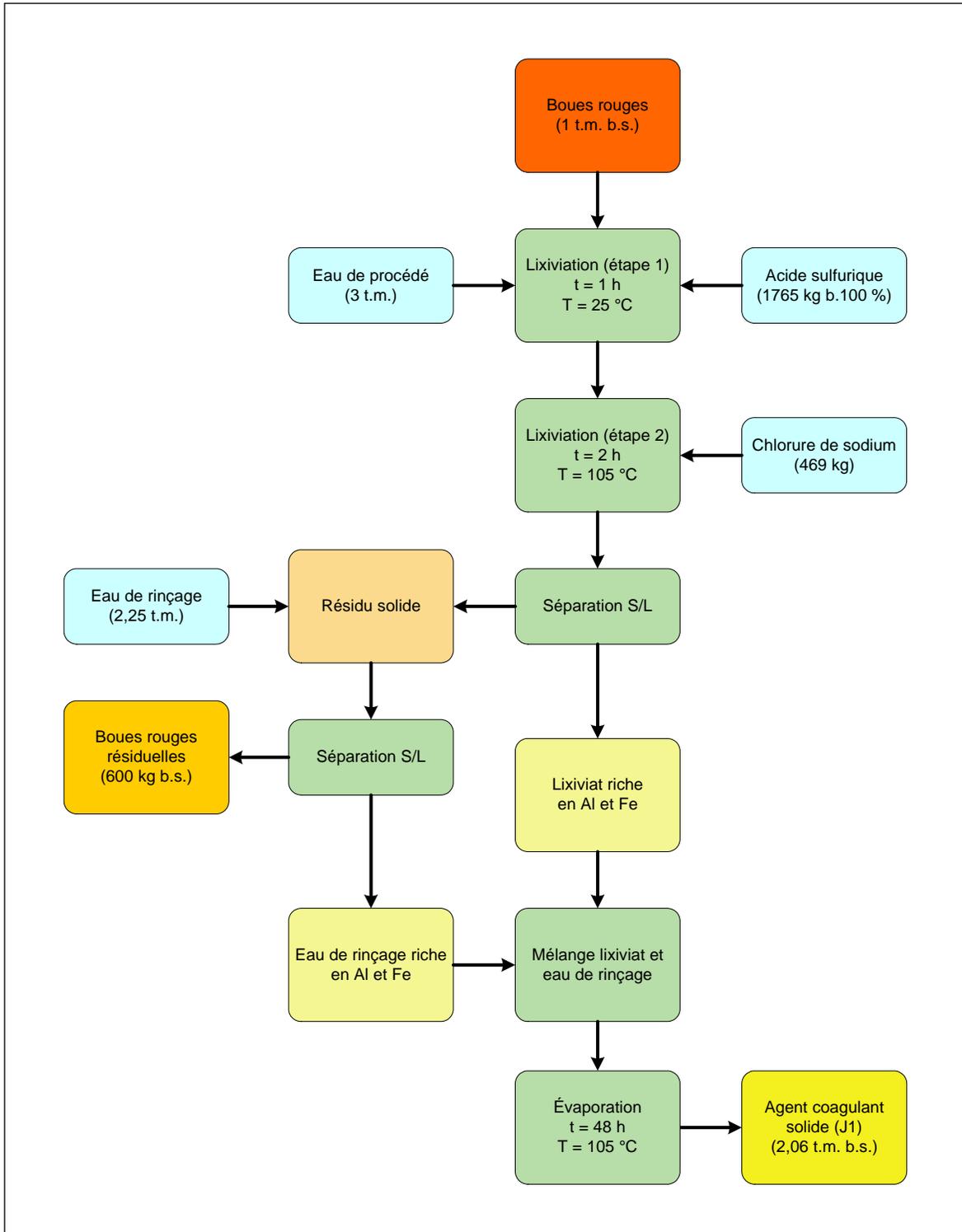


Figure 3.9 : Schéma du procédé optimisé de transformation des boues rouges (t.m. : tonne métrique, b.s. : base sèche, t : temps, T : température, b. : base, S/L : solide/liquide)

3.2.4 Composition des boues rouges résiduelles

Les boues rouges résiduelles constituent le résidu solide issu du procédé de transformation. Les quantités générées lors des essais ont été présentées dans les tableaux précédents. Pour les séries « I » à « L », ces résidus représentent, en moyenne et sur une base sèche, environ 60 % de la masse initiale de boue rouge utilisée dans le procédé. En ce qui concerne la composition des boues rouges résiduelles, elle est présentée dans le tableau 3.37 pour les séries « I » à « L ». Tous les résidus de la série « I » ont été analysés et une moyenne a été calculée. Pour les séries « K » et « L », les résidus des 3 essais ont été mélangés puis les échantillons combinés ont été analysés.

Tableau 3.37 : Composition des boues rouges résiduelles des séries I, J, K et L, en comparaison avec la boue rouge de départ BR3

Éléments (mg/kg)	I (moyenne)	J 1	K 123	L 123	Boue BR3
Aluminium	34 100	38 700	35 800	36 700	106 000
Cadmium	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Calcium	19 800	20 300	17 600	19 200	16 900
Chrome	400	430	351	364	1 080
Cuivre	37,6	74,7	29,1	38,1	58,5
Fer	108 000	120 000	100 000	104 000	296 000
Magnésium	275	292	< LD	< LD	368
Manganèse	133	140	110	120	190
Nickel	62,0	156	47,2	39,6	80,2
Phosphore	604	731	575	648	1 210
Plomb	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Sodium	54 400	54 700	73 800	68 400	75 000
Soufre	119 000	127 000	132 000	127 000	1 760
Titane	47 100	48 600	42 600	46 300	33 300
Zinc	< LD	97,5	14,6	22,8	112

En comparant la composition des résidus avec celle de la boue rouge de départ, il semble que le calcium et le titane n'aient pas été dissous par le procédé et ils se retrouvent ainsi concentrés. Le soufre se retrouve également en quantité beaucoup plus importante dans les résidus que dans la boue rouge. Cela est attribuable aux grandes quantités d'acide sulfurique utilisées.

Par ailleurs, nonobstant le soufre, les principaux constituants des boues rouges résiduelles sont les mêmes que dans le substrat de départ. Le fer, l'aluminium et le titane sont les seuls éléments présentant un intérêt commercial. Aucun essai n'a été réalisé en ce sens, mais il serait intéressant

d'appliquer le procédé de transformation aux résidus. Ce traitement pourrait peut-être permettre de récupérer des quantités supplémentaires de fer et d'aluminium, mais surtout aurait peut-être pour effet de concentrer davantage le titane dans le nouveau résidu. Cette deuxième possibilité serait avantageuse puisque le titane possède une valeur commerciale intéressante lorsqu'il est en concentration suffisamment élevée.

CHAPITRE 4: RÉSULTATS ET DISCUSSION II – AGENT COAGULANT EXPÉRIMENTAL

4.1 Caractérisation de l'agent coagulant expérimental

Le solide obtenu du séchage du lixiviat de l'essai « J 1 » constitue l'agent coagulant expérimental. Il a été analysé par ICP-AES après dissolution dans l'eau déminéralisée et par fluorescence-X. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 4.1. Selon l'analyse par ICP-AES, l'agent coagulant contient 3,3 % d'aluminium et 9,2 % de fer, sur une base massique. Une méthode colorimétrique a été employée pour déterminer les proportions des différents états d'oxydation du fer. Il a ainsi été évalué que 97 % du fer est sous la forme Fe^{3+} , le reste étant sous la forme Fe^{2+} . Cette situation est souhaitable puisque le fer(II) ne peut être utilisé directement pour la précipitation du phosphore à moins de fournir de l'oxygène, tel qu'expliqué dans la revue de littérature présentée au début de cet ouvrage.

Tableau 4.1 : Composition de l'agent coagulant expérimental J1

Éléments (mg/kg)	Analyse par ICP-AES	Analyse du COREM par fluorescence X
Aluminium	33 000	34 700
Cadmium	0,296	-
Calcium	1 830	1 570
Chrome	347	274
Cuivre	5,95	-
Fer	91 800	81 100
Magnésium	143	< 603
Manganèse	43,7	< 77,4
Nickel	23,8	-
Phosphore	351	349
Plomb	9,12	-
Potassium	129	166
Silicium	-	< 467
Sodium	81 300	92 000
Soufre	214 000	-
Titane	-	1 200
Zinc	27,4	-

L'agent coagulant J1 a également été analysé par diffraction des rayons X. Les phases cristallines qui ont pu être identifiées sont le $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ (> 15 %), le NaHSO_4 (> 15 %) et le $\text{Al}_5\text{Cl}_3(\text{OH})_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (< 5 %). La figure 4.1 présente le diffractogramme obtenu lors de cette analyse.

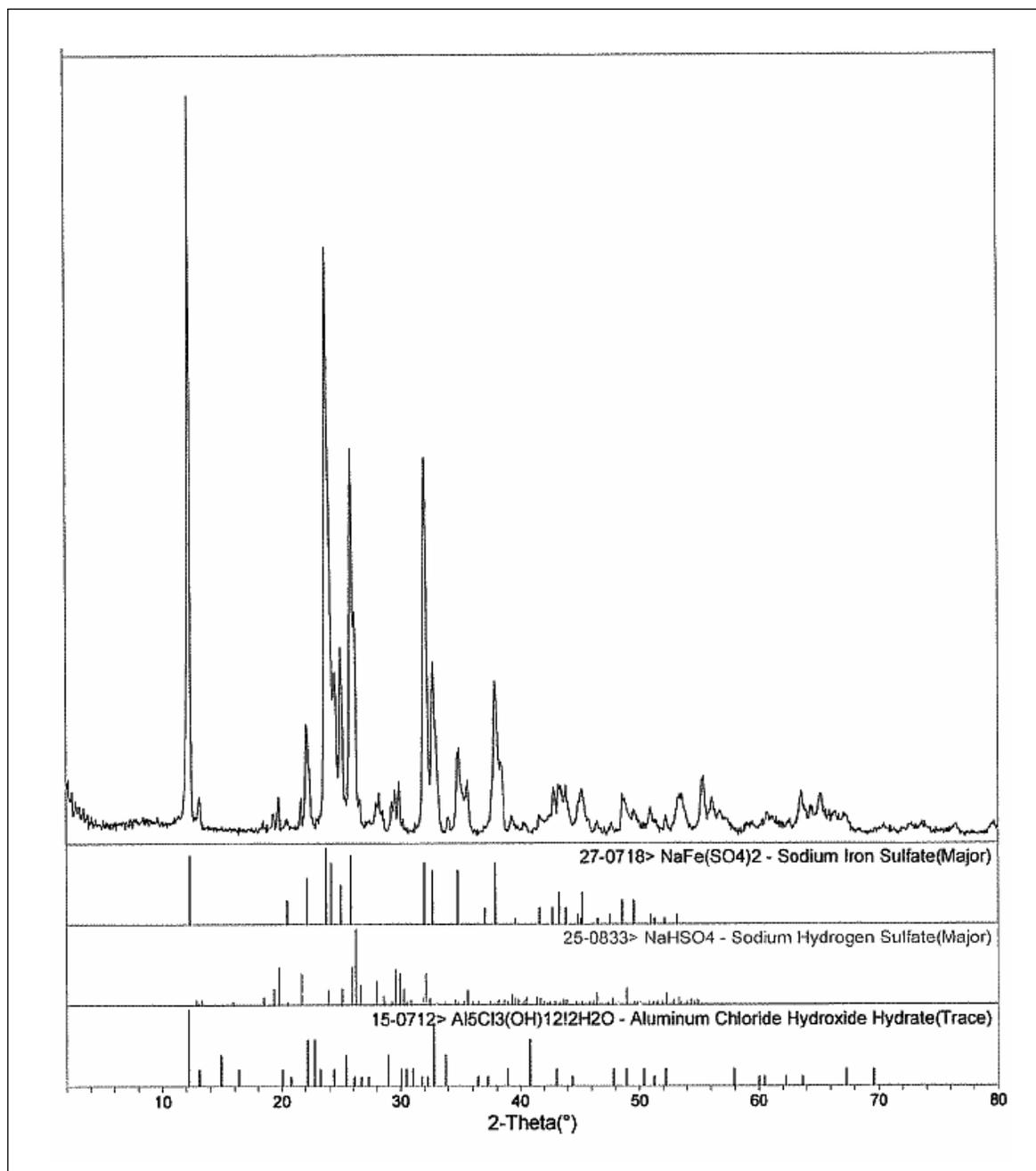


Figure 4.1 : Diffractogramme obtenu pour l'agent coagulant J1 par diffraction des rayons X

La solubilité maximale de l'agent J1 n'a pas été déterminée. Cependant, une solution de 35 g/L dans l'eau déminéralisée a pu être préparée. Il est à noter que la dissolution fut assez lente, ce qui pourrait être problématique dans le cadre d'une application industrielle. En effet, la solution a dû être agitée pendant toute une nuit, à la température de la pièce, afin d'assurer la dissolution complète du solide. Le pH de la solution obtenue était de 1,61, ce qui démontre le caractère acide de l'agent coagulant.

4.2 Essais de déphosphatation

Les essais de déphosphatation ont été effectués sur des solutions de phosphate de potassium monobasique, de concentration allant de 5 à 100 mg-P/L. Ainsi, comme aucune matière organique ou en suspension n'était présente, le phosphore dissous représentait la totalité du phosphore présent dans les effluents synthétiques. Bien que ces effluents synthétiques n'étaient pas représentatifs de la réalité, mais constituaient plutôt un système simplifié, ceux-ci étaient adéquats pour réaliser des essais préliminaires visant à faire une première évaluation du potentiel déphosphatant de l'agent expérimental. Pour fins de comparaison, des essais de déphosphatation ont également été réalisés avec des agents coagulants commerciaux parmi les plus utilisés, soit l'alun, le chlorure ferrique et le sulfate ferrique. Les essais ont été effectués en triplicata et les valeurs moyennes sont présentées aux figures 4.2 à 4.6. Afin que les conditions expérimentales soient les plus constantes possible, tous les agents coagulants ont été dilués de façon à obtenir des solutions de 0,1 éq./L, soit 0,1 mole de fer et/ou d'aluminium, indistinctement, par litre de solution. Ces solutions ont été ajoutées en utilisant des doses qui correspondent à 0,5, 0,75, 0,50, 1,0 et 1,5 éq./mol-P. Rappelons que la réaction chimique de précipitation du phosphate par des coagulants à base de fer ou d'aluminium se fait théoriquement dans un rapport de 1 éq./mol-P. Enfin, le pH des effluents synthétiques a été ajusté à l'aide de NaOH de façon à ce que le pH après ajout des agents coagulants soit entre 6,5 et 7,0. Les valeurs moyennes des mesures de pH au tout début de la coagulation (pH Début) et à la fin de la floculation (pH Fin) pour chaque condition d'essai sont présentées aux tableaux 4.2 à 4.6. Enfin, pour chaque effluent synthétique, afin de vérifier l'influence de l'ajustement du pH, un contrôle a été fait à l'aide de témoins n'ayant pas reçu de coagulant et dont certains avaient reçu la dose de NaOH utilisée la plus élevée. Les analyses ont confirmé que le NaOH n'entraînait aucun enlèvement significatif du phosphore.

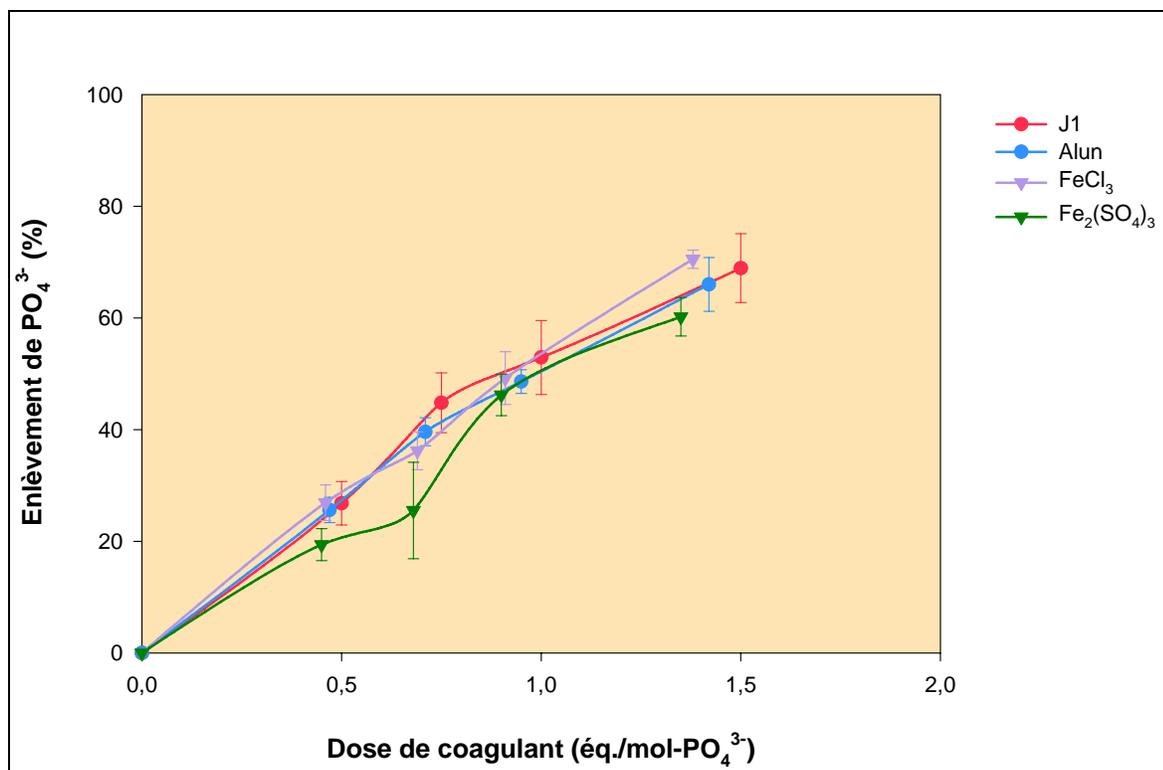


Figure 4.2 : Enlèvement du phosphore d'un effluent synthétique de concentration initiale de 5 mg-P/L (les barres d'erreur représentent les écart-types.)

Tableau 4.2 : Valeurs moyennes de pH au début et à la fin de la déphosphatation d'un effluent synthétique de concentration initiale de 5 mg-P/L

Agent coagulant	Dose (éq./mol-P)	pH	
		Début	Fin
J1	0,50	6,8	6,5
	0,75	6,7	6,5
	1,00	6,8	6,5
	1,50	6,8	6,5
Alun	0,47	6,9	6,6
	0,71	6,9	6,6
	0,95	6,9	6,6
	1,42	6,9	6,5
FeCl₃	0,46	6,8	6,5
	0,69	6,6	6,3
	0,91	6,4	6,2
	1,38	6,4	6,2
Fe₂(SO₄)₃	0,45	6,7	6,4
	0,68	6,7	6,4
	0,90	6,6	6,3
	1,35	6,4	6,2

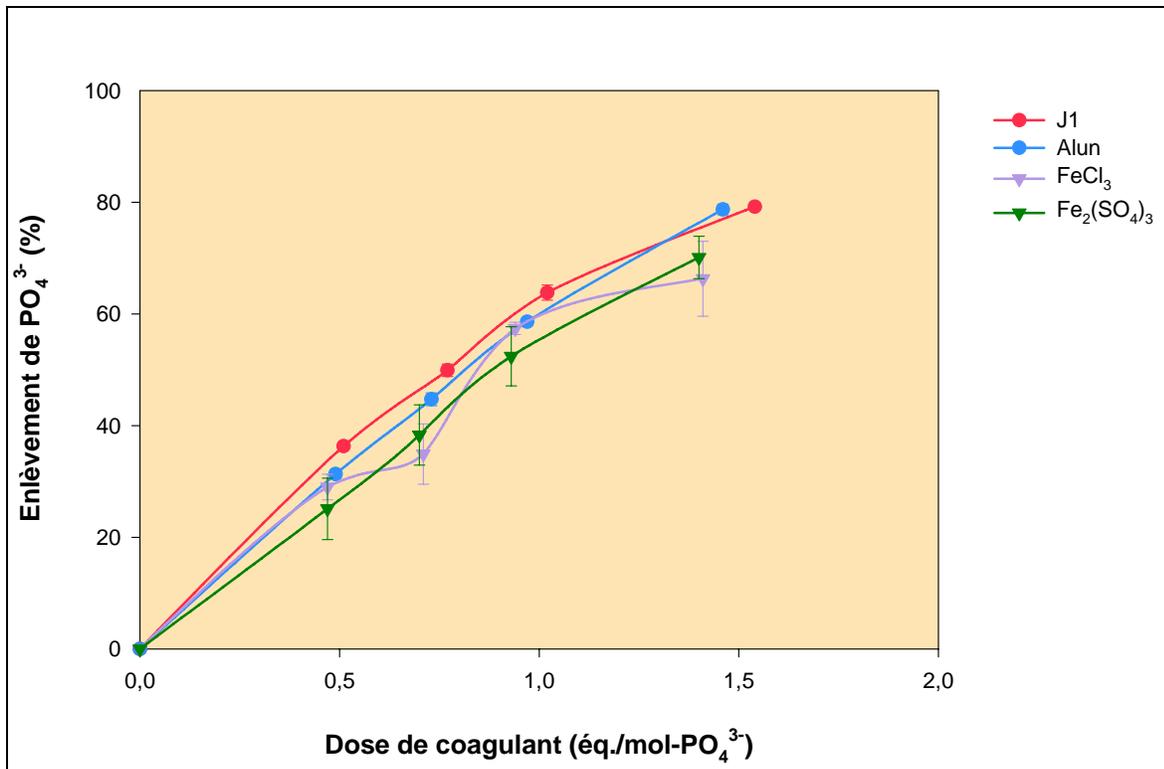


Figure 4.3 : Enlèvement du phosphore d'un effluent synthétique de concentration initiale de 10 mg-P/L

Tableau 4.3 : Valeurs moyennes de pH au début et à la fin de la déphosphatation d'un effluent synthétique de concentration initiale de 10 mg-P/L

Agent coagulant	Dose (éq./mol-P)	pH	
		Début	Fin
J1	0,51	6,6	6,3
	0,77	6,6	6,4
	1,02	6,6	6,4
	1,54	6,7	6,5
Alun	0,49	7,0	6,7
	0,73	7,0	6,7
	0,97	6,8	6,6
	1,46	6,7	6,6
FeCl₃	0,47	6,8	6,6
	0,71	6,8	6,6
	0,94	6,6	6,4
	1,41	6,5	6,4
Fe₂(SO₄)₃	0,47	6,9	6,8
	0,70	6,8	6,7
	0,93	6,5	6,5
	1,40	6,5	6,5

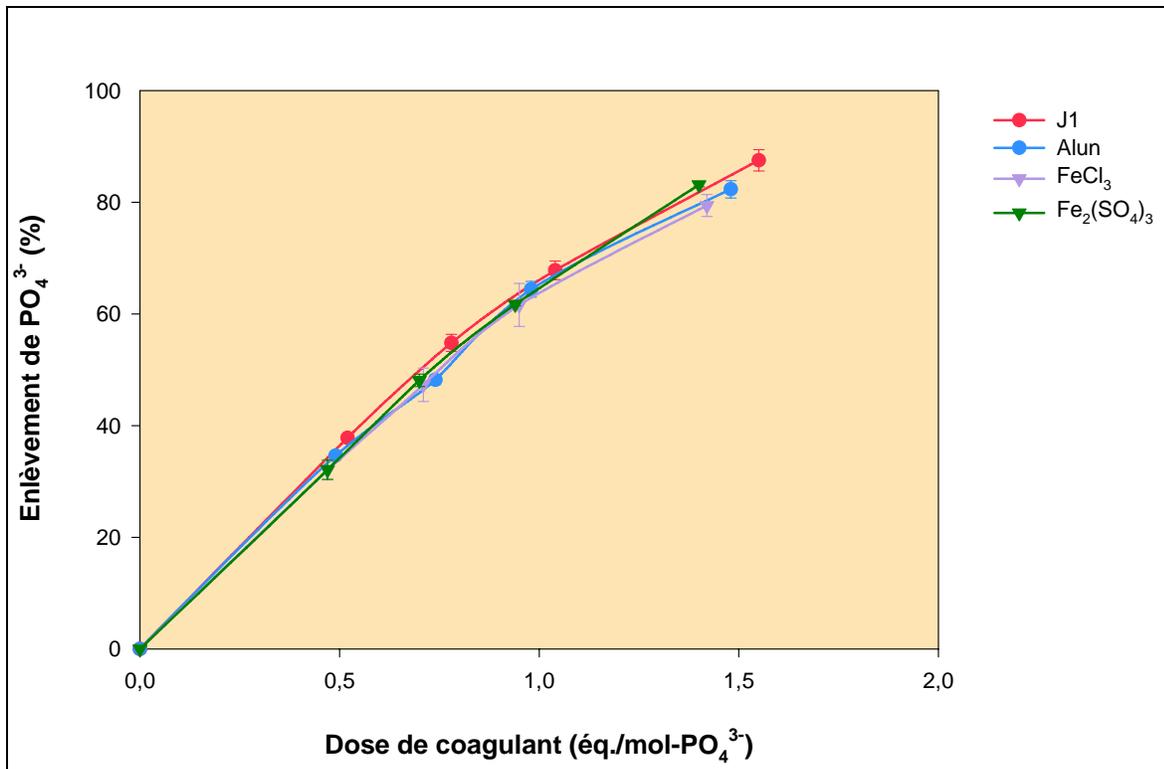


Figure 4.4 : Enlèvement du phosphore d'un effluent synthétique de concentration initiale de 25 mg-P/L

Tableau 4.4 : Valeurs moyennes de pH au début et à la fin de la déphosphatation d'un effluent synthétique de concentration initiale de 25 mg-P/L

Agent coagulant	Dose (éq./mol-P)	pH	
		Début	Fin
J1	0,52	6,7	6,6
	0,78	6,7	6,5
	1,04	6,7	6,7
	1,55	6,6	6,5
Alun	0,49	6,9	6,7
	0,74	7,0	6,8
	0,98	6,7	6,6
	1,48	6,8	6,7
FeCl₃	0,47	6,9	6,7
	0,71	6,7	6,6
	0,95	6,7	6,6
	1,42	6,7	6,6
Fe₂(SO₄)₃	0,47	7,0	6,8
	0,70	6,7	6,5
	0,94	6,6	6,5
	1,40	6,5	6,4

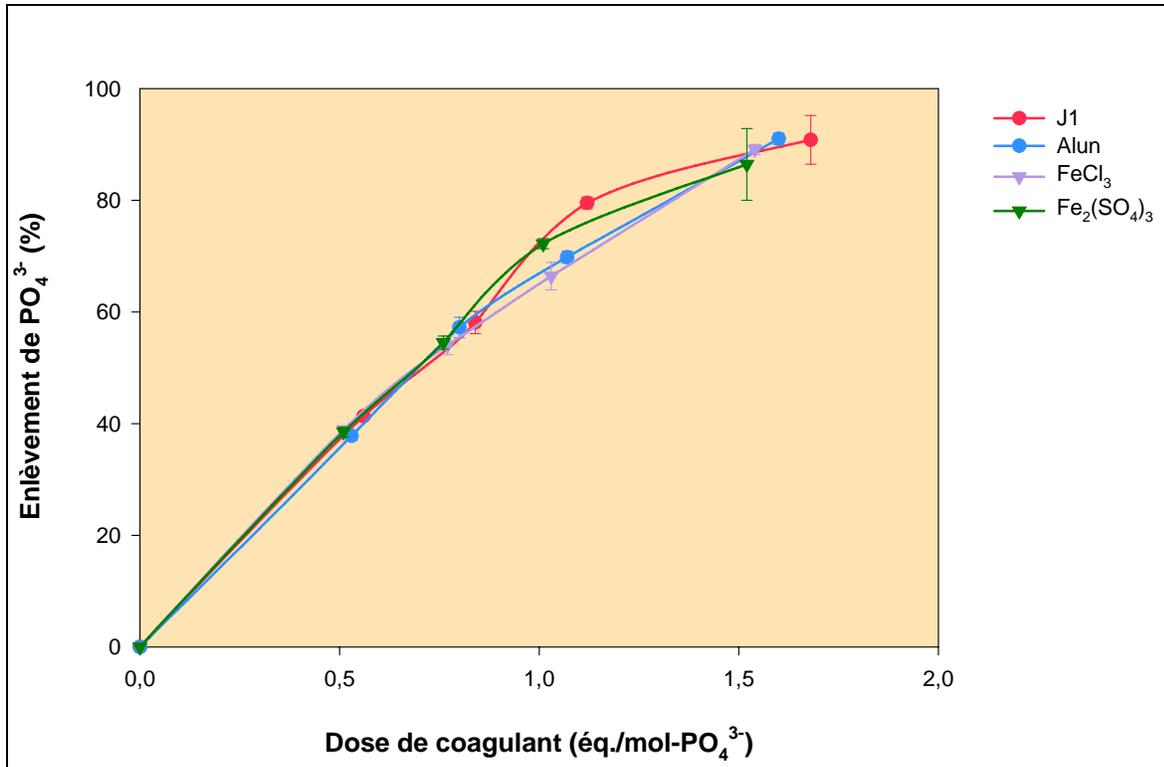


Figure 4.5 : Enlèvement du phosphore d'un effluent synthétique de concentration initiale de 50 mg-P/L

Tableau 4.5 : Valeurs moyennes de pH au début et à la fin de la déphosphatation d'un effluent synthétique de concentration initiale de 50 mg-P/L

Agent coagulant	Dose (éq./mol-P)	pH	
		Début	Fin
J1	0,56	7,0	6,9
	0,84	7,1	7,0
	1,12	6,3	6,4
	1,68	6,5	6,7
Alun	0,53	7,0	6,8
	0,80	6,7	6,6
	1,07	6,8	6,8
	1,60	6,7	6,8
FeCl₃	0,51	6,9	6,8
	0,77	6,9	6,9
	1,03	6,8	6,7
	1,54	6,6	6,6
Fe₂(SO₄)₃	0,51	6,8	6,7
	0,76	6,6	6,5
	1,01	6,4	6,3
	1,52	6,5	6,5

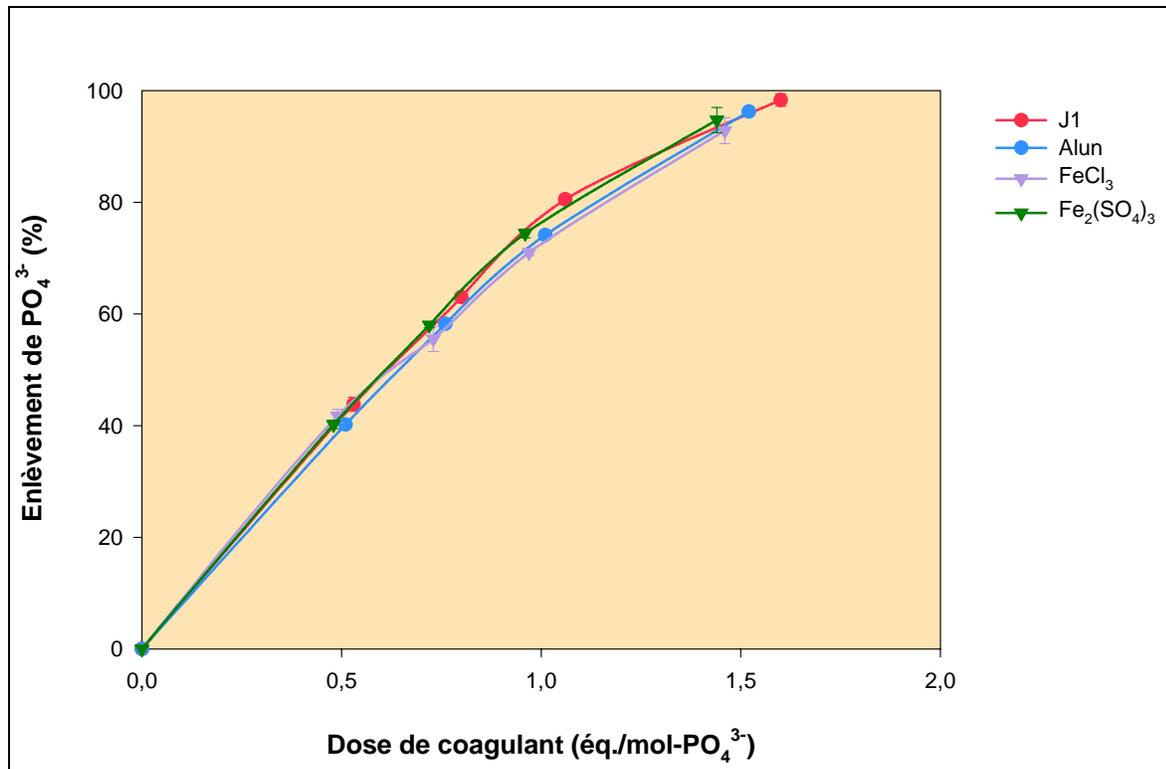


Figure 4.6 : Enlèvement du phosphore d'un effluent synthétique de concentration initiale de 100 mg-P/L

Tableau 4.6 : Valeurs moyennes de pH au début et à la fin de la déphosphatation d'un effluent synthétique de concentration initiale de 100 mg-P/L

Agent coagulant	Dose (éq./mol-P)	pH	
		Début	Fin
J1	0,53	6,8	6,7
	0,80	6,6	6,6
	1,06	6,4	6,4
	1,60	6,1	4,2
Alun	0,51	6,8	6,7
	0,76	6,7	6,6
	1,01	6,6	6,6
	1,52	6,3	6,5
FeCl₃	0,49	6,9	6,8
	0,73	6,8	6,7
	0,97	7,0	6,9
	1,46	6,0	6,0
Fe₂(SO₄)₃	0,48	6,9	6,8
	0,72	6,8	-
	0,96	5,7	4,3
	1,44	6,2	5,7

Les résultats présentés aux figures 4.2 à 4.6 démontrent bien que l'agent coagulant expérimental, J1, possède un pouvoir déphosphatant aussi bon que les coagulants commerciaux. En effet, avec une dose d'environ 1,5 éq./mol-P et sur un effluent de 5 mg-P/L, l'agent J1 a enlevé 70 % du phosphore, comparativement à 66, 70 et 60 %, respectivement pour l'alun, le chlorure ferrique et le sulfate ferrique, tandis que sur l'effluent de 100 mg-P/L et en utilisant la même dose de coagulant, l'enlèvement du phosphore a été de 98 % pour J1 et de 96, 93 et 95 % pour les autres agents, respectivement.

Par ailleurs, il est difficile de comparer ces résultats avec ceux relevés dans la littérature (*cf.* section 1.2.2.1.2) puisque les dosages utilisés ne sont pas les mêmes. En effet, Gnyra et Verghese (1978), qui ont travaillé sur des effluents contenant 4,6 et 8,2 mg-P/L, ont utilisé 0,2 g de leur produit par litre d'eau usée à traiter, tandis qu'ici, au dosage le plus élevé (1,5 éq./mol-P), ce sont 0,08 et 0,17 g/L qui ont été utilisés, respectivement pour les solutions contenant 5 et 10 mg-P/L. Pour l'effluent le moins chargé, Gnyra et Verghese ont obtenu un enlèvement du phosphore de 87 %, et un enlèvement de 100 % pour le second effluent. Dans le cas de J1, les taux d'enlèvement obtenus

pour les effluents synthétiques correspondants sont de 70 % et 79 %, respectivement. Ainsi, considérant que les dosages utilisés avec J1 sont plus faibles (moins de la moitié dans le cas de la solution de 5 mg-P/L), il est réaliste de croire que l'agent coagulant expérimental peut offrir des performances comparables à celles publiées par Gnyra et Verghese.

Enfin, le rapport molaire [phosphore enlevé/coagulant ajouté] est lui aussi semblable d'un agent coagulant à l'autre et varie de 0,46 à 0,82 pour J1, selon les conditions. Pour tous les agents coagulant, la tendance est à une diminution de ce rapport lorsque la dose de coagulant augmente (pour un même effluent), et à une augmentation lorsque la concentration initiale en phosphore de l'effluent augmente (pour une même dose de coagulant). Le tableau 4.7 présente ces résultats en détail.

Tableau 4.7 : Valeurs moyennes des rapports molaires [phosphore enlevé/coagulant ajouté] pour chaque effluent synthétique et chaque dose de coagulant (les doses indiquées sont des moyennes)

Agent coagulant	Dose ($\text{éq.}/\text{mol-P}$)	Concentration initiale en P de l'effluent (mg/L)				
		5	10	25	50	100
		Rapport molaire [P enlevé/coagulant ajouté] (mol/mol)				
J1	0,52	0,53	0,71	0,73	0,74	0,82
	0,79	0,59	0,65	0,71	0,69	0,79
	1,05	0,52	0,62	0,65	0,71	0,76
	1,57	0,46	0,51	0,56	0,54	0,62
Alun	0,50	0,54	0,64	0,70	0,71	0,80
	0,75	0,56	0,61	0,65	0,72	0,77
	1,00	0,51	0,60	0,65	0,65	0,73
	1,49	0,46	0,54	0,56	0,57	0,63
FeCl₃	0,48	0,58	0,57	0,67	0,76	0,86
	0,72	0,52	0,46	0,66	0,70	0,76
	0,96	0,54	0,61	0,65	0,65	0,73
	1,44	0,51	0,46	0,56	0,58	0,64
Fe₂(SO₄)₃	0,47	0,42	0,51	0,69	0,76	0,84
	0,71	0,35	0,53	0,68	0,72	0,81
	0,95	0,51	0,56	0,66	0,71	0,77
	1,42	0,45	0,51	0,59	0,57	0,66

4.3 Comparaison des impuretés des agents coagulants

Puisque l'agent déphosphatant expérimental est issu de la valorisation d'un résidu industriel, un résidu minier de surcroît, celui-ci comporte certaines impuretés, principalement des métaux, qui doivent être étudiées de façon à évaluer les risques qui leurs sont associés. En effet, deux voies peuvent être empruntées par ces impuretés, soit l'effluent traité et les boues d'épuration. Si les impuretés restent en solution et se retrouvent dans l'effluent en concentration élevée, l'autorisation d'utiliser l'agent déphosphatant expérimental pourrait être compromise. Par exemple, des concentrations élevées en certains métaux toxiques dans l'effluent traité représenterait un risque direct pour la faune aquatique et pour la santé humaine (Gouvernement du Québec, 2005). Par ailleurs, si les impuretés se retrouvent dans les boues d'épuration, c'est la valorisation de celles-ci qui pourraient être affectée par des teneurs élevées puisque qu'il existe des critères régissant l'usage des matières résiduelles fertilisantes (Gouvernement du Québec, 2004b).

Puisque les essais de déphosphatation n'ont été réalisés que sur des effluents synthétiques, l'étude du devenir des impuretés de l'agent coagulant expérimental n'a pas été faite. Cependant, afin d'estimer sommairement si certaines impuretés risquent de compromettre l'utilisation de l'agent J1 pour le traitement des eaux usées, sa composition a été comparée à celles des coagulants commerciaux utilisés lors des essais de déphosphatation. Ainsi, le tableau 4.8 présente leurs teneurs en différents éléments, pour des échantillons de taille choisie de façon à contenir 1 éq. de coagulant, soit une mole de fer et/ou d'aluminium (ou encore la quantité de coagulant théoriquement nécessaire pour précipiter une mole de phosphore).

Tableau 4.8 : Composition des agents déphosphatants pour un échantillon contenant 1 éq. de coagulant (analyses effectuées par ICP-AES)

Éléments (mg ou mg/éq.)	J1 (393 g)	Alun (940 mL ^a)	FeCl3 (693 mL ^a)	FeSO4 (628 mL ^a)
Aluminium	12 900	27 000	113	42,3
Cadmium	0,117	< 0,858	0,367	0,391
Calcium	718	162	77,4	17,8
Chrome	136	< 0,616	45,4	1,22
Cuivre	2,34	0,982	26,6	< 1,16
Fer	29 100	31,2	55 800	55 800
Magnésium	56,4	16,9	56,1	1 930
Manganèse	17,2	0,461	293	352
Nickel	9,37	1,77	30,3	25,5
Phosphore	138	17,3	8,84	17,8
Plomb	3,59	< 2,03	5,43	< 1,35
Potassium	50,9	16,5	10,0	4,21
Sodium	32 000	411	62,4	301
Soufre	84 100	58 600	347	60 700
Zinc	10,8	0,509	24,4	40,3

^a Tel que reçu de EagleBrook

L'examen du tableau 4.8 démontre que la plupart des impuretés de J1 sont retrouvées dans des proportions semblables ou inférieures à celles des autres agents coagulants étudiés, lesquels sont autorisés pour le traitement des eaux usées. Ainsi, il est fort probable que ces éléments ne soient pas problématiques. Cependant, le chrome se retrouve dans J1 dans une proportion supérieure à celles des autres agents. Ce métal lourd devra donc être suivi avec attention lors d'une étude approfondie du devenir des impuretés de J1.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Afin d'éviter l'eutrophisation des plans d'eau causée par des apports massifs de nutriments, les stations d'épuration des eaux usées municipales, de même que certaines industries, doivent procéder à une déphosphatation. Une des méthodes pour y parvenir est le traitement physico-chimique faisant appel à des sels de fer ou d'aluminium pour précipiter le phosphore.

Par ailleurs, la production de l'aluminium implique annuellement le rejet de plus de 70 millions de tonnes métriques de boues rouges (sur une base sèche) un peu partout dans le monde. Ces résidus industriels sont, pour le moment, entreposés dans des sites de stockage et aucun usage de masse ne leur est connu. Le projet de recherche présenté dans ce mémoire visait à tirer profit du potentiel qu'offre la boue rouge, en raison de son contenu en fer et en aluminium, afin d'en faire un agent coagulant pour la déphosphatation des eaux usées.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont su démontrer qu'il est effectivement possible de transformer les boues rouges, de façon économiquement rentable sur la base des produits chimiques impliqués, de façon à en faire un agent coagulant efficace pour l'enlèvement du phosphore des eaux usées. Pour en arriver à cette conclusion, plusieurs essais de lixiviation ont été réalisés sur les boues rouges. Les paramètres qui ont été variés sont les réactifs ainsi que leurs concentrations et leurs dosages, la concentration en solide du mélange réactionnel, de même que le temps et la température de réaction. Le procédé de traitement des boues rouges a été optimisé en maximisant la solubilisation du fer et de l'aluminium, tout en minimisant les coûts associés aux produits chimiques. Par la suite, des essais de déphosphatation ont été effectués avec le produit résultant du procédé optimisé, en comparaison avec d'autres agents coagulants commerciaux, afin d'en évaluer le pouvoir déphosphatant.

Le procédé de transformation optimisé consiste à traiter la boue rouge séchée et broyée en lui ajoutant 3 t/tbr d'eau et 1 765 kg/tbr d'acide sulfurique (concentration en solide du mélange = 20 %, température = 25 °C, temps de réaction = 1 h), puis 469 kg/tbr de chlorure de sodium (température = 105 °C, temps de réaction = 2 h). À la fin de la réaction, la séparation solide/liquide du mélange permet d'obtenir un lixiviat riche en fer et en aluminium. Le résidu solide est lavé avec de l'eau et cette eau de rinçage, également enrichie en fer et en aluminium, est récupérée et mélangée au lixiviat. La déshydratation de ce mélange liquide par chauffage à 105 °C

permet d'obtenir un agent coagulant sous forme solide (2,06 t/tbr) contenant 3,3 % d'aluminium et 9,2 % de fer, sur une base massique.

Les essais de déphosphatation sur des solutions de phosphate de potassium ont démontré que cet agent coagulant expérimental possède un pouvoir déphosphatant comparable à celui d'agents coagulants commerciaux présentement utilisés pour le traitement des eaux usées. Dans le système simplifié (sans matières organiques ou en suspension) utilisé pour les essais, l'agent coagulant expérimental a réalisé des enlèvements du phosphore de 70 et 98 %, respectivement, sur des solutions contenant initialement 5 et 100 mg-P/L, et ce à une dose de 1,5 mol-(Al+Fe)/mol-P.

En tenant compte des limites du cadre des présents travaux de maîtrise, le procédé décrit précédemment est considéré optimisé. Cependant, afin d'en arriver à la commercialisation de l'agent coagulant ici développé, d'autres travaux devront être réalisés dans le futur.

D'une part, le procédé de transformation des boues devra faire l'objet d'analyses économique et technique approfondies. En effet, lors de la préparation de ce mémoire, seuls les coûts en produits chimiques et les revenus associés au contenu en fer et en aluminium ont été considérés. Or, comme le procédé s'effectue à haute température et implique une étape de séchage (déshydratation), des frais énergétiques sont à prévoir. À cet effet, la possibilité d'utiliser la chaleur récupérée d'une industrie à proximité de l'éventuelle usine de transformation des boues rouges serait à étudier. De plus, les coûts associés à la mise en place des infrastructures, de même qu'au transport des boues rouges (à partir du lieu de production au lieu de transformation) et de l'agent coagulant (du lieu de production au lieu d'utilisation) devront être considérés. Par ailleurs, une analyse poussée permettrait de déterminer s'il est plus avantageux, sur les plans techniques et économiques, de garder l'agent coagulant sous forme liquide ou bien de le déshydrater, tel qu'il est proposé dans le procédé ici présenté. Enfin, certains aspects techniques devront être étudiés afin d'assurer la mise à l'échelle du procédé. En effet, certaines étapes facilement réalisables en laboratoire (par exemple la séparation solide/liquide par centrifugation), pourraient s'avérer plus complexes à l'échelle pilote ou industrielle.

D'autre part, d'autres essais de déphosphatation devront être réalisés afin d'évaluer les performances de l'agent coagulant expérimental en situation réelle. Par exemple, des eaux usées municipales ou industrielles, comme un effluent de fromagerie ou de pisciculture, pourraient être utilisées. De tels essais permettraient d'observer si le pouvoir déphosphatant de l'agent coagulant expérimental demeure comparable à celui de produits commerciaux lorsque des matières organiques et en suspension sont présentes. De plus, il serait alors pertinent d'étudier les

concentrations en métaux lourds dans l'effluent traité et dans les boues d'épuration, de même que les volumes de boues générés, leur siccité et leur composition.

Enfin, des travaux devraient être menés en parallèle afin de rendre possible la valorisation du résidu issu de la transformation des boues rouges.

BIBLIOGRAPHIE

- AAC (2005) *Association de l'Aluminium du Canada*. En ligne : [<http://www.aac.aluminium.qc.ca>] Consulté : 2005-03-11.
- Agrawal A., Sahu K.K., et Pandey B.D. (2004) Solid waste management in non-ferrous industries in India. *Resources, Conservation and Recycling* 42(2) : 99-120.
- Altech Pechiney (2004) *Le monde de l'alumine : Procédé Bayer*. En ligne : [http://www.altech.pechiney.com/Gardanne/WebGardanne.nsf/vwUrl/MondeAlumine_Bayer_VF] Consulté : 2004-09-14.
- Aluminum Association, The (2000) *Technology Roadmap for Bauxite Residue Treatment and Utilization : Summary of workshop*. Préparé par Energetics, Inc., février 2000, Washington DC, États-Unis, 22 p. En ligne : [http://www.aluminum.org/Content/NavigationMenu/The_Industry/Technology_Resources/Technology_Articles/bauxite.pdf] Consulté : 2005-03-14.
- Andrews W.H. (1989) *Production of useful materials including synthetic nepheline from Bayer red mud*. Brevet étatsunien, No 4 810 682.
- Apak R., Tutem E., Hugul M., et Hizal J. (1998) Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes). *Water Research* 32(2) : 430-440.
- APHA (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th Edition, American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environment Federation, Washington, DC, pages multiples.
- Astukawa M., Nishimoto Y., Iwaiya Y., et Kuwabara H. (1967) *Process of recovering valuable components from red mud*. Brevet étatsunien, No 3 311 449.
- Barnett R.J., et Mezner M.B. (2001) *Process for treating red mud to recover metal values therefrom*. Brevet étatsunien, No US 6 248 302 B1.
- Bhatnagar S.S., Parthasarathy S., Singh G.C., Sundara Rao A.L. (1946) Pilot plant for the recovery of titanium dioxide from bauxite sludge. *Chemical Abstract* 40 : 3238.
- Blais J.F. (2005) *Assainissement des eaux usées*. Notes du cours EAU 454, Université du Québec, INRS-ETE, Québec, QC, 495 p.
- Brunori C., Cremisini C., Massanisso P., Pinto V., et Torricelli L. (2005) Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials* 117(1) : 55-63.
- Cengeloglu Y., Kir E., Ersoz M., Buyukerkek T., et Gezgin S. (2003) Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 223(1-3) : 95-101.

- Cengeloglu Y., Kir E., et Ersoz M. (2001) Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from Red Mud. *Journal of Colloid and Interface Science* 244(2) : 342-346.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2004) *Détermination des solides totaux et des solides totaux volatiles : méthode gravimétrique*. Ministère de l'Environnement du Québec, MA. 100-S.T. 1.0, 14 p.
- Comeau Y. (1990a) La déphosphatation biologique : Métabolisme microbien. *Sciences et techniques de l'eau* 23(1) : 47-60.
- Comeau Y. (1990b) La déphosphatation biologique : Procédés et conception. *Sciences et techniques de l'eau* 23(2) : 199-219.
- Comeau Y., Oldman W.K., et Hall K.J. (1987) Dynamics of carbon reserves in biological dephosphatation of wastewater. *Comptes-rendus conf. IAWPRC Biological Phosphate Removal from Wastewater*, Rome, Italie, Advanced Water Pollution Control : 39-56.
- Couillard D. (1983) Déphosphatation des eaux à l'aide de déchets provenant des industries de la réduction de l'aluminium. *Eau du Québec* 16(1) : 34-37.
- Couillard D., et Tyagi R.D. (1986) Traitement du phosphore (PO₄) des eaux usées à l'aide des résidus de l'extraction alcaline de la bauxite. *Tribune Cebedeau* 39(507) : 3-14.
- Damodaran V., Gupta J. (1956) Titanium dioxide from bauxite sludge. *Chemical Abstract* 50 : 3775.
- Dawes E.A., et Senior P.J. (1973) The role and regulation of energy reserve polymers in microorganisms. *Advanced Microbial Physiology* 10 : 135-266.
- Debik E., Demir A., Toroz I., et Gunay A. (1999) Investigation of chemical treatability of effluent water in Istanbul-Baltalimani preliminary mechanical treatment plant. *Fresenius Environmental Bulletin* 8(5-6) : 337-343.
- Doye I., et Duchesne J. (2003) Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. *Applied Geochemistry* 18(8) : 1197-1213.
- Fortin S., Lamontagne A., Poulin R., et Tassé N. (2000) *The use of basic additives to tailings in layered co-mingling to improve AMD control*. Dans: 6th Symposium on Environmental Issues and Management of Waste in Energy and Mineral Production Proceedings. 30 mai-2 juin, Calgary, AB, 9 p.
- Genc-Fuhrman H., Tjell J.C., et McConchie D. (2004a) Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. *Environmental Science and Technology* 38(8) : 2428-2434.
- Genc-Fuhrman H., Tjell J.C., et McConchie D. (2004b) Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol). *Journal of Colloid and Interface Science* 271(2) : 313-320.
- Gnyra B., et Verghese K.I (1978) *Composition for treatment of waste waters and process for making same*. Brevet canadien, No CA 1 038 254.

- Gosselin B., Brown H., Hart J., Lorange J., Comeau Y., et Gehr R. (1996) Bilan de déphosphatation chimique des eaux usées au Québec. *Vecteur Environnement* 29(3) : 33-42.
- Gouvernement du Québec (2004a) *Évaluation de performance des ouvrages municipaux d'assainissement des eaux pour l'année 2003 : ouvrages de surverse et stations d'épuration*. Ministère des Affaires municipales, du Sport et du Loisir, Direction des infrastructures, 20 p. En ligne : [http://www.mamr.gouv.qc.ca/publications/infrastructures/eval_perform_rapport_2003.pdf] Consulté : 2005-03-25.
- Gouvernement du Québec (2004b) *Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes : Critères de référence et normes réglementaires*. Ministère de l'Environnement, Direction du milieu rural, 127 p. En ligne : [http://www.menv.gouv.qc.ca/matieres/mat_res/fertilisantes/critere/guide-mrf.pdf] Consulté : 2005-04-05.
- Gouvernement du Québec (2005) *Critères de qualité de l'eau de surface au Québec*. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. En ligne : [http://www.menv.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.htm] Consulté : 2005-04-05.
- Gupta V.K., et Sharma S. (2002) Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. *Environmental Science and Technology* **36(16)** : 3612-3617.
- Gupta V.K., Gupta M., et Sharma S. (2001) Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud - an aluminium industry waste. *Water Research* **35(5)** : 1125-1134.
- Harold F.M. (1966) Inorganic polyphosphates in biology : structure, metabolism and function. *Bacteriological Reviews* **30** : 772-794.
- Henze M., Harremoës P., la Cour Jansen J., et E. Arvin (1997) *Wastewater treatment: biological and chemical processes*. 2nd Edition. Springer Verlag, Berlin, Allemagne, 383 p.
- Hind A.R., Bhargava S.K., et Grocott S.C. (1999) The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 146(1-3) : 359-374.
- Kasliwal P., et Sai P.S.T. (1999) Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study. *Hydrometallurgy* **53(1)** : 73-87.
- Komnitsas K., Bartzas G., et Paspaliaris I. (2004) Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Minerals Engineering* **17(2)** : 183-194.
- Koumanova B., Drame M., et Popangelova M. (1997) Phosphate removal from aqueous solutions using red mud wasted in bauxite Bayer's process. *Resources, Conservation and Recycling* **19(1)** : 11-20.
- Lopez E., Soto B., Arias M., Nunez A., Rubinos D. et Barral M.T. (1998) Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research* **32(4)** : 1314-1322.
- Maitra P.K. (1993) Recovery of titanium dioxide from red mud. *Industry and Environment* **16(3)** : 42-45.

- Metcalf et Eddy (2003) *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. 4^e Édition, The McGraw-Hill Companies Inc., New York, NY, 1819 p.
- Miodrage A.S., Bratamira B.D. (1963) Extraction of titanium from red clay present in Montenegrin bauxite. *Chemical Abstract* **58** : 13494.
- Orescanin V., Nad K., Valkovic V., Mikulic N. et Mestrovic O. (2001) Red mud and waste base: raw materials for coagulant production. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* **19(3)** : 419-428.
- Orescanin V., Tibljas D., et Valkovic V. (2002) A study of coagulant production from red mud and its use for heavy metals removal. *Journal of Trace and Microprobe Techniques* **20(2)** : 223-245.
- Paradis M. (2004) *Étude géochimique de la neutralisation de résidus miniers générateurs de drainage minier acide par des résidus alcalins (boues rouges)*. Mémoire de maîtrise, Université Laval, Québec, QC, 60 p.
- Patterson J.W. (1985) *Industrial wastewater treatment technology*. 2^e Édition, Butterworth Publishers, Stoneham, MA, 467 p.
- Pêches et Océans Canada (2003) La Région des lacs expérimentaux. En ligne : [http://www.dfo-mpo.gc.ca/regions/central/pub/ela-rle/index_f.htm] Consulté : 2005-03-08.
- Pradhan J., Das J., Das S., et Thakur R.S. (1998) Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud. *Journal of Colloid and Interface Science* **204(1)** : 169-172.
- Puskas F. (1983) *Process for the utilization in the ceramic industry of red mud from alumina plants*. Brevet étatsunien, No 4 368 273.
- Roberge G., Blais J.F., et Mercier G. (1999) Phosphorus removal from wastewater treated with red mud-doped peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **77(6)** : 1185-1194.
- Santé Canada (2003) *Guide canadien d'évaluation des incidences sur la santé. Annexe I : Exemples de risques pour la santé par secteurs économiques*. En ligne : [http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/sehm/publications/guide_canadienne/volume2/manufacturieres.htm] Consulté : 2005-03-11.
- Service de Toxicologie Alcan (2002) *Boue rouge : Fiche de données de sécurité*. Date de révision : 2002-11-06. Jonquière, QC, 4 pages.
- Sglavo V.M., Maurina S., Conci A., Salviati A., Carturan G., et Cocco G. (2000) Bauxite "red mud" in the ceramic industry. Part 2: Production of clay-based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* **20(3)** : 245-252.
- Shannon E.E. (1980) *Physical-Chemical Phosphorus Removal Processes*. Dans : Nutrient Control Technology Seminar Proceedings. 7-8 février, Calgary, AB, 27 p.
- Shannon E.E., et Verghese K.I. (1976) Utilization of alumized red mud solids for phosphorus removal. *Journal of the Water Pollution Control Federation* **48(8)** : 1948-1954.

- Shiao S.J., et Akashi K. (1977) Phosphate removal from aqueous solution from activated red mud. *Journal of the Water Pollution Control Federation* **49(2)** : 280-285.
- Singh M., Upadhyay S.N., et Prasad P.M. (1997) Preparation of iron rich cements using red mud. *Cement and Concrete Research* **27(7)** : 1037-1046.
- Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou S., et Oustadakis P. (2004) Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *Journal of Hazardous Materials* **116(1-2)** : 103-110.
- USEPA (1976) *Process design manual for phosphorus removal*. U.S. EPA-625/1-76-001a, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio, 228 p.
- USEPA (1987) *Process design manual for phosphorus removal*. U.S. EPA-625/1-87-001, U.S. EPA, Washington, DC, 115 p.
- Ville de Montréal (2003) *Rapport annuel 2002 : Analyse de la qualité des eaux brutes et de l'eau traitée à la Station d'épuration et évaluation du rendement des installations*. Station d'épuration des eaux usées, Division ingénierie de procédé, 46 p. En ligne : [<http://services.ville.montreal.qc.ca/station/fr/pdf/an02staf.pdf>] Consulté : 2005-04-26.
- Vlekke G.J.F.M., Comeau Y., et Aldman W.K. (1988) Biological phosphate removal from wastewater with oxygen or nitrate in sequencing batch reactors. *Environmental Technology Letters* **9** : 791-796.
- Yalçın N., et Sevinç V. (2000) Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *Ceramics International* **26(5)** : 485-493.

APPENDICE A :
EXEMPLES DE CALCULS

Cet appendice présente les principales formules utilisées pour calculer les résultats rapportés dans les tableaux du chapitre 3. Les exemples de calculs qui accompagnent ces formules utilisent les données de l'essai « K 1 ».

Bilan massique

Densité de l'acide sulfurique

$$= \left[\begin{array}{l} \left[\text{Densité de l'acide commercial (g/mL)} \times \frac{\text{Concentration de l'acide utilisé (N)}}{\text{Concentration de l'acide commercial (N)}} \right] \\ + \left[\text{Densité de l'eau (g/mL)} \times \frac{\left(\begin{array}{l} \text{Concentration de l'acide commercial (N)} \\ - \text{Concentration de l'acide utilisé (N)} \end{array} \right)}{\text{Concentration de l'acide commercial (N)}} \right] \end{array} \right]$$

$$= \left[1,81 \text{ g/mL} \times \frac{18 \text{ N}}{36 \text{ N}} \right] + \left[1 \text{ g/mL} \times \frac{(36 \text{ N} - 18 \text{ N})}{36 \text{ N}} \right] = 1,405 \text{ g/mL}$$

Masse d'acide sulfurique

$$= \left[\begin{array}{l} \text{Concentration de l'acide (M)} \\ \times \text{Masse molaire de l'acide (g/mol)} \\ \times \text{Volume d'acide (L)} \end{array} \right]$$

$$= 9 \text{ M} \times 98,1 \text{ g/mol} \times 0,08 \text{ L} = 70,6 \text{ g}$$

Masse d'eau

$$= \left[\begin{array}{l} \text{Masse d'eau ajoutée initialement (g)} \\ + \text{Masse d'eau de rinçage ajouté (g)} \\ + \text{Volume d'acide sulfurique (mL)} \times \text{Densité de l'acide (g/mL)} \\ - \text{Masse d'acide sulfurique (g)} \end{array} \right]$$

$$= 120 \text{ g} + 150 \text{ g} + 80 \text{ mL} \times 1,405 \text{ g/mL} - 70,6 \text{ g} = 311,8 \text{ g}$$

Masse du mélange Lixiviat·Eau de rinçage

$$= \text{Volume du mélange (mL)} \times \text{Densité du mélange (g / mL)}$$

$$= 259 \text{ mL} \times 1,274 \text{ g/mL} = 330,0 \text{ g}$$

Ratio Extrants/Intrants

$$= \frac{\left[\begin{array}{l} \text{Masse du mélange Lixiviat · Eau de rinçage (g)} \\ + \text{Masse de Boues rouges résiduelles sèches (g)} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{l} \text{Masse de boue rouge sèche utilisée (g)} \\ + \text{Masse d'acide sulfurique (g)} \\ + \text{Masse de chlorure de sodium (g)} \\ + \text{Masse d'eau (g)} \end{array} \right]}$$

$$= \frac{330,0 \text{ g} + 22,65 \text{ g}}{40,0 \text{ g} + 70,6 \text{ g} + 18,75 \text{ g} + 311,8 \text{ g}} = 0,80$$

Perte de masse des boues rouges

$$= \frac{\left[\begin{array}{l} \text{Masse de boue rouge sèche utilisée (g)} \\ - \text{Masse de boues rouges résiduelles sèches (g)} \end{array} \right]}{\text{Masse de boue rouge sèche utilisée (g)}} \times 100 \%$$

$$= \frac{40,0 \text{ g} - 22,65 \text{ g}}{40,0 \text{ g}} \times 100 \% = 43,4 \%$$

Consommation de réactifs

Consommation d'acide sulfurique

$$= \frac{\left(\frac{\text{Masse d'acide utilisé (g)}}{1\,000 \text{ g / kg}} \right)}{\left(\frac{\text{Masse de boue rouge sèche utilisée (g)}}{1\,000\,000 \text{ g / t}} \right)}$$

$$= \frac{\left(\frac{70,6 \text{ g}}{1\,000 \text{ g/kg}} \right)}{\left(\frac{40,0 \text{ g}}{1\,000\,000 \text{ g/t}} \right)} = 1\,765 \text{ kg/tbr}$$

Rendements de production

Masse de fer initiale dans la boue rouge

$$= \frac{\text{Masse de boue utilisée (g)} \times \text{Concentration de fer dans la boue (g/kg)}}{1000 \text{ g/kg}}$$

$$= \frac{40,0 \text{ g} \times 298 \text{ g/kg}}{1000 \text{ g/kg}} = 11,9 \text{ g}$$

Masse de fer extraite (lixiviat + eau de rinçage)

$$= \frac{\left[\text{Volume de mélange Lixiviat} \cdot \text{Eau de rinçage (mL)} \right] \times \text{Conc. de fer dans le mélange (g/L)}}{1000 \text{ mL/L}}$$

$$= \frac{259 \text{ mL} \times 33,16 \text{ g/L}}{1000 \text{ mL/L}} = 8,59 \text{ g}$$

Masse de fer extraite (solide final, ou agent coagulant)

$$= \frac{\text{Masse du solide final (g)} \times \text{Conc. de fer dans le solide final (g/kg)}}{1000 \text{ g/kg}}$$

$$= \frac{48,2 \text{ g} \times 99,5 \text{ g/kg}}{1000 \text{ g/kg}} = 4,80 \text{ g}$$

Rendement d'extraction du fer (lixiviat + eau de rinçage)

$$= \frac{\text{Masse de fer extraite (lixiviat + eau de rinçage) (g)}}{\text{Masse de fer initiale (g)}} \times 100 \%$$

$$= \frac{8,59 \text{ g}}{11,92 \text{ g}} \times 100 \% = 72,1 \%$$

Rendement de solubilisation du fer

$$= \frac{\text{Rendement d'extraction du fer (lixiviat + eau de rinçage) (\%)}}{\left(\frac{\text{Volume du mélange Lixiviat} \cdot \text{Eau de rinçage (mL)}}{\left[\frac{\text{Volume d'eau ajouté (lixiviation et rinçage) (mL)}{\right]} + \text{Volume d'acide sulfurique (mL)} \right)} \right)} \times 100 \%$$

$$= \frac{\left(\frac{\text{Masse de fer extraite (lixiviat + eau de rinçage) (g)}}{\text{Masse de fer initiale (g)}} \right)}{\left(\frac{\text{Volume du mélange Lixiviat} \cdot \text{Eau de rinçage (mL)}}{\left[\frac{\text{Volume d'eau ajouté (lixiviation et rinçage) (mL)}{\right]} + \text{Volume d'acide sulfurique (mL)} \right)} \right)} \times 100 \%$$

$$= \frac{\left(\frac{8,59 \text{ g}}{11,92 \text{ g}} \right)}{\left(\frac{259 \text{ mL}}{270 \text{ mL} + 80 \text{ mL}} \right)} \times 100 \% = 97,4 \%$$

Rendement de déshydratation

$$= \frac{\text{Masse de fer extraite (solide final) (g)}}{\left[\frac{\text{Volume de mélange Lixiviat} \cdot \text{Eau de rinçage déshydraté (L)}}{\times \text{Conc.de fer dans le mélange (g/L)} \right]} \times 100 \%$$

$$= \frac{4,80 \text{ g}}{0,15 \text{ L} \times 33,2 \text{ g/L}} \times 100 \% = 96,4 \%$$

Rendement d'extraction du fer (solide final)

$$\begin{aligned}
 &= \left[\begin{array}{l} \text{Rendement d'extraction du fer (lixiviat + eau de rinçage) (\%)} \\ \times \text{Rendement de déshydratation} \end{array} \right] \\
 &= \left[\begin{array}{l} \left(\frac{\text{Masse de fer extraite (lixiviat + eau de rinçage) (g)}}{\text{Masse de fer initiale (g)}} \right) \\ \times \left(\frac{\text{Masse de fer extraite (solide final) (g)}}{\left[\begin{array}{l} \text{Volume de mélange Lixiviat \cdot Eau de rinçage déshydraté (L)} \\ \times \text{Conc.de fer dans le mélange (g/L)} \end{array} \right]} \right) \end{array} \right] \times 100 \% \\
 &= \left(\frac{8,59 \text{ g}}{11,92 \text{ g}} \right) \times \left(\frac{4,80 \text{ g}}{0,15 \text{ L} \times 33,2 \text{ g/L}} \right) \times 100 \% = 69,5 \%
 \end{aligned}$$

Production de fer

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\left[\begin{array}{l} \text{Masse de fer extraite (Lixiviat + Eau de rinçage) (g)} \\ \times \text{Rendement de déshydratation} \end{array} \right]}{\text{Masse de boue rouge utilisée (kg)}} \\
 &= \left[\begin{array}{l} \left(\frac{\text{Masse de fer extraite (lixiviat + eau de rinçage) (g)}}{\text{Masse de boue rouge utilisée (kg)}} \right) \\ \times \left(\frac{\text{Masse de fer extraite (solide final) (g)}}{\left[\begin{array}{l} \text{Volume de mélange Lixiviat \cdot Eau de rinçage déshydraté (L)} \\ \times \text{Conc.de fer dans le mélange (g/L)} \end{array} \right]} \right) \end{array} \right] \\
 &= \left(\frac{8,59 \text{ g}}{0,040 \text{ kg}} \right) \times \left(\frac{4,80 \text{ g}}{0,15 \text{ L} \times 33,2 \text{ g/L}} \right) = 207 \text{ g/kg} = 207 \text{ kg/tbr}
 \end{aligned}$$