

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

**Traitement et stabilisation de résidus d'aluminerie
contaminés en ions fluorures et en HAP**

Par

Ghislain Bongo

M.Sc. Biochimie-microbiologie et Sciences et technologie des aliments

B.Sc. Biochimie et microbiologie

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

Jury d'évaluation

Examineur Externe	Professeur Gérald Zagury École Polytechnique de Montréal
Examineur Externe	Professeur Frédéric Monette École de Technologie Supérieure
Examineur Interne	Professeur Mario Bergeron INRS-ETE
Directeur de recherche	Professeur Guy Mercier INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Professeur Jean-François Blais INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Professeur Patrick Drogui INRS-ETE

Septembre 2007

© Droits réservés de Ghislain Bongo

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans les locaux de l'Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE) à Québec.

J'exprime en premier lieu ma grande reconnaissance au professeur Guy Mercier, mon directeur de thèse pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire pendant ces années de recherche. Tout au long de ce travail de recherche, les échanges avec Monsieur Guy Mercier ont été particulièrement fréquents et enrichissants sur le plan professionnel. À de nombreuses reprises, il m'a permis d'explorer de nouvelles pistes de réflexions et m'a aidé à adopter un regard critique sur mes réalisations. En plus de la qualité de son suivi pédagogique, il a également fait preuve de compréhension et d'intérêts devant mes préoccupations quotidiennes. Pour toute la gentillesse, la disponibilité dont il a fait preuve à mon égard, la bonne humeur qu'il véhicule et dont il a lui-même le secret, je tiens à lui dire un grand merci ... Et pardon pour toutes les inquiétudes que j'ai occasionnées.

J'adresse également ma gratitude au Professeur Jean-François Blais, co-directeur de thèse pour avoir accepté d'encadrer cette recherche ainsi que pour sa disponibilité, ses remarques pertinentes et ses conseils fructueux.

Je tiens également à remercier Patrick Drogui, co-directeur de thèse d'avoir accepté de co-diriger ce travail. Il m'a orienté, conseillé et encouragé pendant toutes ces années.

Un très GRAND merci au pilier du Laboratoire d'Assainissement de l'INRS ETE en la personne de Myriam Chartier. Elle m'a apporté le soutien technique pour la réalisation des expériences effectuées tout au long de ce projet. Son aide, sa grande disponibilité et sa grande gentillesse ont joué un rôle primordial dans la progression et l'aboutissement de ce travail.

Je remercie également Aurélie Dhenain, étudiante à l'INRS ETE, pour sa participation active à l'élaboration de ce projet, De même que tous les stagiaires.

En outre, la réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien moral et affectif de mes parents, mon père Bongo Ayouma Philibert et ma mère Bongo Philomène. Ce travail est le fruit de votre labeur, vous m'avez montré le chemin à suivre, celui là même que j'indiquerai à ma fille, votre petite fille, Arielle Bongo-Malouin. Tous les mercis du monde ne suffiront pas pour exprimer toute ma gratitude à votre égard. Je remercie ainsi tous les membres de ma famille en particulier mes sœurs Solange, Liliane et Phiphie, pour leur patience et leur soutien moral dans les bons comme les mauvais moments. Je ne peux qu'être reconnaissant devant tout l'appui que vous m'aviez apporté.

Enfin, pour terminer, je remercie mes amis fidèles que je considère comme ma deuxième famille, Assoume, Dikenane, JM, Ulrich Ricorich, Any, Ladeblon, pour leur gentillesse et leur soutien quotidien.

Résumé

L'industrie de production de l'aluminium génère des résidus d'aluminerie qui sont des résidus solides de taille différente et de composition variable. La caractérisation de ces résidus d'aluminerie a révélé leur forte contamination en ions fluorures et en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Dépendamment de la taille des particules, des teneurs variant entre 2 et 323 g F⁻ kg⁻¹ ont été mesurées dans ces résidus prélevés d'une usine de production d'aluminium au Québec (Canada). L'application du test de TCLP sur ces résidus a mis en évidence leur caractère dangereux pour l'environnement suite aux concentrations mesurées en ions fluorures supérieures à la valeur prescrite par le Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (< 150 mg F⁻ L⁻¹). En parallèle, le principal contaminant détecté pour les HAP est le benzo(b,j,k)fluoranthène (BJK) avec des concentrations souvent supérieures aux normes réglementées (> 1 000 mg kg⁻¹). Devant le caractère dangereux des résidus d'aluminerie, différents traitements de défluorisation et d'enlèvement des HAP ont été testés au cours de cette étude.

Ainsi, l'opération d'extraction des ions fluorures menée par des étapes de lixiviations successives en milieu acide (H₂SO₄, pH 1,5) sur un échantillon composite (E_C), a permis d'obtenir un taux d'enlèvement maximal de 30% (p/p), soit 40 g fluorures kg⁻¹ de résidus. Les tests subséquents de TCLP réalisés sur ces échantillons traités ont montré que la lixiviation n'est pas suffisante pour atteindre la norme recommandée (< 150 mg F⁻ L⁻¹) et ce, quelque soit la concentration en solides totaux (1 à 16%) utilisée lors du traitement. La stabilisation chimique préalable des résidus d'aluminerie à l'aide de Ca(OH)₂ employé à une concentration variant entre 10 et 12 g L⁻¹ dans une suspension de résidus E_C (100 g L⁻¹) a permis d'enregistrer des teneurs en

ions fluorures allant de 110 à 115 mg F⁻ L⁻¹ dans les lixiviats issus du test de TCLP. Le traitement du filtrat de déshydratation des résidus stabilisés par une simple diminution du pH initial (pH 11,9 ou 12,0) à des valeurs comprises entre 7.0 et 8.5 à l'aide d'un acide inorganique (H₂SO₄, 10 N) a également permis de récupérer jusqu'à 98% de fluorures par précipitation.

Les tests d'enlèvement des HAP (et en particulier le BJK) se résumaient à comparer les performances de surfactants amphotères (BW et CAS) et non ioniques (Triton X-100 et Tween 80) à une concentration de 0,5% (p p⁻¹) lors du traitement par lavage des résidus d'aluminerie. Le meilleur rendement d'enlèvement du BJK (35%) a été obtenu pour les essais de lavage effectués en présence de CAS, un surfactant biodégradable généralement utilisé dans l'industrie des cosmétiques mais dont l'application est innovante dans les technologies environnementales. Ce rendement a été amélioré en remplaçant le traitement par lavage par un procédé de flottation. Les essais de flottation à différentes concentrations en CAS (0,1, 0,2, 0,25 et 0,5% p p⁻¹) et à différentes concentrations en solides totaux de la pulpe (7, 10, 15 et 20% p v⁻¹) ont démontré que les conditions optimales pour l'enlèvement du BJK consistaient en une concentration de CAS de 0,25% et une concentration en solides totaux de 15% p v⁻¹. Le rendement d'enlèvement du BJK obtenu dans ces conditions s'est élevé à 68%. La production de matières dangereuses obtenue dans ces conditions représente près de 10% (p p⁻¹) de la masse initiale des résidus d'aluminerie.

L'élaboration d'un procédé combinant une étape de flottation en cellule avec une concentration massique de résidus solides de 15% (p v⁻¹) en présence de surfactant CAS (0,25% p p⁻¹) suivie d'une stabilisation par ajout de CaOH₂ et d'une étape de neutralisation par ajout de H₂SO₄ a permis de réaliser la décontamination des résidus d'aluminerie. Ce procédé effectué en boucle c'est-à-dire avec recirculation des eaux, a conduit à un enlèvement d'une proportion allant de 47 à 83% de benzo(b,j,k)fluoranthène lors de la première phase de flottation. L'étape subséquente

de stabilisation à la chaux (8% p v⁻¹) a rendu possible le classement des résidus traités comme matières résiduelles non dangereuses. La concentration en ions fluorures à l'issue du test TCLP (de l'ordre de 67 mg L⁻¹) est demeurée inférieure au seuil réglementaire (150 mg L⁻¹). La dernière étape du procédé, soit la neutralisation des effluents en présence de H₂SO₄, a permis de réduire la concentration en ions fluorures dans les effluents. Le procédé a pu être opéré efficacement avec la recirculation de l'eau de procédé mais la présence de surfactant a diminué la précipitation des fluorures lors de la descente du pH à 7 avec l'acide sulfurique.

Table des matières

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ	V
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX	XIII
LISTE DES FIGURES	XVII
LISTE DES ÉQUATIONS	XXI
NOMENCLATURE	XXIII
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	7
1.1 PROPRIÉTÉ DE L'ALUMINIUM.....	7
1.2 PRODUCTION DE L'ALUMINIUM.....	8
1.2.1 <i>Historique</i>	8
1.2.2 <i>Procédé Bayer</i>	9
1.2.3 <i>Procédé d'électrolyse</i>	10
1.3 REJETS DE L'INDUSTRIE DE PRODUCTION DE L'ALUMINIUM.....	16
1.4 LES RÉSIDUS SOLIDES DE L'INDUSTRIE DE L'ALUMINIUM.....	16
1.4.1 <i>Boues rouges</i>	17
1.4.2 <i>Boues noires</i>	17
1.4.3 <i>Anodes et brasques</i>	18
1.4.4 <i>Écumes</i>	19
1.4.5 <i>Déchets domestiques et déchets d'aluminerie</i>	20
1.5 RÉSIDUS D'ALUMINERIE.....	20
1.5.1 <i>Caractéristiques des résidus d'aluminerie</i>	20

1.5.2	<i>Stratégie environnementale pour le traitement des résidus d'aluminerie</i>	23
1.6	CONTAMINANTS INORGANQUES : LES FLUORURES	26
1.6.1	<i>Propriétés</i>	26
1.6.2	<i>Fluorures d'origine industrielle</i>	27
1.6.3	<i>Réglementation : Test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)</i>	30
1.6.4	<i>Impact sur l'environnement et la santé</i>	31
1.6.5	<i>Méthodes d'extractions des fluorures par traitement chimique</i>	32
1.7	CONTAMINANTS ORGANIQUES : HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES	35
1.7.1	<i>Définitions et caractéristiques</i>	35
1.7.2	<i>Propriétés des HAP</i>	35
1.7.3	<i>Origine des HAP</i>	37
1.7.4	<i>Toxicité des HAP</i>	39
1.7.5	<i>Impact sur l'environnement et la santé</i>	39
1.7.6	<i>Voie de traitement des HAP</i>	40
1.7.7	<i>Procédés d'élimination des HAP</i>	41
1.7.8	<i>Méthodes d'enlèvement des HAP</i>	44
1.8	HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS.....	53
CHAPITRE 2 MATÉRIELS ET MÉTHODES.....		55
2.1	ÉCHANTILLONNAGE	55
2.2	CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS D'ALUMINERIE	56
2.2.1	<i>Analyse granulométrique</i>	56
2.2.2	<i>Analyse granulochimique</i>	56
2.2.3	<i>Analyse minéralogique</i>	57
2.3	DÉTERMINATION DES CYANURES RÉACTIFS.....	58
2.4	TESTS SUR LES FLUORURES.....	59
2.4.1	<i>Lixiviation acide</i>	59
2.4.2	<i>Stabilisation</i>	59

2.4.3	<i>Récupération des ions fluorures.....</i>	61
2.5	TESTS SUR LES HAP	62
2.5.1	<i>Préparation des échantillons</i>	62
2.5.2	<i>Lavage des résidus d'aluminerie à l'aide de différents types de surfactants non ioniques et zwitterioniques</i>	62
2.5.3	<i>Essais de flottation des résidus d'aluminerie en présence de surfactant.....</i>	64
2.5.4	<i>Essais de flottation en fonction de la concentration en surfactant CAS et de la concentration de la pulpe en solides totaux.....</i>	65
2.5.5	<i>Étude de la reproductibilité des résultats dans les conditions optimales.....</i>	65
2.6	PROCÉDÉ EN BOUCLE DE DÉCONTAMINATION.....	65
2.6.1	<i>Préparation des échantillons</i>	65
2.6.2	<i>Protocole des essais.....</i>	66
2.7	MÉTHODES ANALYTIQUES	71
2.7.1	<i>Détermination des solides totaux et mesure du pH.....</i>	71
2.7.2	<i>Test TCLP</i>	71
2.7.3	<i>Extractions des contaminants inorganiques</i>	72
2.7.4	<i>Dosages des métaux.....</i>	72
2.7.5	<i>Dosage des fluorures</i>	72
2.7.6	<i>Extraction au Soxhlet et dosage des HAP.....</i>	73
2.7.7	<i>Contrôle qualité.....</i>	73
	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	75
	CHAPITRE 3 CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS D'ALUMINERIE	75
3.1	CONTAMINANTS INORGANIQUES	75
3.1.1	<i>Cyanures.....</i>	75
3.1.2	<i>Métaux</i>	75
3.1.3	<i>Fluorures</i>	83
3.1.4	<i>Synthèse : contaminants inorganiques.....</i>	86

3.2	CONTAMINANTS ORGANIQUES: TENEURS INITIALES EN HAP DANS LES RÉSIDUS D'ALUMINERIE	86
3.2.1	<i>Synthèse : Caractérisation</i>	89
CHAPITRE 4 TRAITEMENT ET STABILISATION CHIMIQUE DE RÉSIDUS D'ALUMINERIE		
CONTAMINÉS EN IONS FLUORURES		91
4.1	LIXIVIATION DES IONS FLUORURES.....	91
4.2	STABILISATION DES IONS FLUORURES.....	96
4.3	RÉCUPÉRATION DES IONS FLUORURES	103
CHAPITRE 5 TRAITEMENT DE RÉSIDUS D'ALUMINERIE CONTAMINÉS EN HAP PAR		
FLOTTATION EN PRÉSENCE DE SURFACTANTS AMPHOTÈRES.....		111
5.1	ESSAIS DE LAVAGE ET SÉLECTION DU SURFACTANT	111
5.2	EFFET DU MODE DE SÉPARATION SOLIDE-LIQUIDE	116
5.3	EFFET DE LA CONCENTRATION DU SURFACTANT CAS.....	117
5.4	EFFET DE LA CONCENTRATION DE SOLIDES TOTAUX.....	120
5.5	REPRODUCTIBILITÉ DES RÉSULTATS DANS LES CONDITIONS OPTIMALES	121
CHAPITRE 6 TRAITEMENT ET STABILISATION DE RÉSIDUS D'ALUMINERIE		
CONTAMINÉS EN IONS FLUORURES ET EN HAP.....		125
6.1	PERFORMANCE D'ENLÈVEMENT DES HAP.....	125
6.2	STABILISATION DES DÉCHETS	131
6.3	RÉCUPÉRATION DES FLUORURES	134
6.4	BILAN MASSIQUE ET VOLUMIQUE DU PROCÉDÉ.....	135
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE		137
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....		155
RÉFÉRENCES		161

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Caractéristiques de l'aluminium.....	7
Tableau 1.2	Caractéristiques et description des résidus d'aluminerie.....	22
Tableau 1.3	Composition des substances dangereuses dans les résidus d'aluminerie.....	23
Tableau 1.4	Propriétés physico-chimiques des fluorures.....	26
Tableau 1.5	Concentrations maximales au Québec d'un contaminant dans une matière liquide ou dans un lixivat d'une matière solide.....	31
Tableau 1.6	Propriétés physico-chimiques des 16 HAP classés par l'USEPA.....	36
Tableau 1.7	Surfactants utilisés pour l'enlèvement des HAP.....	48
Tableau 2.1	Caractéristiques des surfactants.....	63
Tableau 3.1	Teneurs en éléments (g kg^{-1} r.s) en fonction des fractions granulométriques de l'échantillon composite (E_C04).....	76
Tableau 3.2	Concentrations en métaux (mg L^{-1}) en fonction des fractions granulométriques à partir d'un test TCLP sur les différents échantillons de résidus d'aluminerie.....	82
Tableau 3.3	Distribution massique ($\% \text{ p p}^{-1}$) et teneurs en fluorure (g kg^{-1} r.s.) en fonction des fractions granulométriques des déchets.....	84
Tableau 3.4	Distribution des HAP (mg kg^{-1}) en fonction de la fraction granulométrique dans les résidus d'aluminerie échantillonnés en Mai 2003.....	87
Tableau 3.5	Teneurs en HAP des résidus d'aluminerie non traités (NWA) des échantillons composites E_C04 ($n = 35$) et E_C05 ($n = 71$).....	89

Tableau 4.1	Tests de lixiviations successives de l'échantillon composite E _C 04 (10 % p v ⁻¹) à différents pH et tests de TCLP sur l'échantillon composite traité (E _C 04).....	91
Tableau 4.2	Traitement et stabilisation des résidus d'aluminerie (E _C 04) (10% p v ⁻¹) par action combinée de Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O et de Na ₂ SO ₄	98
Tableau 4.3	Stabilisation des résidus d'aluminerie (E _C 04) par l'hydroxyde de calcium Ca(OH) ₂	101
Tableau 4.4	Précipitation des ions fluorures des lixiviats issus de la décontamination des résidus d'aluminerie (E _C 04)	105
Tableau 5.1	Enlèvement des HAP lors du lavage de l'échantillon composite E _C 04 (ST = 10% (p v ⁻¹); t = 60 min) avec des surfactants amphotères et non ioniques à une concentration de 0,5% (p p ⁻¹)	113
Tableau 5.2	Enlèvement des HAP lors du lavage de l'échantillon composite E _C 04 (ST = 10% (p v ⁻¹); t = 60 min) avec du surfactant CAS (0,5% p p ⁻¹) en fonction du procédé de séparation physique (filtration, centrifugation, flottation)	117
Tableau 5.3	Enlèvement des HAP et production de résidus dangereux lors du traitement de l'échantillon composite E _C 04 par flottation (ST = 10% (p v ⁻¹); t = 7, 5, 2 min) en fonction de la concentration de surfactant CAS	119
Tableau 5.4	Enlèvement des HAP et production de résidus de matières dangereuses lors du traitement de l'échantillon composite E _C 04 par flottation (CAS = 0,25% (p p ⁻¹); t = 7, 5, 2 min) en fonction de la concentration de la pulpe en solides totaux.....	121
Tableau 5.5	Enlèvement des HAP lors du traitement de l'échantillon E _C 04 par flottation (ST = 15% (p v ⁻¹); t = 7, 5, 2 min) en présence de surfactant CAS (0,25% p p ⁻¹) ^a	122

Tableau 6.1	Teneurs en HAP dans les concentrés de flottation (FCO) et enlèvement des HAP à partir des résidus d'aluminerie E _{C05} (NAW) obtenus lors des boucles B1 à B6 ...	126
Tableau 6.2	Répartition (mg) des HAP totaux dans les résidus d'aluminerie E _{C05} non-traités (NAW) et décontaminés (DAW) et les concentrés de flottation (FCO), ainsi que rendement (%) de récupération des HAP lors des boucles B1 à B6	130
Tableau 6.3	Répartition (mg) du benzo(b,j,k)fluoranthène (BJK) dans les résidus d'aluminerie non-traités E _{C05} (NAW) et décontaminés (DAW) et les concentrés de flottation (FCO), ainsi que rendement (%) de récupération des HAP lors des boucles B1 à B6	131
Tableau 6.4	Répartition (mg) des fluorures dans les fractions solides et liquides des cycles B1 à B6 (E _{C05})	133
Tableau 6.5	Concentrations (mg L ⁻¹) en ions fluorures dans les fractions liquides L1, L3 et L4 lors des boucles B1 à B6 (E _{C05})	135
Tableau 6.6	Bilan massique et volumique du procédé de traitement des résidus d'aluminerie E _{C05}	136

Liste des figures

Figure 1.1	Anode précuites	11
Figure 1.2	Anode Söderberg VSS et HSS.....	12
Figure 1.3	Processus de fabrication de l'aluminium.....	15
Figure 1.4	Résidus d'aluminerie (exemple 1).....	21
Figure 1.5	Résidus d'aluminerie (exemple 2).....	21
Figure 1.6	Coupe d'une cellule d'enfouissement sécuritaire (Landry 1997).....	25
Figure 1.7	Représentation schématique d'une micelle sphérique de surfactant	46
Figure 1.8	Schéma d'une cellule de flottation (Blazy et Jdid 2005).....	50
Figure 1.9	Schéma d'une colonne de flottation (Blazy et Jdid 2005).....	50
Figure 2.1	Procédé de décontamination des résidus d'aluminerie avec recirculation du lixiviat	67
Figure 3.1	Analyse par DRX des résidus d'aluminerie	77
Figure 3.2	Observation au MEB de l'échantillon composite E _C 04 résidus d'aluminerie.....	78
Figure 3.3	Observation au MEB d'une particule de cryolithe à partir de l'échantillon composite E _C 04	79
Figure 3.4	Observation au MEB d'une particule de cryolithe l'échantillon composite E _C 04	80
Figure 4.1	Variations du rendement de solubilisation des fluorures lors des essais de lixiviation à pH 2,0 et de la concentration des fluorures en solution lors du test TCLP en fonction de la concentration en solides totaux des résidus d'aluminerie (E _C 04).....	95
Figure 4.2	Analyse DRX du précipité provenant de la neutralisation du lixiviat.....	107

Figure 4.3	Répartition en fonction du pH des espèces d'aluminium présente en solution dans le lixiviat obtenue par simulation avec le logiciel MINEQL+ (version 4,5). Conditions de simulation : $[Al]_T = 1,02 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[F]_T = 4,84 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[Ca]_T = 5,99 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Na]_T = 2,75 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[SO_4]_T = 2,70 \times 10^{-3} \text{ M}$ (pH = 7) et $[SO_4]_T = 2,53 \times 10^{-3} \text{ M}$ (pH = 12), T = 25°C, système fermé et solides non-exclus	108
Figure 4.4	Répartition en fonction du pH des espèces de fluorure présentes en solution dans le lixiviat obtenue par simulation avec le logiciel MINEQL+ (version 4,5). Conditions de simulation : $[Al]_T = 1,02 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[F]_T = 4,84 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[Ca]_T = 5,99 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[Na]_T = 2,75 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[SO_4]_T = 2,70 \times 10^{-3} \text{ M}$ (pH = 7) et $[SO_4]_T = 2,53 \times 10^{-3} \text{ M}$ (pH = 12), T = 25°C, système fermé et solides non-exclus	109
Figure 5.1	Configuration optimale du procédé de flottation pour la décontamination des résidus d'aluminerie	122
Figure 6.1	Enlèvement du benzo(b,j,k)fluoranthène (BJK) et du chrysène dans les résidus d'aluminerie E _C 05 décontaminés (DAW) lors des boucles B1 à B6.....	127
Figure 6.2	Pourcentage massique et teneur totale en HAP des concentrés de flottation (FCO) générés lors des boucles B1 à B6.....	129
Figure 6.3	Concentrations de fluorures en solution lors du test TCLP sur les résidus d'aluminerie non-traités NAW (échantillon composite E _C 05) et sur les résidus d'aluminerie décontaminés (DAW) lors des cycles B1 à B6	132
Figure 7.1	Répartition des espèces de fluorures présente en solution dans le lixiviat de l'essai E-2 (pH=5,3) obtenue par simulation avec le logiciel MINEQL+ (version 4.5). Conditions de simulation : ($[Al]_T = 357 \text{ mg L}^{-1}$, $[F]_T = 701 \text{ mg L}^{-1}$, $[Ca]_T = 93 \text{ mg L}^{-1}$,	

$[\text{Na}]_T = 985 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{SO}_4]_T = 1134 \text{ mg L}^{-1}$ (pH = 5,3) et $T = 25^\circ\text{C}$, système fermé et solides non-exclus 145

Figure 7.2 Répartition des espèces de fluorures présente en solution dans le lixiviat de l'essai contrôle CONT-1 (pH=6,4) obtenue par simulation avec le logiciel MINEQL+ (version 4.5). Conditions de simulation : $[\text{Al}]_T = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{F}]_T = 81 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Ca}]_T = 37 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}]_T = 177 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{SO}_4]_T = 128 \text{ mg L}^{-1}$; (pH = 6,4) et $T = 25^\circ\text{C}$, système fermé et solides non-exclus 146

Figure 7.3 Répartition des espèces de fluorures présente en solution dans le lixiviat de l'essai E-3 (pH=4,8) obtenue par simulation avec le logiciel MINEQL+ (version 4.5). Conditions de simulation : $[\text{Al}]_T = 581 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{F}]_T = 965 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Ca}]_T = 128 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}]_T = 1460 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{SO}_4]_T = 1851 \text{ mg L}^{-1}$; (pH = 4,8) et $T = 25^\circ\text{C}$, système fermé et solides non-exclus 147

Liste des équations

Équation 1.1	Bauxite + 2NaOH → Na ₂ O • Al ₂ O ₃ + H ₂ O + résidus.....	9
Équation 1.2	Al ₂ O ₃ • 3H ₂ O + Chaleur → Al ₂ O ₃ + H ₂ O	10
Équation 1.3	4Al ³⁺ 12 e ⁻ → 4 Al (l).....	13
Équation 1.4	6 O ²⁻ → 3 O ₂ (g) + 12 e ⁻	13
Équation 1.5	2 Al ₂ O ₃ + 3C → 4 Al + 3 CO ₂	13
Équation 1.6	Na ₃ AlF ₆ + 4NaOH → 6NaF + NaAlO ₂ + 2H ₂ O.....	33
Équation 1.7	Na ₃ AlF ₆ (s) + 3H ₂ SiF ₆ (aq) → 2AlF ₃ (aq) + Na ₂ SiF ₆ (s) + 6HF _(aq)	33
Équation 1.8	CaF ₂ (s) + H ₂ SiF ₆ (aq) → Ca SiF ₆ (aq) + 2HF _(aq)	33
Équation 4.1	6 F ⁻ + 3 Na ⁺ + Al ³⁺ ↔ Na ₃ AlF ₆	97
Équation 4.2	2F ⁻ + Ca ²⁺ → CaF ₂	102
Équation 4.3	3 F ⁻ + Al ³⁺ ↔ AlF ₃	104
Équation 4.4	Al(OH) ₄ ⁻ + H ⁺ ↔ AlO(OH) + 2 H ₂ O	110
Équation 4.5	Al ³⁺ + (3-m)HO ⁻ + mF ⁻ ↔ AlF _m (OH) _(3-m)	110
Équation 4.6	Al(OH) ₃ + mF ⁻ ↔ AlF _m (OH) _(3-m) + mHO ⁻	110
Équation 7.1	H ₂ SO ₄ + 2 H ₂ O → 2 H ₃ O ⁺ + SO ₄ ²⁻	141
Équation 7.2	2Na ₃ AlF ₆ + 9H ₂ SO ₄ → 3Na ₂ SO ₄ + 2Al(SO ₄) ₃ + 12HF + 3H ₂	141
Équation 7.3	CaF ₂ + H ₂ SO ₄ → CaSO ₄ + 2HF	141

Équation 7.4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 \text{ s} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	144
Équation 7.5	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$	144
Équation 7.6	$2\text{AlF}_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CaF}_2$	149
Équation 7.7	$\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaF}_2$	149
Équation 7.8	$2\text{HF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaF}_2$	149

Nomenclature

BJK	Benzo(b,j,k)fluoranthène
BW	Carboxy bétaine
CAS	Hydropropyl hydrosultaïne
DAW	Résidus d'aluminium contaminés
E _C	Échantillons composites constitués de résidus de cuves, de résidus de creusets, de résidus de nettoyage des épurateurs et des résidus de nettoyage des conduits
FCO	Concentré de flottation
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
LA ₁	Première étape de lixiviation
LA ₂	Deuxième étape de lixiviation successive
LA ₃	Troisième étape de lixiviation successive
MDDEP	Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs
MENV	Ministère de l'environnement du Québec
NAW	Résidus d'aluminium non traités
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon
PW	Eau de procédé
r.s.	Résidus secs
R _{CR}	Résidus de creusets

RCU	Résidus de cuves
REP	Résidus de nettoyage des épurateurs
RNC	Résidus de nettoyage des conduits de ventilation, de dépoussiéreurs et balayures de plancher
rpm	Rotations par minute
ST	Solides totaux
TCLP	Toxicity characteristics leaching procedure
USEPA	United States environmental protection agency

Introduction

La production de l'aluminium de première fusion par le procédé d'électrolyse Hall-Héroult constitue une activité industrielle des plus importantes dans le domaine de la métallurgie après le fer et l'acier. Cependant, l'étape de la transformation de l'alumine en aluminium est particulièrement polluante, car elle engendre la production des rejets de types atmosphériques, liquides et solides. Parmi les rejets solides se distinguent les résidus d'aluminerie qui sont constitués de solides de différentes formes et tailles qui sont en général des équipements utilisés lors de la production d'aluminium de première fusion, des résidus de nettoyage de ces matériaux, des croûtes de cellule d'électrolyse, de la matière première souillée, ou encore, des morceaux de matière finis susceptibles d'être contaminés par des substances dangereuses, telles que des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des fluorures dont l'exposition aux êtres humains ou à d'autres éléments du biote sont susceptibles de causer des effets nocifs.

La contamination des résidus d'aluminerie en HAP est le résultat de la mise en œuvre d'un procédé de transformation de l'alumine en aluminium par l'ancienne technologie des anodes de type Söderberg. La technologie la plus actuellement employée, celle des anodes précuites génère aussi des résidus d'aluminerie mais leur nature est différente. Les HAP sont des produits naturellement présents dans le brai et le coke, lesquels sont utilisés dans la confection des anodes de la cellule d'électrolyse pendant la réduction électrolytique de l'alumine en aluminium. Généralement associés avec de fines particules, les HAP sont principalement localisés dans des sous produits provenant du nettoyage des systèmes d'épuration et de ventilation de l'air au sein de l'usine. De façon générale, les HAP sont des composés organiques hydrophobes issus de la combustion incomplète de la matière organique. La dispersion des HAP dans l'environnement

est d'origine naturelle (éruption volcanique, feux de forêt...) ou anthropique. D'un point de vue toxicologique, ces composés démontrent des propriétés mutagènes et ou cancérigènes.

Parallèlement, l'industrie de production de l'aluminium utilise de nombreux composés à base de fluor (Na_3AlF_6 , AlF_3 , CaF_2 , LiF) pour la transformation de l'alumine en aluminium, générant ainsi des résidus contaminés en fluorures. Ces résidus sont considérés comme des matières résiduelles dangereuses, car le lixiviat issu du test TCLP contient une quantité de fluorures au-delà de la norme ($150 \text{ mg F}^- \text{ L}^{-1}$) imposée par le MDDEP du Québec. Le TCLP est un test légal au Québec de détermination d'une matière dangereuse, car il permet de simuler les risques de relargage par lixiviation dans l'environnement d'éléments toxiques (métaux et fluorures) initialement présents dans un résidu donné (MENV 1997). L'exposition des composés fluorés aux êtres humains ou à d'autres organismes est susceptible de causer des effets nocifs pour la santé humaine et l'environnement (Environnement Canada 1986, 1993; Harrison 2005; Vike 1999, 2005).

Le mode de disposition classique couramment employé pour l'élimination des résidus d'aluminerie est l'enfouissement sécuritaire. À ce jour, la voie d'utilisation d'un traitement physico-chimique de décontamination des résidus d'aluminerie reste encore inexplorée. Cependant, plusieurs études portant sur l'extraction de fluorures par des procédés de lixiviation acide ou basique à partir de sols de cendres volantes ou de résidus solides ont été menées et ont permis de mettre en évidence l'efficacité de certains réactifs pour l'extraction des fluorures (acide chlorhydrique, hydroxyde de sodium, acide sulfurique, acide fluosilicique, acide acétique, chlorure de zirconyl, ect). Dans le cas des HAP, il existe à ce jour de nombreuses méthodes de traitement biologique (biodégradation) physiques (incinération, vitrification, ect), chimiques

(lavage ou flottation en présence de surfactant, oxydation) lesquelles sont généralement appliquées sur des sols contaminés.

La composition des résidus d'aluminerie (résidus de matériaux) et la double contamination des résidus d'aluminerie en polluants organique (HAP) et inorganique (fluorures) rendent difficile le choix d'une technologie appropriée en vue de leur décontamination. Au Québec, la quantité totale de résidus d'aluminerie générée est estimée entre 5000 et 6000 tonnes métriques par année. La société Alcan a établi une politique de gestion de ces résidus laquelle consiste à les envoyer de façon hebdomadaire vers des centres d'élimination où ils sont disposés dans des sites spécifiques d'enfouissement de déchets dangereux aux États-Unis. De part leurs effets négatifs sur notre écosystème, le coût de traitement de ces résidus est d'environ 275 \$US/t.m. Ces déchets qui ne sont ni recyclés ou ni réutilisés, augmentent le volume total du traitement des déchets et réduisent la capacité d'accueil du site d'enfouissement, tout en représentant une menace à long terme pour l'environnement car les sites d'enfouissement ne sont pas sécurisés pour l'éternité. La durée de vie garantie d'une membrane géotextile est souvent estimée à environs 30 ans. La saturation des sites d'enfouissement spécifiques, la hausse des coûts d'acceptation, les risques liés au transport des résidus vers les sites d'enfouissement, les risques liés à l'enfouissement (stockage à long terme), la pression sociale, la quantité de déchet et le caractère valorisable, ont favorisé, ces dernières années, la nécessité de traiter ces matières résiduelles. Le traitement et la valorisation des résidus sont, à l'heure actuelle, des domaines en pleine expansion pour réduire la quantité de résidus générés et, ainsi, de minimiser les coûts liés à la disposition finale de ces résidus.

L'objectif de cette étude vise donc à développer un procédé innovant de traitement des résidus d'aluminerie. Les études réalisées en laboratoire ont pour but de tester la performance d'un

procédé de décontamination composé par la combinaison de deux unités de traitement, l'une pour les HAP et l'autre pour les fluorures.

Ce travail se décompose en sept chapitres.

Le premier chapitre présente l'étude bibliographique. Il traite respectivement de la définition, de l'origine, des caractéristiques et de la gestion des résidus d'aluminerie. Il aborde également la description des contaminants inorganique et organiques (fluorures et HAP), ainsi que leurs propriétés. Les principales voies d'élimination ou d'enlèvement de ces contaminants y sont également abordées.

Le deuxième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés dans cette étude. Ce chapitre énumère de manière détaillée, les méthodes d'échantillonnage, les dispositifs et les protocoles expérimentaux, de même que les techniques analytiques employées.

La présentation des résultats de cette recherche doctorale est quant divisée en quatre chapitres : les chapitres 3, 4, 5 et 6.

Le chapitre 3 traite la caractérisation exhaustive des résidus d'aluminerie qui serviront de substrat pour les essais de décontamination, en déterminant leur degré de contamination pour les contaminants inorganiques (métaux, fluorures, cyanures) et organiques (HAP).

Le chapitre 4 décrit les résultats des travaux portant sur les opérations d'extraction par lixiviation acide et la stabilisation à la chaux ou au mélange composé d'alun et de sulfate de sodium des ions fluorures présents sur des résidus d'aluminerie.

Le chapitre 5 présente la performance d'enlèvement des HAP obtenus par des procédés de lavage ou de flottation en présence de différents types de surfactant.

Le chapitre 6 évalue la faisabilité et la performance d'un procédé de décontamination des résidus d'aluminerie en boucle avec re-circulation des eaux, combinant une étape de flottation en présence de surfactant CAS suivie d'une stabilisation à la chaux et de la récupération des ions fluorures.

Le chapitre 7 aborde une discussion générale sur les résultats obtenus tout au long de la recherche doctorale.

Les conclusions et les perspectives de ce travail de thèse seront présentées en dernière partie. Ces travaux ont mené à la rédaction de trois articles scientifiques (Bongo et *al.*, 2007a, b, c) (ANNEXES 1 À 3) et au dépôt d'une demande de brevet (Mercier et *al.*, 2007).

CHAPITRE 1 Revue de littérature

1.1 Propriété de l'aluminium

L'aluminium est un élément qui appartient à la famille des métaux. Il se caractérise par sa légèreté. C'est un matériau malléable, durable, imperméable, sans odeur. Cet élément résiste à la corrosion de l'air et de l'eau favorise son utilisation pour protéger et préserver des produits alimentaires. Son excellente conductivité thermique et électrique, fait qu'il est employé pour la fabrication de câbles électriques, de radiateurs et d'ustensiles de cuisine. Enfin, il se distingue des autres métaux car il est totalement recyclable sans modifications de ses propriétés.

Tableau 1.1 Caractéristiques de l'aluminium

Symboles	Caractéristiques
Numéro atomique	13
Masse atomique	27 g mol ⁻¹
Température de fusion	660°C
Point d'ébullition	2056°C
Densité	2,7
Résistivité électrique	2,7 e ⁻⁸ Ohm m ⁻¹
Conductivité thermique	22 W m ⁻¹ . K ⁻¹
Conductivité électrique	35 × 10 ⁶ m ⁻¹ Ω ⁻¹
Capacité thermique	9 × 10 ⁻² J kg ⁻¹ . K ⁻¹

Bien qu'il n'existe pas sous une forme d'état pur, l'aluminium est l'élément métallique le plus abondant dans le monde, il constitue 8% de la croûte terrestre. On ne le trouve pas sur terre à l'état naturel comme l'argent ou l'or. Il se présente associé à d'autres éléments sous forme de silicate d'aluminium ou oxyde d'aluminium, et dont la source la plus facilement exploitable est la bauxite.

1.2 Production de l'aluminium

Le procédé d'électrolyse Hall-Héroult est le plus couramment utilisé pour effectuer la réduction de l'alumine en aluminium de première fusion. Toutefois, pour des raisons économiques et environnementales, l'industrie de l'aluminium continue à effectuer de nombreuses recherches pour mettre en place des procédés et matières premières alternatifs afin de réduire le coût de production, la consommation d'énergie et les impacts environnementaux (Choate et Green, 2003).

1.2.1 Historique

Après les multiples tentatives effectuées par Sir Humphrey Davy en 1807 d'en extraire le métal, c'est le physicien et chimiste danois Hans Christian Oersted qui, en 1825, fut le premier à obtenir de l'aluminium métal, en traitant un minéral appelé alumine. Puis en 1845, un physicien allemand, Friedrich Whler, donne suite à la réalisation d'Oersted en produisant de petites particules d'aluminium, et, est le premier à définir les multiples propriétés de cet élément. Quelques années plus tard, le scientifique français Henri Sainte-Claire Deville améliore la méthode de Whler. Son procédé marque les débuts de l'industrie de l'aluminium, bien que le coût de production soit encore trop élevé pour permettre une utilisation répandue du métal. En 1886, l'américain Charles M. Hall et le français Paul-Louis Toussaint Héroult, découvrent chacun de leur côté et de façon presque simultanée, une méthode pratique de production de l'aluminium de première fusion par électrolyse.

L'alumine est obtenue à partir de la bauxite rouge (Hind et *al.*, 1999). Cette bauxite rouge est un minéral que l'on trouve principalement dans les régions tropicales et subtropicales. La bauxite

est un mélange de plusieurs minéraux dont le diaspore ($\text{AlO}(\text{OH})$), la boehmite (un polymorphe de diaspore), mais aussi de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Ce minerai contient également de l'alumine hydratée ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), de la silice (SiO_2), du titane (TiO_2) et de l'oxyde de fer qui confère au minerai sa teinte rougeâtre. Sa forme est granuleuse ou rocheuse.

La production de l'aluminium de première fusion à partir de la bauxite se fait en deux phases : la première phase constitue le procédé chimique Bayer qui produit l'alumine, et la seconde correspond à la production de l'aluminium métal à partir de l'alumine par le procédé d'électrolyse.

1.2.2 Procédé Bayer

En 1888, Karl Josef Bayer fut le premier à développer le procédé de production d'alumine. Il consiste à dissoudre la bauxite à 250°C , sous une forte pression (à l'autoclave) dans une solution alcaline (NaOH) concentrée pour obtenir une solution d'aluminate de sodium et des résidus ou impuretés qui demeurent sous une forme solide (Hind et *al.*, 1999).



Ces résidus inertes insolubles encore sont appelés les boues rouges, sont isolés par décantation et par filtration (Hind et *al.*, 1999). Ils contiennent des oxydes de fer, du titane et du silicium. Ils sont ensuite lavées afin d'en récupérer les produits chimiques puis sont empilées par couche successive dans un lieu prévu à cette fin.

Le filtrat d'aluminate de sodium est ensuite pompé dans des précipitateurs dans lesquels on ajoute du trihydrate d'alumine. Sous l'effet de l'agitation et du refroidissement graduel de la solution, le trihydrate d'alumine en solution précipite sous forme cristalline, et, est par la suite séparée de la solution de soude caustique par sédimentation et filtration.

Les cristaux de trihydrate d'alumine sont transférés dans des fours de calcination à haute température (900-1100°C) afin d'en retirer l'eau. Cette étape se fait suivant la réaction :



La poudre blanche, obtenue à la suite de cette réaction de calcination, correspond à l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), encore appelé alumine calcinée. La production de deux tonnes d'alumine qui donnent à leur tour une tonne d'aluminium, nécessite une quantité de quatre à cinq tonnes de bauxite.

1.2.3 Procédé d'électrolyse

Ce procédé imaginé par l'américain Charles Martin Hall et le français Paul Héroult en 1886 a bénéficié au fil des années du perfectionnement du matériel d'électrolyse augmentant ainsi la production d'aluminium de première fusion. L'aluminium est tiré de l'alumine par réduction électrolytique c'est à dire par une séparation des atomes d'oxygène et d'aluminium. Cette étape de réduction s'effectue dans des cuves d'électrolyse, lesquelles sont traversées par un courant continu.

1.3 Rejets de l'industrie de production de l'aluminium

Le procédé de transformation de l'alumine en aluminium est extrêmement polluant, car il entraîne la production de nombreux résidus. Les types de rejets dans l'environnement par les alumineries, se présentent sous trois formes :

- les émissions atmosphériques gazeuses et particulaires capables de se disperser sur plusieurs kilomètres;
- les effluents liquides;
- les déchets solides de tailles variables solubles ou non.

Les résidus d'aluminerie entrent dans la catégorie des déchets solides retrouvés dans la plupart des alumineries.

1.4 Les résidus solides de l'industrie de l'aluminium

Au fil des années, de nouvelles réglementations ont vu le jour de manière à responsabiliser les producteurs d'aluminium à la gestion des résidus générés lors de la production d'aluminium. Ces réglementations visaient à réduire les risques reliés au transport et à l'entreposage des déchets dangereux, à diffuser l'information nécessaire à une planification efficace de la gestion globale de ces déchets et à assurer un contrôle efficace de la circulation de ces résidus. Aujourd'hui, les déchets solides générés lors de la production de l'aluminium sont à 95% (hormis les boues rouges) recyclés ou réutilisés. Les 5% restant sont acheminés vers des sites autorisés pour enfouissement dans l'attente de trouver des technologies de recyclage appropriées. Parmi les déchets solides retrouvés dans les alumineries, les brasques et anodes usées, les écumes, les

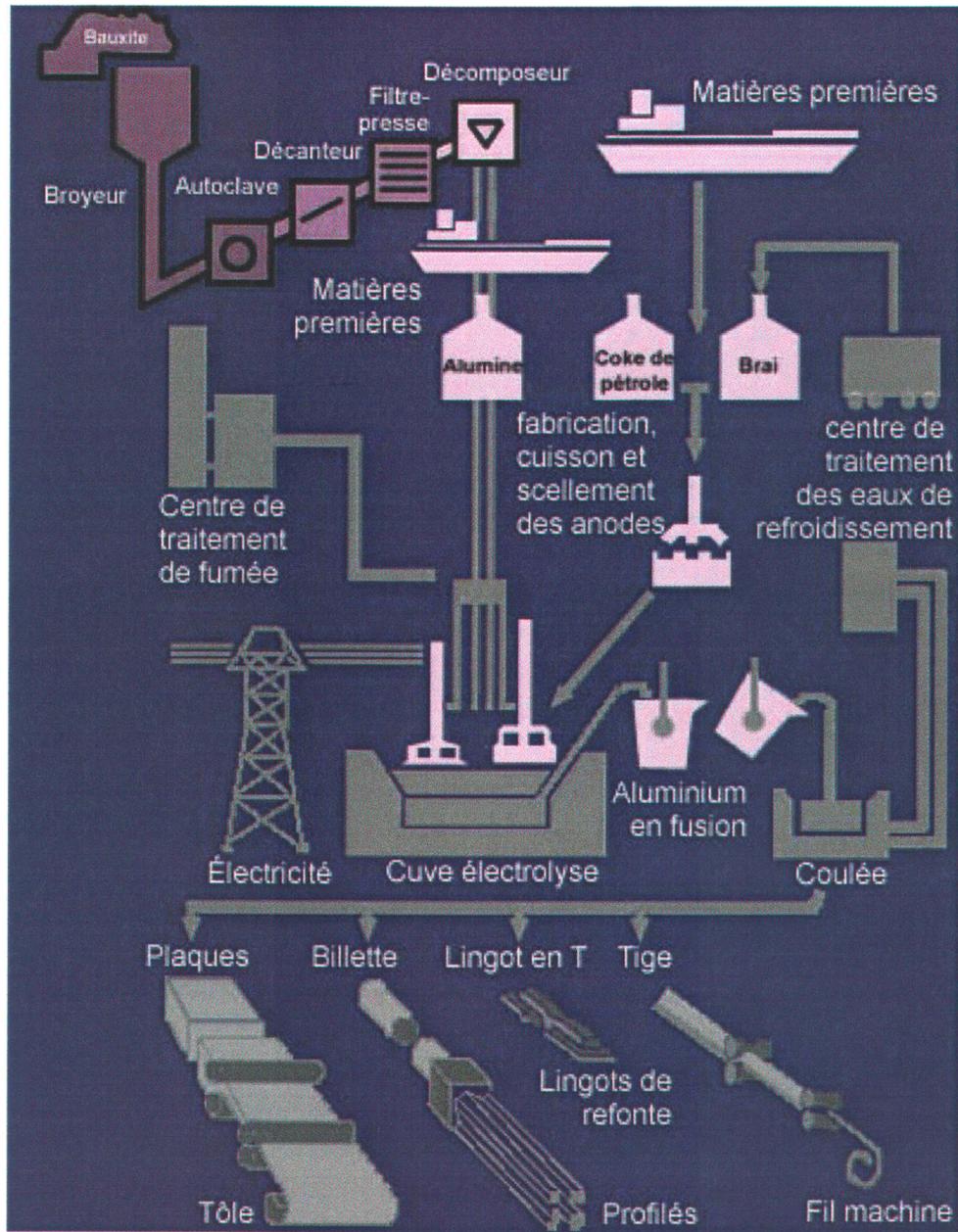


Figure 1.3 Processus de fabrication de l'aluminium (Lycée Galilée; source internet, 2007)

La réduction de l'alumine nécessite une importante source d'énergie électrique. En effet, la réduction de l'alumine en aluminium requiert une énergie théorique minimale comprise entre 5,9 et 6,16 kWh/kg d'aluminium (Choate et Green, 2003).

Industriellement, un exemple de bain actuellement utilisé à 950°C correspond à la composition massique suivante : (75-77)% Na_3AlF_6 , (10-12)% AlF_3 , (4-6%) CaF_2 , 3% Al_2O_3 (Prasad, 2000). Dans ces conditions, la densité du bain est de 2,1. L'aluminium ($d = 2,7$) produit à la cathode, se rassemble à l'état liquide ($T_F = 660^\circ\text{C}$). Il est plus lourd que le bain, et se dépose au fond de la cuve où il est ainsi protégé d'une oxydation éventuelle. À des intervalles de temps régulier, l'aluminium en fusion est siphonné dans les creusets, où il est ensuite transféré dans des fours d'attente du secteur de la fonderie. La Figure 1.3 résume le processus de fabrication de l'aluminium.

1000°C appelé cryolithe (Na_3AlF_6) et d'autres composés qui assurent une bonne densité, conductibilité et viscosité du bain. Parmi ces additifs, le fluorure d'aluminium (AlF_3) quant à lui permet par son addition de s'opposer à la dissolution de l'aluminium dans le bain et de baisser le point de fusion à 960°C, le fluorure de calcium (CaF_2) permet quant à lui d'abaisser la température de solidification.

Les anodes suspendues dans l'électrolyte font passer un courant électrique de haute intensité (150-300 kA) et de faible tension (4 à 4,5 V) (Prasad, 2000; Meghlaoui et *al.*, 1998) à la cuve servant de cathode : c'est le processus d'électrolyse. L'électrolyse entraîne à une température d'environ 960°C la séparation des atomes d'oxygène liés à l'alumine provoquant ainsi la réduction des molécules d'alumine en aluminium et en oxygène.

Réaction à la cathode :



Réaction à l'anode :



L'oxygène produit à l'anode réagit au carbone de l'anode pour former des gaz carbonés comme le CO_2 et le CO . D'où la réaction globale :



Les anodes Söderberg (Figure 1.2), ou anodes à auto-cuisson, sont obtenus après malaxage et refroidissement de la pâte crue (composée de coke de pétrole et brai). La pâte est alors chargée directement sous forme de briquettes dans une gaine métallique de fer qui enserre l'anode unique de la cuve. La cuisson de la pâte se fait progressivement par effet joule du courant alimentant la cuve et par la conduction thermique du bain d'électrolyse. Des goujons verticaux (VSS) ou horizontaux (HSS) en acier assurent à la fois l'arrivée du courant anodique et le soutien mécanique de l'anode.

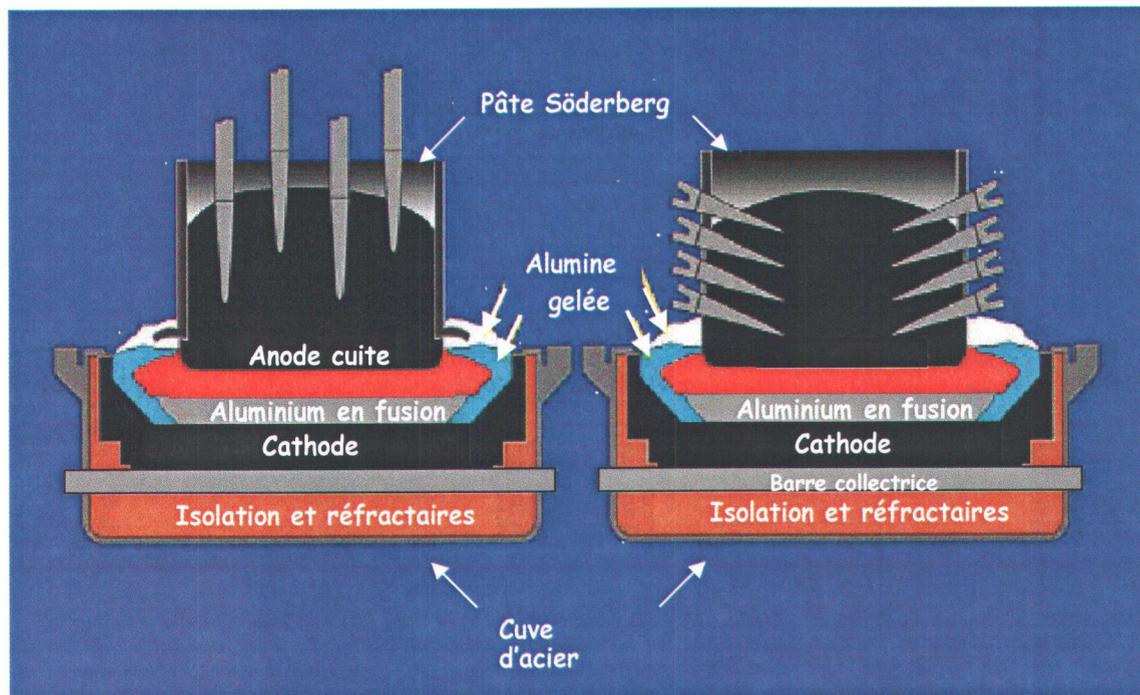


Figure 1.2 Anode Söderberg VSS et HSS

La cuve renferme un électrolyte en fusion que l'on définit comme bain d'électrolyse et dans lequel, est dissout l'alumine. Le bain d'électrolyse est constitué d'un composant stable fondant à

La cuve d'électrolyse se présente en un caisson en acier rectangulaire revêtu par un creuset polarisé, qui est muni d'un assemblage de blocs de carbone cuits à base d'antracite liés par une pâte carbonée appelée pâte de brasque, et dont l'ensemble constitue la cathode. Les cotés de la cuve, présentent un garnissage isolant thermique en graphite. On distingue deux types de cuves : les cuves à anodes précuites (Figure 1.1) et à anode Söderberg. Les anodes précuites sont des blocs cuits constitués de carbone très pur (coke et brai). Elles sont fabriquées en mélangeant le coke de pétrole broyé selon une granulométrie très précise, avec du brai liquide pour former une pâte crue. Cette pâte est par la suite pressée ou vibrocompactée pour donner des anodes crues. Enfin, les anodes crues sont cuites pendant plusieurs jours à 1100°C dans des fours à chambres à feu tournant de manière à cokéfier le brai et le rendre peu réactif. Une fois cuites, les anodes sont scellées par de la fonte en fusion à une tige d'aluminium, au moyen de laquelle elles seront suspendues dans les cuves d'électrolyse.

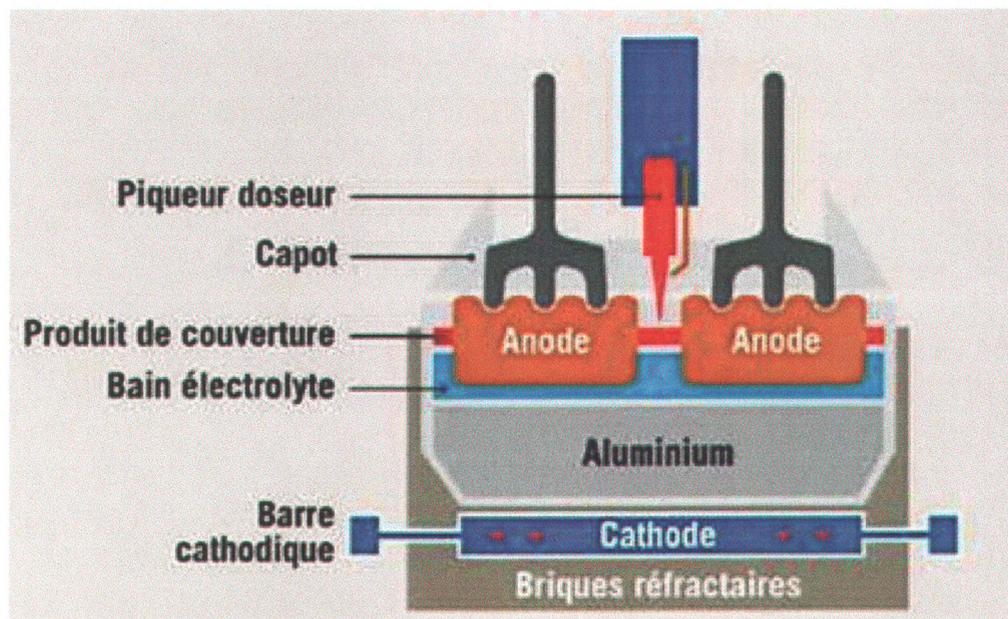


Figure 1.1 Anode précuites

matières résiduelles non dangereuses (MND) ou déchets domestiques et les matières dangereuses résiduelles ou résidus d'aluminerie.

1.4.1 Boues rouges

Les boues rouges constituent les déchets chimiques rejetés lors du procédé Bayer d'extraction alcaline de l'aluminium à partir de la bauxite (Hind et *al.*, 1999). La composition chimique de ces résidus est très variable selon la nature de la bauxite utilisée au cours du procédé (Margolis, 1997). Toutefois, quelques caractéristiques restent sensiblement les mêmes, parmi lesquels des fortes concentrations en oxydes de métaux. La société Alcan a mis au point un procédé de gestion de ce type de déchets afin de les rendre sécuritaire pour l'environnement (Alcan, 2003). Cette technique consiste à épaissir les boues pour accélérer leur assèchement. L'empilage de cette boue épaissie requiert moins d'espace, diminue les risques d'infiltration dans le sol et prolonge la durée de vie du site d'enfouissement. Cette filière ne recycle cependant pas ce matériel.

1.4.2 Boues noires

Les boues noires représentent des sous-produits issus de l'épuration par voie humide des gaz captés. La composition et la granulométrie de ces boues noires sont très variables. Toutefois, les composants majoritaires des boues noires sont la fluorite, la pachnolite, du carbone, du graphite, et les hydrocarbures aromatiques polycycliques qui représentent entre 0,3 et 3%. La contamination de ces boues par les HAP et les fluorures fait de ce type de déchets, une priorité environnementale. À l'état de trace, on retrouve des oxydes de magnésium et ferreux, et de la

silice. Actuellement, le traitement infligé à ce type de déchets est l'enfouissement sur des sites autorisés. Cependant de nombreux procédés de valorisation des boues noires telles la calcination ou encore la classification sont à l'étude. Le traitement de calcination permet d'augmenter le poids sec des boues et d'éliminer les HAP. Toutefois, cette technique génère une quantité de fluorure d'hydrogène, lequel est considéré comme un gaz toxique (Bonnard et *al.*, 2006).

La classification se traduit par une séparation granulométrique des particules présentes dans les boues, suivie d'une calcination. Il va sans dire que la valorisation de ce type de déchets nécessite encore de nombreuses recherches. Dhenain et *al.*, (2006) ont pour leur part effectué des essais de décontaminations des boues noires lesquels consistaient à enlever les contaminants organiques (HAP) à l'aide de lavages ou flottation en présence de surfactant

1.4.3 Anodes et brasques

Lors du procédé d'électrolyse, les anodes à pâte précuites se consomment et doivent être régulièrement remplacées par des anodes neuves. Des bouts d'anodes usées sont alors générés au cours du procédé d'électrolyse. Ces anodes usées ou mégots d'anodes sont nettoyés et broyés puis réutilisés dans la fabrication de nouvelles anodes. Dans le cas des anodes Söderberg, la cuisson de ces anodes se fait *in situ*, ce qui provoque leur contamination en fluorures et HAP.

Le recouvrement interne des cuves d'électrolyse est constitué de briques contenant notamment de l'anthracite et divers matériaux réfractaires. L'ensemble est appelé une brasque et constitue la cathode. Le fonctionnement continu des brasques sur plusieurs années provoque leur vieillissement. La durée de vie d'une cathode est approximativement de 10 ans, et elles doivent donc être remplacées après cette période. Bien que composées de carbone, les brasques sont

imprégnées d'éléments qui constituent le bain électrolytique (cryolithe, fluorures), de HAP et de cyanures, formés durant le processus d'électrolyse. Les vieilles brasques sont considérées comme matières résiduelles dangereuses en raison de la présence d'éléments toxiques lixiviables, mais aussi parce qu'au contact de l'eau elles peuvent engendrer la libération de gaz toxiques ou explosifs comme le fluorure d'hydrogène, l'ammoniaque ou le cyanure d'hydrogène. Autrefois les vieilles brasques étaient entreposées de manière sécuritaire dans des entrepôts. Aujourd'hui, il existe plusieurs procédés de recyclage et décontamination des brasques usées (Paradis, 1998) parmi lesquels on retrouve le procédé Alcan LLCL (Low Caustic Leaching and Liming) (Pawlek, 1999). D'autres procédés comme Alcoa Ausmelt process (Bickert et *al.*, 1999), Aluminium Pechiney SPILT (Bickert et *al.*, 1999), Elkem Pyrohydrolysis (Bickert et *al.*, 1999; Blayden et Epstein, 1984), Reynolds rotary kiln (Bickert et *al.*, 1999), Elkem electric smelting furnace, Melbourne Process (Bickert et *al.*, 1999) sont utilisés pour le traitement des brasques (Paradis, 1998). La compagnie Alcan construit actuellement une usine de traitement de ces brasques au Saguenay Lac St-Jean (Québec, Canada).

1.4.4 Écumes

Une fois la réaction d'électrolyse terminée, l'aluminium liquide s'accumule dans les cuves où il est siphonné puis transféré à la fonderie pour être versé dans des fours avant d'être coulé sous forme de lingots. Avant l'opération de coulage, le métal liquide est susceptible de contenir des impuretés, et subit donc un traitement afin de les retirer. Il se forme alors des écumes à la surface de l'aluminium liquide. Ces écumes chaudes sont collectées puis refroidies rapidement en présence d'un gaz inerte, l'argon. Une fois refroidies les écumes subissent un traitement qui

permet la récupération accrue du métal. Les impuretés une fois enlevées constituent un sous produit que l'on nomme le noval, principalement composé d'alumine. Le noval est selon les cas, recyclé ou enfoui de façon sécuritaire.

1.4.5 Déchets domestiques et déchets d'aluminerie

Ils constituent des résidus solides de matériaux ou d'équipements qui ne sont ni recyclés ni réutilisés et sont déposés dans un lieu d'enfouissement sanitaire. Les déchets domestiques se différencient des déchets d'aluminerie par le fait qu'ils présentent de faibles concentrations de substances dangereuses pour l'environnement et la santé humaine. Ce sont des matières résiduelles non dangereuses qui ne sont pas réutilisées ou recyclées et représentent en moyenne un volume total de près de 15000 tonnes/an pour le Québec.

1.5 Résidus d'aluminerie

1.5.1 Caractéristiques des résidus d'aluminerie

L'aluminerie Alcan de Shawinigan est la plus ancienne usine de production d'aluminium de première fusion, opérant au Québec. Elle met en œuvre un procédé d'électrolyse qui réduit l'alumine en aluminium à l'aide d'anodes de type Söderberg à goujons horizontaux. L'usine présente une capacité nominale de production de 94 000 tonne/an. Toutefois, la technologie Söderberg à goujons horizontaux, constitue un procédé extrêmement polluant malgré la présence de système d'épuration à voie humide nécessaire pour capter les émanations aériennes dans l'environnement des substances nocives, tels les fluorures et les composés organiques. Les boues noires des épurateurs humides de l'air, ne sont pas comprises dans ces déchets.

L'usine génère environ 20 à 30 tonnes par semaine de résidus d'aluminerie de composition et de taille variable. Au Québec, la quantité totale de résidus d'aluminerie générée est estimée à 5000 à 6000 tonnes par année. Ces résidus sont déversés en vrac dans des bennes à ordures de 20 verges cubes qui sont situées à l'extérieur de l'usine (Figures 1.4 et 1.5)



Figure 1.4 Résidus d'aluminerie (exemple 1)



Figure 1.5 Résidus d'aluminerie (exemple 2)

Les résidus d'aluminerie constituent des déchets solides qui ne sont ni recyclés ni réutilisés. Ils se présentent sous des formes et tailles variables et sont, en général, des équipements utilisés lors de la production d'aluminium de première fusion, des déchets de nettoyage de ces matériaux, des croûtes de cellule d'électrolyse, de la matière première souillée, ou encore, des morceaux de matière finis susceptibles d'être contaminés par des substances nocives. Le Tableau 1.2 décrit la composition et les caractéristiques des résidus d'aluminerie. Les principaux polluants rencontrés au sein des alumineries sont présentés au Tableau 1.3. La composition des résidus d'aluminerie est très complexe car elle est composée d'un mélange de plusieurs matériels : aluminium, fer, carbone ou graphite, plastique, papiers et cartons, brique réfractaire, béton, bois, brai, coton etc.

Tableau 1.2 Caractéristiques et description des résidus d'aluminerie

Matériels	Description
Résidus de creusets	Briques réfractaires
Goujons	Métal servant à la conduction du courant
Morceaux de brasques	Composés de brique et graphite constituant la cathode
Bloc de carbone	Utilisé pour la confection de la cathode
Alumine contaminée	Matière première
Résidus de cuve	Morceaux de croûtes
Résidus de pâte	Composés de brai et coke de pétrole
Sacs filtrants	Utilisés lors de l'épuration de l'air
Brai	Matériau nécessaire à la fabrication des anodes
Résidus de nettoyages des conduits de ventilations	Particules poussiéreuses noires ou brunes obtenues lors du nettoyage du système de ventilation
Balayures de plancher	Particules poussiéreuses noires ou brunes obtenues lors du nettoyage de l'usine
Résidus de nettoyage d'épurateurs	Particules poussiéreuses grises noires obtenues lors du nettoyage des épurateurs
Tôle	Diverses pièces métalliques provenant de l'usine
Absorbants huileux	Utilisés pour l'absorption des huiles et graisses ou autres composés
Filtre à air	Nécessaire pour la filtration de l'air
Autres	Vêtements, tissus, gants, journaux

Tableau 1.3 Composition des substances dangereuses dans les résidus d'aluminerie

Contaminants	Composés
Fluorures	Cryolithe Fluorure de calcium Fluorure de sodium Fluorure d'aluminium Pachnolite
HAP	16 HAP différents (cf page 35)
Cyanures	NaCN, HCN
Huiles et graisses (H&G)	Variables

1.5.2 Stratégie environnementale pour le traitement des résidus d'aluminerie

Il existe à ce jour très peu de données publiées sur les projets de décontamination des résidus d'aluminerie. La plupart des études effectuées sur le développement d'une stratégie visant à décontaminer les rejets solides provenant des industries de production d'aluminium ont porté sur la détoxification des brasques usées (Bontron *et al.*, 1993, Goodes et Grant 1990; Kaaber et Mollgard 1996; Kasireddy et Bernier 1993; Orth *et al.*, 1978; Pong *et al.*, 2000 Pulvirenti *et al.*, 1996). À ce jour, la politique de gestion des résidus d'aluminerie est basée sur la lutte préventive et l'élimination par enfouissement sécuritaire. Cependant, l'augmentation de la quantité de résidus d'aluminerie et le coût lié à la gestion de ces déchets stimulent les industriels à s'intéresser au développement de procédés de décontamination.

1.5.2.1 Lutte préventive

La lutte préventive se caractérise par la modernisation des installations de l'usine et des cuves d'électrolyse, de même que l'amélioration des pratiques d'exploitation et des méthodes de travail. Ainsi, les efforts d'aménagement d'équipements modernes et performants comme les

épurateurs à voie humide ou sec, les dépoussiéreurs, les ventilateurs mobiles, les systèmes de ventilations des gaz, ont considérablement diminué le risque de contamination lié à la production des résidus d'aluminerie. Cependant, ces équipement réduisent que très peu la quantité de résidus produits.

1.5.2.2 Élimination par enfouissement sécuritaire

L'enfouissement sécuritaire constitue la dernière option d'élimination des matières dangereuses lorsqu'il n'existe aucune solution pratique pour décontaminer et récupérer un résidu. L'enfouissement sécuritaire consiste à isoler les résidus contaminés dans une cellule aménagée sur des sites spécifiques de manière à empêcher la diffusion du lixiviat et des contaminants dans l'environnement. Les cellules aménagées dans le cas d'enfouissement sécuritaire sont dotées d'un système d'étanchéité à double niveau de protection assuré par des membranes géosynthétiques (Landry 1997), de manière à assurer un confinement efficace. Les lixiviats accumulés au fond de la cellule sont captés par des systèmes de pompage. Le site d'enfouissement spécifique consiste en un lieu approuvé par les autorités compétentes, car il doit présenter des conditions hydrogéologiques adéquates pour limiter les impacts environnementaux (Ministère de l'Environnement et de la Faune, 1996). Cependant, les sites d'enfouissement composés d'une membrane géotextile présente une durée de vie souvent estimée à environs 30 ans. La Figure 1.6 montre une coupe et les détails de construction d'une cellule d'enfouissement sécuritaire.

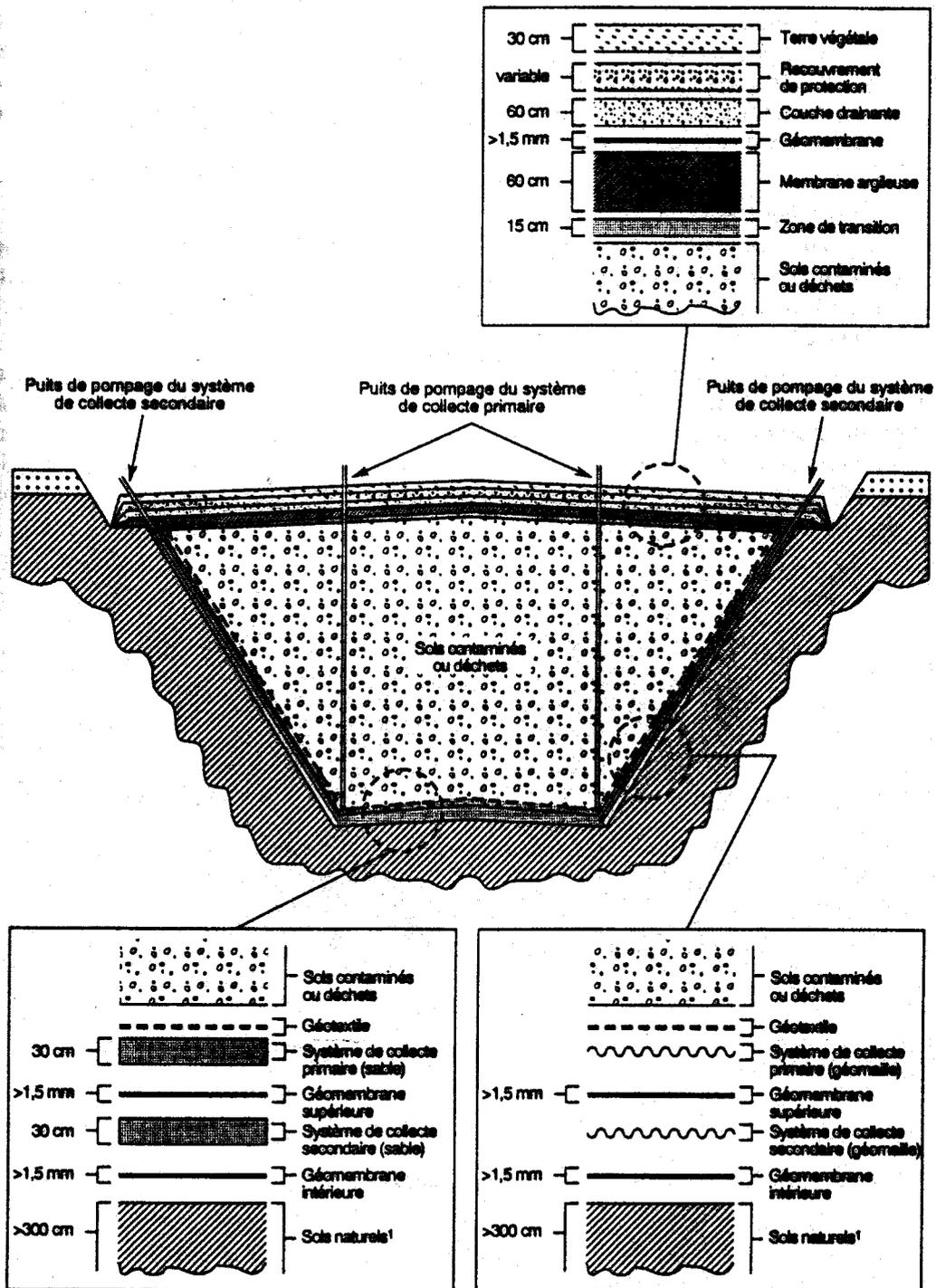


Figure 1.6 Coupe d'une cellule d'enfouissement sécuritaire (Landry 1997)

1.6 Contaminants inorganiques : Les fluorures

1.6.1 Propriétés

Dans des conditions normales de température et de pression, le fluor est un composé gazeux jaune vert qui se présente à l'état naturel sous la forme de molécules F_2 , lesquelles sont très toxiques à respirer. Le numéro atomique du fluor est 9 et son poids atomique est 19 g mole^{-1} . Cet élément se caractérise par sa grande électronégativité et constitue l'élément le plus réactif des éléments de l'ensemble des halogènes. En raison de sa forte réactivité, on ne le trouve pas à l'état naturel sous sa forme libre, mais associé à d'autres éléments pour former des composés que l'on dénomme sous le terme générique de fluorures.

Tableau 1.4 Propriétés physico-chimiques des fluorures

Composés fluorés	P.M. (g mol^{-1})	Solubilité ($\text{g L}^{-1} \text{H}_2\text{O}$, 25°C)	Densité	Log Kps	Point de fusion ($^\circ\text{C}$)
Fluorure de sodium (NaF)	42,0	42 à 10°C	2,55	0,2	992
Fluorure d'aluminium (AlF_3)	83,97	0,002	3,10	-16,7	2 250
Fluorure d'hydrogène (HF)	20	Très soluble	0,818	-3,17	-83
Acide fluosilicique (H_2SiF_6)	144,09	Très soluble			
Fluorure de calcium (CaF_2)	78,1	0,016	3,18	-10,50	1 402
Fluorosilicate de sodium (Na_2SiF_6)	188,05	6,7 à 20°C	2,7		
Hexafluorure de soufre (SF_6)	146,05	Peu soluble	5,97		-63
Fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{F}$	504,3	Insoluble	3,20	-20,07	
Pachnolite (NaCaAlF_6)	222,06		2,98		
Cryolite (Na_3AlF_6)	209,97	Insoluble	2,97	-33,84	1 009

On distingue deux types de fluorures : les organiques où le fluor forme des liens covalents avec des composés organiques (Withford 1990), et les inorganiques qui sont le résultat de la liaison de l'ion fluorure [F⁻] (également présent à l'état naturel) avec des matrices minérales ou des composés inorganiques comme le fluorure d'hydrogène [HF], le fluorure de calcium [CaF₂], le fluorure de sodium [NaF] et l'hexafluorure de soufre [SF₆]. Les propriétés physico-chimiques des principaux fluorures sont présentées au Tableau 1.4.

1.6.2 Fluorures d'origine industrielle

Les sources naturelles de fluorures dans l'environnement proviennent principalement des émanations volcaniques, des minerais, des sols, des végétaux et des eaux naturelles. Toutefois, l'industrialisation a occasionné une augmentation considérable de la concentration en fluorures dans l'environnement. Leur présence à des concentrations élevées provoque des impacts négatifs sur la santé publique, la faune et la végétation, le sol et l'eau. Les alumineries représentent de véritables réservoirs d'émissions des fluorures. Outre les alumineries, les usines d'engrais phosphatés, les briqueteries, les cimenteries, les raffineries de pétrole, les fonderies et les usines métallurgiques sont également des lieux susceptibles d'être des sources d'émissions de fluorures.

Dans une aluminerie, la transformation d'alumine en aluminium par le procédé électrolytique Hall-Héroult (Downs et *al.*, 1993; Grjotheim et *al.*, 1977) est la principale source d'émissions des fluorures. La production d'une tonne d'aluminium par ce procédé d'électrolyse demande approximativement une consommation de 30 à 35 kg de fluorures. Les formes de fluorures rencontrées dans l'industrie de l'aluminium sont : la cryolithe (Na₃AlF₆), le fluorure d'aluminium (AlF₃), afin de neutraliser l'oxyde de sodium (Na₂O) formé dans le bain

électrolytique, le fluorure de sodium (NaF) utilisé comme fondant, le spathfluor CaF_2 (fluorure de calcium) utilisé pour réduire le point de fusion, l'hexafluorure de soufre (SF_6) utilisé comme gaz inerte protecteur au-dessus de l'aluminium en fusion.

Durant le procédé d'électrolyse, la haute température présente à l'intérieur de la cuve d'électrolyse provoque l'émission par évaporation d'une partie des fluorures. Ainsi, les fluorures utilisés lors du procédé d'électrolyse se retrouvent en fin de procédé sous forme de résidus ou fixés sur des matières particulières formant des résidus d'aluminerie fluorés.

La salle des cuves d'électrolyse reste le principal lieu d'émissions des fluorures. Les quantités de fluorures émises dans l'atmosphère vont différer selon la technologie des cuves d'électrolyse en opération au sein de l'usine. Quatre types de cuves sont utilisés dans les industries de production de l'aluminium: les cuves Söderberg à goujons horizontaux, les cuves Söderberg à goujons verticaux, les cuves à anodes précuites à alimentation latérale et les cuves à anodes précuites à alimentation centrale (Prasad 2000). Une étude effectuée par Alcan Metal Primaire Aluminium en 2002, a démontré que l'utilisation de la technologie des cuves Söderberg était responsable d'une émission importante de fluorures, même si la présence d'épurateurs à voie humide réduit les quantités de fluorures rejetées dans l'environnement (Bouchard 2002). Cependant, quelque soit le type de cuves, les émissions de fluorures en provenance des salles de cuves se divisent en deux catégories: les émissions primaires, normalement captées par les épurateurs, mais qui aboutissent dans l'atmosphère et les émissions secondaires qui s'échappent en partie du système d'épuration des cuves lors de l'ouverture des capots. En 2004, le groupe Métal Primaire Alcan évaluait son taux d'émission de fluorures à 1,52 kg par tonne de métal en fusion produite (Alcan Metal Primaire, 2005).

Les émissions primaires passent par un système d'épuration. Elles sont captées à la source par un système d'aspiration à fort débit, puis sont acheminées vers des unités de traitement. Ces émissions primaires sont principalement constituées du fluorure d'hydrogène (HF) et des particules fluorées. Il existe deux procédés de système d'épuration pour réduire les émissions de fluorures lors du procédé d'électrolyse: les systèmes d'épuration à voie humide et à voie sèche (Bouchard 2002; Environnement Canada 1986). Certaines alumineries sont équipées d'un système d'épuration à voie humide de types à lits de balles flottantes (Bouchard 2002). Dans ce type d'usine, l'ajout de lithium dans le bain électrolytique provoque la diminution de la génération de fluorures avant leur épuration par des épurateurs humides. Après l'épuration, le fluorure contenu dans la liqueur des épurateurs est traité à la chaux et la liqueur est retournée au circuit d'épuration (Bouchard 2002). L'amélioration de ce système au fil des années a permis d'améliorer l'efficacité de la captation des émanations fluorées. Dans les usines modernes, un système de ventilation permet de capter les gaz émis. Une fois captés, ces gaz sont ensuite acheminés vers des centres de traitement dans lesquels ils sont par la suite épurés dans des épurateurs à sec à injection d'alumine où les fluorures se fixent à l'alumine (Bouchard 2002). Cette alumine enrichie de fluorures est récupérée et renvoyée dans les cuves d'électrolyse.

Les émissions secondaires sont principalement rencontrées dans les usines utilisant la technologie Söderberg. Elles sont libérées en grande partie lors du cassage des croûtes. Cette opération s'effectue soit à l'aide de marteaux piqueurs automatisés qui procèdent sans l'ouverture des cuves. Le fluorure d'hydrogène gazeux (HF) et les ions F^- sont donc libérés au moment de l'ouverture des portes ou des capots des cuves d'électrolyse (Environnement Canada 1986). Ces gaz s'échappent alors par les événements du toit. Dans l'atmosphère, le fluor peut également s'associer au carbone de l'anode par effet anodique pour former des hydrocarbures

perfluorés (PFC) qui sont des gaz à effets de serre (Bouchard 2002; Environnement Canada 1993; Gibbs et *al.*, 1998; Margolis 1997; Marks et *al.*, 2000; Tabereaux 1994). Les PFC n'affectent pas la couche d'ozone, mais leur potentiel de réchauffement de la planète est estimé entre 6 500 et 9 200 fois plus élevé que celui du CO₂ (Bouchard 2002; Industrie Canada 2002).

En définitive, pendant le fonctionnement des cuves, les fluorures sont libérés en grande partie lors du cassage des croûtes, la mise en service et arrêt des cuves, les effets anodiques et les manipulations humaines. Les fluorures dans la cuve se dégagent sous forme gazeuse ou particulaire, et sont récupérés selon le cas par des épurateurs. Une seconde partie est enlevée lors de l'écumage, tandis qu'un autre se fixe sur les anodes et les revêtements cathodiques (briques réfractaires). Par conséquent, une cuve absorbe des fluorures jusqu'à un certain degré de saturation. Plus la durée de vie de la cuve est grande, plus la quantité de fluorures fixés sur les matières qui composent les cuves est grande. Les fluorures fixés sur les matières constituent un problème de contamination.

1.6.3 Réglementation : Test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

Aux États-Unis et au Québec, la détermination du caractère "dangereux " d'une matière solide résiduelle, est évaluée à partir des résultats obtenus lors du test TCLP (*Toxicity Characteristics Leaching Procedure*) (USEPA 1992). Ce test permet de simuler la génération d'acides organiques (acétique) lors de la décomposition des résidus dans un site d'enfouissement sanitaire (Hardaway et *al.*, 1999) et, par conséquent, les risques de relargage dans l'environnement d'éléments toxiques (métaux et fluorures) initialement présents dans un résidu donné disposé (MENV 1997). Le Tableau 1.5 décrit les concentrations maximales requises des contaminants inorganiques dans le lixiviat du test TCLP au Québec.

Tableau 1.5 Concentrations maximales au Québec d'un contaminant dans une matière liquide ou dans un lixivat d'une matière solide

Contaminants	Normes (mg L ⁻¹ de matière liquide ou de lixiviat de matière solide)
Arsenic	5,0
Baryum	100
Bore	500
Cadmium	0,5
Cyanures totaux	20
Chrome	0,5
Fluorures totaux	150
Mercuré	0,1
Plomb	5,0
Sélénium	1,0

1.6.4 Impact sur l'environnement et la santé

Les principaux effets nocifs des composés fluorés observés sur les humains et les animaux sont la fluorose dentaire et l'ostéoporose (Environnement Canada 1993). Ces effets se manifestent après une exposition à long terme à des concentrations élevées. La fluorose dentaire se caractérise par la fixation des fluorures sur le tissu dentaire et provoque une pigmentation brune orangée des dents. L'ostéoporose se traduit par l'absorption des fluorures sur le tissu osseux ce qui provoque une décalcification des os. Les animaux aquatiques montrent également une sensibilité à la présence de fluorures en provoquant chez ces organismes une mortalité prématurée, un retard de croissance, ou une altération de la reproduction. Les végétaux, quant à eux, demeurent très sensibles à la présence de fluorures atmosphériques dont leur absorption provoque la nécrose ou la diminution du taux de croissance. Les organismes végétaux servent le plus souvent d'indicateurs de pollution aux composés fluorés.

1.6.5 Méthodes d'extractions des fluorures par traitement chimique

Les composés fluorés montrent des propriétés allant de très soluble à insoluble. Ainsi, l'extraction des fluorures à partir d'une matière solide se fait généralement par des méthodes de lixiviation en milieu acide ou basique (Pulvirenti et *al.*, 1996; Silveira et *al.*, 2003). L'efficacité de tels procédés est dépendante de l'agressivité de l'agent de lessivage, autrement dit, de sa capacité à extraire les constituants chimiques que contiennent les matières solides.

Lors d'une opération de lixiviation, les résidus contaminés sont mis en contact dans un réacteur avec une solution d'agent de lessivage. Le contenu du réacteur est agité mécaniquement et les principaux paramètres de contrôle sont la surface de contact, le pourcentage de solides totaux, l'intensité de l'agitation, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, le temps de réaction, et le contrôle de la température.

Piekos et Paslawska (1998) ont mené des recherches sur le lessivage des fluorures en milieu acide et basique à partir d'une cendre volante de charbon. Les résultats obtenus par les diverses opérations de lessivage, ont montré que la dissolution des fluorures est dépendante du pourcentage de solides totaux (ratio liquide/solide), de la température et du pH. À pH acide, l'extraction des fluorures était importante. Moufti et Mountadar (2004) confirment les résultats énoncés par Piekos et Paslawska (1998), en révélant que pour des valeurs de $\text{pH} < 2,5$, les solutions de lixiviats issues d'un lessivage à partir de cendres volantes de charbon, montraient une augmentation de la teneur en fluorures. Plus les valeurs de pH étaient basses, plus il y avait une augmentation de la quantité lixiviée de fluorures.

Des études antérieures menées par certains auteurs ont révélé qu'un simple lavage à l'eau permettait d'extraire à partir de résidus solides les composés fluorés très solubles comme le

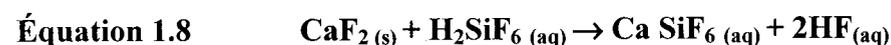
fluorure de sodium, le fluorure d'hydrogène (HF) ou l'acide fluosilicique (H₂SiF₆) (Kasireddy et *al.*, 2002; Pawlek 1993).

De nombreuses recherches ont été réalisées sur la lixiviation chimique des fluorures à partir de rejets solides provenant d'aluminerie. Dans le procédé LLCL Alcan, la défluoration des brasques usées, s'effectue par un lavage en présence d'une solution de soude caustique et à une température de 85 °C (Kasireddy et Bernier 1993). Durant cette opération la cryolithe interagit avec la soude pour former du fluorure de sodium soluble et de l'aluminate de sodium (équation 1,6).



Les auteurs mentionnent dans leur étude que l'efficacité de la solubilisation de la cryolithe était dépendante de la concentration en soude caustique appliquée.

Pong et *al.*, (2000) ont développé un procédé de détoxification de résidus de brasques usées. Dans leur procédé, les auteurs ont utilisé une solution d'acide fluosilicique (10 à 20%) comme agent de lixiviation pour extraire les fluorures. L'acide fluosilicique provoquait la solubilisation de la cryolithe et du fluorure de calcium selon les réactions suivantes :



Cette opération de lavage avec une solution de d'acide fluosilicique était suivie d'un second lavage à l'eau à une température comprise entre 60-90°C pour enlever les formes solubles de Na_2SiF_6 . Au terme de ces opérations de lavages, le résidu obtenu en fin de traitement ne présentait aucune forme réactive d'ions fluorures.

Pulvirenti et *al.*, (1996) comparent l'efficacité, de l'eau déionisée, de la soude, des acides acétique, chlorhydrique et sulfurique, ainsi que de l'oxychlorure de zirconium (ZrOCl_2) comme agents lixivants pour l'enlèvement des fluorures sur des résidus de même type. Les auteurs ont démontré au cours de leur étude que les opérations de lavage en présence de solutions d'acide et de bases fortes étaient plus efficaces que celles effectuées en présence d'acides faibles pour l'extraction des fluorures à partir des résidus de brasques usées.

Kaaber et Mollgard (1996) (Brevet américain, No. 5,558,847) ont, pour leur part, mis au point un procédé d'extraction et de récupération d'ions fluorure et d'aluminium à partir de déchets solides issus de l'industrie de production de l'aluminium. Ce procédé comprend une étape de lixiviation (pH variant en 0,0 et 3,0) en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) et maintenue à une température de 50 à 90°C.

Goodes et Grant (1990) (Brevet américain, No. 4,900,535) utilisent également l'acide sulfurique comme agent lixiviant pour l'extraction des ions fluorures sur des résidus de brasques usées préalablement broyés et chauffés à 800°C. Dans ce procédé, l'étape de lixiviation en présence de H_2SO_4 s'effectue à une température de 200°C favorisant la formation d'HF sous forme gazeuse, lequel est ensuite traité en présence d'alumine (Al_2O_3) pour former de l' AlF_3 .

En résumé, la solubilisation des fluorures est hautement pH-dépendante. Elle augmente considérablement dans des environnements très acides ou basiques.

1.7 Contaminants organiques : hydrocarbures aromatiques polycycliques

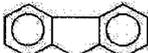
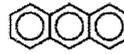
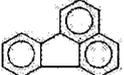
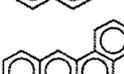
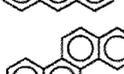
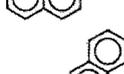
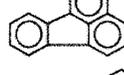
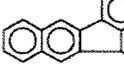
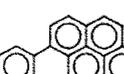
1.7.1 Définitions et caractéristiques

L'expression « hydrocarbures aromatiques polycycliques » ou HAP désigne les composés constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène formant au moins deux anneaux ou cycles aromatiques juxtaposés lesquels contiennent cinq ou six atomes de carbone (Li et Chen 2002; Menzie et *al.*, 1992). On distingue deux types de HAP selon leur configuration chimique : les « dérivés des HAP » dont le radical alkyle ou tout autre groupement est fixé à l'anneau, et les « composés aromatiques hétérocycliques » (CAH) qui présentent une substitution d'un des atomes de carbone du cycle par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre.

1.7.2 Propriétés des HAP

Les HAP sont des composés relativement non volatils et très hydrophobes. En effet, ils présentent de faibles tensions de vapeur et leur faible solubilité dans l'eau est variable d'un composé à l'autre en fonction du nombre de cycles. En général, la solubilité des HAP dans l'eau décroît avec l'augmentation du nombre d'anneaux. Grâce à leurs coefficients de partage octanol/eau (K_{ow}) relativement élevés, les HAP montrent un important potentiel d'adsorption sur les matières particulaires en suspension dans l'air, l'eau et le sol, ainsi qu'un fort potentiel de bioconcentration dans les organismes. Les matières particulaires sur lesquels sont adsorbés les HAP, constituent de véritables sources d'émissions de ces substances, en raison de la lente dégradation des HAP. Le Tableau 1.6 présente quelques caractéristiques de quelques HAP d'importance dans le cas présent.

Tableau 1.6 Propriétés physico-chimiques des 16 HAP classés par l'USEPA (Mackay et al. 1992)

HAP	Structure	Formule brute	P.M. (g mol ⁻¹)	Solub. - H ₂ O (mg L ⁻¹ , 25°C)	T° fusion (°C)	T° ébullition (°C)	Tens. vapeur 25°C (Pa)	Log K _{ow}
Naphtalène		C ₁₀ H ₈	128	31	80	218	36,3	3,37
Acenaphthylène		C ₁₂ H ₈	154	16,1	95		4,4	4
Acénaphthène		C ₁₂ H ₁₀	152	3,8	92		1,52	3,92
Fluorène		C ₁₃ H ₁₀	166	1,9	114	298	0,715	4,18
Phénantrène		C ₁₄ H ₁₀	178	1,00	101	338	0,113	4,5
Anthracène		C ₁₄ H ₁₀	178	0,045	215	340	0,0778	4,5
Fluoranthène		C ₁₆ H ₁₀	202	0,206	107	384	8,7×10 ⁻³	5,1
Pyrène		C ₁₆ H ₁₀	202	0,132	151	396	0,0119	4,9
Benzo(a)anthracène		C ₁₈ H ₁₂	228	0,0094	435	438	6,0×10 ⁻³	5,6
Chrysène		C ₁₈ H ₁₂	228	0,0018	258	441	8,4×10 ⁻⁷	5,6
Benzo(b)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂	252	0,0014	167	487	6,5×10 ⁻⁷	6,06
Benzo(k)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂	252	0,0080	217	481	4,1×10 ⁻⁶	6,06
Benzo(a)pyrène		C ₂₀ H ₁₂	252	0,0016	178	496	2,1×10 ⁻⁵	6,0
Indéno(1,2,3-cd)pyrène		C ₂₂ H ₁₂	276	0,0002	164	505		6,4
Benzo(g,h,i)pérylène		C ₂₂ H ₁₂	276	0,00026	278	500		6,2
Dibenzo(a,h)anthracène		C ₂₂ H ₁₄	278	0,0005	263	498	9,1×10 ⁻⁸	5,97

1.7.3 Origine des HAP

Les HAP sont des contaminants largement distribués. On les trouve dans les particules atmosphériques, dans l'eau, dans le sol, dans les sédiments et dans la chaîne alimentaire. À l'état naturel, ces composés se trouvent dans les dérivés de certains combustibles fossiles comme le charbon de bois, ou encore, parmi le brai de goudron de houille et le coke. Les HAP naturels ou anthropiques, sont surtout produits par la combustion ou la pyrolyse incomplète de matières organiques contenant du carbone et de l'hydrogène (Samanta et *al.*, 2002). La composition et la quantité de combustibles, la température, la durée de la combustion et la disponibilité de l'oxygène sont autant de facteurs qui déterminent la nature et l'importance des HAP formés. Bien que la distribution et l'importance de certaines émissions de HAP soient reliées à la densité de la population humaine (chauffage domestique, transport), d'autres émissions dépendent des activités industrielles telles les alumineries, les raffineries de pétrole, les feux à l'air libre, les brûlages agricoles et les incinérateurs de résidus de scierie. Les incendies de forêts représentent la plus importante source d'émissions de HAP dans l'environnement.

Les activités anthropiques sont une importante source de rejet de HAP dans l'environnement (Bouchard 2002; Environnement Canada 1994). Les alumineries constituent la deuxième source principale d'émissions de HAP avec $1,0 \text{ kg t}^{-1}$ d'Al pour l'année 1999 (Bouchard 2002).

Dans les alumineries, les HAP sont générés lors du procédé de cuisson de la pâte d'anode. Au Canada, deux procédés de cuissons des pâtes d'anodes sont en utilisation dans les alumineries : le procédé Söderberg (HSS ou VSS) et le procédé à anodes précuites. Dans ces deux procédés, la cuisson de la pâte d'anode composée de brai de goudron et de coke calciné provoque la production et la libération des HAP dans l'environnement (Bouchard 1998). L'émission de HAP

lors de la production d'aluminium à partir de l'ancienne technologie Söderberg HSS est considérée par les industriels comme plus importante que celle engendrée par la technologie des anodes précuites (Bouchard 2002; Environnement Canada 1994; Sanderson et *al.*, 2005, Skogland 1991). Au Québec, c'est près de ce type d'usine que les concentrations les plus élevées en HAP sont rencontrées, dépassant les critères de qualité pour l'air ambiant. En 2004, les émissions des HAP du groupe Alcan Métal primaire s'évaluaient à 523 t (Alcan Metal Primaire 2005).

Grâce à des programmes de modernisation des usines, l'industrie canadienne de l'aluminium a réduit les émissions de HAP attribuables au procédé HSS de plus de 50% entre 1983 et 2002 (Alcan 2003, Mirtchi et *al.*, 1995; Gariépy et *al.*, 1992). De nombreuses études visant à caractériser le comportement à la pyrolyse de divers brais utilisés dans la technologie Söderberg ont été effectuées dans le but de réduire le taux de libération des HAP (Bouchard 1998). En 2002, la compagnie Alcan a progressivement introduit un brai de houille à faible teneur en HAP dans les procédés des usines à Söderberg. Ce nouveau brai a pour principale caractéristique de présenter de faibles teneurs en HAP, tout en conservant ses propriétés de conductivité thermique.

En résumé, les sources de HAP dans les alumineries sont les salles de cuves, les événements et l'atelier de préparation et de cuisson de la pâte d'anode. Ces composés HAP sont faiblement volatils, bien qu'ils puissent être transportés sur de grandes distances lorsqu'ils s'associent avec de fines particules (CNRC 1983; Environnement Canada 1994; Lunde et Bjørseth 1977; Neff 1979).

1.7.4 Toxicité des HAP

Les HAP constituent une catégorie de produits chimiques qui comprend environ une centaine de composés distincts. Il existe une liste préliminaire, représentative de toute la gamme des propriétés chimiques, environnementales et toxicologiques des HAP. À partir de cette liste, 16 composés HAP ont été sélectionnés comme polluants prioritaires (cf tableau 1.6) par l'agence de protection environnementale américaine (Keith et Telliard 1979; Mihelcic et Luthy 1988; Simpson et *al.*, 1995). Ces composés ont été sélectionnés par leur impact sur l'environnement et sur la santé humaine.

1.7.5 Impact sur l'environnement et la santé

Une étude effectuée par Environnement Canada en 1994 conclut que cinq composés HAP dont le benzo(a)pyrène sont capables de pénétrer dans l'environnement et peuvent constituer un danger pour l'environnement et la santé humaine. Les HAP sont absorbés par l'homme (Boffeta et *al.*, 1997) par les voies respiratoires via l'inhalation de particules atmosphériques contaminées, ou encore, par le système digestif à travers l'ingestion de produits alimentaires contaminés. En 2005, le Centre international de la recherche contre le cancer (IARC) classa le benzo(a)pyrène comme étant cancérigène, le benzo(a)anthracène et le dibenzo(a,h)anthracène probablement cancérigènes, tandis que le benzo(b,j,k)fluoranthène (BJK), l'indéno(c,d)pyrène et le chrysène ont été identifiés comme des composés possiblement cancérigènes.

Les HAP sont également absorbés par certains organismes aquatiques et les plantes terrestres, via la chaîne alimentaire, ou par absorption des HAP en solution (Environnement Canada 1994). Pour la faune terrestre, la contamination est possible via la chaîne alimentaire par les herbivores.

Contrairement aux invertébrés, les vertébrés tels que les poissons et les mammifères n'accumulent pas les HAP dans leurs tissus (Environnement Canada 1994). Ces organismes présentent la particularité de posséder un système enzymatique qui leur permet d'éliminer les HAP, ou encore, de les dégrader en divers métabolites solubles dans l'eau. Il est probable que ces métabolites s'associent aux constituants cellulaires génétiques et protéiques de ces organismes et provoquent une interférence dans les processus biochimiques cellulaires. Cette interaction peut conduire, selon la dose d'exposition, à des anomalies dans le développement ou à l'induction de cancers par modification de l'ADN.

1.7.6 Voie de traitement des HAP

Au vu de l'importance des propriétés toxicologiques des ces composés, plusieurs études portant sur le traitement des HAP à partir de matrices solides contaminées ont été effectuées au cours de ces dernières années. Ainsi, plusieurs méthodes de traitement ont vu le jour, elles se divisent en deux catégories, les méthodes de dégradation ou d'élimination et les méthodes d'enlèvement.

Les premières regroupent :

- les traitements biologiques avec la dégradation microbienne ou bioremédiation (Cerniglia 1984; Sims et Overcash 1983; Smith 1990; Zhang et Young 1997)
- les traitements physiques lesquels sont les plus efficaces mais coûteux et dont les principales méthodes sont l'incinération, la désorption thermique (Dadkhah et Akgerman 2002; Lecomte 1995)
- la vitrification (Collin 2000)

- les traitements physicochimiques par radiations δ (Abo El Seoud et *al.*, 2004),
- finalement, les traitements chimiques lesquels impliquent l'utilisation de puissants agents oxydants tels l'ozone (O_3) (Bernal-Martinez 2005; Goi et Trapido 2004; Nam et Kukor 2000; Zeng et Hong 2002) ou le réactif de Fenton (Flotron et *al.*, 2003). La méthode de Fenton est une réaction d'oxydation au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) catalysée par du fer ferreux (Fe^{2+}/Fe^{3+}). L'efficacité de ces procédés d'élimination testés sur des matrices solides contaminées dépend de la disponibilité des molécules organiques.

Les procédés d'enlèvement des HAP sont, pour leur part, des méthodes dites extractives ou de mobilisation. Ils sont effectués par un traitement chimique et peuvent être considérés comme une étape préliminaire à l'application d'une méthode d'élimination. La désorption ou l'enlèvement des HAP par un traitement chimique à partir d'une matrice solide peut s'effectuer par lessivage ou par flottation à l'aide d'agents tensioactifs ou surfactants (Cheah et *al.*, 1998, Cheng et Wong 2006; Dhenain et *al.*, 2006; Gabet 2004; Lopez et *al.*, 2005; Zhou et Zhu 2006 ; Zhu et *al.*, 2004; Zhu et Feng 2003).

1.7.7 Procédés d'élimination des HAP

1.7.7.1 Dégradation microbienne

La biodégradation a été testée au courant des années 80 par une série de scientifiques (Sims et Overcash 1983; Cerniglia 1984; Smith 1990). Ces auteurs ont démontré que plusieurs microorganismes possédaient un arsenal enzymatique nécessaire pour effectuer la dégradation des HAP de petits poids moléculaires (2 à 3 cycles). Le polluant organique est donc utilisé par la flore microbienne comme source de carbone. À l'heure actuelle, les recherches sur la

dégradation des HAP réalisées au cours de ces deux dernières décennies ont permis l'isolement de nombreuses espèces de bactéries ou champignons capables de dégrader les HAP de haut poids moléculaire (3 à 6 cycles benzéniques) comme le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène et le dibenzo(a,h)anthracène (Juhasz et Naidu 2000). La dégradation microbienne est le résultat d'une étape d'oxydation selon laquelle des molécules d'oxygène sont incorporées dans les anneaux benzéniques des HAP par des oxygénases. Après cette étape de la réaction, la biodégradation procède de façon plus rapide et l'accumulation d'intermédiaires, s'il y en a, est peu importante. (Herbes et Scwall 1978). Le cathécol constitue le composé intermédiaire le plus communément retrouvé lors de la biodégradation. La biodégradation peut également avoir lieu dans des conditions anaérobies (Grishchenkov et *al.*, 2000; Quantin et *al.*, 2005). Chang et *al.*, (2001) ont en effet mis en évidence le potentiel de dégradation anaérobie de certains HAP par des bactéries sulfato-réductrices dans des sédiments contaminés.

1.7.7.2 Traitements physiques : Incinération, désorption thermique et vitrification

L'incinération et la désorption thermique sont deux technologies employées pour la décontamination des sols pollués par les produits organiques. L'incinération consiste à réaliser la combustion à haute température (600 à 1000°C) des contaminants organiques, lesquels sont transformés en CO₂, H₂O, et autres résidus de combustion (Lecomte 1995), tandis que La désorption thermique est le résultat de la vaporisation des molécules organiques à une température appliquée comprise entre 200 et 400°C. La vaporisation des molécules organiques est habituellement suivie d'une étape de combustion à haute température des vapeurs libérées puis captées. L'application de ces technologies entraîne la destruction quasi totale des

contaminants organiques. Cependant, ces techniques sont extrêmement coûteuses et les fumées toxiques qui se dégagent lors de la combustion nécessitent d'importants traitements qui engendrent des surcoûts (Dadkhah et Akgerman 2002).

La vitrification est également un procédé thermique qui consiste à transformer par élévation de température un sol contaminé en un matériau inerte (Colin 2000; Lecomte 1995). L'augmentation de la température est assurée par un courant électrique libéré par des électrodes introduites dans le sol contaminé. La température maximale atteinte est de l'ordre de 2 000°C, ce qui provoque la pyrolyse du sol. Tous les composés initialement présents sont fondus ou vaporisés. Tout comme la désorption thermique et l'incinération cette technique est très coûteuse. De plus, il existe un risque de dégagement de gaz toxiques.

1.7.7.3 Traitement chimique : Oxydation à l'ozone et au peroxyde d'hydrogène

Les réactions d'oxydation engendrées par l'ozone ou le réactif de Fenton ont pour objectif de transformer les polluants organiques en une forme moins nocive pour l'environnement. L'action de l'ozone peut être directe ou indirecte par l'intermédiaire d'espèces radicalaires. L'ozone est très peu utilisé sur des matrices solides. De nombreuses études démontrent une meilleure réactivité en milieu aqueux (Zeng et *al.*, 2000; Zeng et Hong 2002).

Le peroxyde d'hydrogène génère en présence de fer ferreux des radicaux libres qui provoquent l'oxydation et la dégradation des polluants organiques. Les travaux de Flotron et *al.*, (2005) démontrent l'oxydation des HAP (benzo[a]pyrène, fluoranthène, benzo[b]fluoranthène) dans des échantillons de sols, de sédiments et de boues. Les auteurs ont obtenus des taux d'élimination compris entre 36 et 48% à partir d'échantillons naturellement contaminés.

Kukor et Kyoungphile (2004) (brevet américain, No. 7,056,061 B2) ont développé un procédé de décontamination de déchets industriels pollués par des (HAP) combinant un traitement biologique et chimique. Leurs travaux portant sur l'application d'une oxydation au réactif de fenton modifié (catéchol et Fe^{2+}/Fe^{3+}) en tant que post traitement à la biodégradation des HAP enregistraient des taux d'élimination de naphthalène, fluorène, phénanthrène et pyrène compris entre 85 et 98%.

1.7.7.4 Synthèse

En conclusion, à l'exception des procédés thermiques, l'efficacité de ces techniques d'élimination de HAP précédemment citées et testées sur des matrices solides contaminées dépend de la disponibilité des molécules organiques. Les rendements de ces techniques sont largement améliorés en couplant deux procédés d'élimination, ou encore, par l'utilisation de surfactants ou tensioactifs lesquels vont augmenter la disponibilité des contaminants organiques. Saxe et *al.*, (2000) ont ainsi combiné le traitement de lavage d'un sol contaminé avec une solution de surfactant et une réaction d'oxydation au réactif de Fenton pour augmenter le taux d'élimination de HAP (99%).

1.7.8 Méthodes d'enlèvement des HAP

1.7.8.1 Extraction par les solvants

Les molécules de HAP sont très hydrophobes en raison de la valeur très élevée de leur coefficient de partage octanol/eau ($K_{ow} > 10^4$). Ainsi, certains solvants organiques (acétone,

benzène, etc.) sont utilisés pour solubiliser les contaminants de HAP. Szejtli et Fenyvesi (1995) (brevet américain, No. 5,425,881) utilise dans leur procédé une solution de cyclodextrine (composé biodégradable) pour favoriser la désorption des HAP dans des sols contaminés. Aucune donnée de performance n'est toutefois disponible dans la littérature concernant cette technique.

1.7.8.2 Lavage à l'aide de surfactants

Les surfactants sont des molécules amphiphiles, c'est à dire qui possèdent à la fois une région polaire hydrophile et une région apolaire hydrophobe, qui se constitue généralement d'une longue chaîne hydrocarbonée. La portion hydrophile de la molécule permet de distinguer quatre groupes de surfactants (Parra et *al.*, 1989; West et Harwell 1992): les cationiques possédant une charge positive; les anioniques dotés d'un ion chargé négativement; les non ioniques dont le groupement fonctionnel ne présente aucune charge et, enfin, les amphotères ou zwitterioniques qui possèdent simultanément un groupement hydrophile anionique et un autre cationique. Cette caractéristique hétéropolaire confère aux surfactants des propriétés particulières (émulsifiantes, dispersantes, mouillantes, moussantes, bactéricides, etc.). En effet, les molécules de surfactants possèdent la particularité de s'accumuler aux interfaces de deux phases de polarités différentes, et contribuent ainsi à diminuer la tension de surface (interface liquide/gaz) ou interfaciale (liquide/solide ou liquide /liquide) (Zajic et Seffens 1984). Ainsi, plus la concentration en surfactant est élevée, plus on observe une diminution de la tension de surface (Cheah et *al.*, 1998). Cependant, à partir d'une certaine concentration seuil de surfactants, on observe plus de diminution significative de la tension de surface, elle a atteint une valeur minimale qui va demeurer constante. Cette concentration seuil est alors appelée la concentration micellaire

critique ou CMC (Danzer et Grathwohl 1997). Il a été démontré que la solubilité des HAP augmente de façon linéaire avec une concentration de surfactant proche de la CMC (Edwards et *al.*, 1991). En effet, lorsque la CMC est atteinte, les interfaces deviennent saturées en surfactant et les molécules de surfactants additionnelles se regroupent sous forme d'agrégats sphériques appelés micelles (figure 1.7).

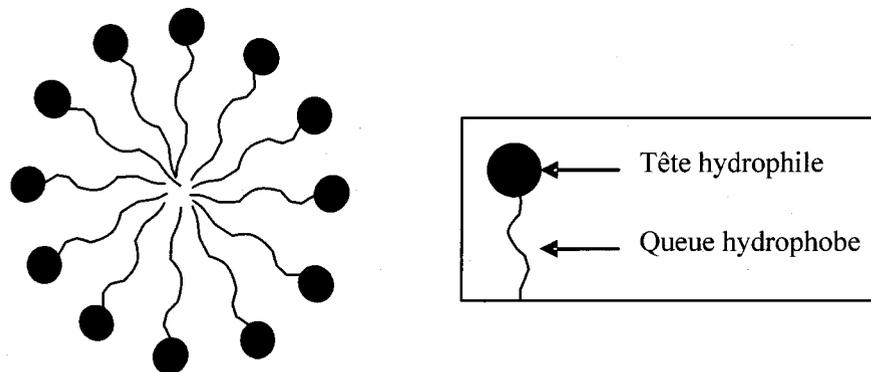


Figure 1.7 Représentation schématique d'une micelle sphérique de surfactant

Ces micelles se caractérisent par une partie hydrophile orientée vers la phase aqueuse et une partie hydrophobe localisée vers l'intérieur de la micelle, ce qui crée une région apolaire dans laquelle les composés hydrophobes (HAP) peuvent s'y incorporer (Makkar et Rockne 2003; Paterson et *al.*, 1999). C'est le phénomène de solubilisation micellaire. Cependant, la capacité des agents tensioactifs à diminuer la tension de surface et à obtenir la valeur de la CMC est spécifique des propriétés intrinsèques ou de la structure de chacun des surfactants (Bai et *al.*, 1998; Champion et *al.*, 1995; John et *al.*, 2000). Dépendamment de leurs propriétés, les agents tensioactifs présentent donc la capacité d'augmenter la solubilité apparente de composés

hydrophobes soit en provoquant à une valeur de concentration en dessous de la CMC, l'association des régions non polaires des molécules de surfactant dispersées avec les composés hydrophobes, soit en permettant l'incorporation du composé hydrophobe dans les micelles de surfactant lorsque la concentration en surfactant est égale ou légèrement au dessus de celle de la CMC. Liu et *al.*, (1991) ont montré que l'augmentation de la solubilité apparente de l'anthracène, du phénanthrène et du pyrène en présence de sol et de surfactants non ioniques et anioniques se produisait à des concentrations en tensioactif beaucoup plus grandes que la CMC. Les micelles formées se présentent généralement sous une forme sphérique. Toutefois, les micelles peuvent passer d'une forme sphérique à une forme hexagonale ou lamellaire en fonction du pH du milieu, de la force ionique, de la concentration en surfactant (Champion et *al.*, 1995) et de la structure du surfactant (Bai et *al.*, 1998). La température influence également le pouvoir de solubilisation et de micellisation des différents types de surfactants. Au dessus d'une température nommée température de Krafft, la solubilité du surfactant augmente.

En résumé, le rôle du surfactant dans le traitement par lessivage des matrices polluées en HAP se résume à mobiliser puis piéger les contaminants hydrophobes dans la phase hydrophobe formée par la micelle. Le potentiel du surfactant à mobiliser les contaminants organiques hydrophobes adsorbés sur les déchets est donc dépendant de la nature de l'agent tensioactif, de sa capacité à former des micelles (Zhu et Feng 2003), mais aussi du pouvoir hydrophobe de la substance à déloger. Le Tableau 1.7 décrit les principaux surfactants utilisés pour l'enlèvement des HAP à partir de sols ou des déchets solides naturellement ou artificiellement contaminés.

Tableau 1.7 Surfactants utilisés pour l'enlèvement des HAP

Surfactant	Noms	Caractéristiques	Références
Brij 35	Alcool lauryl Ethoxylate	non ionique	Dhenain et <i>al.</i> , (2006)
Emulgin 600	Nonyl phenol ethoxylate	non ionique	Lopez et <i>al.</i> , (2003)
EO/PO	Polymère éthylène oxyde/propylèneoxyde	non ionique	Paterson et <i>al.</i> , (1999)
Igéal CA- 720	Octylphenol Polyoxyethylene	non ionique	Dhenain et <i>al.</i> , (2006); Saxe et <i>al.</i> , (2000)
SDS	Sodium dodecyl sulphate	anionique	Lopez et <i>al.</i> , (2003)
Tergitol NP-10	Nonylphénol polyoxyéthylène	non ionique	Piskonen et Itävaara (2004)
Triton X 100	Octyl phenol ethoxylate	non ionique	Dhenain et <i>al.</i> , (2006); Edwards et <i>al.</i> , (1994); Patterson et <i>al.</i> , (1999); Cuypers et <i>al.</i> , (2002); Saxe et <i>al.</i> , (2000)
Tween 20	Polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate	non ionique	Paterson et <i>al.</i> , (1999); Laha et Luthy (1992)
Tween 80	Polyoxyethylene (80) sorbitan monolaurate	non ionique	Atanaga et <i>al.</i> , (2003); Dhenain et <i>al.</i> , (2006); Laha et Luthy (1992); Lopez et <i>al.</i> , (2003); Pinto et Moore (2000); Yeom et <i>al.</i> , (1995); Zhou et Zhu (2006)

1.7.8.3 Flottation des contaminants organiques

Apparue au début du XX siècle, la flottation est un procédé qui fut autrefois utilisé dans l'industrie métallurgique afin de concentrer ou séparer les minéraux de valeur de la gangue. Au fil des années, le procédé de flottation s'est développé dans d'autres champs d'application notamment le domaine des technologies environnementales pour le traitement des eaux usées, des eaux potables, ou encore, la dépollution de matières solides contaminées en composés organiques (HAP, BPC).

La flottation est un procédé de séparation qui exploite les propriétés hydrophiles et hydrophobes des surfaces des solides dans une solution aqueuse et dans l'air. En effet, dans un milieu aqueux où baignent des particules solides contaminées en HAP (pulpe), l'introduction de l'air dans ce milieu entraîne la formation de bulles d'air. La dispersion des bulles d'air dans la pulpe provoque un transport sélectif des contaminants hydrophobes (Rubio et *al.*, 2002). Les molécules de HAP s'adsorbent à la surface des bulles d'air en raison de leur grande affinité pour l'air dont la nature est non polaire. La fixation des particules sur les bulles d'air impose que l'hydratation de la surface soit la plus faible possible. L'agrégat bulle-particule hydrophobe est entraîné jusqu'à la surface de la pulpe, formant une mousse chargée en contaminants organiques. Cette mousse est nommée le concentré ou l'écume et est enlevée par raclage ou par débordement. Les particules hydrophiles ne se lient pas aux bulles d'air et restent en suspension dans la pulpe. La pulpe restante ou le rejet constitue la matrice décontaminée.

Les opérations de flottation s'effectuent dans deux types d'équipements: les cellules ou les colonnes de flottation (Blazy et Jdid 2005). Les cellules de flottation (figure 1.8) sont des cuves parallélépipédiques ou cylindriques munies d'un ensemble rotor-stator (turbine entourée de chicane) qui assure une agitation mécanique. L'introduction d'air dans la pulpe se fait par l'axe du rotor-stator ou par une tuyauterie située sous le rotor.

Les colonnes de flottation (figure 1.9) sont des équipements pneumatiques. Elles sont constituées d'un long tube vertical et l'air y est introduit à l'aide d'un diffuseur, un générateur de bulle. Les particules cheminent de haut en bas à contre courant du flux ascensionnel des bulles d'air.

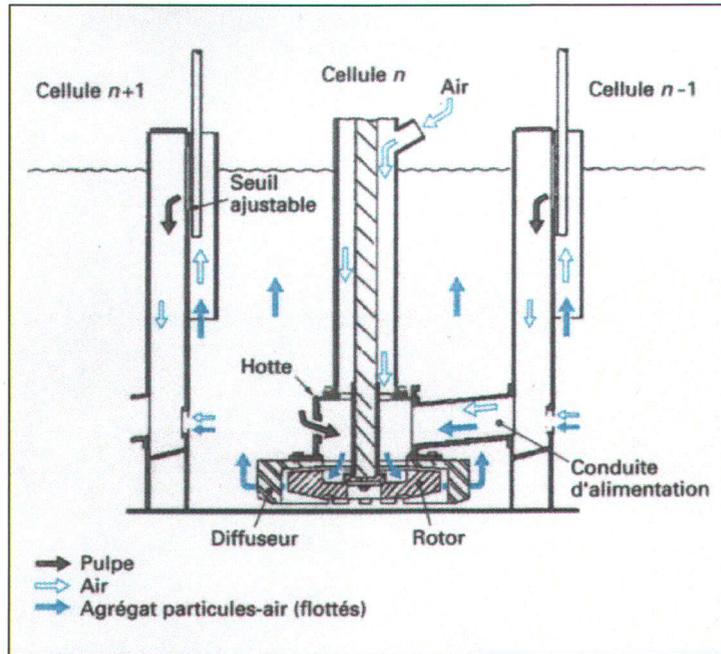


Figure 1.8 Schéma d'une cellule de flottation (Blazy et Jdid 2005)

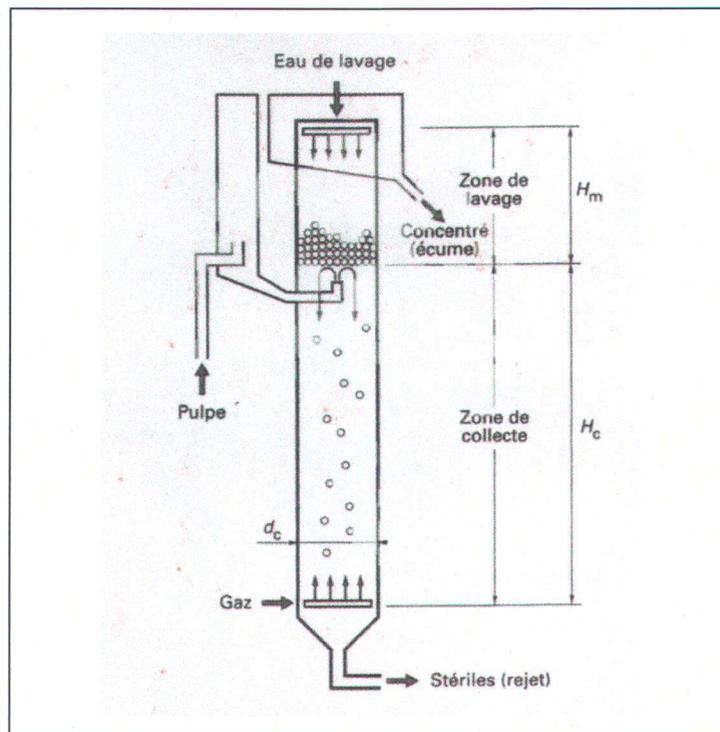


Figure 1.9 Schéma d'une colonne de flottation (Blazy et Jdid 2005)

Lors du traitement d'une matrice contaminée, le rendement de flottation des molécules organiques, lesquelles possèdent à l'origine une flottabilité naturelle, peut être amélioré par l'utilisation de surfactants et d'agents moussants. Les surfactants vont permettre par leur action d'augmenter la disponibilité des molécules de HAP initialement adsorbés sur les particules solides. Les agents moussants dont les propriétés physicochimiques sont voisines de celles des surfactants ont pour fonction d'assurer la stabilité de la mousse, afin d'éviter le relargage des composés flottés dans la pulpe (Blazy et Jdid 2005).

Koné (2003) ont étudié le développement d'un procédé de récupération des hydrocarbures par flottation sur des sédiments fortement contaminés. Les résultats de ces travaux ont révélé que la performance d'enlèvement des hydrocarbures était améliorée en présence de surfactant. Ces observations vont dans le sens de celles énoncées par Dhenain et *al.*, (2006) dont les travaux ont porté sur l'enlèvement des HAP des boues noires d'aluminerie par flottation en présence du surfactant Tween 80 (0,5%). Des pourcentages d'enlèvement des HAP compris entre 30 et 50% ont été obtenus lors cette étude.

L'entraînement hydraulique ou parasite peut affecter le rendement de la flottation. Ce phénomène se définit par l'aspiration de particules non flottées (de la matrice à décontaminer) dans le concentré par le courant ascendant généré par les bulles d'air.

1.7.8.4 Synthèse des techniques de décontamination

En conclusion, les déchets contaminés par les HAP peuvent ainsi être traités par différentes techniques. Les différentes techniques de décontamination énumérées précédemment sont appliquées pour traiter de façon spécifique des déchets contaminés soit en ions fluorures ou soit

en HAP. En présence de déchets à la fois contaminés en polluants organique et inorganique comme dans le cas des résidus d'aluminerie (contenant des fluorures et des HAP), la combinaison de deux méthodes de traitement peut s'avérer être intéressante à la condition première que ces techniques demeurent compatibles lorsque établies dans une configuration idéale et qu'au final le résidu traité respecte les exigences environnementales. L'application dans une combinaison de traitement de décontamination des techniques de décontamination qui nécessitent un apport externe de chaleur pour les opérations de défluorisation (Goodes et Grant 1990; Kaaber et Mollgard 1996) ou d'enlèvement des HAP (incinération, vitrification, etc.) semblent rendre très complexe le système de décontamination car ces techniques entraînent une consommation excessive d'énergie dans une opération de type industriel. En outre, ces techniques nécessitent le traitement supplémentaire des fumées toxiques susceptibles de se dégager pendant les opérations de chauffage. L'insertion d'un procédé biologique dans un système combiné de décontamination des résidus d'aluminerie semble irréalisable et ce malgré les avantages qu'accorde ce traitement (faibles coûts d'opération). Ce procédé de dégradation de polluants organiques impliquant l'activité des microorganismes requiert très souvent une flore bactérienne spécifique dont l'acclimatation dans le cas des résidus d'aluminerie peut être longue et fastidieuse.

1.8 Hypothèses et objectifs

Les hypothèses à la base de la préparation de cette thèse peuvent être définies ainsi:

- la stabilisation à la chaux permet de diminuer la portion lixiviable d'ions fluorures;
- la flottation en présence de surfactants non ioniques ou amphotériques favorise l'enlèvement des HAP;
- La configuration de couplage flottation en présence de surfactant amphotère CAS (cocoamidopropyl hydroxysultaine) et stabilisation à la chaux du procédé effectué en boucle entraîne la décontamination des résidus d'aluminerie;
- La recirculation des eaux du procédé n'affecte pas les performances de chaque opération unitaire du procédé (l'enlèvement des HAP et la stabilisation des fluorures).

Le principal objectif visé au cours de la présente thèse peut être décrit de la manière suivante. Il s'agit de développer et d'optimiser une technologie d'assainissement des résidus d'aluminerie, pour ainsi réduire non seulement la quantité de rejet des résidus d'aluminerie, mais également la contamination par les fluorures et les HAP. Pour se faire, il faut atteindre les critères numériques satisfaisants associés aux valeurs réglementées par le Ministère de l'environnement permettant de classer ces résidus comme matières non dangereuses. Cet objectif principal nécessite d'atteindre des objectifs spécifiques qui consistent à :

- procéder à une caractérisation physico-chimique des résidus d'aluminerie pour les contaminants organiques et inorganiques, ceci afin de sélectionner les technologies adéquates pour la décontamination de ce type de déchet;
- comparer et sélectionner une méthode de traitement de lixiviation acide ou stabilisation basique à la chaux pour la décontamination des fluorures contenus dans ces déchets solides;
- étudier les procédés de lavage ou de flottation en présence de surfactant non ioniques ou amphotériques pour l'élimination des composés organiques présents dans les résidus d'aluminerie, ceci afin de déterminer les conditions optimales d'enlèvement des HAP;
- développer et évaluer l'efficacité d'un procédé combinant les deux méthodes de traitement sélectionnées.

CHAPITRE 2 Matériels et méthodes

2.1 Échantillonnage

Les résidus d'aluminerie utilisés pour les différents essais proviennent d'une usine de production d'aluminium dotée d'une technologie Söderberg et située au Québec (Canada). Les échantillons ont été prélevés à partir de deux conteneurs de stockage de résidus d'aluminerie localisés à quelques mètres de l'usine. Les échantillons ont été transférés à l'aide d'une pelle, dans des contenants en polypropylène ayant chacun une capacité de 20 L. La prise d'échantillons a été effectuée à trois périodes différentes. La première prise d'échantillons, en Mai 2003, a été réalisée en tenant compte de l'hétérogénéité des déchets ce qui a aboutit à la récolte de quatre types d'échantillons: les déchets de cuves (R_{CU}), les déchets de creusets (R_{CR}), les déchets de nettoyage des épurateurs (R_{EP}) et les déchets de nettoyages des conduits de ventilation, de dépoussiéreurs et balayures de planchers (R_{NC}). Le deuxième et le troisième échantillonnages, réalisés respectivement en Février 2004 et Mai 2005, ont été effectués au sein de la même usine mais selon un mode de prélèvement aléatoire (à différents points sur une surface de 1 m^2) sur l'ensemble de la composition des résidus d'aluminerie. Ils représentent tous deux des échantillons mixtes ou composites lesquels seront nommés **E_C04** et **E_C05**. L'échantillon composite contenait à la fois des déchets R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} et R_{NC} . Ces différents échantillons ont été conservés au laboratoire à la température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) et à l'abri de l'humidité jusqu'à leur utilisation.

2.2 Caractérisation des résidus d'aluminerie

La caractérisation des échantillons de résidus d'aluminerie a été effectuée selon une approche minéralurgique. Elle se définit en une analyse granulométrique, granulochimique et minéralogique des échantillons.

2.2.1 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été effectuée afin d'obtenir, pour chaque type d'échantillon prélevé (R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} , R_{NC} , et E_{C04}), plusieurs fractions de particules de diamètres différents. Pour ce faire, un tamiseur (Marque Endecott, Modèle Rotap, Londres, Angleterre) à secousses horizontales et composé de tamis de diamètres de mailles différentes (< 0,5, 0,5 à 1,0, 1,0 à 2,0, 2,0 à 8,0, 8,0 à 50 et > 50 mm) a été utilisé. Cette séparation permettait de déterminer la distribution massique des contaminants dans les différentes fractions constituant les résidus d'aluminerie. Avant de procéder au tamisage, les pièces métalliques (aluminium métal, morceaux de fer, etc.) dont la taille était approximativement supérieure à 2 mm, ont été enlevées lors d'une inspection visuelle

2.2.2 Analyse granulochimique

L'analyse granulochimique a permis de déterminer la composition chimique de chaque fraction granulométrique des déchets R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} et R_{NC} , ainsi que celles de l'échantillon composite E_{C04} , en indiquant donc la répartition des contaminants organiques et inorganiques dans les diverses fractions granulométriques.

Chaque fraction granulométrique obtenue après le tamisage des échantillons prélevés à partir de chaque contenant en propylène a été séparée par rifleur de façon à obtenir des sous-échantillons d'environ 400 g. Les échantillons des fractions granulométrique > 50 mm, 8 à 50 mm, 2 à 8 mm de chaque contenant en propylène, ont préalablement subi un concassage (2 mm) avant d'être soumis à une séparation par rifleur. Cent grammes de ces sous-échantillons ont été broyés (< 30 µm) à l'aide d'un broyeur de type (Shaterbox) pour subir les analyses chimiques permettant de déterminer les teneurs totales des contaminants inorganiques et organiques. Les 300 g d'échantillons restants ont servi à déterminer le caractère dangereux des résidus d'aluminerie, en effectuant un test TCLP pour les fluorures et les métaux toxiques pour chaque fraction granulométrique.

2.2.3 Analyse minéralogique

L'analyse minéralogique a permis d'identifier les phases minérales présentes dans les résidus d'aluminerie. Elle a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX) et par observation au microscope électronique à balayage (MEB) au Laboratoire de microanalyse de l'Université Laval (Sainte-Foy, QC, Canada). Les lames minces destinées pour l'observation au microscope électronique à balayage (MEB) (x mm par y mm) ont été préparées à partir de l'échantillon composite E_C04 obtenu par riflage. Elles ont ensuite été polies. L'instrument d'observation est un MEB JEOL 840-A localisé au laboratoire de l'Université Laval (Québec, Canada). Il a été opéré avec un faisceau d'électron de 15 KV pour l'observation d'une quinzaine de points pris au hasard sur chaque pastille. Les micrographies en électrons rétrodiffusés obtenues au MEB, ont été résolues par une analyse au spectromètre en énergie dispersive (EDS) (modèle NORAN).

La diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X D5000 Siemens opérant en réflexion théta-théta, muni d'une lampe au Cu de longueur d'onde 1,5418 Å, au laboratoire de l'Université Laval (Québec, Canada). L'analyse par DRX a été réalisée sur 1 à 2 grammes d'échantillon composite E_C04 obtenu par riflage et préalablement broyé dans un mortier. Lorsque les échantillons sont soumis à un rayonnement X, un détecteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Le diffractogramme enregistré correspond à la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction (2θ). Le traitement des diffractogrammes s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données de fiches élaborées par l'ASTM (American Society for Testing Materials). Ces fiches constituent la référence car elles permettent de faire correspondre des distances réticulaires d aux angles 2θ enregistrés. Les différentes distances réticulaires de milliers de minéraux naturels ou artificiels sont disponibles sous forme de fiches.

2.3 Détermination des cyanures réactifs

La détermination des cyanures totaux dans l'échantillon composite E_C04 a été effectuée par un test d'extraction et de génération des cyanures sous forme d'acide cyanhydrique (à la d'un ajout d'acide sur le solide) selon la méthode MA.3.300-CN1.1 du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (MDDEP, 2006). Ces analyses ont été effectuées à l'externe dans les laboratoires de la compagnie Bodycotte (Québec, Canada).

2.4 Tests sur les fluorures

2.4.1 Lixiviation acide

Les essais de lixiviation ont consisté à mettre en contact, dans un bécher et sous agitation à l'aide d'une plaque agitatrice et d'un barreau magnétique, une masse connue d'échantillon composite (E_C04) de résidus d'aluminerie préalablement concassés (granulométrie < 2 mm) et placés dans un volume d'un litre d'eau du robinet. Le pH a été ajusté à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄ 1,8 M). Différentes valeurs de pH (1,5, 2,0, 2,5 et 3,0) et différentes concentrations de solides (16, 12, 10, 8, 4, 2, et 1% p v⁻¹) ont été testées. Trois étapes de lixiviations successives (LA₁, LA₂, et LA₃) de 30 min ont été réalisées à température ambiante (T= 22±2°C). Des essais de lixiviations successives ont également été réalisés dans de l'eau distillée et ont servis d'essais témoins. Des mesures de pH ont été effectuées toutes les 5 min. Après chaque étape de lavage, les échantillons ont été filtrés sous vide à l'aide d'un filtre Whatman No. 4 (porosité 20-25 µm, Whatman International Ltd, Maidstone, Angleterre). La concentration de fluorures mise en solution à chaque lavage a été déterminée. Des tests TCLP et de fusion alcaline ont été réalisés pour le suivi des ions F⁻ contenus dans la fraction solide.

2.4.2 Stabilisation

Deux types d'essais ont été réalisés pour la stabilisation chimique des résidus. Des essais utilisant l'action combinée de Na₂SO₄ et Al₂(SO₄)₃.18H₂O et des essais utilisant l'action seule de la chaux Ca(OH)₂. Ces différents types d'essais ont été effectués à l'aide de réacteurs en verre de type cuve agitée de 2 L de capacité et possédant un volume utile de 1 L contenant une suspension à 10% (p v⁻¹) de résidus d'aluminerie E_C04, soit une concentration de 100 g L⁻¹.

2.4.2.1 Alun et sulfate de sodium

Les essais utilisant l'action combinée de Na_2SO_4 et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ont été effectués en ajoutant les ions Al^{3+} et Na^+ de telle sorte que leur nombre de mole respectif soit égal à 1,0, 2,0, 3,0 et 4,0 fois le nombre de moles théoriquement requis pour la formation de la cryolithe (Na_3AlF_6), sachant que la fraction lixiviable d'ions fluorures était estimée à $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Cette fraction lixiviable d'ions fluorures avait été au préalable déterminée suite aux tests TCLP effectués sur les résidus non traités. Ainsi, différents ratios molaires correspondants à des concentrations variant entre $0,93$ et $3,74 \text{ g L}^{-1}$ de NaSO_4 et des concentrations se situant entre $1,46$ et $5,85 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ont été utilisées en supposant une concentration de fluorure de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ en solution. Il est important de noter que le traitement par stabilisation a été appliqué sur des résidus ayant ou non subi un lavage préalable à l'eau seule. À la fin des essais (après une période de traitement de 120 min), une étape de séparation solide-liquide a été effectuée par filtration sous vide (membrane Whatman 934-AH, porosité $1,5 \mu\text{m}$).

2.4.2.2 Chaux

En ce qui concerne les tests de stabilisation utilisant l'action seule de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, les essais ont été effectués en ajoutant différentes concentrations de chaux (2 à 16 g L^{-1}) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et en maintenant sous agitation rapide (200 à 300 rotations par minute (rpm)) pendant 30 , 60 et 120 min. Une fois stabilisée et déshydratée, la fraction solide a été récupérée par filtration sous vide (Filtre Whatman 411) puis maintenue à la température ambiante pendant une période de 48 h (temps de curage) pour favoriser davantage la réaction de stabilisation des déchets. Des tests TCLP ont été effectués après avoir observé cette période de curage. Des essais contrôles

(suspension de résidus agités sans ajout de produits stabilisants) ont parallèlement été effectués pour comparaison avec les résidus traités.

2.4.3 Récupération des ions fluorures

Les essais ont été effectués sur des lixiviats issus de la décontamination des résidus d'aluminerie. Ces essais ont été réalisés dans des réacteurs en verre de type cuve agitée ayant une capacité de 2 L et de volume utile de 1 L. Les lixiviats ont été traités en milieu neutre (pH 7,0) et en milieu basique (pH 8,5 et 10,0) en présence ou non d'agent précipitant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (communément appelé alun), ajouté de façon à ce que le nombre de mole de Al^{3+} soit égal à 1,0 et 2,0 fois le nombre de moles théoriquement requis lors de la réaction entre les ions F^- et Al^{3+} (conduisant à la formation de AlF_3). L'ajustement du pH a été effectué à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 10 N), ou d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, N). Le traitement a été appliqué durant une période de 60 min. Au cours de ces essais, des échantillons de 10 mL ont été prélevés à différents temps (0 min avant ajout d'agent précipitant, 10, 20, 40 et 60 min) afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle d'ions fluorures en solution. À la fin de chaque essai, la suspension a été soumise à la décantation pendant environ 18 h. La concentration résiduelle d'ions fluorures a été déterminée dans la fraction liquide, alors que la quantité de masse sèche du précipité a été mesurée après une filtration préalable de la suspension (Filtre Whatman 411, porosité 20-25 μm).

2.5 Tests sur les HAP

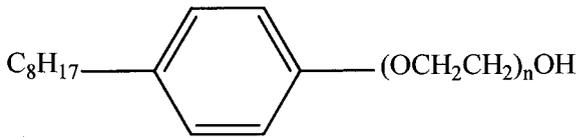
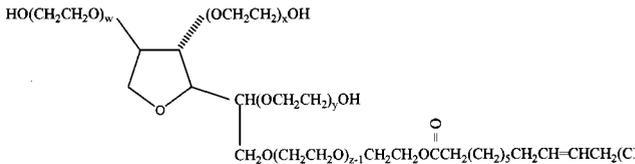
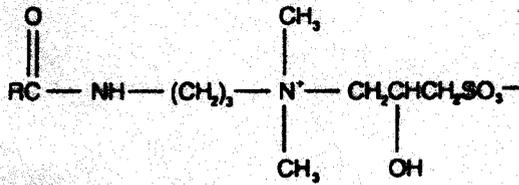
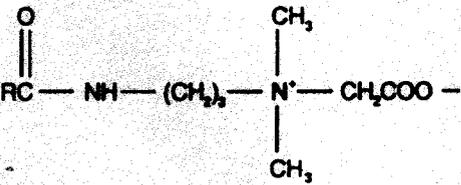
2.5.1 Préparation des échantillons

Un kilogramme de résidus d'aluminerie a été préparé à partir des pourcentages de masse de chacune des fractions granulométriques (8 à 50 mm, 2 à 8 mm, 1 à 2 mm, 0,5 à 1,0 mm et < 0,5 mm), préalablement obtenus lors de l'analyse granulométrique de l'échantillon E_C04 (Bongo et *al.*, 2007a). Le kilogramme de résidus d'aluminerie a été transféré dans une bouteille en verre, pour être ensuite placé sur une roue rotative pendant 45 min à une vitesse de 30 rpm en vue d'obtenir un échantillon homogène. À la suite de cette étape d'homogénéisation, les résidus d'aluminerie ont été soumis à une séparation par rifleur, de manière à obtenir des sous échantillons représentatifs. Les essais de décontamination des résidus d'aluminerie ont été effectués à partir de ces sous échantillons.

2.5.2 Lavage des résidus d'aluminerie à l'aide de différents types de surfactants non ioniques et zwitterioniques

Des essais de lavage des résidus ont d'abord été effectués à température ambiante ($T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$) en plaçant dans des béchers en verre de 2 L de capacité des masses de 100 g d'échantillons E_C04 préalablement concassés (granulométrie inférieure à 50 mm) dans des volumes de 1,0 L d'eau du robinet ($ST = 10\% \text{ p v}^{-1}$). Ces pulpes ont été agitées avec une hélice de type axiale pendant 60 min en présence de 0,5% (p p⁻¹ sur une base sèche) de différents types de surfactants non ioniques (Tween 80, Triton X-100) et zwitterioniques (CAS et BW). Les quatre surfactants ont été fournis par la compagnie Sigma-Aldrich. Ils ont été utilisés directement sans aucune purification préalable. Les caractéristiques de ces surfactants sont précisées au Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Caractéristiques des surfactants

Nom usuel	Structure chimique	P.M. (g mol ⁻¹)	CMC ^a (mg L ⁻¹)	HLB ^b
Triton X-100	 <p>C_8H_{17} —  — $(OCH_2CH_2)_nOH$</p> <p>$n \sim 10$</p>	625	130	13,5
Tween 80	 <p>$w + x + y + z = 20$</p>	1 310	33-45	15
CAS Cocoamidopropyl hydroxysultaine	 <p>$R = C_{12}H_{25}$</p>	419		
BW Cocoamidopropyl bêtaïne		356		

a Concentration micellaire critique, *b* Balance hydrophile-lipophile

Au terme de l'étape de lavage, la séparation de la phase solide humide, de la phase liquide, a été effectuée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane Whatman (Qualitative 114, porosité de 25 µm). Un aliquote de la fraction solide humide de résidus traités a été prélevé de manière à effectuer l'extraction des HAP. Une autre série d'essais de lavage a été réalisée en triplicata dans

des conditions similaires ($ST = 10\% \text{ p v}^{-1}$), mais en utilisant uniquement le surfactant CAS à une concentration de $0,5\% \text{ (p p}^{-1}\text{)}$. Au terme de la période de lavage de 60 min, deux techniques de séparation des phases solide et liquide ont été testées, soit une filtration sous vide à l'aide d'une membrane Whatman (Qualitative 114) et une centrifugation (AllegraTM 6 Centrifuge, modèle Beckman Clouter) à une vitesse de $500 \times g$ ($1\,480 \text{ rpm}$) pendant 1 h.

2.5.3 Essais de flottation des résidus d'aluminerie en présence de surfactant

Les essais de traitement des résidus d'aluminerie par flottation ont été effectués à température ambiante dans une cellule de flottation de type Wemco (modèle de laboratoire Agitair) dotée d'un volume utile d'un litre. Des masses de 100 g d'échantillons E_C04 préalablement concassés (granulométrie inférieure à 50 mm) ont été placées dans des volumes de 1 L d'eau ($ST = 10\% \text{ p v}^{-1}$) et contenant une concentration de $0,5\% \text{ (p p}^{-1}\text{)}$ de surfactant CAS. Le conditionnement de la pulpe a été effectué pendant 60 min sous agitation mécanique, à une vitesse de $1\,800 \text{ rpm}$. Après ce laps de temps, la flottation proprement dite a été réalisée lors de l'ouverture de la valve d'aspiration de l'air dans la cellule. La flottation a été effectuée pendant une période de 7 min avec une injection d'air à un débit de 1 L min^{-1} . Cette première flottation a été suivie d'une deuxième flottation pendant 5 min, puis d'une troisième flottation pendant 2 min. Chaque étape de flottation ultérieure après la première flottation, a été séparée par un nouveau conditionnement d'une durée de 10 min. Après chaque étape de flottation, le concentré ou l'écume (mousse + particules) formé à la surface de la pulpe et au dessus de la cellule de flottation a été récupéré par débordement dans un contenant prévu à cet effet. Au terme de la troisième flottation, le matériel non flotté ou la pulpe restante constituait le rejet. Les concentrés et les rejets ont été séchés

pendant 48 h dans une étuve maintenue à 60°C. Après le séchage, les masses de concentrés (matières dangereuses générées) et de rejets produits ont été déterminées.

2.5.4 Essais de flottation en fonction de la concentration en surfactant CAS et de la concentration de la pulpe en solides totaux

Une série d'essais de flottation a été réalisée dans les conditions décrites précédemment ($ST = 10\% \text{ p v}^{-1}$) avec différentes concentrations en surfactant CAS (0, 0,1, 0,2, 0,25 et 0,5% p p^{-1}). De même, une autre série d'essais de flottation a été effectuée avec différentes concentrations en solides totaux de la pulpe ($ST = 7, 10, 15$ et $20\% \text{ p v}^{-1}$) et avec une concentration de CAS de 0,25% (p p^{-1}).

2.5.5 Étude de la reproductibilité des résultats dans les conditions optimales

Finalement, un essai de flottation a été réalisé en triplicata dans les conditions optimales de traitement, comprenant trois étapes de flottation ($t = 7, 5$ et 2 min) avec une concentration de 0,25% (p p^{-1}) de CAS et avec une teneur en solides totaux de 15% (p v^{-1}).

2.6 Procédé en boucle de décontamination

2.6.1 Préparation des échantillons

Un kilogramme de résidus d'aluminerie non traités (NAW) de l'échantillon composite E_{C05} a été transféré dans une bouteille en verre pour être ensuite placé sur une roue rotative pendant 24 h à une vitesse de 30 rpm en vue d'obtenir un échantillon homogène. À la suite de cette étape, les

résidus d'aluminerie ont été soumis à une séparation par rifleur de manière à obtenir des sous échantillons représentatifs de 150 g. Les essais de décontamination des résidus d'aluminerie ont été effectués à partir de ces sous échantillons.

2.6.2 Protocole des essais

Le procédé en boucles de décontamination des NAW a été divisé en trois phases réalisées à température ambiante ($22\pm 2^\circ\text{C}$) : 1) l'extraction des contaminants organiques (HAP) par flottation en présence de surfactant CAS; 2) la stabilisation des contaminants inorganiques (fluorures) en présence de chaux inerte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); 3) la récupération des contaminants inorganiques ou fluorures suite à la neutralisation des effluents par ajout d'acide sulfurique (H_2SO_4). Le procédé en boucle de traitement des résidus d'aluminerie est présenté à la Figure 2.1.

Le procédé a été testé sur six boucles consécutives (B1 à B6), chaque boucle traitant une masse de 150 g de NAW. Les paramètres optimaux pour chacune des phases du procédé ont été déterminés au cours de cette étude lors des expériences précédentes.

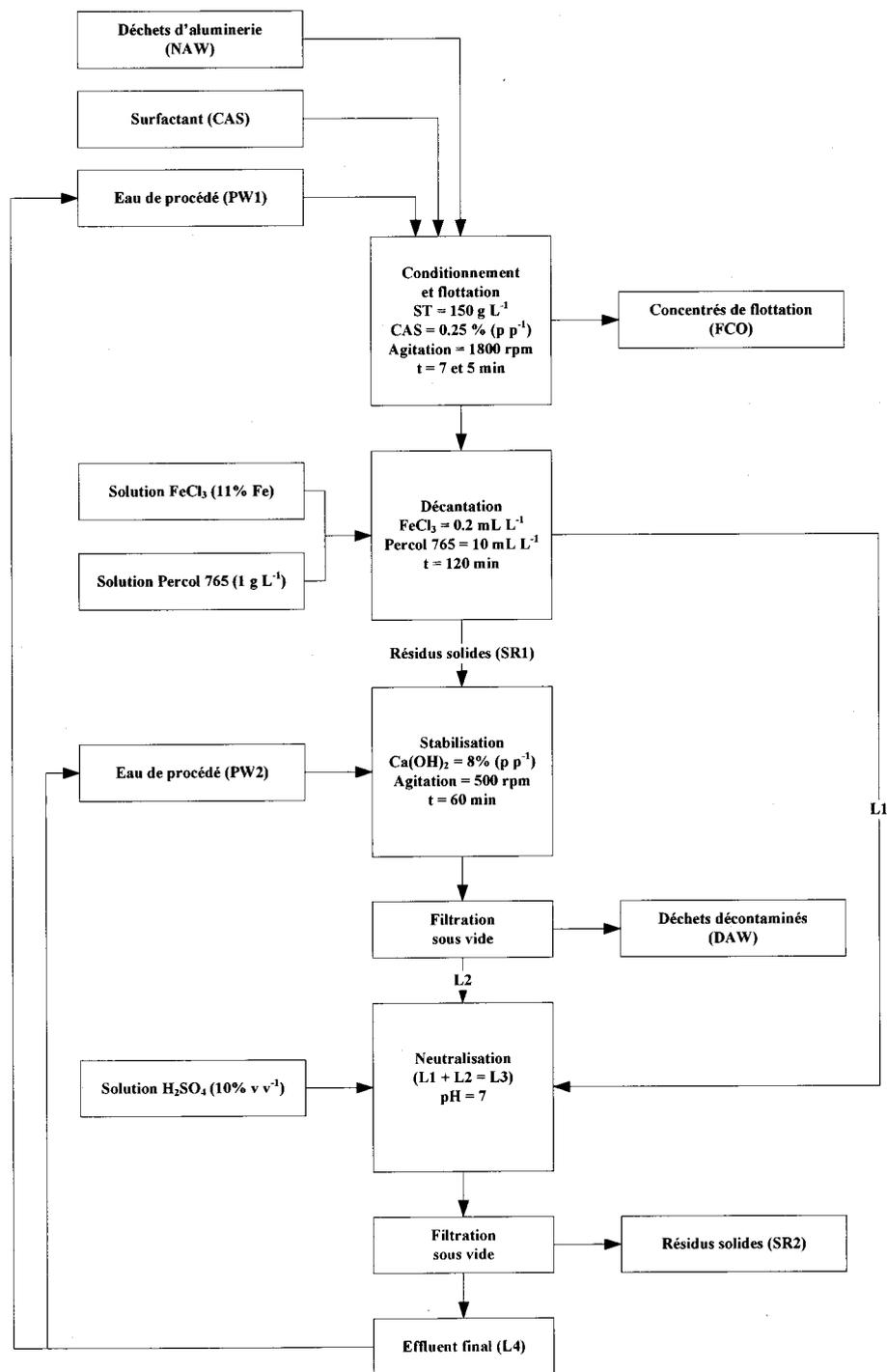


Figure 2.1 Procédé de décontamination des résidus d'aluminerie avec recirculation du lixiviat

2.6.2.1 Extraction des contaminants organiques par flottation

L'enlèvement des HAP consistait à mettre en solution dans une cellule de flottation de type Denver (volume utile de 2 L), une masse de 150 ± 1 g de résidus d'aluminerie avec 1 000 mL d'eau provenant du robinet. L'homogénéisation de la pulpe obtenue (15% en solides totaux (150 g L^{-1})) a été effectuée par un brassage durant 10 min à une vitesse d'agitation de 1 800 rpm.

Par la suite, le conditionnement de la pulpe a été effectué dans la cellule de flottation par l'addition de surfactant amphotère CAS à une concentration de 0,25% (p p^{-1}). Le conditionnement a été réalisé à une vitesse d'agitation de 1 800 rpm durant deux périodes de 15 min, lesquelles ont été intercalées par une période de repos de 10 min.

À l'issue de l'étape de conditionnement, la flottation proprement dite a été réalisée lors de l'ouverture de la valve d'aspiration de l'air dans la cellule. Le débit d'air dispersé au sein de la pulpe a été évalué à 1 L min^{-1} . Deux périodes de flottation (7 et 5 min) ont été effectuées avec une période intercalée de brassage de 10 min. Après chaque étape de flottation, le concentré ou l'écume (mousse + particules) dénommé FCO, formé à la surface de la pulpe et au dessus de la cellule de flottation a été récupéré par débordement dans un contenant prévu à cet effet. Les FCO ont été séchés pendant 48 h à 60°C , puis pesés afin de déterminer le taux de production de matières dangereuses. Des quantités de 1 à 2 g de FCO ont été isolées pour l'étape d'extraction au Soxhlet.

Au terme de la deuxième flottation, le matériel non flotté ou la pulpe restante allait subir une étape de décantation, en présence de deux agents de décantation, le chlorure ferrique et le Percol 765. Des volumes de 0,2 mL de chlorure ferrique (11% Fe) et, par la suite, de 10 mL d'une solution de Percol 765 à 1 g L^{-1} ont été ajoutés au rejet de flottation SR1 dans un cylindre

de 1 000 mL, lequel a été vigoureusement agité manuellement pendant 5 secondes. Au terme de 120 min de décantation, le surnageant (L1) a été recueilli dans un cylindre de 1 000 mL, puis conservé pour la suite des opérations dans le procédé. Toutefois, des échantillons de 20 mL de L1 ont été soigneusement prélevés pour l'analyse des fluorures. La fraction solide (SR1) a, quant à elle, été acheminée vers la seconde phase du procédé.

2.6.2.2 Stabilisation

Les rejets SR1 ont été transférés dans un bécher de 2 000 mL contenant 1 000 mL d'eau de robinet et 12 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La quantité de chaux présente en solution correspond à une concentration de 8% (w w^{-1}) de la masse de résidu initial (base sèche) à traiter (150 g). L'ensemble a été agité mécaniquement (agitateur Caframo) pendant 60 min à une vitesse de 500 rpm. À l'issue de cette étape, une séparation solide-liquide a été effectuée par filtration sous vide (membrane Whatman no. 411, porosité 20 μm).

La fraction solide obtenue à l'issue de la filtration constitue les résidus d'aluminerie décontaminés (DAW). Une masse humide de 50 g de DAW a été prélevée dans l'optique de réaliser un test TCLP pour les fluorures. La partie restante de DAW a été transférée à l'étuve 60°C pendant 24 h. Elle a ensuite été pesée avant d'être soumise à une étape d'extraction au Soxhlet à des fins d'analyses de HAP.

En ce qui concerne la fraction liquide, cette dernière dénommée L2, a subi à l'instar de la fraction liquide L1, des analyses pour les fluorures à partir de petits volumes (20 mL) initialement prélevés. Les deux fractions liquides L1 et L2 générées au cours du procédé ont

ensuite été mélangées pour donner la fraction liquide L3, laquelle intervient dans la troisième phase du procédé.

2.6.2.3 Neutralisation des effluents

La neutralisation des effluents a pour objectif de réduire la quantité de fluorures libérée lors de la seconde étape du procédé. La neutralisation des effluents a été effectuée en réalisant un ajustement du pH à 7 de la fraction liquide L3, à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (10% v v⁻¹). Le traitement a été appliqué dans des réacteurs en verre de type cuve agitée ayant une capacité de 2 L et de volume utile de 1 L. Au terme de ce traitement, la fraction liquide L3 a subi une filtration sous vide sur membrane Whatman Qualitative 4 (porosité 20 µm). Le résidu solide (SR2) obtenu après filtration a été séché à 60°C pendant 24 h. La fraction liquide L4 constitue l'effluent final en fin de procédé. Une petite quantité de L4 a été prélevée afin de déterminer la concentration résiduelle en fluorures.

Par la suite, le liquide L4 a été réintégré en début de procédé pour effectuer le traitement d'un deuxième lot de résidu initial correspondant à la boucle B2. La recirculation du liquide L4 obtenu en fin de procédé a été effectuée jusqu'au traitement d'un sixième lot de résidu initial identifié comme la boucle B6.

2.7 Méthodes analytiques

2.7.1 Détermination des solides totaux et mesure du pH

La détermination de la teneur en solides totaux a été faite suivant les instructions de la méthode no. 2540 B de l'APHA et *al.*, (1999), alors que la mesure du pH a été effectuée avec un pH-mètre Accumet (modèle AR25).

2.7.2 Test TCLP

Le test TCLP développé par le USEPA permet d'évaluer le caractère dangereux ou non des déchets solides (méthode 1311, USEPA) (USEPA 1992). Ce test a été effectué sur des résidus traités et non traités (50 g de résidus) placés dans des contenants étanches en plastique (HDPE) en présence d'un fluide d'extraction (1 L) composé d'une solution d'acide acétique à pH 4,93 ou pH 2,88 selon la basicité du résidu testé. Le fluide d'extraction le plus acide est utilisé si le réactif démontre une forte basicité suite au prétest de pH avec HCl. Le fluide à pH 4,93 est utilisé pour les déchets peu alcalins. Les contenants ont été soumis à une rotation de 30 tours par minute pendant une période variant entre 18 ± 2 h. Subséquemment, la suspension a été filtrée sur une membrane Whatman GF/F (porosité $0,7 \mu\text{m}$) et une portion du filtrat (20 mL) a été recueillie et acidifiée avec HNO_3 concentré à $\text{pH} < 1$ pour les mesures de concentrations résiduelles des métaux toxiques et d'ions fluorures dans le lixiviat issu du test TCLP. Les valeurs de pH ont été déterminées à l'aide d'un pH mètre Fisher Scientific (modèle Accumet AR25).

2.7.3 Extractions des contaminants inorganiques

Les teneurs en métaux et fluorures totaux dans les résidus ont été déterminées suite à une extraction par fusion alcaline. Cent cinquante à deux cent milligrammes d'échantillons ont été chauffés à une température avoisinant les 800°C, pendant 8 min, dans des creusets en platine, en présence d'un fondant constitué d'un mélange de métaborate et tétraborate de lithium (respectivement 65-35%, Claisse, QC, Canada) (INRS-Géoresources). L'instrument de fusion alcaline employé, est un fluxeur automatisé Claisse Fluxy (Claisse, QC, Canada). À la fin de la fusion alcaline, les échantillons ont été repris dans un mélange d'acide nitrique 10% et d'acide chlorydrique 5%.

2.7.4 Dosages des métaux

L'analyse des métaux a été réalisée avec un spectromètre d'émission atomique au plasma induit (ICP-AES, appareil Varian, modèle Vista AX) pour les métaux. Les analyses par ICP-AES ont été vérifiées à l'aide d'échantillons contrôles et d'échantillons certifiés (NIST, 1990).

2.7.5 Dosage des fluorures

Au cours des différents essais (lixiviation ou stabilisation des résidus), l'analyse des fluorures en solution a été réalisée selon la méthode EPA 9214 grâce à un pH/mV mètre (Fisher Scientific, modèle Accumet AR25) couplé à une électrode sélective spécifique au fluorure (modèle Orion 96-09). Un volume donné d'une solution de TISAB IV (HCl, TRIS, tartrate de sodium) a été ajouté à l'échantillon afin de réduire les interférences associées à la présence de fer et d'aluminium.

2.7.6 Extraction au Soxhlet et dosage des HAP

Des quantités de 1 à 2 g des phases solides et séchées issues des essais de traitement des résidus d'aluminerie par lavage et flottation ont été séparées au rifleur, puis soumises à une étape d'extraction au Soxhlet pendant 18 h, selon la méthode no. 3540C de l'USEPA (1996).

Les analyses des extraits de HAP ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (appareil Perkin Elmer, modèle Clarus 500) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par ionisation de flammes (appareil Varian, modèle CP-3800). La colonne chromatographique utilisée est une CP Sil-8 CB de 30 m de longueur avec un diamètre interne de 0,25 mm et une phase stationnaire de 0,25 µm. La température de la colonne varie de 80 à 325°C et son débit est de 1,1 ml min⁻¹. Le volume d'injection est quant à lui de 1 µl. L'analyse et la détection du benzo(b)fluoranthène, du benzo(j)fluoranthène et du benzo(k)fluoranthène ont été effectuées sous un même signal, nommé benzo(b,j,k)fluoranthène (BJK).

2.7.7 Contrôle qualité

Le contrôle de la qualité pour les métaux a été fait à l'aide des échantillons certifiés PACS et a donné une variation maximale de 10% (environ). Le contrôle de la qualité pour les fluorures a été réalisé en analysant le certifié SARM 1 et en s'assurant de résultats ne représentant pas plus de 10% par rapport à la valeur attendue. Dans le cas des HAP, des échantillons de Mix 44 et Mix 64 ont été utilisés ainsi que des échantillons certifiés de benzo (b) fluoranthène, benzo (j) fluoranthène, benzo (k) fluoranthène. La précision attendue pour ces échantillons était de plus ou moins 30 %.

Résultats et discussion

CHAPITRE 3 Caractérisation des résidus d'aluminerie

3.1 Contaminants inorganiques

3.1.1 Cyanures

Le test de génération des ions cyanures à partir de l'échantillon composite des résidus d'aluminerie a été effectué à l'externe par la compagnie Bodycote. Cette analyse a révélé la présence de 6 mg kg^{-1} de cyanures réactifs dans les résidus d'aluminerie. Les normes imposées par le Ministère de l'environnement pour la présence de cyanures dans les matières résiduelles dangereuses sont fixées à 250 mg de HCN générés. Les résidus d'aluminerie ne présentent donc pas une contamination significative en cyanures.

3.1.2 Métaux

Le Tableau 3.1 présente les teneurs (g kg^{-1} r.s.) en éléments inorganiques (Mg, Fe, Mn, Ca, *al.*, Cr, Na, Ti, P, S, et F) en fonction de la taille des particules, ainsi que les teneurs totales en éléments de l'échantillon composite E_{C04}. Les résultats obtenus à la suite des fusions alcalines de l'échantillon composite E_{C04}, ont révélé que l'aluminium (Al) a été de loin l'élément le plus abondant avec une teneur globale décelée à 250 g kg^{-1} r.s., suivi du fluor (F) et du fer (Fe) avec respectivement des concentrations totales de 120 et 79 g kg^{-1} r.s. Les pertes au feu (PAF) ont donnée une valeur de 251 g kg^{-1} r.s., soit un quart de l'échantillon analysé, ce qui est substantiel.

La valeur élevée de la PAF est probablement due à la présence d'une grande quantité de carbone (résidu d'anode), de sulfure, de carbonate et d'eau de cristallisation présente dans les minéraux présents dans les résidus d'aluminerie. Généralement effectuée aux alentours d'une température de 1000°C, la perte au feu appliquée sur des résidus solides provoque la combustion du carbone, des sulfures, carbonate et détruit plusieurs minéraux libérant ainsi du CO₂, SO₂, CO₂ et de l'eau.

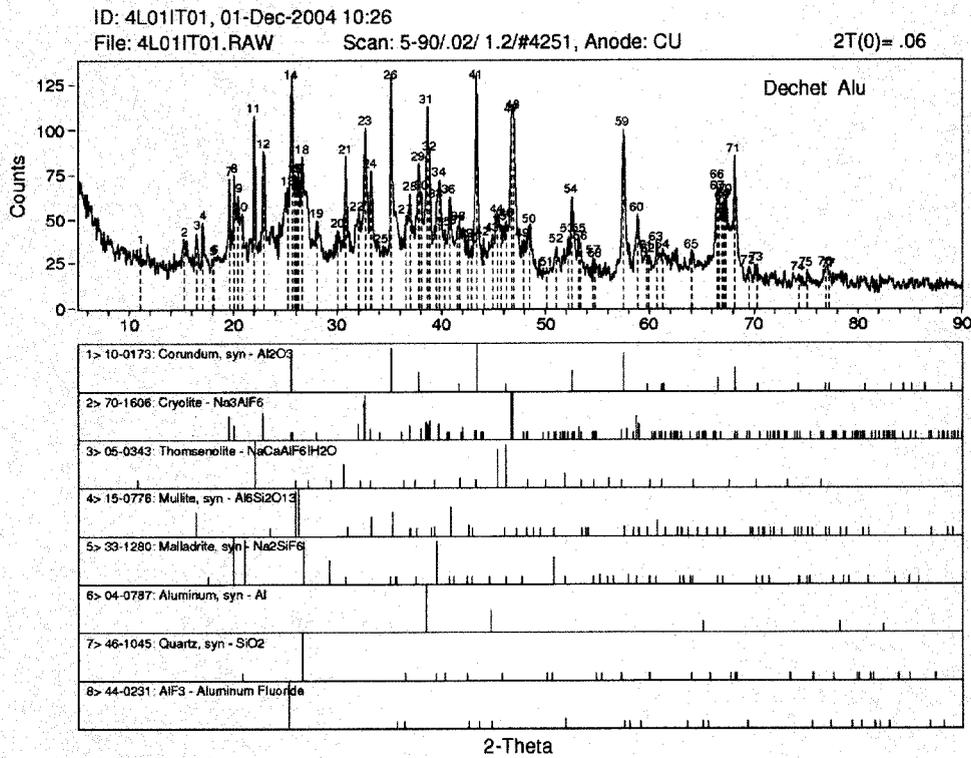
Tableau 3.1 Teneurs en éléments (g kg⁻¹ r.s) en fonction des fractions granulométriques de l'échantillon composite (E_C04)

Éléments	Fractions granulométriques (mm)						Échantillon composite (E _C 04)
	> 50	8 à 50	2 à 8	1 à 2	0,5 à 1	< 0,5	
Al	317	343	269	270	149	555	250
Ca	9,8	10,1	12,6	11,0	10,4	11,1	8,7
Cr	0,7	0,3	0,3	0,4	0,3	0,1	0,2
Fe	18	13	59	128	146	131	79
Mg	1,2	0,9	1,8	2,0	2,0	2,0	2,8
Mn	0,1	0,1	0,6	1,4	1,3	1,3	0,5
Na	113	109	142	106	82	92	49
P	5,2	3,8	2,0	0,8	0,9	0,6	2,1
S	0,0	0,0	0,3	4,0	0,5	0,4	13,4
Ti	9,4	7,7	4,1	2,5	1,7	1,3	0,0
F	63	83	114	61	55	44	120
PAF ^a	-	-	-	-	-	-	251

a Perte au feu.

L'analyse minéralogique des résidus d'aluminerie effectuée par diffractions des rayons X (DRX) et au microscope électronique à balayage (MEB) a permis de déterminer les différentes formes minérales des principaux éléments présents dans l'échantillon E_C04. Le diffractogramme (Figure 3.1) obtenu pour l'échantillon composite E_C04 a révélé que les phases minérales les plus

abondantes sont la cryolithe (Na_3AlF_6), la pachnolite ou la thomsenolite (NaCaAlF_6), et l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3).



Université Laval, Québec - Wed Oct 25 2006 @ 9:53am

Figure 3.1 Analyse par DRX des résidus d'aluminerie

La Figure 3.2 montre la structure générale des résidus d'aluminerie tel qu'observée par MEB. L'observation au MEB a révélé que les phases sombres de forme arrondie (C) illustrées à la Figure 3.3 prise en électrons rétrodiffusés représentaient des particules de cryolithe (C). L'analyse EDS des phases claires en formes d'aiguilles ou de bâtonnets et celles de formes arrondies, toutes deux disséminées sur les particules de cryolithe sont respectivement de la

thomsenolite (T) et de la fluorite (F). Les analyses EDS à partir de micrographies prises au MEB ont également montré la présence d'autres composés d'aluminium et de fer respectivement sous forme d'oxydes (Al_2O_3 et Fe_2O_3) (Figure 3.4).

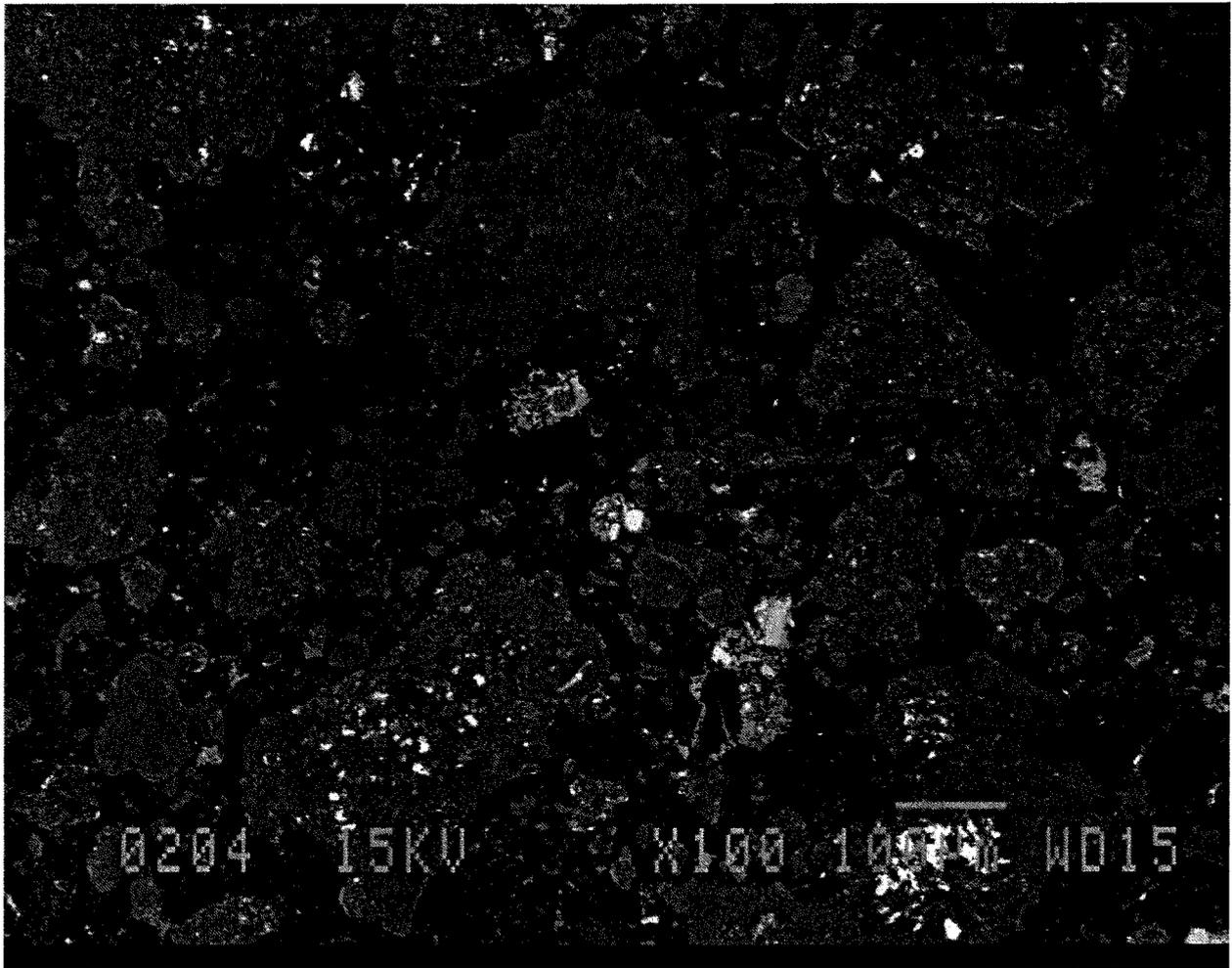


Figure 3.2 Observation au MEB de l'échantillon composite EC04 résidus d'aluminerie

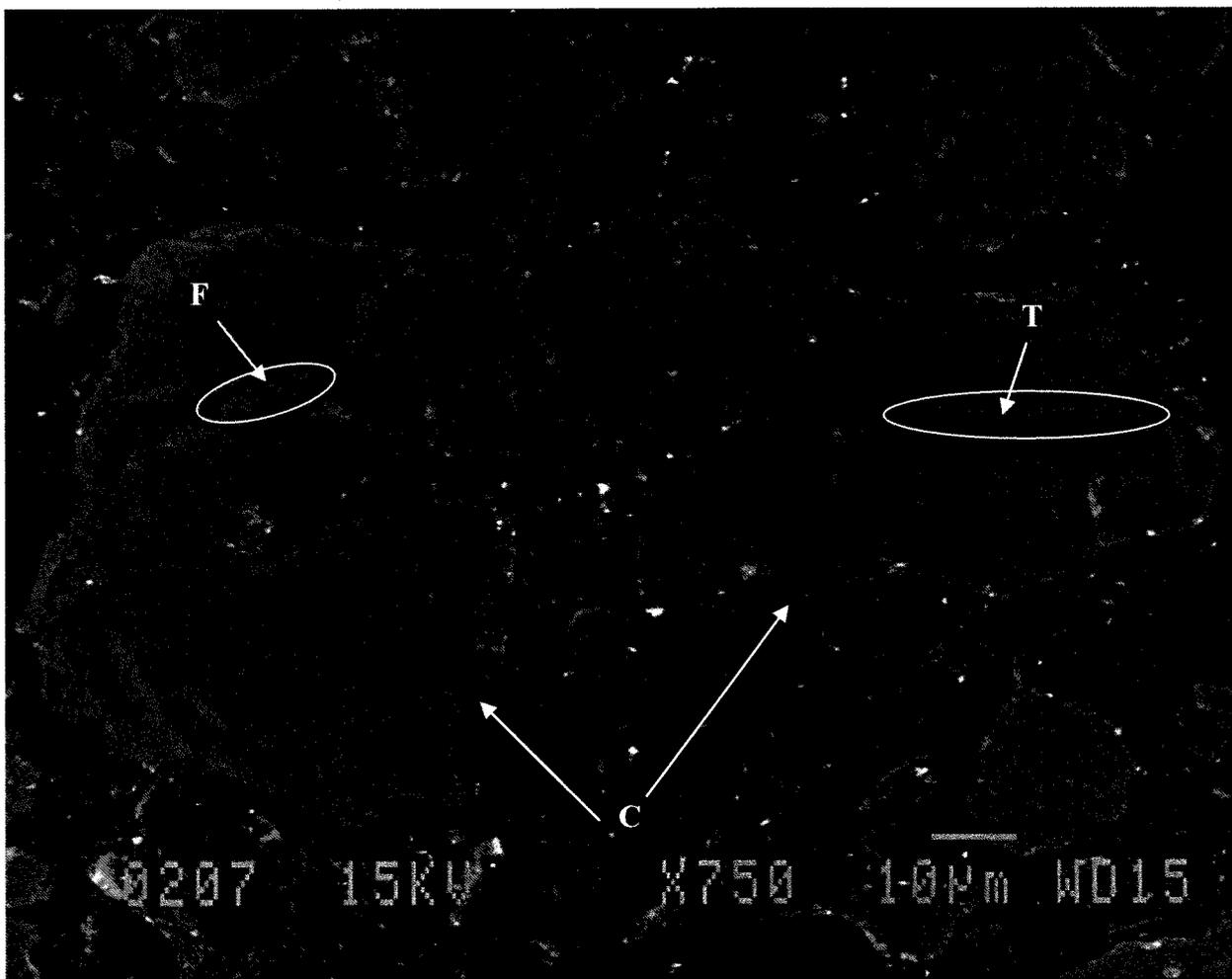


Figure 3.3 Observation au MEB d'une particule de cryolithe à partir de l'échantillon composite E_C04

C : cryolithe *F* : fluorite, *T* : thomsenolite

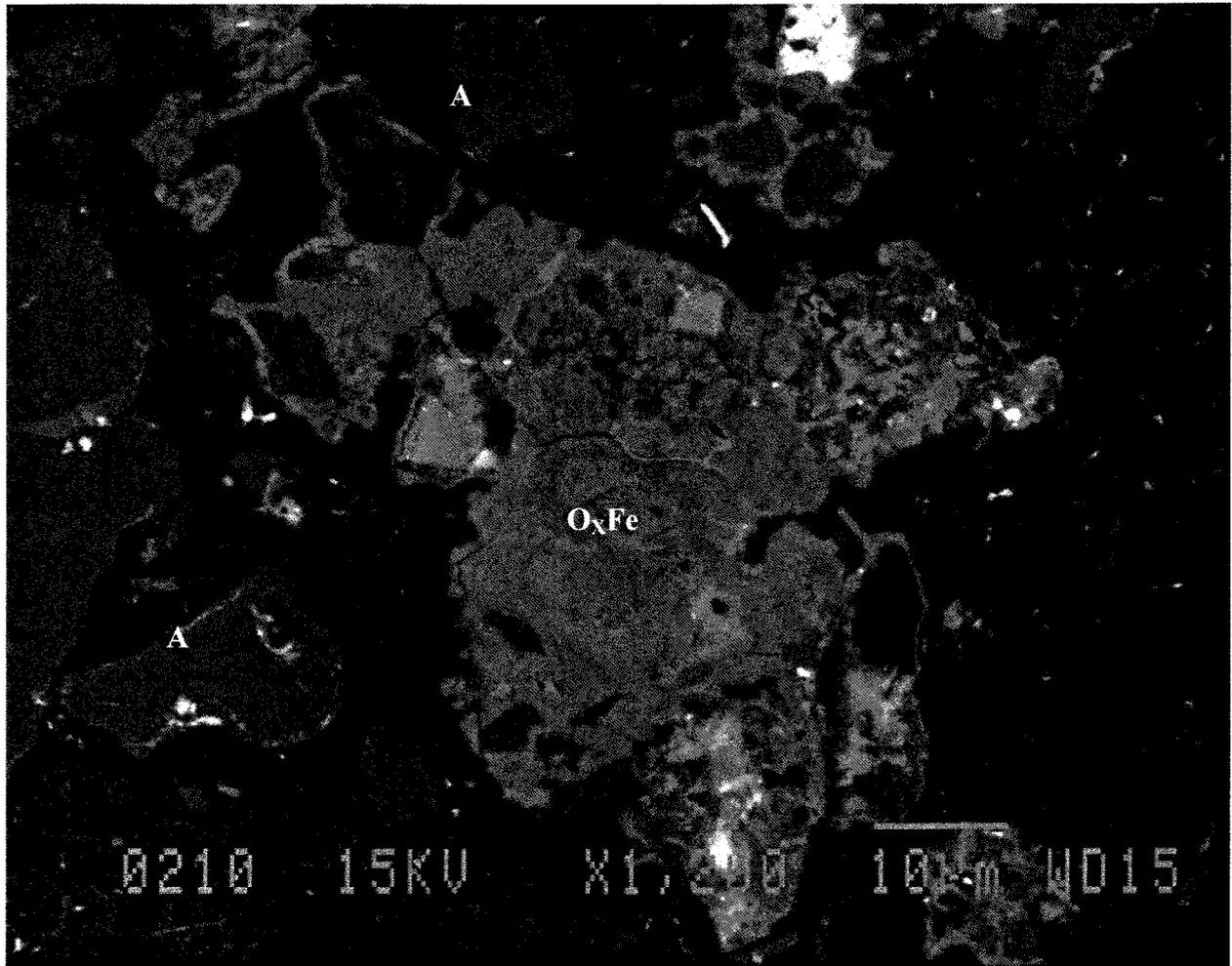


Figure 3.4 Observation au MEB d'une particule de cryolithe l'échantillon composite Ec04

A : alumine OxFe : oxyde de fer

Les résultats de l'analyse chimique élémentaire du lixiviat issu du test TCLP (Tableau 3.2) ont révélé que les résidus d'aluminerie ne sont pas contaminés en métaux toxiques (As, B, Ba, Cr, Cd Pb et Se) car les concentrations décelées pour ces éléments respectaient les normes imposées par la réglementation du Québec (MENV, 2004). En effet, les concentrations en arsenic (As) dont la limite réglementaire est fixée à 5 mg L^{-1} , étaient quasi-nulles sur l'ensemble de fractions granulométriques des quatre types de résidus R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} et R_{NC} . Dans le cas du plomb (Pb) et du chrome (Cr) et dont la limite réglementaire pour ces deux éléments est de 5 mg L^{-1} , les concentrations décelées sur les fractions granulométriques des différents types de résidus (R_{CU} , $2R_{\text{CR}}$, R_{EP} et R_{NC}) étaient respectivement inférieures à $0,11 \text{ mg L}^{-1}$ et $0,08 \text{ mg L}^{-1}$. Pour le sélénium (Se), les résultats du test TCLP ont démontrés que les concentrations mesurées étaient inférieures à $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ alors que la limite réglementaire est fixée à 1 mg L^{-1} . L'élément cadmium (Cd) présentait quant à lui des concentrations inférieures à $0,28 \text{ mg L}^{-1}$ (limite réglementaire égale à $0,5 \text{ mg L}^{-1}$) pour l'ensemble des fractions granulométriques des différents types de résidus. Le bore (B) et le baryum (Ba) dont les normes imposées par la réglementation du Québec sont fixés respectivement à 100 et 500 mg L^{-1} , présentaient à l'issue du test TCLP des concentrations respectives inférieures à $2,07 \text{ mg L}^{-1}$ et $0,84 \text{ mg L}^{-1}$.

Tableau 3.2 Concentrations en métaux (mg L⁻¹) en fonction des fractions granulométriques à partir d'un test TCLP sur les différents échantillons de résidus d'aluminerie

Déchets	Granulo. (mm)	As	Ba	B	Cd	Cr	Pb	Se
RCU	>50	<0,002	0,58	0,13	<0,002	<0,002	<0,005	0,04
	8 à 50	<0,002	0,50	0,11	<0,002	<0,002	0,01	0,02
	2 à 8	<0,002	0,69	0,15	<0,002	<0,002	<0,005	0,03
	1 à 2	<0,002	0,84	0,12	<0,002	<0,002	<0,005	<0,002
	0,5 à 1	<0,002	0,57	0,08	<0,002	<0,002	0,01	<0,002
	>0,5	<0,002	0,38	0,09	0,01	<0,002	<0,005	0,05
RCR	>50	<0,002	0,50	0,11	<0,002	<0,002	0,01	0,03
	8 à 50	<0,002	0,24	0,06	0,01	<0,002	<0,005	0,03
	2 à 8	<0,002	0,59	0,05	0,02	<0,002	<0,005	0,03
	1 à 2	<0,002	0,52	0,06	0,03	0,01	<0,005	0,03
	0,5 à 1	<0,002	0,42	0,07	0,04	<0,002	<0,005	0,06
	>0,5	<0,002	0,12	<0,002	0,28	0,08	0,05	0,08
REP	>50	<0,002	0,22	<0,002	<0,002	<0,002	0,00	<0,002
	8 à 50	<0,002	0,42	0,01	<0,002	<0,002	0,01	0,03
	2 à 8	<0,002	0,30	0,24	0,07	0,01	0,11	0,06
	1 à 2	<0,002	0,09	0,08	0,14	0,01	0,09	0,04
	0,5 à 1	<0,002	0,06	0,21	0,17	<0,002	0,07	0,09
	<0,5	<0,002	0,05	0,08	0,14	<0,002	0,04	0,08
RNC	>50	<0,002	0,07	0,56	<0,002	<0,002	0,10	0,05
	8 à 50	<0,002	0,07	1,23	<0,002	<0,002	0,00	<0,002
	2 à 8	<0,002	0,12	1,61	<0,002	0,01	0,02	0,13
	1 à 2	<0,002	0,13	1,68	<0,002	<0,002	0,03	0,09
	0,5 à 1	<0,002	0,09	1,41	<0,002	<0,002	0,08	0,10
	<0,5	<0,002	0,12	2,07	0,01	0,01	0,04	0,07
(Norme TCLP)		5,0	100	500	0,5	5,0	5,0	1,0

3.1.3 Fluorures

Le Tableau 3.3 présente les teneurs en fluorures et la distribution massique des échantillons en fonction de la taille des particules. Dans les déchets R_{CU} , R_{CR} et R_{EP} , les particules de diamètre compris entre 8,0 et 50 mm et celles dont le diamètre était $< 0,5$ mm ont présenté les pourcentages massiques les plus élevés (20 à 38% $p\ p^{-1}$), alors que pour les déchets R_{NC} , les valeurs les plus élevées (23 à 40% $p\ p^{-1}$) ont été enregistrées dans la fraction granulométrique comprise entre 2 et 8 mm et celle dont le diamètre était $< 0,5$ mm. Pour la plupart de ces déchets, la fraction granulométrique supérieure à 50 mm présentait le pourcentage massique le plus faible (1,2 à 10% $p\ p^{-1}$), alors qu'elle représentait paradoxalement la fraction massique la plus importante (32% $p\ p^{-1}$) dans l'échantillon composite E_{C04} , lequel échantillon était à la fois composé de R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} , et R_{NC} . Un tel résultat signifie que les déchets mixtes représentés par l'échantillon E_C ont été entreposés à l'usine de sorte que la fraction granulométrique supérieure à 50 mm était la plus accessible lors de l'échantillonnage, quoiqu'elle ne représente pas la fraction majoritaire dans les déchets R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} , et R_{NC} échantillonnés séparément. L'analyse chimique des différents échantillons indique que les plus fortes teneurs en ions fluorures (F^-) sont localisées dans les déchets de cuve (R_{CU}), lesquelles ont été calculées en tenant compte du pourcentage massique de chaque fraction granulométrique. Dans ces résidus de cuves, la teneur en ions fluorures a été évaluée en moyenne à 208 g F^- kg⁻¹ résidu sec (r.s.), viennent ensuite les résidus de nettoyage des épurateurs (R_{EP}) avec une teneur moyenne de 170 g F^- kg⁻¹ r.s. et les résidus de nettoyage des conduits (R_{NC}) contenant en moyenne 154 g F^- kg⁻¹ r.s. Il est important de noter qu'à l'exception des résidus de creusets (R_{CR}) les particules de diamètre > 2 mm présentaient les teneurs en ions fluorures les plus élevées pour tous les autres types de résidus.

En ce qui concerne l'échantillon E_C, 78% des fluorures totaux étaient présents dans la fraction de particules de diamètre > 2 mm.

Tableau 3.3 Distribution massique (% p p⁻¹) et teneurs en fluorure (g kg⁻¹ r.s.) en fonction des fractions granulométriques des déchets

Déchets	Granulométrie (mm)	Distribution massique (%)	Fluorures (g kg ⁻¹ r.s.)	TCLP ^a (mg L ⁻¹)
R _{CU}	> 50	4,8	323	58
	8 à 50	28,3	269	340
	2 à 8	25,0	299	70
	1 à 2	7,2	250	100
	0,5 à 1	4,8	168	115
	< 0,5	30,1	53	280
R _{CR}	> 50	10,2	2	11
	8 à 50	31,3	93	52
	2 à 8	21,0	44	190
	1 à 2	10,3	36	120
	0,5 à 1	7,1	38	120
	< 0,5	20,1	90	115
R _{EP}	> 50	2,5	239	66
	8 à 50	37,7	242	58
	2 à 8	13,2	241	320
	1 à 2	4,4	160	510
	0,5 à 1	11,4	94	720
	< 0,5,5	30,6	78	710
R _{NC}	> 50	1,2	230	62
	8 à 50	5,6	169	340
	2 à 8	40,4	146	120
	1 à 2	21,2	160	110
	0,5 à 1	8,1	176	95
	< 0,5	22,7	154	115
E _C 04	> 50	32,0	62	150
	8 à 50	24,0	83	250
	2 à 8	11,5	114	340
	1 à 2	5,1	61	430
	0,5 à 1	3,7	55	460
	< 0,5	22,3	44	490

a Concentrations d'ions fluorures mesurées dans les lixiviats issus du test TCLP des déchets non traités.

Le Tableau 3.3 présente également les résultats issus du test TCLP effectué sur chaque type d'échantillon en fonction de la taille des particules. Ainsi, le dosage des fluorures dans le lixiviat issu du test TCLP des résidus (R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} ou R_{NC}) indiquait des concentrations supérieures à la valeur réglementée (150 mg L^{-1}) dépendamment de la taille granulométrique des particules. Il faut noter que les plus fortes concentrations d'ions fluorures (510 à 720 mg L^{-1}) ont été enregistrées dans le lixiviat issu du résidu R_{EP} , notamment pour les particules très fines de diamètre $< 1 \text{ mm}$. Dans le cas de l'échantillon composite, (E_{C04}), la quantité de fluorure libérée (250 à 490 mg F^{-1}) était supérieure à la valeur recommandée (150 mg L^{-1}) et ce, pour toutes les fractions granulométriques, à l'exception de celle obtenue pour les particules grossières (diamètre $> 50 \text{ mm}$) pour laquelle, l'analyse du lixiviat affichait une concentration en ions fluorures égale à la valeur réglementée. La quantité de fluorures libérée était d'autant plus importante que la taille des particules diminuait dans l'échantillon E_C . Les petites particules sont donc plus réactives au test TCLP que les grosses particules. Ceci pourrait s'expliquer par la surface spécifique plus grande des particules de faible granulométrie comparativement aux grosses particules. Ainsi, à l'exception de la fraction grossière, toutes les fractions granulométriques (diamètre $< 50 \text{ mm}$) des résidus E_C constituaient des matières résiduelles dangereuses pour l'environnement eu égard à la teneur des ions fluorures libérée lors du test TCLP. Le dépassement de la valeur réglementée pour ces fractions granulométriques était probablement dû à la présence des résidus d'épurateurs dans l'échantillon composite lesquels représentent le foyer principal de la contamination en ions fluorures.

3.1.4 Synthèse : contaminants inorganiques

En définitive, l'étude granulométrique et granulochimique des différents types de déchets (R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} , R_{NC} et E_{C04}) a permis de mettre en évidence le caractère dangereux de ces résidus d'aluminerie, notamment pour la fraction de particules de diamètre $< 50 \mu m$. Considérant que 32% (p p⁻¹) de la masse totale de ces déchets était constituée de particules de diamètre $> 50 \mu m$ peu contaminées, le tamisage des déchets permettrait de retirer cette fraction de déchets et ainsi, de ne traiter que 68% (p p⁻¹) de l'échantillon composite contaminé.

3.2 Contaminants organiques: Teneurs initiales en HAP dans les résidus d'aluminerie

Les échantillons des différents types de résidus (R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} et R_{NC}) analysés séparément par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID), révèlent l'absence des HAP dans la fraction granulométrique $> 50 \mu m$ et ce, pour chaque type de résidus. D'après les résultats indiqués au Tableau 3.4, les molécules de HAP ont été mesurées sur les résidus de cuves d'électrolyse (R_{CU}), les résidus de nettoyage des épurateurs (R_{EP}) et les résidus de nettoyage des conduits de ventilations (R_{NC}). Les résidus R_{EP} et les résidus R_{NC} sont des sous produits issus du captage et de l'épuration par voie humide des gaz émis lors de la réaction de réduction de l'alumine en aluminium. De fortes teneurs en BJK ont essentiellement été décelées dans les fractions granulométriques $< 50 \mu m$ des résidus R_{EP} et des résidus R_{NC} avec des concentrations moyennes respectives calculées et égales à 1 940 et 1 450 mg kg⁻¹. En ce qui concerne les résidus R_{CU} , les HAP sont principalement localisés dans les fractions de particules de dimensions inférieures à 2 μm . Les cuves d'électrolyse constituent le siège de la réaction d'électrolyse de l'alumine en

aluminium. Les concentrations en BJK mesurées à partir des extraits de ces résidus sont relativement peu élevées en comparaison à celles obtenues pour R_{EP} et R_{NC} (en moyenne 57 mg kg⁻¹ pour la fraction granulométrique < 50 mm).

Tableau 3.4 Distribution des HAP (mg kg⁻¹) en fonction de la fraction granulométrique dans les résidus d'aluminerie échantillonnés en Mai 2003

Déchets	HAP	Fraction granulométrique (mm)				
		8 à 50	2 à 8	1 à 2	0,5 à 1	< 0,5
R _{CU}	Benzo(a)anthracène	21	<1	30	90	20
	Benzo(a)pyrène	<1	<1	20	70	30
	Benzo(b,j,k)fluoranthène	<3	<3	50	110	120
	Dibenzo(a,h)anthracène	<1	<1	<1	<1	<1
	Fluoranthène	<1	<1	<1	30	20
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	<1	<1	<1	<1	40
R _{EP}	Benzo(a)anthracène	120	300	300	270	230
	Benzo(a)pyrène	100	200	200	200	170
	Benzo(b,j,k)fluoranthène	1 500	2 500	2 300	1 800	1 600
	Dibenzo(a,h)anthracène	60	<1	140	100	100
	Fluoranthène	60	400	100	120	100
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	130	270	<1	300	300
R _{NC}	Benzo(a)anthracène	420	300	280	600	470
	Benzo(a)pyrène	400	200	230	450	390
	Benzo(b,j,k)fluoranthène	1 450	900	1 000	2 100	1 800
	Dibenzo(a,h)anthracène	<1	<1	<1	<1	<1
	Fluoranthène	650	350	350	600	550
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	300	250	200	500	450

La présence de HAP à de faibles teneurs dans ces résidus serait le résultat de l'adsorption de molécules de HAP ayant échappé au système de captage des émissions gazeuses libérées lors du procédé d'électrolyse. Dans le cas des résidus de creusets (R_{CR}), l'analyse par GC-FID n'a pas

déecté de HAP et ce, pour chacune des fractions granulométriques. L'absence totale de HAP dans ces résidus s'explique par le fait que les creusets ne sont utilisés que pour le stockage et le transport de l'aluminium liquide. Cette opération s'effectue à haute température ce qui peut entraîner la vaporisation des HAP. Il convient de noter que la fraction granulométrique 2 à 8 mm des résidus R_{EP} et la fraction 0,5 à 1 mm des résidus R_{NC} présentent les teneurs en BJK plus élevées (respectivement 2 500 et 2 100 mg kg^{-1}) que à la fraction granulométrique des particules les plus fines (< 0,5 mm) des mêmes résidus.

En résumé, les résidus R_{EP} et R_{NC} sont les seuls résidus véritablement contaminés par les HAP. Il faut rappeler que les recommandations exigées par le Ministère de l'Environnement du Québec (MENV, 2004) concernant les valeurs limites des concentrations résiduelles en HAP mesurées sur des extraits de résidus solides sont établies à 1 000 mg kg^{-1} de matière sèche pour chaque HAP, à l'exception du fluoranthène, dont la valeur réglementée est fixée à 10 000 mg kg^{-1} . Ainsi, les teneurs en BJK mesurées dans ces résidus sont supérieures aux limites prescrites, ce qui contribue à classer ce type de déchet dans la catégorie des matières résiduelles dangereuses pour l'environnement.

Les analyses de HAP par GC-MS effectuées sur une série d'extraits des échantillons composites EC04 ($n = 35$) et EC05 ($n = 71$) ont confirmé d'un point de vue global le caractère dangereux des résidus d'aluminerie précédemment déterminé pour les résidus REP et RNC. Les résultats de ces analyses présentés au Tableau 3.5 indiquent que tous les HAP à l'exception du BJK ont des concentrations moyennes inférieures à 1 000 mg kg^{-1} . Le chrysène et le BJK présentent les concentrations moyennes les plus élevées. Les concentrations en chrysène mesurées dans les NAW de EC04 et EC05 étaient respectivement en moyenne égales à 470 ± 120 et 565 ± 200 mg kg^{-1} de matière sèche. Dans le cas du BJK elles s'évaluaient respectivement à

1 010 ± 150 mg kg⁻¹ et 1 130 ± 405 mg kg⁻¹ de matière sèche. En comparaison avec les fortes concentrations obtenues lors de l'analyse de REP et RNC, il semblerait que la formation de l'échantillon composite entraîne un effet de dilution qui se caractérise par une baisse de la teneur totale en HAP, puisque deux des quatre types de résidus qui constituent l'échantillon composite (REP et RNC) contiennent très peu de HAP.

Tableau 3.5 Teneurs en HAP des résidus d'aluminerie non traités (NWA) des échantillons composites EC04 (n = 35) et EC05 (n = 71)

HAP	Moyenne ± écart-type (mg kg ⁻¹)		Normes (mg kg ⁻¹)
	EC04 (n=35)	EC05 (n=71)	
Benzo(a)anthracène	150 ± 40	195 ± 110	1 000
Benzo(a)pyrène	240 ± 60	105 ± 60	1 000
Benzo(b,j,k)fluoranthène	1 010 ± 150	1 130 ± 405	1 000
Benzo(g,h,i)pérylène	-	255 ± 140	1 000
Chrysène	470 ± 120	565 ± 200	1 000
Dibenzo(a,h)anthracène	130 ± 40	115 ± 95	1 000
Fluoranthène	80 ± 30	130 ± 70	10 000
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	310 ± 90	230 ± 130	1 000
Pyrène	60 ± 20	155 ± 80	1 000

3.2.1 Synthèse : Caractérisation

En conclusion, la caractérisation exhaustive des résidus d'aluminerie a mis en évidence leur caractère dangereux. Les résultats enregistrés pour les fluorures (Test TCLP) et les HAP, ont dévoilé que les résidus de nettoyages des épurateurs étaient la principale source de contaminations des résidus d'aluminerie en ions fluorures et en HAP.

CHAPITRE 4 Traitement et stabilisation chimique de résidus d'aluminerie contaminés en ions fluorures

4.1 Lixiviation des ions fluorures

Les essais d'élimination des ions fluorures ont consisté en des étapes successives de lixiviation (LA1, LA2, et LA3) des résidus d'aluminerie (10% p v-1) par H₂SO₄ (1,8 M) en imposant des valeurs de pH variant entre 1,5 et 3,0. Les résultats présentés au Tableau 4.1 indiquent que la mise en solution des ions fluorures était d'autant plus efficace que le pH imposé diminuait.

Tableau 4.1 Tests de lixiviations successives de l'échantillon composite EC04 (10 % p v-1) à différents pH et tests de TCLP sur l'échantillon composite traité (EC04)

pH imposé	Étapes de lixiviation	Concentrations en ions fluorures (mg F- L-1)	
		Lixiviats	TCLPa
1,5	LA1	1 673	390
	LA2	1 306	398
	LA3	916	407
2,0	LA1	1 189	386
	LA2	743	358
	LA3	712	383
2,5	LA1	998	361
	LA2	551	365
	LA3	445	405
3,0	LA1	779	380
	LA2	417	391
	LA3	476	468
Témoin H ₂ O	LA1	73	474
	LA2	119	460
	LA3	113	430

a Tests de TCLP réalisés sur les déchets traités et déshydratés.

Les meilleurs rendements de solubilisation ont été obtenus avec un pH de 1,5 avec des concentrations de 1,6 g F- L-1, 1,3 g F- L-1 et 0,9 g F- L-1 enregistrées lors des première (LA1), deuxième (LA2) et troisième (LA3) étapes de lixiviation, respectivement. Au total, la quantité d'ions fluorures cumulée en solution s'élevait approximativement à 40 g F- kg-1 r.s. Cette quantité reste cependant relativement faible, car elle correspond à un taux d'extraction de 33% d'ions fluorures, si l'on considère que les résidus d'aluminerie constituaient une matrice très chargée en fluorures, avec une teneur initiale estimée à 120 g F- kg-1 r.s. dans l'échantillon composite (EC04), et que la concentration en solides totaux employée lors de ces essais est de 10% p v-1.

Il peut être intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus par certains auteurs dans d'autres conditions expérimentales. Moufti et Mountadar (2004) ont, pour leur part, étudié la lixiviation des ions fluorures à partir de cendres volantes de charbon issues d'une centrale thermique. Les meilleurs résultats ont été obtenus en imposant des valeurs de pH inférieures à 2,5 à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl, 3 M) pendant un temps de lixiviation de 3 H à température ambiante (T=22 °C). Une concentration maximale de 0,63 g F- L-1 a été mesurée en solution, soit une teneur en fluorures extraits de 6,3 g F- kg-1 r.s. Cette valeur mesurée par Moufti et Mountadar (2004) est très faible comparativement à celle enregistrée (40 g F- kg-1 r.s.) lors de la lixiviation de l'échantillon composite (EC04). Ces différents résultats peuvent être attribués aux diverses conditions opératoires lesquels dépendent de plusieurs facteurs tels que, la teneur initiale en fluorures, la spéciation des fluorures dans la matrice solide, la température, la concentration utilisée de l'acide, la concentration en solides totaux, la surface spécifique des particules.

La lixiviation de déchets de brasques usées (provenant d'une usine d'aluminerie) a également été étudiée par Pulvirenti et *al.*, (1996). Lors de leurs essais, Pulvirenti et *al.*, (1996) démontrent que l'efficacité d'enlèvement des ions fluorures à partir d'un résidu contaminé puis traité en présence d'acide sulfurique (0,5 M) varie avec la durée du traitement, la température appliquée et la concentration en solide totaux. Les résultats obtenus par ces auteurs au cours de leur recherche indiquaient que le traitement des résidus de brasques usées (0,2% p v⁻¹) avec de l'acide sulfurique 0,5 M (correspondant à une valeur de pH=1) pendant une durée de 21 heures à température ambiante, provoquait une réduction de 98 % de la portion lixiviable des ions fluorures lors du test TCLP. Les auteurs obtenaient une baisse du pourcentage de réduction de cette portion lixiviable à 90% lorsque les essais de lixiviations successives étaient effectués en présence d'acide sulfurique 0,5M à température ambiante (T=22 °C) avec des diminutions de la concentration en solide totaux (0,13% p v⁻¹) et de la durée totale de traitement à 2,5 heures (en l'occurrence 5 lixiviations successives de 0,5h). Une élévation de la température à 80°C lors d'essais ultérieurs, et dans les mêmes conditions opératoires (ST= 0,13% p v⁻¹, t = 2,5 heures de traitement) provoquait une augmentation du pourcentage de réduction de la portion lixiviable (96%). Par ailleurs, les résultats relatifs aux tests TCLP effectués sur les résidus E_C 04 traités ont indiqué (Tableau 4.1) des concentrations d'ions fluorures variant en moyenne entre 376 et 413 mg L⁻¹, lesquelles concentrations se situaient au dessus de la norme prescrite (< 150 mg F·L⁻¹). Le traitement des résidus E_C 04 (10% p v⁻¹) par lixiviations successives en présence d'acide sulfurique à pH imposé égal à 1,5 et pendant une durée de 3H, provoquait en moyenne une réduction de 12,4% de la portion lixiviable des ions fluorures par rapport à un échantillon témoin. En comparaison avec les résultats obtenus par Pulvirenti et *al.*, ce pourcentage de réduction de la portion lixiviable est relativement faible. Les taux d'enlèvement

(plus 90% de réduction de la portion lixiviable lors du test TCLP) d'ions fluorures enregistrés par Pulvirenti et *al.*, (1996) étaient 7,5 fois plus élevés que ceux obtenus lors de la lixiviation des déchets E_C . En fait, les taux d'extraction très élevés enregistrés par Pulvirenti et *al.*, (1996) sont probablement attribuables aux conditions expérimentales employées par cet auteur : un faible pourcentage en solides totaux, un bas pH, une durée totale de traitement élevée (21 heures) soit limitée à 2,5 heures et jumelée avec une élévation de la température (80°C). Ces quatre paramètres ont une incidence sur l'augmentation de la solubilité des ions fluorures.

Considérant que la mise en solution d'un métal peut être grandement influencée par la concentration en solides totaux (ST) de la matrice à décontaminer (Tyagi et *al.*, 1997), des essais complémentaires de lixiviation ont été effectués afin d'étudier l'impact de ce paramètre lors de la lixiviation des résidus (E_{C04}). Pour ce faire, différentes concentrations en ST (16, 12, 10, 8, 4, 2 et 1%) ont été testées. Un pH de 2,0 a été imposé (au lieu de pH 1,5) ceci, afin de minimiser les coûts de consommation en acide.

La Figure 4.1 présente l'évolution du pourcentage de solubilisation des fluorures en fonction de la concentration en ST. Les rendements de solubilisation semblent plus importants lorsque la concentration en ST diminue. Par exemple, en imposant une concentration en ST de 20 g L⁻¹ (2%), un taux d'extraction de 16% d'ions fluorures a été obtenu, comparativement à 8% d'extraction enregistrée pour une teneur en ST de 100 g L⁻¹ (10%). Cependant, cette tendance ne paraît pas être aussi évidente. L'examen de la Figure 4.1 et la valeur du coefficient de détermination de régression équivalent à 0,76 révéleraient l'existence de deux groupes distincts de concentrations en solides totaux face à la variation du rendement de solubilisation des fluorures. Il semblerait que le pourcentage de solubilisation des ions fluorures demeure plus

important pour les essais réalisés avec des concentrations en solides totaux variant entre 1 et 4% par rapport à ceux effectués à des concentrations comprises entre 8 et 16%. En revanche, la portion lixiviable d'ions fluorurés des résidus traités, évaluée grâce au test de TCLP, indiquait que les quantités de fluorures libérées étaient d'autant plus importantes que la concentration en solides totaux diminuait.

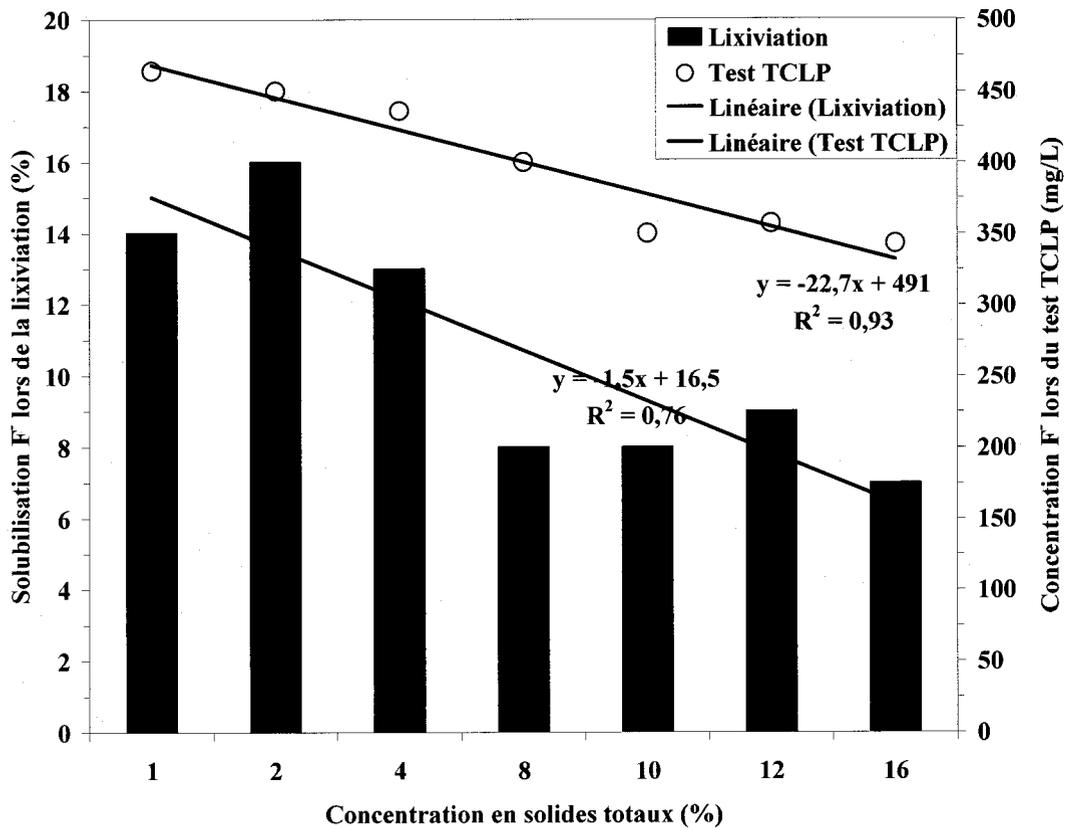


Figure 4.1 Variations du rendement de solubilisation des fluorures lors des essais de lixiviation à pH 2,0 et de la concentration des fluorures en solution lors du test TCLP en fonction de la concentration en solides totaux des résidus d'aluminerie (E_C04)

À titre d'exemple, une portion lixiviable d'ions fluorures de 450 mg L^{-1} a été enregistrée dans les résidus traités à de 2% de ST alors qu'une portion lixiviable de 350 mg L^{-1} a été mesurée dans les résidus traités à 16% de ST. Ces résultats semblent à première vue paradoxale dans la mesure où les taux d'extraction les plus élevés ont été obtenus pour des concentrations en ST les plus faibles lors de la lixiviation. L'utilisation d'une concentration plus élevée de ST résulte probablement en une mise en solution plus importante d'autres ions lors du test TCLP, lesquels réagissent (précipitent) avec les ions fluorures et limitent ainsi leur solubilité. Ces résultats sont contraires à ceux obtenus par Pulvirenti et *al.*, (1996) lesquels obtenaient une augmentation de la portion lixiviable lors du test TCLP (de 49 à 115 mg F L^{-1}) avec une augmentation de la concentration en en solides totaux. Les résultats obtenus par ces auteurs peuvent s'expliquer par le fait qu'ils utilisent lors de leurs essais, de très faibles concentrations en solides totaux (0,13% et 0,2 % p v⁻¹).

4.2 Stabilisation des ions fluorures

Face à la difficulté d'atteindre les normes de TCLP et ce, malgré trois étapes successives de lixiviation des résidus (E_C04) en milieu acide, une série d'essais de stabilisation a été entreprise dans l'optique de piéger les ions fluorures et de minimiser ainsi les risques de relargage ou de transfert dans l'environnement. Deux agents stabilisants $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 ont simultanément été employés à différentes concentrations (selon des ratios molaires [F/Na/Al] bien définis) après ou non une étape préalable de lavage des résidus à l'eau seule. L'emploi combiné de ces deux réactifs avait pour but d'enrichir la suspension de résidus en ions Na et Al

de sorte à favoriser la formation de cryolithe (Na_3AlF_6 , $K_{\text{PS}} = 10^{-33,84}$) et minimiser ainsi la portion lixiviable d'ions fluorures selon la réaction suivante :



Les résultats exposés au Tableau 4.2 révèlent que les teneurs en fluorures (140 et 141 $\text{mg F}^- \text{L}^{-1}$) mesurées dans les lixiviats issus du test de TCLP effectué sur des résidus initialement traités selon les ratios ([F/Na/Al]) molaires [6/3/1] et [6/6/2] étaient inférieures à la valeur réglementée de 150 mg L^{-1} (essais E-1, E-2, E-5 et E-6). Ces résultats indiquent également que le lavage préalable à l'eau seule imposé avant l'étape de stabilisation des résidus n'avait aucun impact sur la portion lixiviable d'ions fluorures évaluée grâce au test TCLP.

Tableau 4.2 Traitement et stabilisation des résidus d'aluminerie (E_C04) (10% p v⁻¹) par action combinée de Al₂(SO₄)₃ 18H₂O et de Na₂SO₄

Paramètres	CONT-1	Sans lavage préalable à l'eau				Lavage préalable à l'eau			
		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8
Réactifs ajoutés									
Na ₂ SO ₄ (mg Na ⁺ L ⁻¹)	0	303	605	908	1210	303	605	908	1 210
Al ₂ (SO ₄) ₃ 18H ₂ O (mg Al ³⁺ L ⁻¹)	0	118	237	355	473	118	237	355	473
Ratio molaire [F/Na/Al]	-	[6/3/1]	[6/6/2]	[6/9/3]	[6/12/4]	[6/3/1]	[6/6/2]	[6/9/3]	[6/12/4]
pH final (après 120 min)	6,4	5,7	5,3	4,8	4,7	5,7	5,3	4,9	4,5
Filtrats de déshydratation									
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	174	585	986	1 461	1 608	381	799	1 427	1 623
Al ³⁺ (mg L ⁻¹)	25	185	357	581	-	168	337	631	-
Ratio molaire (Na/Al)	8,27	3,77	3,24	2,95	-	2,66	2,78	2,65	-
Lixiviats issus du test TCLP									
F ⁻ (mg L ⁻¹)	222	141	141	226	230	140	140	250	215

Par ailleurs, les concentrations d'ions Na et Al mesurées dans le filtrat de déshydratation des résidus ne semblent pas de façon systématique confirmer l'hypothèse de la formation de la cryolithe comme élément explicatif de la réduction de la quantité de fluorures dans le lixiviat issu du test TCLP (essais E-1, E-2, E-5 et E-6). En fait, la précipitation des ions fluorures sous forme de cryolithe aurait entraîné une réduction stœchiométrique des concentrations de Al et Na dans le filtrat de déshydratation. L'ajout combiné des agents de stabilisation $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 ont entraîné, au contraire, une augmentation des ions métalliques (Al et Na) dans le filtrat de déshydratation. Par exemple, lors de l'essai E-2 (un essai au cours duquel la valeur réglementée pour le test de TCLP a été respectée), les concentrations de Na et Al ajoutées étaient respectivement de 605 et 237 mg L^{-1} . À ces concentrations, il faut ajouter les concentrations initiales respectives mesurées en solution lors de l'essai contrôle (CONT-1), lesquelles concentrations représentaient en fait les quantités de Na et Al disponibles en solution avant ajout d'agents stabilisants. Au total, les concentrations initiales de Na et Al dans la suspension étaient respectivement de 779 et 261 mg L^{-1} . En comparaison, des concentrations de 989 mg Na L^{-1} et 357 mg Al L^{-1} ont été respectivement enregistrées dans le filtrat de déshydratation suite à la stabilisation des résidus, soit des hausses respectives de 21% et 27% de Na et Al. En fait, la réduction de la portion lixiviable d'ions fluorures enregistrée lors des essais E-1, E-2, E-5 et E-6 semble plutôt trouver son explication dans l'abaissement du pH, lequel paramètre influence considérablement la solubilité des ions fluorures et aluminium. L'addition de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ a contribué à l'acidification de la suspension de résidus E_C04, faisant ainsi passer le pH à une valeur initiale de 6,2 à 6,5 à des valeurs finales comprises entre 5,7 et 4,5 dépendamment de la quantité de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ajoutée. Les sels de fluorures sont plus solubles à pH acides. D'après, les résultats du Tableau 4.2, les valeurs finales de pH comprises entre 5,3 et 5,7, sont les

valeurs pour lesquelles la portion lixiviable d'ions fluorures était inférieure à la valeur réglementée. L'apport d'acide favorise la formation de HF, un acide fort qui est complètement dissocié. Lors des essais E-3, E-4, E-6 et E-7 pour lesquels les valeurs de pH final sont inférieures à 5, le test TCLP pour les fluorures à partir de ces résidus traités étaient supérieures à la valeur réglementée et respectivement égales à 226, 230, 250 et 215 mg L⁻¹. En fait, dans le cas des résidus stabilisé par l'addition de Na₂SO₄ et Al₂(SO₄)₃.18H₂O, la disponibilité des ions fluorures semble reliée au pH final lors du traitement.

Une autre série d'expérimentations visant cette fois à séquestrer les ions fluorures sous forme de CaF₂ ($K_{ps} = 10^{-10,5}$) a été effectuée. Pour ce faire, les résidus E_C04 ont été traités à l'aide de l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) sous forme de lait de chaux en imposant des concentrations variant entre 2 et 16 g L⁻¹. Les résultats montrés au Tableau 4.3 montrent l'effet stabilisant du Ca(OH)₂ sur les résidus E_C, notamment pour les essais E-12 et E-13 à l'issue desquels les teneurs en fluorures (115 et 110 mg F⁻ L⁻¹) mesurées dans les lixiviats issus du test TCLP étaient inférieures à la valeur réglementée (150 mg L⁻¹). Il faut noter que la portion lixiviable d'ions fluorures (185 à 110 mg F⁻ L⁻¹) était d'autant moins importante que la concentration de chaux augmentait (2 à 12 g L⁻¹ de Ca(OH)₂), notamment lors des essais E-9 à E-12 pour lesquels le même fluide d'extraction No. 1 (fluide dont le pH était fixé à 4,93) avait été utilisé lors des tests TCLP. En revanche, lorsque le fluide d'extraction No. 2 (pH 2,88) a été utilisé (compte tenu de la basicité des résidus traités) pour les essais E-14 et E-15, la portion lixiviable d'ions fluorures augmentait, jusqu'à une valeur de 580 mg L⁻¹, soit plus de trois fois la valeur réglementée. Les mesures de concentrations d'ions fluorures mesurées en solution lors du traitement indiquait également une augmentation de ces ions avec le temps de lavage (30, 60 et 120 min) et ce, pour toutes les concentration de Ca(OH)₂ imposées.

Tableau 4.3 Stabilisation des résidus d'aluminerie (E_C04) par l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂

Paramètres	Essais							
	CONT-2	E-9	E-10	E-11	E-12	E-13	E-14	E-15
Ca(OH) ₂ (g L ⁻¹)	0	2	4	8	10	12	14	16
pH final (après 120 min)	6,5	10,3	11,3	11,9	12,0	12,1	12,1	12,1
Concentrations en ions fluorures (F ⁻) (mg L ⁻¹) en solution lors du lavage à la chaux								
Après 30 min	126	151	61	36	32	13	7	15
Après 60 min	135	196	89	77	92	32	15	38
Après 120 min	150	280	345	-	210	412	142	60
Lixiviats issus du test TCLP après 120 min de traitement								
pH final	5,4	5,4	5,5	5,7	5,6	5,6	4,6	5,0
Concentration en F ⁻ (mg L ⁻¹)	235	185	176	151	115	110	516	580

Un tel résultat signifie que l'application du lait de chaux agirait de façon séquentielle sur les résidus d'aluminerie provoquant une séquestration rapide des ions fluorures disponibles en solution. La modélisation par MINEQL+ a permis de prédire la spéciation des ions fluorures lors du phénomène de séquestration. Les concentrations des espèces chimiques d'aluminium (Al), de fluorures (F), sodium (Na) et soufre (S) ont été choisies pour la modélisation en tenant compte des concentrations initiales mesurées dans la fraction liquide obtenue suite au lavage à la chaux des résidus d'aluminerie. La simulation par MINEQL+ version 4.5 sous les conditions de modélisation (pH=12, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 0,25 \text{ M}$, 25°C) révèle que le fluorure se trouvent majoritairement sous forme de CaF_2 . Il se produirait une séquestration des ions F^- par les ions calcium (Ca^{2+}) selon l'équation 4.2:



Il est à noter que la concentration en $(\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0,25 \text{ M})$ pour les conditions de modélisation a été choisie en tenant compte de la concentration intrinsèque des ions Ca^{2+} présents dans les résidus d'aluminerie. Le logiciel tient compte de la force ionique qu'il calcule pour corriger les constantes d'équilibre selon celle-ci.

Le phénomène de séquestration rapide aurait lieu dans les 30 premières minutes suivi du phénomène de dissolution se déroulant pendant la période de 30 à 120 min. En définitive, le traitement à la chaux permet une stabilisation efficace des résidus $\text{E}_{\text{C}04}$ notamment pour des concentrations de chaux se situant entre 10 et 12 g L^{-1} . La dissolution se caractérise par une augmentation de la concentration en ions fluorures dans le lixiviat. Dans le cas des essais E-12

(10 g L⁻¹), la concentration en ions fluorures dans les solutions de lavage augmente de 32 à 210 mg L⁻¹. Cette augmentation du pourcentage de solubilisation des ions fluorures est probablement due à la dissolution de la cryolithe et la pachnolite ou thomsenolite. Ces fluorures généralement insolubles dans l'eau sont dissous dans des environnements très basiques. Des essais complémentaires sur la solubilité de la cryolithe en présence d'une solution de chaux à 10 g L⁻¹ ont été effectués. Les analyses de la fraction liquide obtenue après 2 h de mise en contact sous agitation mécanique et après filtration (Filtre Whatman 411, porosité 20-25µm) ont démontré la présence de 2,5% d'ions fluorures par rapport à la quantité totale de fluorures initialement présente et équivalente à 54 grammes.

En définitive, les deux phénomènes observés lors du traitement des résidus d'aluminerie à la chaux permettent une stabilisation efficace des résidus E_C04 notamment pour des concentrations de chaux se situant entre 10 et 12 g L⁻¹.

4.3 Récupération des ions fluorures

La déshydratation subséquente des résidus stabilisés génère un lixiviat chargé en ions fluorures, lequel doit être traité avant tout rejet dans l'environnement. Des essais de précipitation ont donc été effectués dans l'optique de récupérer ces ions fluorures sous la forme de AlF₃, lequel réactif est utilisé pour la neutralisation de l'oxyde de sodium (Na₂O) dans le bain électrolytique lors du processus de production industrielle du métal aluminium à partir de l'alumine. Pour ce faire, le lixiviat issu de la déshydratation des résidus stabilisés à la chaux (10 g L⁻¹ de chaux, 120 minutes de traitement) a été traité à différents pH (7,0 à 11,0) en présence ou non d'agent précipitant Al₂(SO₄)₃.18H₂O (alun). L'emploi de l'alun avait pour but d'enrichir davantage le lixiviat en

ions aluminium de sorte à favoriser la formation du fluorure d'aluminium (AlF_3 , $K_{ps} = 10^{-16,7}$) selon la réaction suivante :



Des concentrations de 20 et 40 mg $\text{Al}^{3+} \text{L}^{-1}$ ont été ajoutées au lixiviat de façon à ce que le nombre de mole de Al soit respectivement égal à 1,0 et 2,0 fois le nombre de mole théoriquement requis lors de la réaction entre les ions F^- et Al^{3+} en vue de la formation de AlF_3 selon les ratios ($[\text{F}/\text{Al}]$) molaires, [3/1] et [3/2]. Le pH de la solution a été ajusté après l'ajout de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ afin de connaître son effet. Les résultats de ces essais (essais G-1 à G-6) ont été comparés à ceux des essais G-7, G-8 et G-9 au cours desquels aucun ajout d'ions Al^{3+} n'a été effectué. Seul, un ajustement du pH a été effectué lors des essais G-7, G-8 et G-9. La comparaison de ces résultats montre que l'ajout d'alun n'était pas nécessaire pour réduire la concentration d'ions fluorures dans le lixiviat. De ce fait, une simple chute du pH (entre 7,0 et 8,5) par ajout d'acide sulfurique seul s'est avérée suffisante pour réduire la concentration initiale d'ions fluorures (43 à 44 mg L^{-1}) à des valeurs finales égales à 4,0 et 8,0 mg L^{-1} (essais G-7 et G-8, respectivement). En revanche, les concentrations résiduelles d'ions fluorures étaient quasiment identiques à celles mesurées initialement (avant traitement) lors des essais (G-6 et G-9), pour lesquels le pH final variait entre 11,9 et 11,0. Ainsi, à un pH de 11, l'aluminium en solution se présente sous la forme prédominante $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ce qui favoriserait la répulsion électrostatique des charges négatives de ces ions avec les charges négatives des ions fluorures.

Tableau 4.4 Précipitation des ions fluorures des lixiviats issus de la décontamination des résidus d'aluminerie (E_C04)

Paramètres	Essais								
	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9
Al ³⁺ ajouté (mg L ⁻¹)	20	20	20	40	40	40	0	0	0
Ratio molaire [F/Al]	[3/1]	[3/1]	[3/1]	[3/2]	[3/2]	[3/2]	-	-	-
pH initial	11,9	11,9	12,0	12,0	12,0	11,9	12,1	12,0	12,0
pH final	7,0	8,4	11,9	7,1	8,4	11,0	7,1	8,4	11,0
F ⁻ initial (mg L ⁻¹)	47	43	42	43	43	44	44	43	44
F ⁻ résiduel (mg L ⁻¹)	4	7	4	4	8	43	4	8	43
Enlèvement des fluorures (%)	91,5	84,0	91,0	91,0	81,5	2,25	91,0	82,0	2,25
Masse des déchets secs (g L ⁻¹)	0,76	0,73	0,01	0,82	0,81	0,72	0,65	0,67	0,02

La décantation et la déshydratation subséquente de la suspension ont permis de mesurer la masse sèche du précipité formé. Cette masse sèche était d'autant plus importante que la concentration résiduelle d'ions fluorures était faible. Un tel résultat signifie que les ions fluorures ont précipité ou co-précipité avec d'autres ions présents en solution. Dans l'optique de déterminer la forme sous laquelle les ions fluorures ont été précipités, des essais complémentaires ont été effectués sur un filtrat de déshydratation issu de la stabilisation des déchets E_C04. Le traitement du filtrat a été effectué à pH 7,0 (sans ajout d'alun). Les concentrations initiales et finales des ions Al³⁺ et F⁻ ont été mesurées au cours du traitement, suivi de l'analyse du précipité par DRX. Les concentrations initiales de Al³⁺ et F⁻ étaient respectivement de 277 et 92 mg L⁻¹. À la fin du traitement, des concentrations résiduelles de 1,0 et 3,0 mg L⁻¹ ont été enregistrées respectivement, soit une réduction de 99% de Al et 98% de F. L'analyse par DRX du précipité formé a révélé la présence majoritaire d'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃), car le spectre d'analyse démontre des pics de diffraction développés correspondant aux pics spécifiques de diffractions de Al(OH)₃ (Figure 4.2). La prédominance de Al(OH)₃ dans le précipité formé résulte du fait que les ions Al étaient majoritairement présents en solution, comparativement aux ions fluorures. En fait, la concentration initiale de Al³⁺ était égale à 2,6 fois celle des ions fluorures. Il est important de noter que les précipités qui sont présents à des teneurs inférieures à environ 2% ne peuvent être identifiés avec cet appareil de DRX. Il peut donc y avoir d'autres formes de précipités.

Une autre approche utilisant la modélisation par le logiciel d'équilibres chimiques MINEQL+ (version 4.5; corrections des constantes en fonction de la force ionique selon l'équation de Davies) a permis de prédire la répartition probable des ions libres, des complexes solubles et des

précipités formés en tenant compte du pH et de la concentration totale des différents constituants du système.

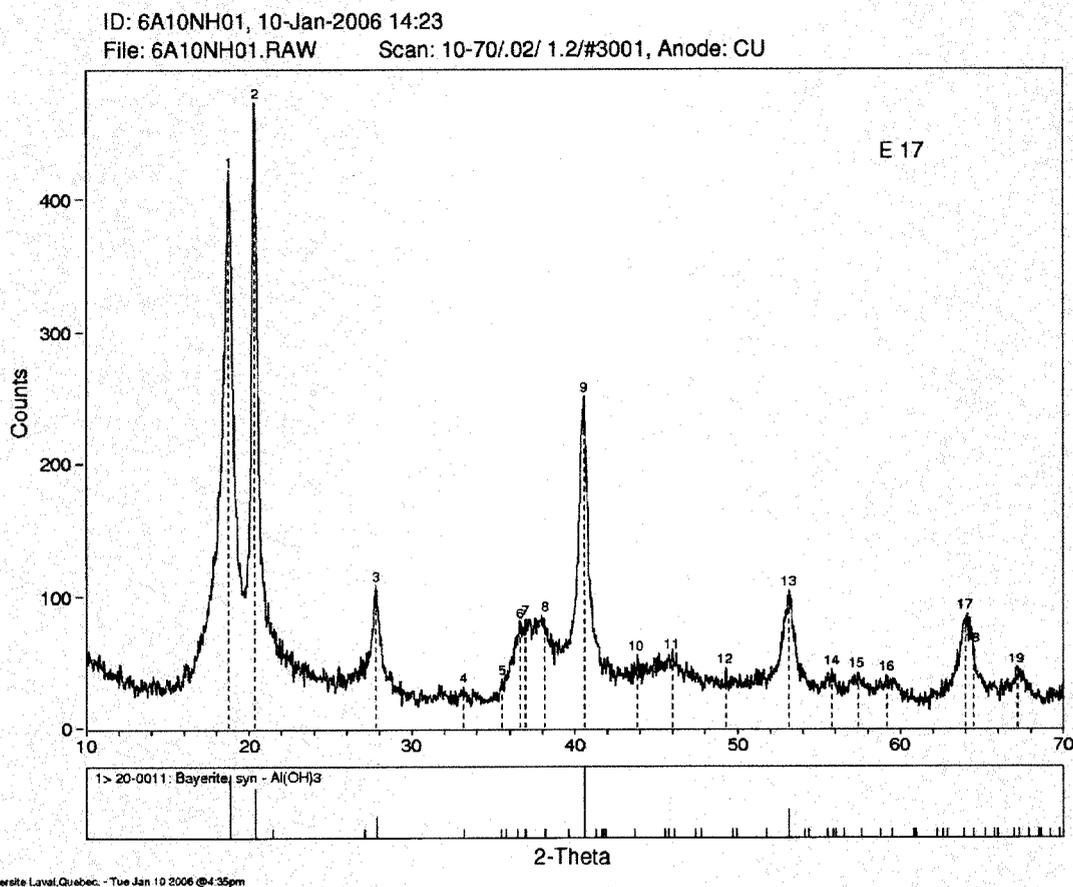


Figure 4.2 Analyse DRX du précipité provenant de la neutralisation du lixiviat

Les résultats obtenus suite à la simulation par MINEQL+ ont démontré l'absence d'un précipité sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et l'existence d'autres formes de phases solides. À $\text{pH} = 12$, MINEQL+ prédit dans le lixiviat la présence en solution d'ions aluminium et fluorures principalement sous les formes ioniques respectives $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (99% de Al total) et F^- (98% de F total), tandis qu'à

pH = 7, sous les mêmes conditions opératoires, elle prévoit que les précipités d'Al et F formés sont respectivement de la diaspore (AlO(OH)) à une concentration de 1.02×10^{-2} M, puis de la fluorite (CaF₂) présente en très faible concentration (4.79×10^{-5} M) (Figures 4.3 et 4.4).

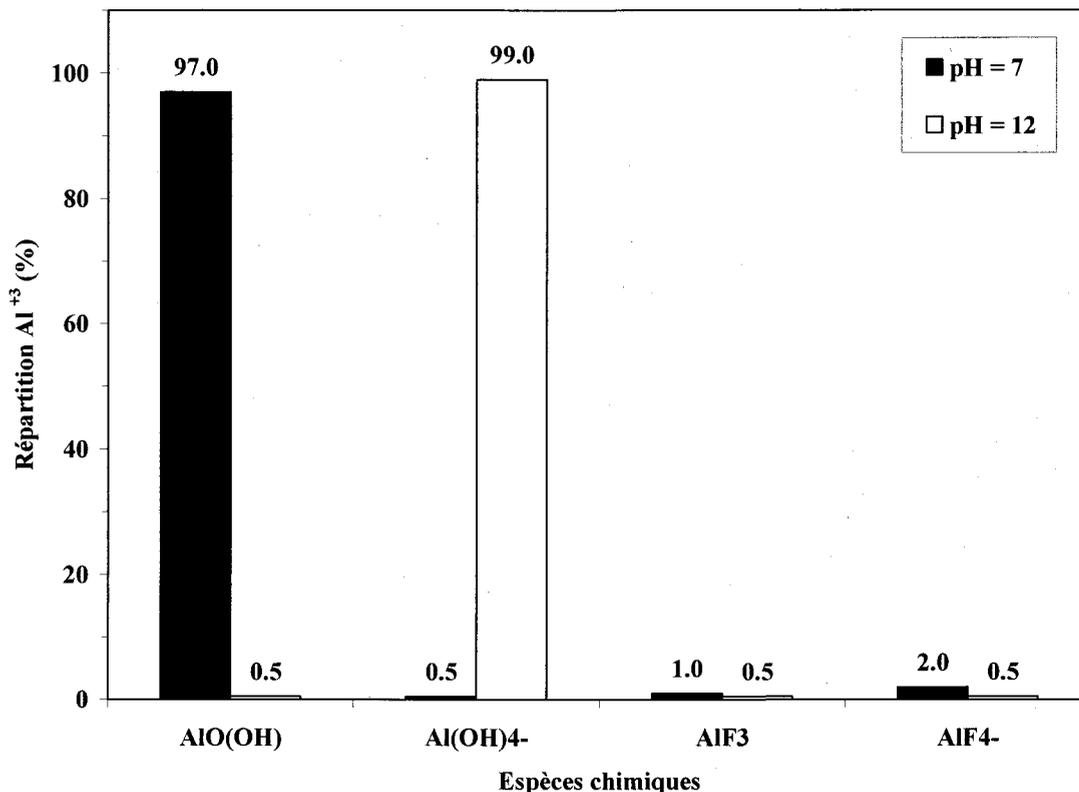


Figure 4.3 Répartition en fonction du pH des espèces d'aluminium présente en solution dans le lixiviat obtenue par simulation avec le logiciel MINEQL+ (version 4,5). Conditions de simulation : [Al]_T = $1,02 \times 10^{-2}$ M, [F]_T = $4,84 \times 10^{-3}$ M, [Ca]_T = $5,99 \times 10^{-5}$ M, [Na]_T = $2,75 \times 10^{-2}$ M, [SO₄]_T = $2,70 \times 10^{-3}$ M (pH = 7) et [SO₄]_T = $2,53 \times 10^{-3}$ M (pH = 12), T = 25°C, système fermé et solides non-exclus

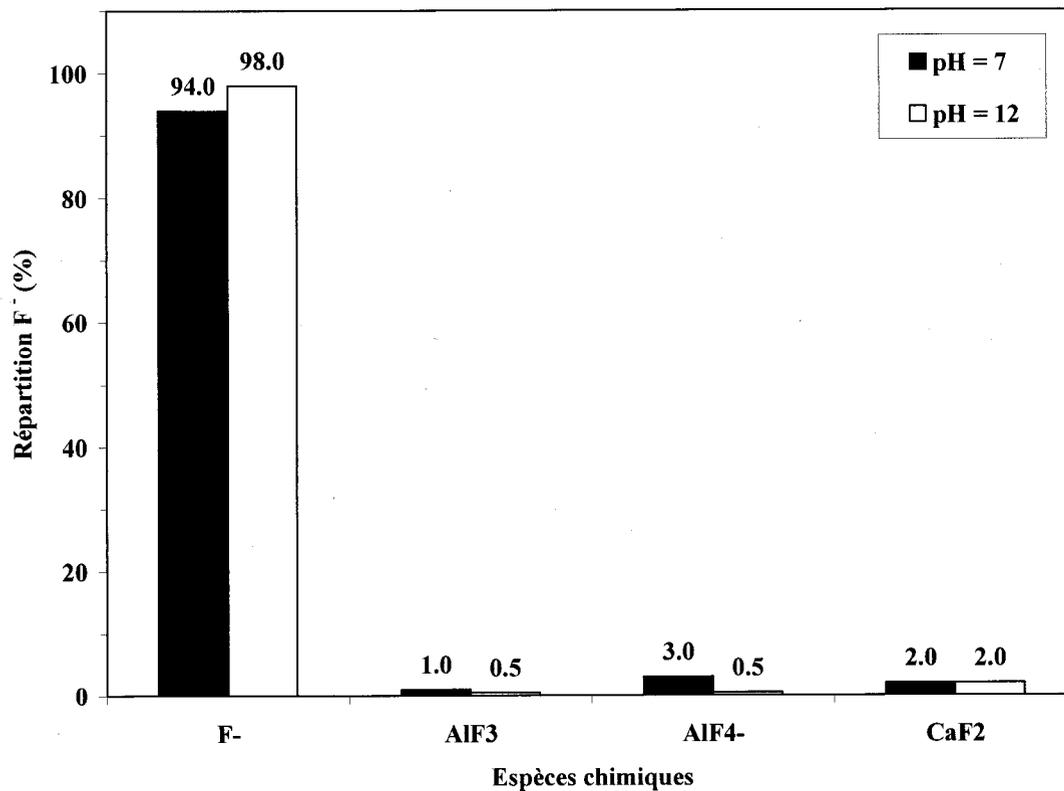
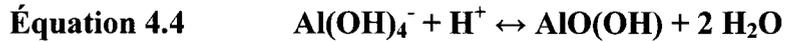
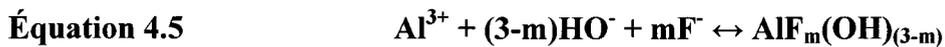


Figure 4.4 Répartition en fonction du pH des espèces de fluorure présentes en solution dans le lixiviat obtenue par simulation avec le logiciel MINEQL+ (version 4,5). Conditions de simulation : $[Al]_T = 1,02 \times 10^{-2}$ M, $[F]_T = 4,84 \times 10^{-3}$ M, $[Ca]_T = 5,99 \times 10^{-5}$ M, $[Na]_T = 2,75 \times 10^{-2}$ M, $[SO_4]_T = 2,70 \times 10^{-3}$ M (pH = 7) et $[SO_4]_T = 2,53 \times 10^{-3}$ M (pH = 12), T = 25°C, système fermé et solides non-exclus

En fait, le logiciel n'explique pas la précipitation des fluorures, car selon sa prédiction plus de 93% serait soluble sous forme d'ion fluorure même à pH = 7. La diaspore est un oxyhydroxyde d'aluminium qui se forme lors de l'acidification du lixiviat suivant la réaction suivante :



L'ion F^- présente une taille similaire aux groupements OH^- et pourrait, par conséquent, se substituer facilement à lui dans les complexes avec l'Al. Ainsi, l'élimination des ions fluorures en solution s'expliquerait par une réaction entre les ions fluorures et les hydroxydes d'aluminium par des phénomènes de coprécipitation (réaction [4.5]) et d'adsorption (réaction [4.6]) sur l'hydroxyde d'aluminium (Hu et *al.*, 2003, 2005; Zhu et *al.*, 2006), formant probablement aussi des hydroxo-aluminofluorés, selon par exemple, les réactions suivantes :



Comme le suggèrent également Zhu et *al.*, (2006), Lopez Valdivieso et *al.*, (2006) et Goldberg et *al.*, (1996), la surface spécifique élevée des hydroxydes d'aluminium nouvellement formés au cours de la réaction de précipitation permettrait l'adsorption des ions fluorures présents en solution.

CHAPITRE 5 Traitement de résidus d'aluminerie contaminés en HAP par flottation en présence de surfactants amphotères

5.1 Essais de lavage et sélection du surfactant

Afin de développer un traitement adéquat pour la dépollution des résidus d'aluminerie contaminés en HAP, l'efficacité de différents types de surfactants non ioniques (TW 80 et Triton X-100) et amphotères (CAS et BW) a été évaluée par une série de lavages. Le Tween 80 et le Triton X sont des surfactants non ioniques dont les concentrations micellaires critiques (CMC) sont respectivement de 33 à 45 et 130 mg L⁻¹. Les surfactants BW et CAS sont des amphotères. Ils sont dotés de deux têtes hydrophiles, l'une chargée positivement et l'autre négativement. Ces surfactants présentent tous deux une chaîne hydrocarbonée (R-CO-NH-(CH₂)₃) associée à un groupement ammonium quaternaire chargé positivement. Cependant, ils se différencient l'un de l'autre par la nature de leur groupement polaire chargé négativement. Le surfactant BW possède un groupement acétate (CH₃COO⁻) tandis que le CAS porte un groupement hydroxyl propyl sulfonate (R-SO₃⁻). Le surfactant BW appartient à la famille des carboxybétaïnes et le CAS à celle des sulfobétaïnes. La charge électronique de ces surfactants est dépendante du pH de la solution. Les surfactants ont été ajoutés à une concentration de 0,5% (p p⁻¹) dans la solution de lavage, soit à une concentration supérieure à la concentration micellaire critique de chacun des surfactants, ceci afin de favoriser la formation de micelles et la solubilisation des HAP. Il faut noter que les valeurs de pH obtenues lors de ces différents essais se situaient dans la gamme de

6,3 à 6,5. Le Tableau 5.1 présente l'effet du lavage des résidus d'aluminerie en présence de 0,5% ($p\ p^{-1}$) des surfactants non ioniques et amphotères sur l'enlèvement des HAP.

Il faut préciser que le lavage des déchets en présence du surfactant amphotère BW a engendré un effet nul sur l'enlèvement des HAP. Lors des essais de lavage, le pH proche de la neutralité favorisait la forme amphotérique (formes dissociées de deux groupements) de BW. Toutefois, la proximité des deux groupements ioniques de BW entraînerait une neutralisation des charges. Le surfactant BW se comporterait alors comme un surfactant nonionique. Cette neutralisation de la charge aurait une influence sur la CMC du surfactant et sa capacité à solubiliser des molécules de HAP.

La caractérisation des polluants organiques a mis en évidence la présence de neuf molécules distinctes de HAP variant à des concentrations de 60 à 1 010 $mg\ kg^{-1}$ dans les résidus d'aluminerie E_C04. Les molécules de HAP présentes dans ces résidus sont des composés à quatre cycles (fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène), cinq cycles (benzo(a)pyrène, BJK, dibenzo(a,h)anthracène) ou six cycles aromatiques (indéno(1,2,3-cd)pyrène). Le lavage des résidus d'aluminerie avec le surfactant Tween 80 entraînait majoritairement l'enlèvement de l'indéno(1,2,3-cd)pyrène (six cycles), du dibenzo(a,h)anthracène et du benzo(a)pyrène (cinq cycles) avec des pourcentages d'enlèvement respectifs de 33%, 33% et 25%. Le pourcentage d'enlèvement du BJK lors de ces essais s'évaluait à seulement 10% et ce, malgré la forte concentration initiale en BJK dans la matrice. Il existe donc une compétition entre le BJK et les trois autres composés organiques fortement hydrophobes pour leur incorporation dans les micelles de Tween 80. La grande taille de la chaîne hydrocarbonée du Tween 80 semble être à l'origine des pourcentages d'enlèvement plus ou moins élevés de ces composés.

Tableau 5.1 Enlèvement des HAP lors du lavage de l'échantillon composite E_C04 (ST = 10% (p v⁻¹); t = 60 min) avec des surfactants amphotères et non ioniques à une concentration de 0,5% (p p⁻¹)

HAP	Surfactants non ioniques				Surfactant amphotère	
	Tween 80		Triton X-100		CAS	
	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)
Benzo(a)anthracène	180	0	70	36	150	13
Benzo(a)pyrène	190	24	180	25	185	27
Benzo(b,j,k)fluoranthène	770	10	620	25	550	35
Chrysène	430	3	250	24	270	38
Dibenzo(a,h)anthracène	75	33	130	40	115	0
Fluoranthène	50	6	30	27	50	5
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	175	33	410	19	220	15
Pyrène	80	13	45	30	75	17

Le Triton X-100 qui présente une chaîne hydrocarbonée plus courte que celle du Tween 80 permet préférentiellement l'incorporation des molécules de dibenzo(a,h)anthracène (40% d'enlèvement) dans ces micelles. L'indéno (1,2,3-cd) pyrène présente le plus faible pourcentage d'enlèvement avec 19%. Les autres composés de HAP (4 et 5 cycles) présentent quant à eux des pourcentages d'enlèvement situés dans un intervalle de 24 à 36%, dont 24 et 25% respectivement le chrysène et le BJK. L'utilisation du surfactant CAS dont la chaîne hydrocarbonée paraît encore plus petite que celle du surfactant Triton X-100 entraîne les meilleurs taux de mobilisation du BJK, du benzo (a) pyrène et du chrysène. En effet, le lavage avec le CAS permet d'atteindre un pourcentage d'enlèvement de 35% du BJK, comparativement à des valeurs de 25 et 10% obtenues respectivement avec le Triton X-100 et le Tween 80. Les pourcentages d'enlèvement de benzo(a)pyrène enregistrés avec les surfactants CAS, Triton X-100 et Tween 80 sont respectivement de 27, 25 et 24%. Dans le cas du chrysène, le pourcentage d'enlèvement obtenu au terme du lavage s'élève à 37% contre 3 et 24% avec respectivement le Tween 80 et le Triton-X. Les méthodes expérimentales pour déterminer la concentration micellaire critique et le nombre d'agrégation (c'est-à-dire le nombre moyen de molécules de surfactants par micelle), en utilisant les propriétés spectroscopique d'une sonde fluorescente (le pyrène) et d'un extincteur, ont révélé la localisation des molécules de pyrène dans des micelles de surfactant non ioniques et amphotères de type bétaïne (BW) et sulfobétaïne (CAS). Les auteurs Lianos et Zana (1981) démontrent que l'espace intermoléculaire séparant les deux groupements hydrophile N^+ et SO_3^- des surfactants de types sulfobétaïne est suffisamment grand (6-7Å) pour accueillir des molécules de pyrène. Pandey et *al.*, (1998) aboutissent aux mêmes conclusions que celles proposées par Lianos et Zana. Outre le cœur de la micelle, le CAS bénéficie donc par sa structure d'un espace supplémentaire de fixation de molécules hydrophobes.

En résumé, ces résultats démontrent que la performance d'un surfactant à mobiliser les contaminants organiques dépend de sa nature et de sa structure, ainsi que de son degré de réactivité avec la matrice et les molécules de HAP. Ces observations vont dans le sens de celles énoncées par Lopez et *al.*, (2004) dont sur les travaux ont porté sur le lavage de sols contaminés en HAP en présence de deux surfactants non ioniques (Tween 80 et Emulgin 600) et un surfactant ionique (dodécyl sulfate de sodium). Prak et Pritchard (2002) dont les travaux ont porté sur des modèles de solubilisation de HAP en milieu liquide en présence de surfactants ioniques et non ioniques en système simple (un seul HAP) ou composé, soulignent l'importance de la fraction de volume occupé par le composé organique dans la micelle. Ce volume dépend de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du surfactant et de la taille de la molécule organique (Liu et *al.*, 1991). Zheng et Obbard (2002) démontrent dans leurs travaux une relation linéaire entre la quantité de HAP solubilisée et la concentration en micelles dans des systèmes surfactant/sol. Ainsi, plus la longueur de la chaîne hydrocarbonée est grande plus la solubilité des HAP augmente. Cependant, il existe une limite d'incorporation des molécules organiques sur la chaîne hydrocarbonée de la micelle ce qui affecte la solubilisation. Prak et Pritchard (2002) démontrent également que la solubilisation des HAP par des micelles dépend des interactions de la molécule organique avec la chaîne hydrocarbonée du surfactant mais également avec les autres molécules de HAP. Ces interactions sont liées aux propriétés intrinsèques de chaque molécule organique notamment à son coefficient de partage K_o/w . Les HAP les plus hydrophobes (K_o/w élevé) vont réaliser des liaisons énergétiquement plus fortes avec l'intérieur des micelles par rapport aux HAP les moins hydrophobes. Il s'en suit une augmentation de la solubilité apparente des HAP les plus hydrophobes par rapport aux moins hydrophobes. Il convient de préciser qu'il existe par

conséquent une corrélation entre le transfert de masse des HAP et le degré de contamination de la matrice (la concentration initiale en HAP).

Contrairement au surfactant CAS, l'efficacité des surfactants non-ioniques Tween 80 (Dhenain et *al.*, 2006; Atanaga et *al.*, 2003) et Triton X-100 (Zhu et *al.*, 2004, Zhu et Feng 2003) sur la mobilisation des polluants organiques à partir d'une matrice solide n'est plus à démontrer comme en fait foi les nombreux articles traitant du sujet.

Le surfactant amphotère CAS a été premièrement employé dans l'industrie cosmétique pour la production de shampoings. Les résultats de cette étude montrent une voie innovatrice d'utilisation de ce surfactant dans le domaine des technologies environnementales et, plus précisément, de la dépollution des matières dangereuses. Le surfactant biodégradable CAS pourrait devenir, dans un proche avenir, une alternative à l'utilisation excessive du Tween 80 dans les procédés de décontamination, lequel s'avère être plus onéreux.

5.2 Effet du mode de séparation solide-liquide

Différentes techniques (filtration, centrifugation et flottation) de séparation des phases solide et liquide ont également été expérimentées suite au traitement par lavage au surfactant CAS. Le Tableau 5.2 résume les performances d'enlèvement des HAP selon la technique de séparation de phases. Les résultats démontrent une nette amélioration du pourcentage d'enlèvement des HAP dans le cas de la flottation par rapport à un simple lavage en présence de surfactant CAS, suivi d'une étape de séparation de phases par centrifugation ou filtration. Les pourcentages d'enlèvement du BJK et du chrysène obtenus à la suite du traitement des résidus d'aluminerie par flottation en présence du surfactant CAS s'élèvent respectivement à 45 et 46%,

comparativement à ceux obtenus pour des lavages suivis d'une étape de filtration (19 et 25%) ou de centrifugation (26% pour le BJK et 14% pour le chrysène). Cette hausse du rendement d'enlèvement des HAP est liée à l'injection d'air effectuée lors de la flottation, laquelle favorise le transport des micelles de solubilisation des HAP à l'interface liquide-air, mais également celui des particules hydrophobes. Les micelles incorporées de molécules organiques et des particules hydrophobes s'accumulent à la surface de la pulpe et sont récupérées dans le concentré.

Tableau 5.2 Enlèvement des HAP lors du lavage de l'échantillon composite E_C04 (ST = 10% (p v⁻¹); t = 60 min) avec du surfactant CAS (0,5% p p⁻¹) en fonction du procédé de séparation physique (filtration, centrifugation, flottation)

HAP	Filtration		Centrifugation		Flottation	
	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)
Benzo(a)anthracène	155 ± 4	12	160 ± 34	5	60 ± □□	65
Benzo(a)pyrène	225 ± 56	7	230 ± 24	27	130 ± 16	38
Benzo(b,j,k)fluoranthène	770 ± 309	19	910 ± 53	26	550 ± 65	46
Chrysène	360 ± 124	25	450 ± 70	14	290 ± 23	45
Dibenzo(a,h)anthracène	135 ± 24	0	155 ± 24	0	85 ± 29	32
Fluoranthène	50 ± 0	8	50 ± 9	0	30 ± 4	47
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	310 ± 127	0	335 ± 82	1	185 ± 61	34
Pyrène	80 ± 7	12	80 ± 20	4	40 ± 7	51

5.3 Effet de la concentration du surfactant CAS

Une série d'essai de traitement par flottation a été effectuée en présence de différentes concentrations de surfactant CAS (0, 0,1, 0,2, 0,25 et 0,5% p p⁻¹). Les essais effectués avec une concentration en CAS de 0,1% ont provoqué la formation d'une très faible quantité de mousse

lors de l'injection d'air empêchant ainsi la récupération des concentrés de flottation par débordement de l'écume. Il est possible que cette concentration soit insuffisante pour entraîner la formation de micelles avec le CAS, ou encore que les micelles de surfactants soient effectivement formées, mais leur nombre dans la solution demeure trop faible pour favoriser la flottation des composés organiques.

Les résultats d'enlèvement des HAP lors des essais de flottation effectués en présence de CAS à des concentrations de 0,2%, 0,25% et 0,5% sont présentés au Tableau 5.3. L'ajout de CAS à une concentration de 0,2% a permis un enlèvement de BJK de seulement 24%, alors que des rendements de 45 et 49% ont été respectivement enregistrés dans le cas des essais avec 0,25 et 0,5% CAS. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus avec le chrysène à la seule différence que le pourcentage d'enlèvement du chrysène (44%) pour les essais effectués avec 0,5% de CAS est inférieur à celui du BJK.

D'après les résultats obtenus, il convient d'affirmer que la présence de surfactant CAS à une concentration au delà de 0,2% dans un procédé de flottation permette la formation de micelles en solution, améliorant ainsi le pourcentage d'enlèvement des HAP. On peut distinguer à l'exception du dibenzo(a,h)anthracène, une très nette amélioration du pourcentage d'enlèvement des HAP avec une augmentation de la concentration en surfactant ajoutée (0,25%). Liu et *al.*, (1991) et Zheng et Obbard (2002) ont d'ailleurs démontré dans leurs travaux une relation linéaire entre la quantité de HAP solubilisée et la concentration en micelles dans des systèmes surfactant/sol. Plus la quantité de micelles dans la solution est importante, plus la quantité de HAP solubilisée augmente. Cependant, l'augmentation du pourcentage d'enlèvement dans le cadre de ces essais semble devenir stable pour une concentration de 0,5% de CAS et une même concentration massique de la pulpe. Les rendements d'enlèvement des HAP obtenus lors des

essais avec 0,25 et 0,5% de CAS sont assez semblables, à l'exception du dibenzo(a,h)anthracène pour lequel une élimination de 99% a été notée pour une concentration de CAS de 0,25%, alors qu'un rendement de seulement 61% a été mesurée avec 0,5% de CAS.

L'évolution tendancielle du pourcentage d'enlèvement vers un plateau en fonction de la concentration en surfactant, est probablement du à l'effet de l'entraînement parasite ou à la perte de masse engendrée pendant le procédé de flottation.

Tableau 5.3 Enlèvement des HAP et production de résidus dangereux lors du traitement de l'échantillon composite E_C04 par flottation (ST = 10% (p v⁻¹); t = 7, 5, 2 min) en fonction de la concentration de surfactant CAS

Paramètres	HAP	Concentration CAS (% p p ⁻¹)		
		0,20	0,25	0,50
Enlèvement des HAP (%)	Benzo(a)anthracène	25	61	56
	Benzo(a)pyrène	30	54	56
	Benzo(b,j,k)fluoranthène	24	45	49
	Chrysène	24	45	44
	Dibenzo(a,h)anthracène	27	99	61
	Fluoranthène	99	56	57
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	16	48	53
	Pyrène	28	60	58
Production de résidus (%)		5	18	32

Le Tableau 5.3 montre également que la production de résidus de matières dangereuses augmente avec la hausse de la concentration de surfactant utilisée. Ainsi, les pourcentages de déchets dangereux générés étaient de 5, 18 et 32% p p⁻¹, pour des concentrations respectives en CAS de 0,20, 0,25, et 0,50%. Ces résultats démontrent que l'augmentation de la concentration en

surfactant améliore les phénomènes de transfert liquide-air des composés hydrophobes. Les propriétés moussantes que possède le CAS sont sans doute à l'origine de ce phénomène. Une augmentation de la concentration en surfactant provoquerait une augmentation du volume de la mousse lors de l'injection d'air à l'interface liquide-air et, par conséquent, du volume du concentré généré.

Par conséquent, tenant compte de l'enlèvement HAP et de la minimisation de la production de résidus de matières dangereuses, une concentration optimale de CAS de 0,25% (p p⁻¹) a été retenue pour la suite de l'étude.

5.4 Effet de la concentration de solides totaux

L'influence de la teneur en solides totaux (ST = 7, 10, 15 et 20% p v⁻¹) de la pulpe a été testée lors d'essais de flottation avec une concentration en CAS de 0,25%. Il faut d'abord noter que le test de flottation réalisé avec une concentration en solides équivalente à 7% a montré aucune incidence sur l'enlèvement des HAP puisque la récupération des concentrés de flottation était quasi-nulle.

Les résultats présentés au Tableau 5,4 indiquent que le meilleur rendement d'enlèvement du BJK, soit 57%, a été obtenu lors de l'essai avec une concentration en solides de 15%. Des rendements de 54 et 47% ont été mesurés respectivement lors des essais avec 10 et 20% de solides.

Tableau 5.4 Enlèvement des HAP et production de résidus de matières dangereuses lors du traitement de l'échantillon composite E_C04 par flottation (CAS = 0,25% (p p⁻¹); t = 7, 5, 2 min) en fonction de la concentration de la pulpe en solides totaux

Paramètres	HAP	Solides totaux (% p p ⁻¹)		
		10	15	20
Enlèvement des HAP (%)	Benzo(a)anthracène	61	34	43
	Benzo(a)pyrène	48	36	40
	Benzo(b,j,k)fluoranthène	54	57	47
	Chrysène	45	45	34
	Dibenzo(a,h)anthracène	99	33	53
	Fluoranthène	56	27	33
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	16	13	49
	Pyrène	60	39	33
Production de résidus (%)		17	10	14

5.5 Reproductibilité des résultats dans les conditions optimales

Les essais décrits précédemment ont permis d'identifier des conditions optimales de flottation pour l'enlèvement des HAP dans les résidus d'aluminerie. La Figure 5.1 illustre d'ailleurs la configuration optimale du procédé sélectionné.

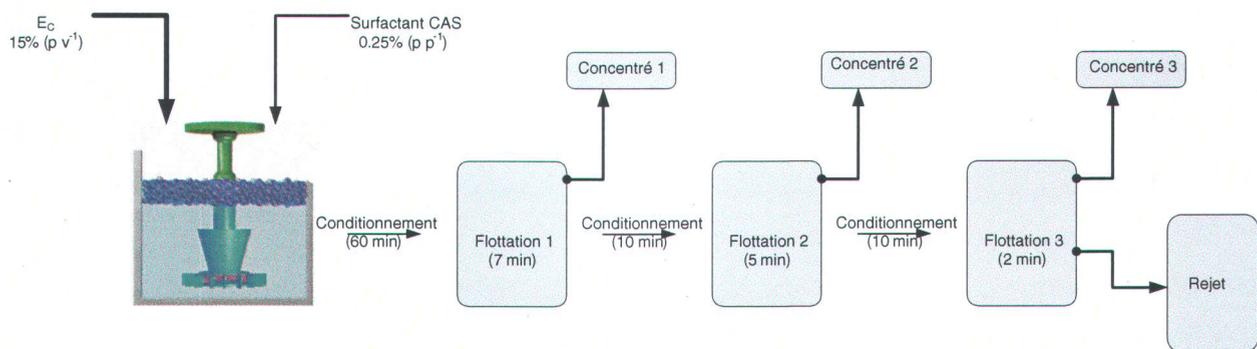


Figure 5.1 Configuration optimale du procédé de flottation pour la décontamination des résidus d'aluminerie

Afin de vérifier la reproductibilité et la stabilité de cette filière de décontamination des résidus d'aluminerie, un essai dans ces conditions a été effectué en triplicata. Le Tableau 5.5 montre les résultats des teneurs initiales et finales en HAP dans les résidus d'aluminerie, ainsi que les rendements d'enlèvement de ces polluants.

Tableau 5.5 Enlèvement des HAP lors du traitement de l'échantillon E_C04 (n=3) par flottation (ST = 15% (p v⁻¹); t = 7, 5, 2 min) en présence de surfactant CAS (0,25% p p⁻¹)^a

HAP	Conc. initiale (mg kg ⁻¹)	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)
Benzo(a)anthracène	210 ± 96	65 ± 29	62
Benzo(a)pyrène	155 ± ±4	70 ± 55	31
Benzo(b,j,k)fluoranthène	1 200 ± 180	380 ± 164	68
Chrysène	555 ± 28	200 ± 60	63
Dibenzo(a,h)anthracène	115 ± 46	70 ± 22	36
Fluoranthène	105 ± 33	50 ± 19	45
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	275 ± 100	165 ± 57	34
Pyrène	130 ± 37	60 ± 12	50

^a Production de résidus de matières dangereuses égale à 10% (p p⁻¹).

Il convient de rappeler que les concentrations moyennes initiales pour tous les HAP étaient inférieures aux normes imposées par le Ministère de l'Environnement du Québec, à l'exception BJK dont la concentration moyenne était égale à $1\,200 \pm 180 \text{ mg kg}^{-1}$.

À la fin du traitement par flottation, l'analyse des rejets de flottation (résidus décontaminés) affichait une valeur moyenne de concentration en BJK équivalente à $380 \pm 164 \text{ mg kg}^{-1}$, largement inférieure à la valeur réglementée de $1\,000 \text{ mg kg}^{-1}$.

Les pourcentages d'enlèvement étaient relativement près de 50% pour tous les HAP, avec une valeur maximale de 68% mesurée dans le cas de l'élimination du BJK, suivie de celle obtenue pour le chrysène, égale à 63%. Il faut également signaler que la production de matières dangereuses (concentrés de flottation) générés au cours de ces essais s'élevait en moyenne à 10% (p p⁻¹).

CHAPITRE 6 Traitement et stabilisation de résidus d'aluminerie contaminés en ions fluorures et en HAP

6.1 Performance d'enlèvement des HAP

L'efficacité du procédé effectué en boucle pour la décontamination des résidus d'aluminerie a été déterminée en évaluant le pourcentage d'enlèvement des HAP lors de chaque boucle. Il correspond au rapport des concentrations moyennes résiduelles des déchets décontaminés (DAW) sur les concentrations en HAP décelées dans les résidus d'aluminerie non-traités (NAW) de l'échantillon composite E_C05. Les pourcentages d'enlèvement des HAP pour chaque boucle (B1 à B6) sont présentés au Tableau 6.1.

Au cours du procédé de décontamination, le traitement des NAW par une étape de flottation en présence de surfactant CAS aboutit à des pourcentages d'enlèvement en HAP se situant entre 47 et 99% selon les HAP et les boucles considérées. Les fortes teneurs en HAP détectées dans les FCO confirment l'efficacité du procédé sur la capacité d'enlèvement des HAP. À titre d'exemple, la teneur en BJK déterminée dans le FCO lors de la boucle B1 s'élevait à 16 360 mg kg⁻¹. Ainsi, les pourcentages moyens d'enlèvement des HAP pour les boucles B1 à B6 sont respectivement de 82, 89, 77, 80, 86 et 62%. Dans le cas du chrysène et du BJK, les pourcentages d'enlèvement pour chaque boucle sont présentés à la Figure 6.1. Les pourcentages d'enlèvement enregistrés pour les 6 boucles (B1 à B6) se chiffraient entre 47 et 83% dans le cas du BJK et de 59 à 83% pour le chrysène, donnant ainsi en moyenne des pourcentages d'enlèvement respectifs de 66 et 69%.

Tableau 6.1 Teneurs en HAP dans les concentrés de flottation (FCO) et enlèvement des HAP à partir des résidus d'aluminerie E_C05 (NAW) obtenus lors des boucles B1 à B6

HAP	Concentration (mg kg ⁻¹)						Enlèvement des HAP (%)					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Benzo(a)anthracène	2 609	2 485	3 068	1 587	2 211	3 081	76	87	71	75	88	64
Benzo(a)pyrène	458	273	315	215	271	289	92	94	85	89	95	62
Benzo(b,j,k)fluoranthène	16 360	15 546	17 134	9 531	13 477	17 876	70	81	49	65	83	47
Benzo(g,h,i)pérylène	3 237	2 837	3 116	1 475	2 235	2 914	99	98	97	97	-	58
Chrysène	8 493	7 691	9 738	6 003	6 864	-	59	83	64	64	82	61
Dibenzo(a,h)anthracène	1 706	1 676	2 034	837	1 291	1 702	-	-	-	-	-	75
Fluoranthène	1 778	1 412	1 550	826	1 525	1 706	79	86	77	74	86	65
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	2 959	2 739	3 120	1 420	2 151	2 855	99	98	97	98	-	56
Pyrène	2 127	1 725	1 941	1 002	1 780	2 115	77	85	74	74	86	66

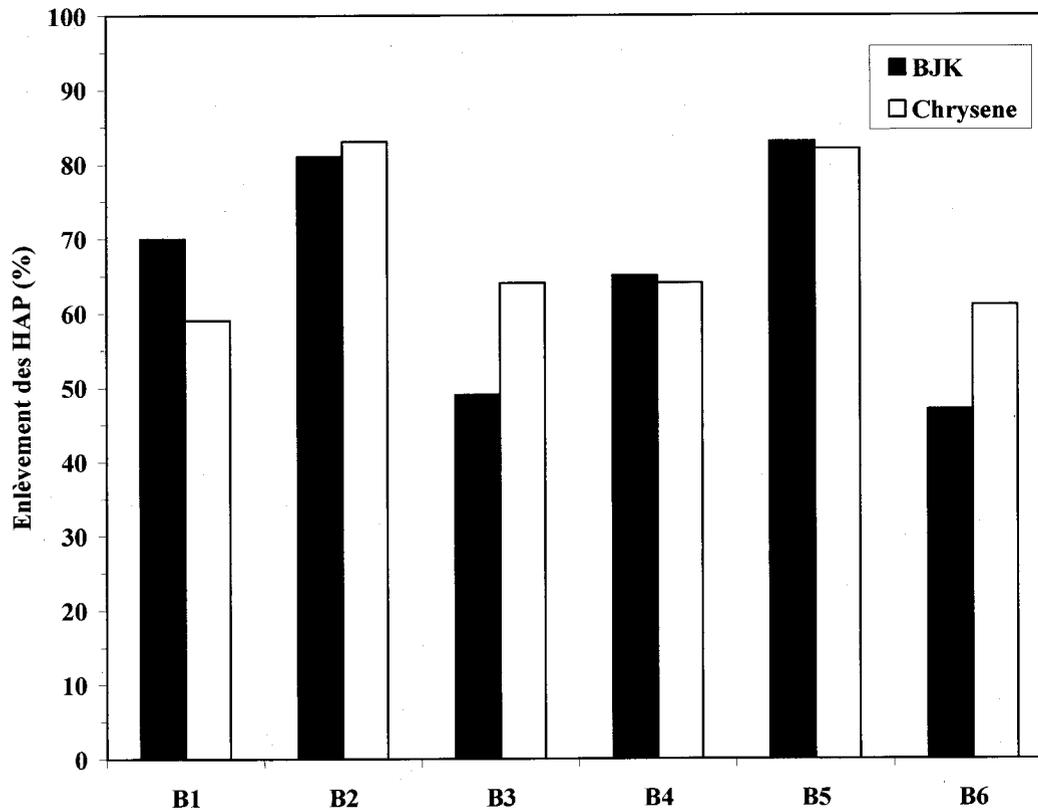


Figure 6.1 Enlèvement du benzo(b,j,k)fluoranthène (BJK) et du chrysène dans les résidus d'aluminerie E_C05 décontaminés (DAW) lors des boucles B1 à B6

Il faut noter que les pourcentages d'enlèvement des HAP obtenus lors de la flottation des résidus d'aluminerie E_C05 en présence de surfactant CAS, sont nettement supérieurs à ceux obtenus avec les résidus d'aluminerie E_C04. L'obtention de ces rendements élevés est une conséquence de l'ajustement de la méthode de récupération des concentrés de flottation. Lors des essais de flottation des résidus d'aluminerie E_C04 en présence de surfactant CAS, la récupération des concentrés de flottation a été effectuée uniquement par un débordement naturel de la mousse au dessus de la cellule de flottation. Dans le cas des essais effectués avec les résidus E_C05, un

raclage des particules flottées au dessus de la cellule de flottation a été réalisé. Cette opération a grandement amélioré la récupération des particules flottées présentes dans la mousse, et par la même occasion, le pourcentage d'enlèvement des HAP.

Par ailleurs, les précédents essais ont démontré les conditions optimales d'utilisation du surfactant CAS en flottation pour l'enlèvement des HAP à partir des NAW. Les résultats obtenus au cours de ces précédentes opérations ont révélé que l'utilisation du surfactant CAS en flottation était plus performante que d'autres surfactants comme le Tween 80 pour l'enlèvement des HAP. La dose optimale de surfactant CAS et la concentration massique en solides totaux de la pulpe, sont des paramètres qui ont été également optimisés lors de ces essais. Ainsi, une progression des pourcentages d'enlèvement en relation avec l'augmentation de la concentration en surfactant CAS a été démontrée. De ce fait, nous sommes arrivés à la conclusion que les propriétés moussantes du surfactant CAS mises à contribution durant l'étape de flottation amélioraient les phénomènes de transfert liquide-air des composés hydrophobes.

Cependant, la première étape du procédé de traitement des NAW entraîne parallèlement la production de FCO avec des teneurs en HAP fortement élevées. La Figure 6.2 illustre les proportions massiques de ces matières dangereuses générées (FCO) et leur teneur en HAP totaux pour chaque boucle.

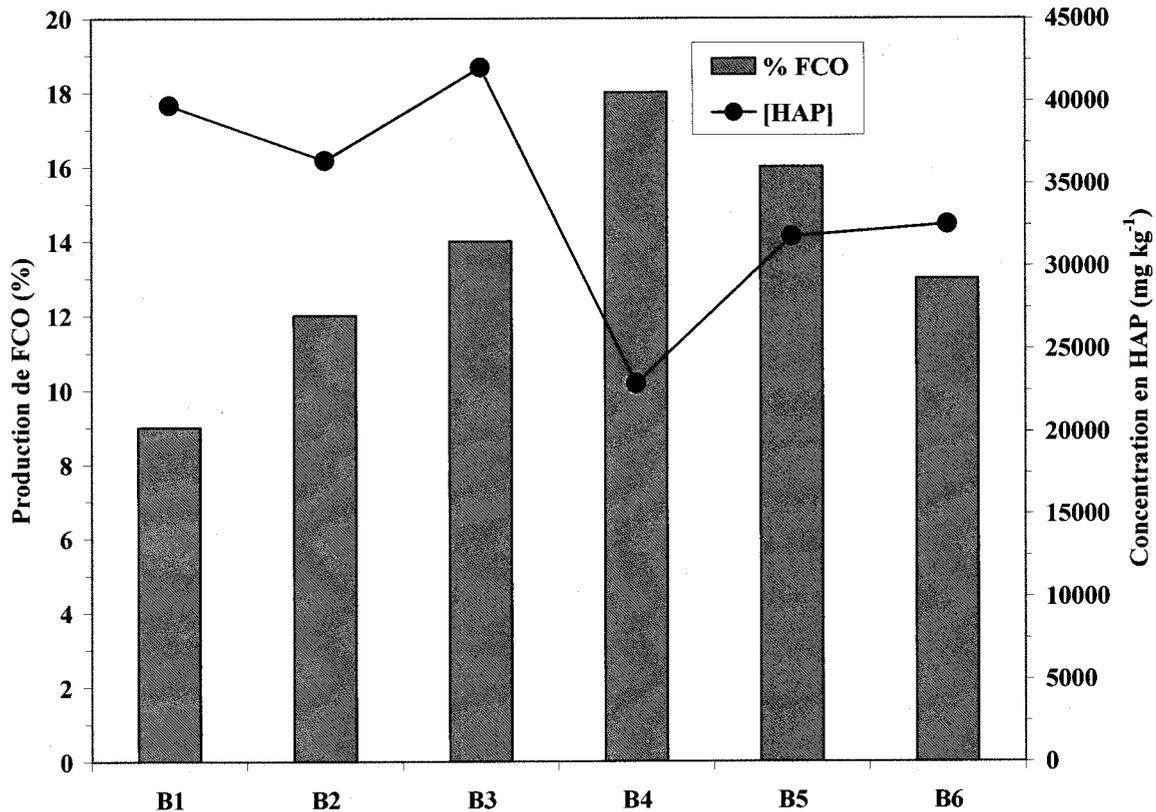


Figure 6.2 Pourcentage massique et teneur totale en HAP des concentrés de flottation (FCO) générés lors des boucles B1 à B6

Les pourcentages massiques des matières dangereuses générées pour les boucles B1 à B6 varient entre 9 et 18% p p⁻¹, avec un pourcentage moyen de 14%. La teneur moyenne en HAP totaux déterminée dans les FCO s'élevait à 34 300 mg kg⁻¹ avec un maximum de 42 000 mg kg⁻¹ obtenu pour la boucle B3.

Les HAP présents dans les fractions de résidus solides recueillies tout au long du procédé sont majoritairement répartis dans les concentrés de flottation (FCO), produisant un résidu décontaminé (DAW). La répartition des HAP a été déterminée sur l'ensemble du procédé pour

les boucles B1 à B6 (Tableau 6.2). Elle révèle que la quantité de HAP présents dans les FCO varie entre 210 et 318 mg, ce qui donne une quantité moyenne de 262 mg correspondante à un pourcentage de récupération de 61%. Les DAW présentent des quantités de HAP comprises entre 44 et 170 mg. La quantité moyenne de HAP présents dans DAW s'évalue à 96 mg et affiche un pourcentage de récupération de 22%. Au final, sur l'ensemble des boucles B1 à B6, la proportion de HAP dans FCO et DAW se chiffre à hauteur de 83% par rapport à la quantité initiale de HAP dans les résidus d'aluminerie. Une perte moyenne de 17% a donc été enregistrée. Il faut mentionner ici que l'analyse des HAP est difficile et légèrement imprécise (écart-type généralement d'environ 15%), car même les échantillons certifiés sont vendus avec une valeur analytique dont l'écart-type est de 30%. De plus, sur un bilan de ce genre, l'erreur théorique totale est la somme des erreurs de chaque détermination (Plante et *al.*, 1968), il n'est donc pas étonnant de constater une perte de 17% entre les intrants et les extrants.

Tableau 6.2 Répartition (mg) des HAP totaux dans les résidus d'aluminerie E_{C05} non-traités (NAW) et décontaminés (DAW) et les concentrés de flottation (FCO), ainsi que rendement (%) de récupération des HAP lors des boucles B1 à B6

Fraction	Cycles					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
NAW (E _{C05})	432	432	432	432	432	432
DAW	96	54	116	93	44	170
FCO	240	235	318	262	308	210
Rendement (%)	78	67	100	83	82	89

La répartition du BJK dans NAW, DAW et FCO pour les boucles B1 à B6 est représentée au Tableau 6.3. Le rapport de la somme des masses de BJK présentes dans FCO et DAW sur la quantité initiale dans NAW donne des pourcentages de récupération entre 87 et 134% pour les boucles B1 à B6. Ainsi, en moyenne 79% de BJK sont localisés dans FCO, contre 29% dans DAW.

Tableau 6.3 Répartition (mg) du benzo(b,j,k)fluoranthène (BJK) dans les résidus d'aluminerie non-traités E_C05 (NAW) et décontaminés (DAW) et les concentrés de flottation (FCO), ainsi que rendement (%) de récupération des HAP lors des boucles B1 à B6

Fraction	Cycles					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
NAW (E _C 05)	170	170	170	170	170	170
DAW	47	30	71	50	24	81
FCO	105	118	157	122	154	148
Rendement (%)	90	87	134	101	104	134

6.2 Stabilisation des déchets

Les essais de stabilisation effectués précédemment ont permis de cerner les conditions de diminution de la fraction lixiviable des fluorures. Les résidus SR1 recueillis à l'issue de la première phase du procédé de chaque boucle ont été traités à l'aide de l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) sous forme de lait de chaux. Il faut noter que les NAW de l'échantillon composite E_C05 sont très chargés en fluorures avec une teneur totale moyenne estimée à $137\,450 \pm 31\,580 \text{ mg kg}^{-1}$ (TCLP à $448 \text{ mg F}^{-1} \text{ L}^{-1}$). Par contre, l'application du test TCLP pour

les fluorures effectuée sur DAW démontre l'effet stabilisant du Ca(OH)_2 . Les concentrations en fluorures mesurées dans les lixiviats issus du test TCLP étaient inférieures à la limite prescrite (150 mg L^{-1}) pour tous les DAW des boucles B1 à B6 (Figure 6.3).

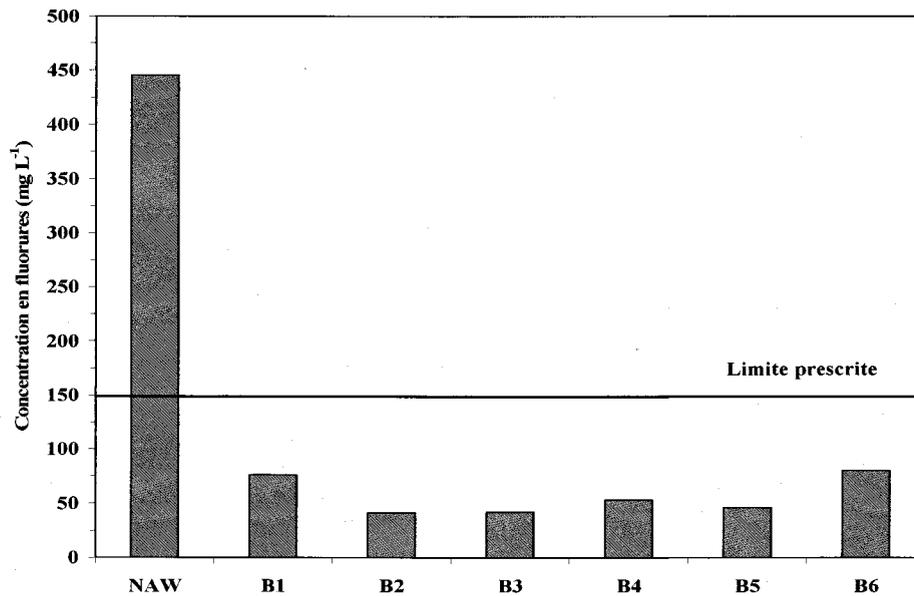


Figure 6.3 Concentrations de fluorures en solution lors du test TCLP sur les résidus d'aluminerie non-traités NAW (échantillon composite E_{C05}) et sur les résidus d'aluminerie décontaminés (DAW) lors des cycles B1 à B6

La concentration moyenne en ions fluorures dans ces lixiviats s'élevait à 67 mg L^{-1} . À la vue de ces résultats, le traitement par stabilisation à la chaux entraîne à la sortie du test TCLP, une réduction de 85% de la portion lixiviable des ions fluorures dans DAW. Les résultats obtenus au cours des études précédentes avaient révélé que la réduction de la portion lixiviable des ions fluorures était le résultat de l'application du lait de chaux sur les NAW.

Le Tableau 6.4 résume les quantités en fluorures des différentes fractions solides et liquides du procédé. Les quantités totales en ions fluorures dans les DAW obtenus pour chaque boucle sont comprises entre 15 560 et 25 170 mg, soit une quantité moyenne de $20\,880 \pm 3\,920$ mg. Ces masses restent approximativement équivalentes à celles obtenues pour les NAW, lesquelles se situent dans un intervalle de 13 760 à 26 900 mg, donnant une quantité moyenne de $20\,750 \pm 4,770$ mg. Ces résultats indiquent que la fraction de composés fluorures solubles présents sur des résidus d'aluminerie est relativement faible. La quantité de fluorures libérée dans le liquide L1 ($\text{pH} = 6,95 \pm 0,8$) lors de la première étape du procédé confirme cette observation compte tenu de sa valeur moyenne enregistrée de 170 ± 34 mg. Cette valeur correspond à moins de 1% de la masse initiale de fluorures présente dans les NAW. En effet, les NAW sont majoritairement constitués de composés fluorés généralement insolubles ou peu solubles à des valeurs de pH proche de la neutralité tels que la cryolithe (Na_3AlF_6 , $K_{ps} = 10^{-33,84}$), le fluorure d'aluminium (AlF_3 , $K_{ps} = 10^{-16,70}$) et la fluorite (CaF_2 , $K_{ps} = 10^{-10,5}$).

Tableau 6.4 Répartition (mg) des fluorures dans les fractions solides et liquides des cycles B1 à B6 (E_C05)

Fraction	Cycles					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
NAW	21 270	13 760	19 500	22 320	26 900	-
DAW	20 330	15 560	-	19 090	25 170	24 240
FCO	1 030	1 510	1 860	1 890	1 970	1 520
L1	225	170	200	140	165	120

6.3 Récupération des fluorures

Les effluents recueillis au cours des deux premières étapes (L1 et L2) ont été mélangés à chaque cycle pour former le liquide de mélange L3. Ce dernier, a subi une étape de neutralisation en présence de H_2SO_4 . Lors de la deuxième étape du procédé, le traitement à la chaux provoque une hausse de la valeur du pH à 11 ± 1 , qui favorise la lixiviation des ions fluorures, et par conséquent, l'augmentation de la concentration en fluorures dans le liquide de mélange L3. Pour les boucles B2 à B6, les concentrations en fluorures du liquide L3 se tiennent dans un intervalle de 160 mg L^{-1} pour la boucle B3 à 470 mg L^{-1} pour la boucle B6 (Tableau 6.5), soit une concentration moyenne en ion fluorures égale à 300 mg L^{-1} pour les cinq boucles. La diminution du pH du liquide L3 à une valeur égale à 7 entraîne, après une étape de filtration la formation du liquide L4 et du résidu SR2. À l'exception de la boucle B6, une légère diminution des concentrations en ions fluorures a été observée dans les liquides L4 par rapport aux concentrations décelées dans le liquide L3 pour chaque boucle. La concentration moyenne des ions fluorures dans le liquide L4 est égale à 277 mg L^{-1} . Cette diminution est le résultat de la production par précipitation, et après filtration, du résidu SR2 dont la concentration moyenne en fluorures totaux mesurée dans ces déchets était équivalente à $44\,500 \pm 3\,700 \text{ mg kg}^{-1}$. La neutralisation par H_2SO_4 provoque une récupération minime des fluorures. Sur l'ensemble des six boucles, les NAW génèrent 9,8 g de SR2 (1,08%), ce qui correspond à une quantité de fluorures égale à 436 mg pour 900 g de NAW. Ces résultats remettent en cause l'utilité de cette étape d'acidification. Ceci devrait être étudié dans le futur.

Tableau 6.5 Concentrations (mg L⁻¹) en ions fluorures dans les fractions liquides L1, L3 et L4 lors des boucles B1 à B6 (E_C05)

Fraction	Cycles					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
L1	320	240	280	200	230	170
L3	-	370	160	270	220	470
L4	-	317	157	256	168	487

6.4 Bilan massique et volumique du procédé

Les bilans volumique et massique des intrants et extrants du procédé sont présentés au Tableau 6.6. Ces bilans ont été déterminés à partir des moyennes de chaque intrant ou extrant pour les six boucles B1 à B6. Les intrants dans le cas du bilan volumique correspondent aux volumes recirculés de PW utilisés au cours des deux premières étapes du procédé et des agents chimiques ajoutés pendant le procédé. Les extrants se caractérisent par le liquide L4 obtenu en fin du procédé, ainsi que la quantité de liquide présente dans FCO, DAW et SR2. Le traitement de 150 g de NAW requiert en moyenne une alimentation en PW de 1 890 mL. La consommation réelle en PW lors du fonctionnement en boucle est de 355 mL d'eau pour 150 g de NAW (70 mL dans DAW et 285 mL dans FCO). Le rapport E/I (Extrants/Intrants) obtenu pour les volumes s'élève à 88%. Le bilan enregistre par conséquent une perte de 12%. Les nombreuses opérations effectuées au cours du procédé peuvent expliquer cette perte. Dans le cas du bilan massique, chaque boucle de traitement de NAW entraîne la production moyenne de 127 ± 13 g de rejet solide traité et de 21 ± 5 g de matières dangereuses. Ces valeurs correspondent proportionnellement à 850 kg de DAW et 140 kg de déchets dangereux pour une tonne de NAW. Le bilan E/I des masses est égal à 92%. Il indique une perte de masse de 8% au cours du procédé.

En résumé, les bilans volumique et massique obtenus sont relativement satisfaisants compte tenu des diverses opérations effectuées au cours du procédé.

Tableau 6.6 Bilan massique et volumique du procédé de traitement des résidus d'aluminerie E_C05

Paramètres	Bilan massique (masse sèche, mg)	Bilan volumique (volume, mL)
Intrants		
Résidus d'aluminerie (NAW)	150 ± 1	-
Surfactant (CAS)	0,377	-
CaOH ₂	12	
Eau de procédé (PW1)	-	1 005 ± 5
Eau de procédé (PW2)	-	885 ± 62
Solution FeCl ₃		0,20 ± 0,02
Solution Polymère (Percol)		8 ± 1
Solution H ₂ SO ₄		17 ± 3
<i>Total Intrants</i>	<i>163</i>	<i>1 915</i>
Extrants		
Résidus décontaminés (DAW)	127 ± 13	70
Concentrés de flottation (FCO)	21 ± 5	285
Résidus solides (SR2)	1,7 ± 0,6	-
Effluent (L4)	-	1 335 ± 303
<i>Total Extrants</i>	<i>150</i>	<i>1 690</i>
<i>Ratio Extrants/Intrants</i>	<i>0,92</i>	<i>0,88</i>
Composantes internes		
Résidus solides (SR1)	130 ± 4,9	
Effluent (L1)	-	705 ± 108
Effluent (L2)	-	900 ± 31
Effluent (L3)	-	1 445 ± 231

CHAPITRE 7 Discussion générale

Dans cette étude, la caractérisation physicochimique des six différentes fractions granulométriques (>50mm, 8-50mm, 2-8mm, 1-2mm, 0,5-1mm, et <0,5mm) des résidus d'alumineries constitués de résidus de cuves R_{CU} , de creusets R_{CR} , de nettoyages des épurateurs R_{EP} et de nettoyage conduits de ventilation et balayures de plancher R_{NC} , a démontré la présence d'ions fluorures et de HAP à des concentrations variables. L'analyse chimique des différents types d'échantillons a révélé la présence de fortes teneurs en ions fluorures dans les quatre types de résidus avec des teneurs moyennes comprises entre $63 \text{ g F}^- \text{ kg}^{-1}$ et $208 \text{ g F}^- \text{ kg}^{-1}$ de résidus secs. Les plus fortes teneurs en ions fluorures ont été retrouvées dans les résidus de cuves, du fait que les cuves constituent le siège du bain électrolytique dont la composition en ions fluorures est fortement élevée (75% Na_3AlF_6 , 10-12% AlF_3 , 4-6% CaF_2). Les résidus de nettoyage des épurateurs et les résidus de nettoyages de conduits de ventilations présentent des teneurs moyennes en ions fluorures respectives $170 \text{ g F}^- \text{ kg}^{-1}$ et $154 \text{ g F}^- \text{ kg}^{-1}$. La présence de fluorures dans ces deux types de résidus est le résultat de la captation par les systèmes d'épuration et de ventilation de l'air, des émissions atmosphériques primaires et secondaires libérées lors du procédé d'électrolyse.

Le degré de contamination des résidus de cuves R_{CU} , de creusets R_{CR} , de nettoyages des épurateurs R_{EP} et de nettoyage conduits de ventilation R_{NC} pour les contaminants inorganiques a été déterminé en évaluant lors du test TCLP, la quantité de fluorures et de métaux toxiques lixiviables. Les résultats du test TCLP pour les fluorures ont démontré des concentrations en ions fluorures supérieures à la valeur réglementée (150 mg F L^{-1}) pour les fractions granulométriques 8 à 50mm (340 mg F L^{-1}) et inférieures à 0,5 mm (280 mg F L^{-1}) des résidus de cuves, pour les

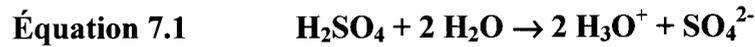
fractions granulométriques 2-8mm des résidus de creusets (190 mg F L^{-1}) et 8 à 50 mm des résidus de nettoyage de conduits de ventilations (340 mg F L^{-1}) et enfin pour les particules de diamètre inférieures à 8mm dans le cas des résidus d'épurateurs avec des concentrations en ions fluorures comprises entre 320 et 720 mg L^{-1} . En ce qui concerne les métaux toxiques, il apparaît à la vue des résultats obtenus suite au test TCLP (effectué sur les six fractions granulométriques), que les résidus d'aluminerie ne constituent pas une source de relargage dans l'environnement de l'arsenic (As), bore(B), baryum (Ba), cadmium(Cd), plomb (Pb) et sélénium (Se) à des concentrations supérieures aux valeurs réglementées.

Les résultats d'analyses pour les polluants organiques ont révélé l'existence de HAP dans les particules de diamètre inférieures à 50mm pour les résidus de cuves R_{CU} , les résidus de nettoyages des épurateurs R_{EP} et de nettoyage conduits de ventilation R_{NC} contrairement à la fraction granulométrique supérieure à 50 mm qui n'affichait aucune présence de HAP pour tous les trois types de résidus. Le benzo(b,j,k)fluoranthène demeurait le principal contaminant organique décelé dans les échantillons de R_{CU} , R_{EP} , et R_{NC} . Dans les résidus R_{EP} , et R_{NC} , la concentration moyenne en benzo(b,j,k)fluoranthène était supérieure à $1\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ correspondante à la valeur réglementaire pour des résidus solides. La présence de HAP dans ces résidus est due à la pyrolyse incomplète pendant le procédé d'électrolyse ($T= 1000^\circ \text{ C}$) des anodes Söderberg, ce qui provoque la libération dans l'atmosphère de ces composés organiques, lesquels sont susceptibles de s'associer avec des fines particules. La caractérisation granulochimique des divers résidus constituant les résidus d'aluminerie a mis en évidence leur caractère dangereux.

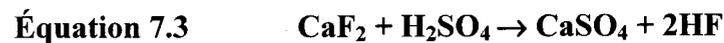
La stratégie adoptée pour le développement d'un traitement de décontamination des résidus d'aluminerie a tenu compte des exigences formulées par la direction de l'usine. En effet, pour des raisons d'intérêts économiques mais également liées à la formation du personnel, la direction de l'usine de production d'aluminium ne voulait envisager ni à court ni à moyen terme le tri sélectif de ces résidus. L'élaboration d'un procédé de décontamination des résidus d'aluminerie devrait donc être réalisée comme le suggéraient les responsables de l'usine à partir d'un l'échantillon composite (E_C) le plus représentatif possible des résidus d'aluminerie. Il est important de rappeler que l'échantillon composite des résidus d'aluminerie correspond à des résidus solides prélevés de façon aléatoire sur l'ensemble des résidus d'aluminerie composés des quatre différents types de résidus (résidus de cuves R_{CU} , de creusets R_{CR} , de nettoyages des épurateurs R_{EP} et de nettoyage conduits de ventilation et balayures de plancher R_{NC}).

Les résultats des tests de la caractérisation granulochimique de l'échantillon composite E_C des résidus d'aluminerie ont confirmé ceux précédemment obtenus lors de la caractérisation granulochimique de chaque type de résidus, amenant à la conclusion que les résidus d'aluminerie constituent des matières résiduelles dangereuses. En effet, l'échantillon composite E_C des résidus d'aluminerie a démontré des teneurs en HAP et des quantités de fluorures libérées lors du test TCLP, supérieures aux valeurs réglementaires. Des concentrations en ions fluorures supérieures à la valeur réglementée (150 mg L^{-1}) variant entre 250 et $490 \text{ mg F}^{-1} \text{ L}^{-1}$ ont été enregistrées dans les lixiviats issus du test de TCLP effectué sur les particules de diamètre inférieures à 50 μm de l'échantillon composite E_C . Le caractère dangereux des résidus d'aluminerie a été confirmé par la présence du polluant organique benzo (bjk) fluoranthène à des concentrations supérieures à la valeur réglementaire ($1\,000 \text{ mg kg}^{-1}$) dans les deux échantillons composite E_{C04} ($1\,010 \text{ mg kg}^{-1}$) et E_{C05} ($1\,130 \text{ mg kg}^{-1}$). Il est important de noter que les contaminants inorganiques et

organiques qui attribuent aux résidus d'aluminerie l'étiquette de matières résiduelles dangereuses ont uniquement été perçus dans les fractions de particules de diamètre < 50 mm lesquelles représentent 68% de l'échantillon composite. L'analyse granulométrique et granulochimique des résidus de cuves R_{CU} , de creusets R_{CR} , de nettoyages des épurateurs R_{EP} et de nettoyage conduits de ventilation et balayures de plancher R_{NC} et des échantillons composites E_{C04} et E_{C05} ont permis d'atteindre un des principaux objectifs de la thèse lequel consiste à réduire la quantité de résidus d'aluminerie. L'autre objectif de la thèse est le développement d'une technologie d'assainissement des résidus d'aluminerie. Pour aboutir à cet objectif, des essais de décontamination des résidus d'aluminerie pour les polluants organiques et inorganiques ont été étudiés à partir des particules de diamètres inférieures à 50 μ m de l'échantillon composite E_{C04} . Les premières opérations réalisées pour l'enlèvement des fluorures ont été effectuées par des essais de 3 lixiviations successives (10% p v⁻¹) en milieu acide (H_2SO_4) à différentes valeurs de pH (1,5, 2, 2,5 et 3) pendant une durée totale de 3h. Les essais de lixiviations successives réalisés en présence d'eau distillée (essai témoin, pH=6,3) ont provoqué une solubilisation ou un taux d'enlèvement cumulé de 2% des fluorures par rapport à la quantité de fluorures initialement présente. Ce pourcentage d'extraction des ions fluorures augmentait avec une diminution du pH pour atteindre à une valeur maximale 33% lorsque les essais de lixiviations successives (10% p v⁻¹) étaient accomplis en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) et à pH égal à 1,5. L'acide sulfurique lorsqu'il est ajouté en excès, favorise donc la dissolution des ions fluorures. En solution aqueuse, l'acide sulfurique se dissocie en ions hydroniums et en ions sulfates selon la réaction suivante :



L'augmentation de la solubilité des fluorures en présence d'acide sulfurique serait due à la réaction des ions hydroniums provenant de la réaction d'hydrolyse de l'acide sulfurique, et des ions fluorures F^- pour former du fluorure d'hydrogène soluble. Par conséquent, les réactions probables globales de la dissolution en milieu acide (en présence de H_2SO_4) de certains composés fluorés très peu solubles dans l'eau peuvent être résumées de la manière suivante :



Des tests visant à mesurer le pourcentage de solubilisation des ions fluorures en fonction du pourcentage en solides totaux ont donc été entrepris. Ces essais ont démontré que la solubilisation des ions fluorures était minimale pour des pourcentages en solides totaux élevés. Par exemple, seuls 7% des fluorures étaient extraits de la matrice à décontaminer pour une concentration en solide totaux équivalente à 16%. Ces résultats indiquent la nécessité d'effectuer de nombreux cycles de lavage pour espérer atteindre un taux de solubilisation des ions fluorures suffisamment élevé pour que les résidus traités puissent respecter la valeur réglementaire pour les fluorures lors du test TCLP.

Quand bien même les essais de décontamination ($\text{pH}=1,5$, $\text{ST}=10\% \text{ p v}^{-1}$, $t=3\text{h}$) des trois étapes de lixiviation successives (LA_1 , LA_2 , et LA_3) appliquées sur les résidus ($\text{E}_\text{C}04$) auraient provoqué la dissolution maximale de 33 % des fluorures, ils n'ont cependant pas entraîné une dissolution

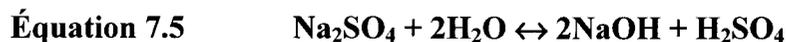
suffisante des ions fluorures afin que les résidus traités respectent les critères numériques réglementaires pour les fluorures lors du test TCLP (150 mg L^{-1}). Par exemple, la concentration en ions fluorures obtenue lors du test TCLP effectué à l'issu du traitement préalable des résidus de l'échantillon composite E_{C04} par des lixiviations successives à $\text{pH}=1,5$, était en moyenne de 398 mg L^{-1} . Cette valeur correspondait à une réduction de seulement 12% de la portion lixiviable des ions fluorures par rapport à celle obtenue pour l'échantillon témoin (454 mg L^{-1}). Pulvirenti et *al.* (1996) obtiennent au cours de leur travaux de recherche, une réduction de la portion lixiviable des ions fluorures équivalente à plus de 90 % lors de tests TCLP effectués sur des résidus de brasques usées préalablement traités en présence d'acide sulfurique 0,5M (équivalent à $\text{pH}=1$), et à température ambiante ($T=22^\circ\text{C}$). Une des explications de l'obtention par Pulvirenti et *al.*, (1996) de ces forts pourcentages de réduction de la portion lixiviable des ions fluorures, réside dans le fait que ces auteurs appliquent une durée de traitement plus longue lors de leurs essais (21h contre 3h dans le cas des essais effectués avec l'échantillon composite E_{C04}). Le pH de 1 est aussi plus agressif. La concentration en solide totaux est un autre paramètre qui influence la lixiviation des ions fluorures à partir de résidus solides. Lors de leurs opérations de lixiviations, Pulvirenti et *al.*, utilisent de faibles concentrations en solides totaux (0,13 et 0,2% p v^{-1}) comparativement aux essais effectués sur l'échantillon composite E_{C04} où la concentration employée en solide totaux était de 10 % p v^{-1} . Dans le cas des essais effectués par Pulvirenti et *al.* (1996), les faibles concentrations en solide totaux et l'augmentation du temps de contact des résidus solides avec l'agent lixiviant sont deux paramètres qui favorisent et facilitent les interactions entre les particules et l'agent lixiviant, permettant ainsi d'aboutir à une meilleure extraction des ions fluorures. Les résultats des essais de lixiviations acides de l'échantillon composite E_{C04} à différentes concentrations en solide totaux ont montré que les meilleurs

pourcentages d'extraction des ions fluorures avaient également été obtenus en présence de faibles concentrations en solide totaux. Néanmoins, les résidus traités à de faibles concentrations en solides totaux ne respectaient toujours pas le test TCLP pour les fluorures. La lixiviation acide lorsqu'elle est effectuée au préalable sur des résidus à de faible pourcentage en solides totaux favorise par la suite un moindre taux de lixiviation lors du TCLP.

Une tentative visant à améliorer le pourcentage d'extraction des ions fluorures lors de nouveaux essais de lixiviations acides de l'échantillon composite E_C04, par une élévation de la température aurait pu être testée comme le démontrent Goodes et Grant (1990), Kaaber et Mollgard (1996) ou Pulvirenti et *al.*, (1996). Cependant, cette approche bien qu'intéressante, ne correspondait pas à la stratégie adoptée dans le cadre de cette recherche pour le développement d'une technologie d'assainissement des résidus d'aluminerie. Un apport externe de chaleur dans le traitement des résidus d'aluminerie contaminés entraînerait non seulement une consommation d'énergie qui aura comme conséquence une augmentation des coûts de procédés, mais également la libération d'émanations toxiques.

Face à cette difficulté observée d'atteindre les normes de TCLP suite aux essais de lixiviation en milieu acide, le choix d'un procédé de décontamination s'est orienté vers le traitement par stabilisation chimique utilisant l'action combinée de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 ou celle de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ seule, visant à piéger ou à séquestrer les ions fluorures et, ainsi, minimiser les risques de relargage de ces contaminants dans l'environnement. Les résultats des essais de stabilisation utilisant l'action combinée de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 sur les résidus de l'échantillon composite E_C04 ont révélé que le pH final du traitement avait une incidence sur la solubilisation des ions fluorures et la quantité d'ions fluorures lixiviée lors du test TCLP.

Le rôle de la valeur du pH final sur la solubilisation des ions fluorures a été étudié dans des conditions d'opérations relatives aux essais CONT-1 (pH=6,3), E-1 (pH=5,7), E-2 (pH=5,3), E-3 (pH=4,8) et E-4 (pH=4,7). Lors de ces essais l'augmentation de la quantité d'agents stabilisants ajoutée, orientait les valeurs finales du pH de l'essai vers des valeurs de pH acides. Par exemple, la valeur de pH obtenue en fin de traitement était de 5,7 pour l'essai E-1, lorsque les quantités ajoutées de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 étaient respectivement de 118 et 303 mg dans un litre d'eau distillée contenant 100 grammes d'échantillon composite E_C04 . La valeur du pH final diminuait d'une unité de pH (égale à 4,7) pour l'essai E-4, lorsque les quantités additionnées de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 , étaient respectivement équivalentes à 473 et 1210 mg. La baisse du pH lors du traitement des déchets d'aluminerie de l'échantillon composite E_C04 avec ces agents stabilisants serait probablement due à la production d'acide sulfurique résultant des hydrolyses de ces composés lesquelles sont décrites dans les équations 7.4 et 7.5.



Les ions hydroniums devraient réagir avec les ions fluorures présents en solution pour former du fluorure d'hydrogène HF soluble. L'environnement acide créé par l'excès d'ion aluminium lors du traitement de stabilisation des résidus E_C04 , serait propice à la dissolution des fluorures et par conséquent à l'enlèvement des fluorures. La quantité de fluorure extraite devrait donc être plus importante dans le cas des essais pour lesquels des plus grandes quantités d'agents stabilisants ont été ajoutées.

La modélisation par MINEQL+ version 4.5 effectuée dans les conditions d'opérations relatives à l'essai E-2 ($[Al]_T = 357 \text{ mg L}^{-1}$, $[F]_T = 701 \text{ mg L}^{-1}$, $[Ca]_T = 93 \text{ mg L}^{-1}$, $[Na]_T = 985 \text{ mg L}^{-1}$, $[SO_4]_T = 1134 \text{ mg L}^{-1}$; pH final égal à 5,3) a révélé que la spéciation des fluorures (figure 7.1) se composait majoritairement de la cryolithe insoluble (Na_3AlF_6) et du fluorure d'aluminium (AlF_3) généralement peu soluble. Ainsi, la valeur de pH obtenue en fin de traitement (pH=5,3) limiterait la solubilisation des fluorures.

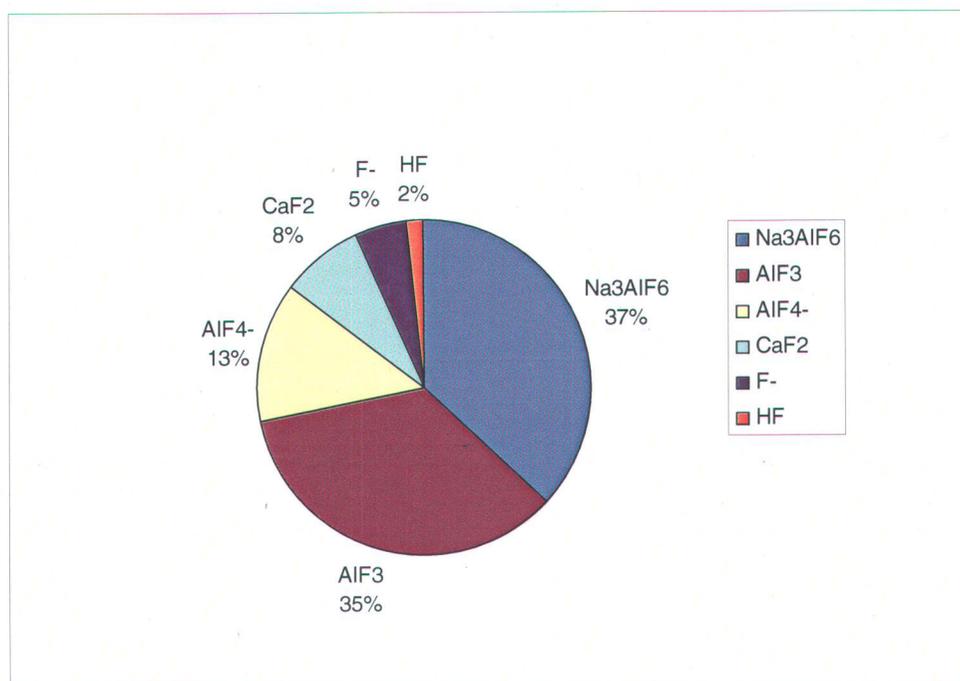


Figure 7.1 Répartition des espèces de fluorures présente en solution dans le lixiviat de l'essai E-2 (pH=5,3) obtenue par simulation avec le logiciel MINEQL+ (version 4.5). Conditions de simulation : ($[Al]_T = 357 \text{ mg L}^{-1}$, $[F]_T = 701 \text{ mg L}^{-1}$, $[Ca]_T = 93 \text{ mg L}^{-1}$, $[Na]_T = 985 \text{ mg L}^{-1}$, $[SO_4]_T = 1134 \text{ mg L}^{-1}$ (pH = 5,3) et $T = 25^\circ C$, système fermé et solides non-exclus

Dans le cas de l'essai contrôle CONT-1, lequel a été réalisé sans ajout de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 ($[\text{Al}]_T = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{F}]_T = 81 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Ca}]_T = 37 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}]_T = 177 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{SO}_4]_T = 128 \text{ mg L}^{-1}$; pH final égal à 6,4), les prédictions de MINEQL+ version 4.5 ont dévoilé que le fluorure de calcium (CaF_2), les ions fluorures (F^-), les fluorures d'aluminium (AlF_3 et AlF_4^-) étaient les formes de fluorures initialement présentes (Figure 7.2).

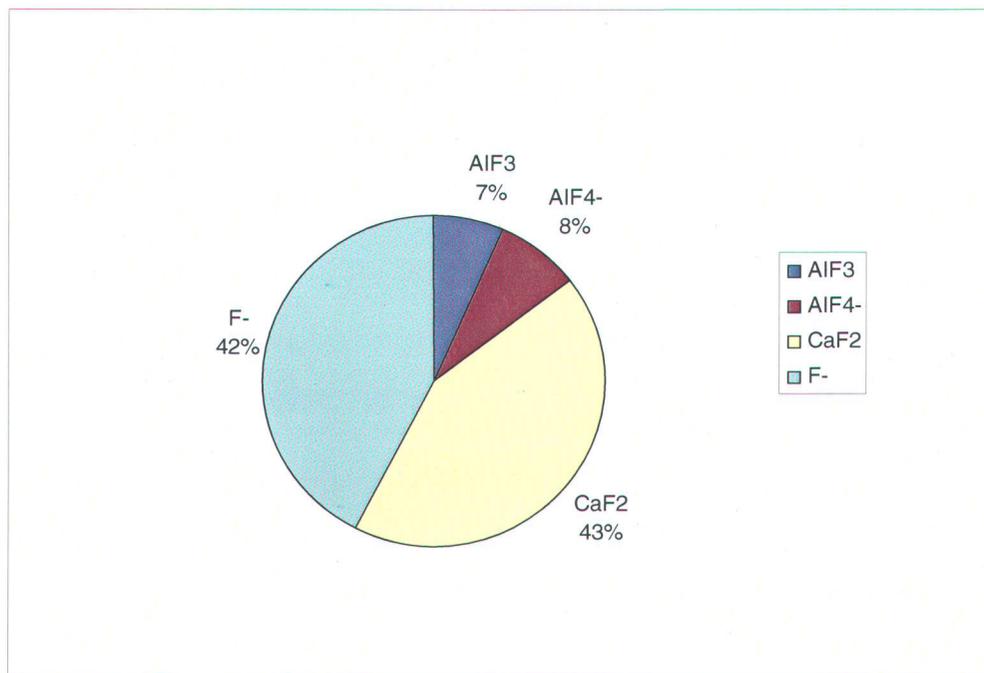


Figure 7.2 Répartition des espèces de fluorures présente en solution dans le lixiviat de l'essai contrôle CONT-1 (pH=6,4) obtenue par simulation avec le logiciel MINEQL+ (version 4.5). Conditions de simulation : $[\text{Al}]_T = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{F}]_T = 81 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Ca}]_T = 37 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}]_T = 177 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{SO}_4]_T = 128 \text{ mg L}^{-1}$; (pH = 6,4) et $T = 25^\circ\text{C}$, système fermé et solides non-exclus.

Il faut souligner que la concentration en ions fluorures dans le cas de cet essai CONT-1 était de 8,5 fois inférieure à celle de l'essai E-2. Ces faibles concentrations en ions fluorures (81 mg L^{-1}) et en ions aluminium (17 mg L^{-1}) utilisées lors de la modélisation de l'essai CONT-1 pourrait expliquer l'absence de croylithe insoluble.

Lorsque les agents stabilisants $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 ont été ajoutés en excès à des concentrations respectives équivalentes à 908 et 355 mg L^{-1} (essai E-3, pH final =4,8), il s'est uniquement formé d'après MINQEL+ version 4.5, des complexes de fluorures sous la forme AlF_3 , AlF_2^+ , AlF_4^- .

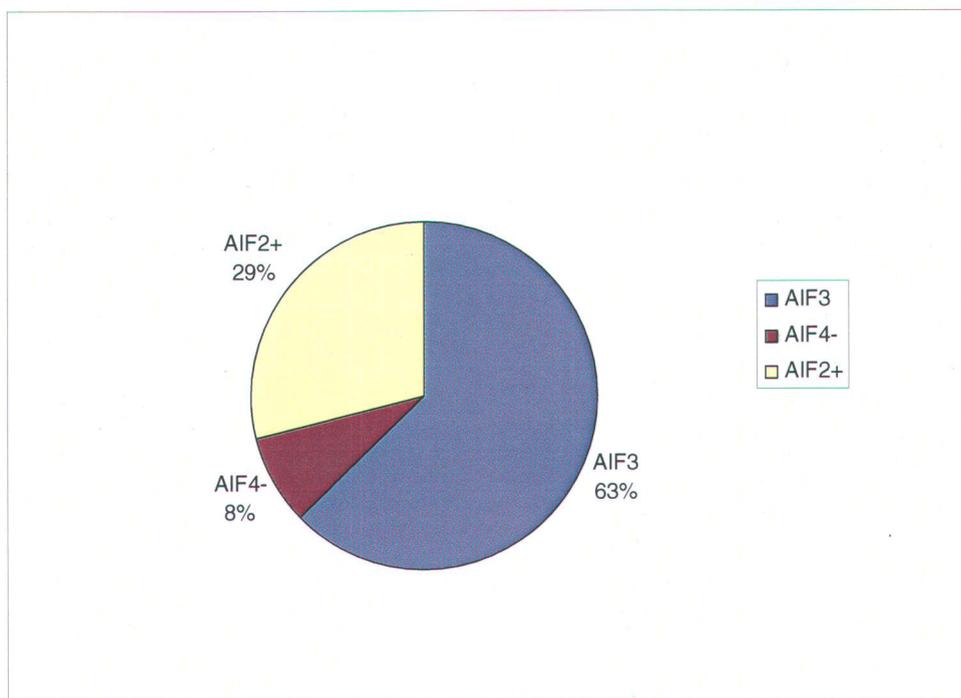


Figure 7.3 Répartition des espèces de fluorures en solution dans le lixiviat de l'essai E-3 (pH=4,8) obtenue par simulation avec le logiciel MINEQL+ (version 4.5). Conditions de simulation : $[\text{Al}]_T = 581 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{F}]_T = 965 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Ca}]_T = 128 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}]_T = 1460 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{SO}_4]_T = 1851 \text{ mg L}^{-1}$; et $T = 25^\circ\text{C}$

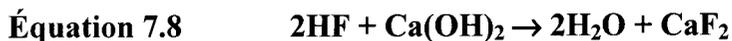
À des valeurs de pH inférieures à 5 et en présence d'un excès d'ions aluminium, les fluorures peu solubles comme CaF_2 et Na_3AlF_6 passeraient en solution sous formes d'ions F^- lesquels formeraient préférentiellement des complexes avec les ions aluminium.

Ainsi, l'analyse des modélisations par MINEQL+ version 4.5 dans les conditions relatives à l'essai E-2 (pH=5,3) révèle que l'ajout des agents stabilisants $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ et Na_2SO_4 à des concentrations respectives de 237 et 605 mg L^{-1} confirme finalement l'hypothèse selon laquelle il se formerait de la cryolithe ce qui favoriserait une réduction de la portion lixiviable. En ce qui concerne l'essai E-3, la baisse du pH engendrée par l'ajout des agents stabilisants en excès, diminue dans ces conditions la formation de cryolithe. Il avait été mentionné dans le paragraphe 4.2 que la formation possible de cryolithe devrait entraîner une baisse des concentrations des ions Na^+ et Al^{3+} présents dans le filtrat de déshydratation des résidus stabilisés. Mais l'analyse des résultats présentés dans ce même paragraphe démontrait une augmentation de la concentration de ces ions dans le filtrat de déshydratation des résidus stabilisés. En fait, la hausse de la concentration de ces ions serait probablement due à la baisse du pH laquelle favoriserait la dissolution de composés intrinsèquement présents sur les résidus d'aluminerie.

Outre son incidence sur la solubilisation des fluorures, la valeur du pH final du traitement de stabilisation des résidus Ec04, joue également un rôle déterminant sur la quantité de fluorures lixiviée lors du test TCLP. Plus la valeur de pH obtenue à la fin du traitement de lixivation est faible, plus la portion lixiviable des ions fluorures lors du test TCLP effectué avec le fluide N°1 (pH=4,93) sera grande. Les résidus traités obtenus lors des essais de lixivations dont les valeurs finales de pH sont supérieures à 5, ont montré un respect de la valeur recommandée pour les fluorures lors du test TCLP. Ainsi, dans le cas des essais E-1, E-2, E-5 et E-6, la valeur de pH

obtenue en fin de traitement (pH>5) va favoriser une réduction de la portion lixiviable des ions fluorures lors du test TCLP. Ceci est notamment dû à la faible solubilité des ions fluorures dans des environnements proche de la neutralité.

D'autres essais de stabilisation ont été effectués au cours de cette étude. Ces essais effectués à l'aide d'hydroxyde de calcium ont donné de meilleurs résultats pour des concentrations d'hydroxyde de calcium variant entre 10 et 12 g L⁻¹ dans une suspension de résidus E_C de 100 g L⁻¹. À la suite de ce traitement, l'application du test TCLP sur le résidu stabilisé confère à ce dernier la propriété de matière résiduelle non dangereuse. Des teneurs minimales en ion fluorure (respectivement 110 et 115 mg L⁻¹) ont été enregistrées, lesquelles teneurs étaient inférieures à la norme recommandée (150 mg L⁻¹). Deux phénomènes sont mis en évidence lors du traitement de stabilisation à la chaux. Le premier phénomène précoce se définit par la séquestration rapide des ions fluorures en solution sous forme de CaF₂, dont les réactions probables se résumeraient de la manière suivante :



Le second phénomène lequel est tardif, est responsable de la lixiviation des fluorures généralement insolubles en solution aqueuse. La dissolution lente de l'hydroxyde de calcium entrainerait une augmentation progressive du pH de la solution, propice à la solubilisation des fluorures. La dissolution de la cryolithe serait principalement due à la présence en grande

quantité des ions OH⁻ lesquels vont former des complexes avec l'ion métallique Al sous forme de Al(OH)₄⁻.

Par ailleurs, l'utilisation d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium pour le traitement des résidus d'aluminerie E_C04 (10% p v⁻¹) provoque également une augmentation de la basicité du résidu traité. Comme il a été souligné précédemment, et en accord avec les observations faites par Personnet (1999), la solubilisation des fluorures est pH dépendante. Leur solubilité augmente dans des environnements acide et basique mais est réduite à des valeurs de pH proche de la neutralité. De ce fait, la basicité du résidu traité résultante respectivement de l'application de sulfates d'aluminium et de sodium ou de l'hydroxyde de calcium en quantité croissante aurait une influence sur la quantité de fluorures lixiviée lors du test TCLP réalisé après la validation du choix du fluide No°1 (pH=4,93) comme la solution d'extraction. Lors du test TCLP, la mise en contact du fluide d'extraction No°1 avec le résidu traité et stabilisé à la chaux entrainerait une légère hausse de la valeur du pH du fluide d'extraction (entre 5,2 et 5,7) qui limiterait la lixiviation des ions fluorures, contrairement aux résidus traités issus des traitements de stabilisation en présence d'un excès de sulfates d'aluminium et sulfates de sodium. L'influence du pH du résidu traité expliquerait les concentrations élevées mesurées lors du test TCLP à partir des résidus issus de la lixiviation acide en présence de H₂SO₄.

Les essais de décontamination pour les polluants organiques ont consisté à effectuer des lavages des résidus d'aluminerie avec différents types de surfactant non ionique et amphotères à une concentration supérieure à la CMC. Ces essais ont permis d'évaluer l'efficacité du surfactant à mobiliser et solubiliser les molécules de HAP. Les essais ont démontré que la capacité du

surfactant à mobiliser les molécules de HAP est dépendante de plusieurs facteurs parmi lesquels, dont les propriétés physico-chimiques des contaminants, la structure du surfactant, les interactions HAP/HAP, les interactions entre le contaminant et le surfactant, et de la nature de matrice. Les meilleurs taux d'enlèvement du contaminant principal (benzo(b,j,k)fluoranthène) ont été obtenus avec le surfactant amphotère biodégradable cocoamdopropyl hydroxysultaïne (CAS), lequel n'a jamais été le sujet de recherche dans le domaine des technologies environnementales. Bien que les surfactants Tween 80 et Triton X aient également provoqué l'enlèvement de HAP sur des résidus d'aluminerie, le choix de l'utilisation du surfactant CAS pour nos essais de décontamination des résidus d'alumineries a aussi été influencé par l'aspect économique. En effet, le coût du surfactant CAS ($1,75\$ \text{ kg}^{-1}$) étant nettement inférieur à ceux des surfactants Tween 80 ($3,49\$ \text{ kg}^{-1}$) et Triton X-100 ($4,89 \text{ kg}^{-1}$) (Produits chimiques CCC Ltée Canada, Colors and Chemical Limited, Montréal, Canada).

Le pourcentage d'enlèvement de benzo(b,j,k)fluoranthène enregistré lors des essais de lavage avec le CAS a été évalué à 35%. Ce pourcentage d'enlèvement a été amélioré lorsque les essais de lavages ont été couplés remplacés par des opérations de flottation en présence de surfactant CAS. Le pourcentage d'enlèvement du benzo(b,j,k)fluoranthène a alors atteint une valeur de 45%. L'étude des paramètres tels que la concentration en surfactant CAS, et la concentration massique de la pulpe pendant les essais de flottation ont permis de déterminer les conditions optimales d'enlèvement du benzo(b,j,k)fluoranthène. Ces conditions optimales ont été sélectionnées en fonction de l'efficacité d'enlèvement des HAP dans les résidus traités, mais également en fonction de la production de déchets dangereux. Ainsi, une concentration en CAS de 0,25% (p p^{-1}) et une concentration en solides totaux de la pulpe de 15% (p v^{-1}) sont les

principaux paramètres qui ont été ciblés pour la décontamination des résidus d'aluminerie, puisqu'ils permettent d'obtenir un bon rendement d'enlèvement du benzo(b,j,k)fluoranthène (57 à 68%) avec une production modérée de déchets dangereux (10% p p⁻¹).

La série de tests effectués pour l'enlèvement des ions fluorures et les HAP a abouti au développement d'une technologie d'assainissement des résidus d'aluminerie. Cette dernière partie représente l'objectif principal de la thèse. La configuration du procédé développé s'agence de la manière suivante : une étape de flottation en présence de surfactant CAS, suivi d'une stabilisation par CaOH₂, puis d'une étape de neutralisation des effluents par H₂SO₄. L'expérimentation de ce procédé combiné sur les résidus d'aluminerie E_C05 a été réalisée en boucles, c'est-à-dire avec une recirculation des eaux de procédé. Les deux premières étapes du procédé visent à réduire les concentrations initiales des agents de contaminations organiques (HAP) et inorganiques (fluorures) des résidus d'aluminerie. Les résultats enregistrés à la suite des deux premières étapes du procédé ont confirmé ceux obtenus lorsque ces deux traitements étaient effectués séparément. Ils se résument par un taux moyen d'enlèvement de benzo(b,j,k)fluoranthène évalué à 66% lors du traitement par flottation des résidus d'aluminerie en présence de surfactant CAS et une concentration en ion fluorures se limitant en moyenne à 67 mg L⁻¹ lors de l'application du test TCLP à l'issue de la seconde étape de traitement à la chaux. Ainsi, les résultats obtenus au terme des deux premières étapes du procédé permettent de considérer le résidu traité comme matière résiduelle non dangereuse. En outre, l'opération de recirculation des eaux de procédés (6 cycles), n'affecte pas l'efficacité du procédé à réduire les concentrations de polluants. Ceci est très prometteur pour le développement d'un procédé industriel opérant avec des cycles de décontamination plus élevés (25 ou 50 cycles). Il semblerait qu'un nombre élevé de cycles de décontamination ne nuise pas à la performance du procédé.

L'énoncé de cette hypothèse trouve son origine suite aux deux observations suivantes : les eaux de procédés injectées au début de chaque cycle subissent lors du cycle précédent, une étape de neutralisation (pH=7), et les intrants du procédé qui sont le surfactant CAS (0,25% p p⁻¹) et l'hydroxyde de calcium (8% p v⁻¹), indispensables à la décontamination des résidus, sont ajoutés à chaque cycle de décontamination excluant ainsi l'épuisement de ces composés lors de tout cycle ultérieur.

Cependant, la neutralisation des effluents en présence de H₂SO₄ n'a pas donné les résultats attendus. Dans le procédé effectué en boucle, la diminution du pH réalisé sur le liquide L3 (obtenu à l'issue de la stabilisation) à une valeur égale à 7 a entraîné, après une étape de filtration la formation du liquide L4 et du résidu SR2. La concentration moyenne en ions fluorures mesurée dans le liquide L3 (300 mg L⁻¹) était légèrement supérieure à celle obtenue dans le liquide L4 (277 mg L⁻¹). Ces résultats ne confirment pas la récupération des ions fluorures obtenue lors des tests de neutralisation des effluents réalisés antérieurement, où les pourcentages de fluorures précipités ont atteint des valeurs de 98%. La neutralisation des effluents par H₂SO₄ subséquente aux deux premières étapes du procédé (flottation en présence de CAS et stabilisation à la chaux) a permis une récupération faible des fluorures. La production de matières résiduelles dangereuse (14%) occasionnée lors de l'étape de flottation constitue une perte de matière qui pourrait être l'une des causes de l'obtention d'un faible taux de récupération des fluorures. La quantité moyenne de fluorures mesurée dans les concentrés de flottation était en moyenne de 1630 ± 3524 mg. Une autre hypothèse envisagée serait qu'il se produise des interactions entre les ions métalliques présents en solution et les charges positives et négatives du surfactant amphotère CAS, ce qui limiterait la précipitation des ions fluorures.

Conclusions et recommandations

Ce travail visait à développer et optimiser le développement d'un procédé de décontamination des résidus d'aluminerie combinant une étape décontamination pour les polluants organiques et une autre pour les contaminants inorganiques. La configuration pour les deux types de décontamination dépend du choix des techniques sélectionnées. D'une manière plus spécifique, les objectifs de cette étude se résumaient ainsi :

- Sélectionner et tester à partir d'une gamme de surfactants, une solution capable de solubiliser ou d'augmenter la disponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques qui se trouvent associés à des particules dans les résidus d'aluminerie;
- Exploiter les propriétés tensioactives et moussantes de ce surfactant présentant les meilleures performances de mobilisation des HAP pour concentrer les contaminants organiques et augmenter le pourcentage d'enlèvement des HAP lors d'un traitement effectué en cellule de flottation;
- Mettre en œuvre une voie de décontamination des contaminants inorganiques tels les fluorures, laquelle impliquait une opération de lixiviation en milieu acide ou de stabilisation en présence de solutions de sulfate de sodium et d'aluminium ou de chaux hydratée;
- Évaluer l'efficacité de la combinaison de ces deux traitements de décontamination appliqués dans un procédé avec recirculation du lixiviat.

Afin de développer un procédé de traitement adéquat, la première partie de la thèse s'est intéressée à la caractérisation chimique et physique des différents échantillons de résidus d'aluminerie. Les résidus d'aluminerie sont composés de résidus de cuves R_{CU} , de creusets R_{CR} , de nettoyages des épurateurs R_{EP} et de nettoyage conduits de ventilation R_{NC} . L'analyse chimique des différents échantillons a révélé la présence de fortes teneurs en ions fluorures dans les quatre types de résidus et dans l'échantillon composite. Par la suite, le test TCLP réalisé pour les ions fluorures sur l'échantillon composite des résidus d'aluminerie a permis de mettre en évidence le caractère dangereux de la fraction de particules de diamètre $< 50 \mu m$ qui représente 68% de l'échantillon composite. Les concentrations en ions fluorures étaient supérieures à la valeur réglementée (150 mg L^{-1}). Les résultats d'analyses pour les polluants organiques ont révélé que le benzo(b,j,k)fluoranthène demeurait le principal contaminant organique décelé dans les échantillons de R_{EP} , R_{NC} et E_C , avec une concentration moyenne supérieure à $1\,000 \text{ mg kg}^{-1}$.

La seconde partie de l'étude a permis d'évaluer l'efficacité de procédés de traitement pour l'extraction des ions fluorures. Le choix d'un procédé de décontamination s'est orienté vers le traitement par stabilisation chimique utilisant l'action de Ca(OH)_2 seule, visant à piéger ou à séquestrer les ions fluorures et, ainsi, minimiser les risques de relargage de ces contaminants dans l'environnement. L'application du test TCLP sur le résidu stabilisé confère à ce dernier la propriété de matière résiduelle non dangereuse. Des teneurs minimales en ion fluorure ont été enregistrées, lesquelles teneurs étaient inférieures à la norme recommandée (150 mg L^{-1}). L'élaboration de ce procédé de décontamination par stabilisation chimique a abouti à la mise en œuvre d'une étape de récupération des ions fluorures présents dans le filtrat de déshydratation des résidus stabilisés. Le traitement de ce filtrat par une simple baisse du pH initial (11,9 à 12,0) à des valeurs comprises entre 7,0 et 8,5 à l'aide d'un acide inorganique (H_2SO_4) a permis de

récupérer jusqu'à 98% de fluorures par co-précipitation et/ou adsorption. Les essais ont démontré que les ions aluminium jouaient un rôle déterminant dans la récupération des fluorures. Cette dernière serait par conséquent liée à la spéciation des composés ioniques en solution, qui est elle-même dépendante du pH.

La troisième partie de la thèse concerne les traitements de décontamination pour les polluants organiques. Les essais de lavages des résidus d'aluminerie avec différents types de surfactant non ionique et amphotères à une concentration supérieure à la CMC, ont permis d'évaluer l'efficacité du surfactant à mobiliser et solubiliser les molécules de HAP. Les essais ont démontré que la capacité du surfactant à mobiliser les molécules de HAP est dépendante de plusieurs facteurs parmi lesquels, dont les propriétés physico-chimiques des contaminants, la structure du surfactant, les interactions HAP/HAP, les interactions entre le contaminant et le surfactant, et de la nature de matrice. Le surfactant amphotère biodégradable cocoampropyl hydroxysultaine (CAS) dont l'application est innovante dans les procédés de décontamination, a été sélectionné pour sa capacité à solubiliser les molécules organiques de HAP mais également pour son coût peu élevé comparativement au triton X-100 et au Tween 80. Des opérations de flottation en présence de surfactant CAS ont permis d'améliorer l'efficacité du surfactant à déloger les polluants organiques de la matrice à décontaminer. L'étude des paramètres tels que la concentration en surfactant CAS, et la concentration massique de la pulpe pendant les essais de flottation ont permis de déterminer les conditions optimales d'enlèvement du benzo(b,j,k)fluoranthène. Ces conditions optimales ont été sélectionnées en fonction de l'efficacité d'enlèvement des HAP dans les déchets traités, mais également en fonction de la production de matières dangereuses.

La dernière partie de la thèse a pour objet d'étude l'efficacité d'un procédé combiné et testé avec recirculation des eaux (en boucle) pour la décontamination des résidus d'aluminerie. Les principales étapes de ce procédé sont: une étape de flottation en présence de surfactant, suivi d'une stabilisation par Ca(OH)_2 , puis d'une étape de neutralisation des effluents par H_2SO_4 . L'étape de neutralisation du procédé n'a pas donné les résultats attendus en raison de l'abattement minime des ions fluorures observé dans les effluents finaux. Des interrogations se soulèvent quant à l'utilité de cette étape. Par conséquent, il serait important d'entreprendre dans un avenir proche des tests de décontamination selon le procédé développé, sans toutefois réaliser l'étape de neutralisation la récupération des ions fluorures et ce, afin d'évaluer l'impact de cette étape sur le procédé. Malgré tout, ce procédé de traitement des résidus d'aluminerie nouvellement établi offre une alternative à la pratique actuelle de gestion de ces rejets industriels, laquelle consiste à un enfouissement sécuritaire après un transport sur de longues distances. Le procédé génère également une quantité de matières dangereuses équivalente à 14% de la masse initiale du résidu traité.

Afin d'optimiser les performances de ce procédé, des expériences complémentaires devront être réalisées de manière à le rendre plus efficace et à démontrer son plein potentiel commercial. Sur le plan technique, un développement à envisager consisterait à réduire ou traiter la quantité de matière dangereuse générée au cours de l'opération de flottation. L'option visant à introduire dans le procédé une unité de traitement des ces matières dangereuses générées par flottation en colonne est présentement à l'étude. Il serait également intéressant d'étudier les performances d'un procédé réalisant de manière simultanée les étapes de flottation en présence de surfactant CAS et de stabilisation à la chaux. Dans cette configuration, il serait intéressant de suivre l'efficacité d'un tel procédé en fonction de la concentration en Ca(OH)_2 ajoutée. Sur le plan

théorique, il serait également nécessaire d'effectuer des essais supplémentaires pour étudier de façon plus approfondie les mécanismes de solubilisation des HAP en présence de surfactant CAS.

Dans une perspective d'avenir, il serait également judicieux de tester ce procédé à l'échelle pré-industrielle.

Références

- Abo-El Seoud M., R. El-Motaium, M.I. Batarseh et R. Kreuzig (2004) Impact of gamma radiation on the degradability of polynuclear aromatic hydrocarbons in Egyptian sewage sludge. *Fresenius Environ. Bull.*, 13(1), 52-55.
- Alcan, (2003) *Rapport annuel*. Alcan, Québec, QC, Canada.
- Alcan Metal Primaire (2005) *Rapport sur la durabilité 2005*. Alcan, Québec, QC, Canada.
- APHA, AWWA et WPCF (1999) *Standards Methods for Examination of Water and Wastewaters*. 20th Edition, American Public Health Association, Washington, DC, États-Unis.
- Atanaga H.I., R.J. Haines et F.M. Wallis (2003) The use of surfactants as possible enhancers in bioremediation of creosote contaminated soil. *Water Air Soil Pollut.*, 142(1), 137-149.
- Bai G., M. L. Brusseau et R. M. Miller (1998) Influence of cation type, ionic strength, and pH on solubilization et mobilization of residual hydrocarbon by biosurfactant. *J. Contam. Hydrol.*, 30, 265-279.
- Bernal-Martinez A. (2005) *Élimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation – digestion anaérobie*. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, Montpellier, France.
- Bickert, C., M. Reverdy, et P. B. Personnet (1999) Treatment and reuse of spent potlining. *TMS Technical Annual meeting Aluminium Reduction Technology*, Aluminium Pechiney.

Blayden, L. C., et S. G. Epstein (1984). Spent potlining Symposium. *Journal of Metals*. July 1984.

Blazy P. et E.-A. Jdid (2005) *Flottation : mécanismes, réactifs aspects pratiques*. Techniques de l'ingénieur. Volume W2. Paris, France.

Boffeta P., N. Jourenkova et P. Gustavsson (1997) Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Cause Control*, 8(3), 444-472.

Bongo G., G. Mercier, M. Chartier, A. Dhenain et J.F. Blais (2007a) Treatment of aluminium plant hazardous wastes containing fluorides and PAH. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*. (article soumis).

Bongo G., G. Mercier, P. Drogui et J.F. Blais (2007b) Treatment of aluminium wastes contaminated by PAH by flotation using amphoteric surfactants. *Environ. Technol.* (article soumis).

Bongo G., P. Drogui, G. Mercier, M. Chartier et J.F. Blais (2007c) Traitement et stabilisation chimique des résidus d'aluminerie contaminés en ions fluorures. *J. Environ. Eng. Sci.* (article soumis).

Bonnard N., M.-T. Brondeau, M. Falcy, D. Jargot, et O. Schneider (2006) Fluorure d'hydrogène et solutions aqueuses. *Fiche Toxicologique FT 6*. Editions 2006. Institut national de recherche et de sécurité (France).

- Bontron J.C., P.B. Personnet et J.M. Lamerant (1993) *Process for wet treatment of spent pot linings from Hall-Heroult electrolytics cells*. Brevet américain, No. 5,245,116.
- Bouchard G. (2002) *Alcan Metal Primaire*. Québec, QC, Canada.
- Bouchard N (1998) *Pyrolyse de divers brais utilisés dans la technologie Soderberg et analyse des matières volatiles*. Mémoire de Maitrise, Université du Québec, Chicoutimi, QC, Canada.
- Cerniglia C.E. (1984) Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Adv. Appl. Microbiol.*, 30, 31-71.
- Champion J.T., J.C. Gilkey, H. Lamparski, J. Retterer et R.M. Miller (1995) Electron microscopy of rhamnolipid (biosurfactant) morphology: effects of pH, cadmium and octadecane. *J. Environ. Qual.*, 24, 19-28.
- Cheah E.P.S., D.D. Reible, K.T. Valsaraj, D.W. Constant, B.W. Walsh et L.J Thibodeaux (1998) Simulation of soil washing with surfactants. *J. Hazard. Mater.*, 59, 107-122.
- Cheng K.Y. et J.W.C. Wong (2006) Combined effect of nonionic surfactant Tween 80 and DOM on the behaviors of HAP in soil-water system. *Chemosphere*, 62, 1907-1916.
- Choate W. T., et J. A. S Green (2003) *US energy requirement for aluminium production, historical perspectives, theoretical limits and news opportunities*.
- CNRC (Conseil National de Recherche du Canada) (1983) *Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu aquatique : formation, source, devenir et effets sur le biote*.

Comité associé du Conseil national de recherches sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement, Ottawa, ON, Canada.

Collin F. (2000) *Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés*. Académie des Sciences, Rapport No. 44, Tec & Doc (Editions) - Lavoisier, Paris, France, 417 p.

Cuypers C., T. Pancras, T. Grotenhuis et W. Rulkens (2002) The estimation of PHA bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl cyclodextrins and Triton-X extractions techniques. *Chemosphere*, 46(8), 1235-1245.

Dadkhah A.A. et A. Akgerman (2002) Hot water extraction with in situ oxidation: HAPs removal from soil. *J. Hazard. Mater.*, B93, 307-320.

Danzer J. et P. Grathwohl (1997) Coupled transport of PAH and surfactant in natural aquifer material. *Phys. Chem. Earth*, 23(2), 237-243.

Dauerman L. (1997) *Microwave-assisted pyrolysis of waste polyaromatic hydrocarbons*. Brevet américain, No. 5,698,762.

Dhenain A., G. Mercier, J.F. Blais, et M. Bergeron (2006) HAP removal from black sludge from aluminium industry by flotation using non ionic surfactants. *Environ. Technol.*, 26, 1019-1030.

Downs A.J., I. Polmear, K.A. Evans et D.J. Tuck (1993) *Chemistry of aluminium, gallium, indium et thallium*. Blackie Academic & Professional, United States, 530 p.

Edwards D.A., A. Zafar et R.G. Luthy (1994) Distribution of nonionic surfactant et phenanthrene in a sediment/Aqueous System. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1550-1560.

Edwards D.A., R.G. Luthy et Z. Lui (1991) Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar non ionic surfactant solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 127-133.

Environnement Canada (1986) *Avis sur les fluorures d'origine industrielle dans l'environnement québécois*. Gouvernement du Québec, Conseil Consultatif de l'Environnement, Québec, QC, Canada.

Environnement Canada (1993) *Les fluorures inorganiques*. Groupe Communication Canada - Édition, Ministère des Approvisionnements et Services Canada, Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, Canada.

Environnement Canada (1994) Loi canadienne pour la protection et l'environnement : *Les hydrocarbures aromatiques polycycliques*. Gouvernement du Canada Santé Canada III Coll.

Flotron V., C. Delteil, Y. Padellec et V. Camel (2005) Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, 59(10), 1427-1437.

Gabet S. (2004) *Remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique*". Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges, France.

- Gariépy R., A.L. Proulx et R. Violette (1992) Réduction des émissions de HAP des salles de cuves Soderberg à goujons horizontaux. Conférence sur les substances toxiques, 1-2 avril 1992, Montréal, QC, Canada, pp. 59-73.
- Gibbs V. Bakshi et E.J. Dolin (1998) Perfluorocarbon (PFC) generation at primary aluminum smelters. Dans: *Light Metals 1998*. Welch B.J. (Éd.), TMS Annual Meeting, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, États-Unis, pp. 277-285.
- Goi A. et M. Trapido (2004) Degradation of polycyclic aromatics hydrocarbons in soil: The Fenton reagent versus ozonation. *Environ Technol.*, 25, 155-164.
- Goldberg S., J.A. Davis et J.D. Hem (1996) The surface chemistry of aluminium oxides and hydroxides. Dans: *The environmental chemistry of aluminum, Second Edition*. Sposito G. (Éd.), Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, FL, États-Unis, pp. 271-331.
- Goodes C.G. et G.A. Grant (1990) *Recovery of fluoride values from waste materials*. brevet américain, No. 4,900,535.
- Grishchenkov V.G., R.T. Townsend, T.J. McDonald, R.L. Autenrieth, J.S. Bonner et A.M. Boronin (2000) Degradation of petroleum hydrocarbons by facultative anaerobic bacteria under aerobic and anaerobic conditions. *Process Biochem.*, 35(9), 889-896.
- Grjotheim K. C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky, et J. Thonstad (1977) *Aluminium electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult process*. Aluminium Verlag, Dusseldorf 1977.

- Hardaway C., K.Gauthreaux, J. Sneddon et J.N. Beck (1999) Evaluation of contaminated sediments by toxicity characteristic leaching procedure extraction techniques. *Microchemical J.*, 63(3), 398-404.
- Harrison P.T.C. (2005) Fluoride in water: A UK perspective". *J. Fluorine Chem.*, 126, 1448-1456.
- Herbes S.E. et L.R. Scwall (1978) Microbial transformation of polycyclic aromatics hydrocarbons in pristine and petroleum contaminated sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 35, 306-316.
- Hind A. R., Bhargava S. K. et Grocott S. C. (1999) The surface chemistry of Bayer Process solids : a review. *Colloids and surface.* 146, 359-374.
- Hu C.Y., S.L. Lo et W.H. Kuan (2003) Effects of co-existing anions of fluoride removal in electrocoagulation process using aluminium electrodes. *Water Res.*, 37, 4513-4523.
- Hu C.Y., S.L. Lo, W.H. Kuan et Y.D. Lee (2005) Removal fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation. *Water Res.*, 39, 895-901.
- Industrie Canada, (2002). *L'industrie de l'aluminium de première fusion.*
http://www.nccp.ca/NCCP/national_stakeholders/pdf/1_d_alluminum_f.pdf
- John W.W., G. Bao, W.P. Johnson et T.B. Stauffer (2000) Sorption of non ionics surfactants oligomers to sediment PCE DNALP: Effect on PCE distribution between water et sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 34(4), 672-679.

- Juhasz A.L. et R. Naidu (2000) Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 45, 57-88.
- Kaaber H. et M. Mollgard (1996) *Process for recovering aluminium and fluorine from fluorine containing waste materials*. Brevet américain, No. 5,558,847.
- Kasireddy V.K, J.L. Bernier et F.M. Kimmerle (2002) *Recycling spent pot linings*. Demande de brevet américain, No. 20020114748.
- Keith I. et W. Telliard (1979) Priority pollutants; a perspective view. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 416-423.
- Koné, M., 2003. *Développement et optimisation d'un procédé ex-situ de récupération des hydrocarbures dans des sédiments fins et contaminés*. Thèse INRS-Eau Terre Environnement.
- Kukor J.J. et N. Kyoungphile (2004) *Remediation of contaminates including low bioavailability hydrocarbons*. Brevet américain, No. 7,056,061 B2.
- Landry B. (1997) *Génie environnemental*. Les Éditions le Griffon d'argile. Québec, QC, Canada.
- Lecomte P. (1995). *Les sites pollués: Traitement des sols et des eaux souterraines*. Tec & Doc (Editions) - Lavoisier, Paris, France.
- Li J. et B.H. Chen (2002) Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chem. Eng. Sci.*, 57(14), 2825-2835.

- Lianos P. et R. Zana (1981). Fluorescence probe studies of effect of concentration on the state of aggregation of surfactants in aqueous solution. *Journal of Colloids and Interface Science* 84 (1),100-107.
- Liu Z., S. Laha et R.G. Luthy (1991) Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons compounds in soil-water suspensions. *Water Sci. Technol.*, 23, 475-485.
- Lopez J., R. Iturbe et L.G. Torres (2004) Washing of soil contaminated with HAPs and heavy petroleum fractions using two anionic and one ionic surfactant: effet of salt addition. *J. Environ. Sci. Health*, A39(9), 2293-2306.
- Lopez Valdivieso A., J.L. Reyes Bahena, S. Song et R. Herrera Urbina (2006) Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the α -Al₂O₃/aqueous solution interface. *J. Colloids Interf.*, 298, 1-5.
- Lunde G. et A. Bjørseth (1977) Polycyclic aromatic hydrocarbons in long-range transported aerosols. *Nature*, 268, 518-519.
- Mackay D., W.Y. Shui et K.C. Ma (1992) *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Lewis Publishers, 2, 1992.
- Makkar R.S. et K.J. Rochne (2003) Comparison of synthetic surfactant et biosurfactant in enhancing biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22(10), 2280-2292.
- Margolis N. (1997) *Energy and environmental profile of US aluminum industry*. Energetico Colombia Maryland, www.oit.doe.gov/aluminum/pdfs/alprofile.pdf

Marks J., R. Roberts, V. Bakshi et E. Dolin (2000) Perfluorocarbon (PFC) generation during primary aluminum production. Dans: *Light Metals 2000*. Peterson R.D. (Éd.), TMS Annual Meeting, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, États-Unis, pp. 365-371.

MDDEP (2006) Méthode d'analyse; Détermination des cyanures ; méthode colorimétrique automatisée avec la pyridine et l'acide butyrique-distillation Manuelle. Méthodde MA300-CN1.1. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parc. Gouvernement du Québec, Québec (Québec) Canada, 25 p.

MENV (1997) *Règlement sur les matières résiduelles dangereuses (D,1,1310-97) 50 129 g.O.II, 6681) c. Q-2, r 15,2,2"*. Ministère de l'Environnement du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 50 p.

MENV (2001) *Méthode MA. 400-HAP 1,1,1 Méthode d'analyse. Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques: Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse"*. Ministère de l'Environnement du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada.

MENV (2004) *Règlements sur les matières dangereuses*. Ministère de l'Environnement du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada.

Menzie C.A., B.B. Potocki et J. Santodonato (1992) Exposure to carcinogenic HAPs in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1278-1284.

Mercier G., J.F. Blais, G. Bongo, P. Drogui, M. Chartier et A. Dhenain (2007) *Procédé de traitement des résidus d'alumineries contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et du fluorure*. Déclaration d'invention et demande provisoire de brevet au Canada, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada.

Mihelcic J.R. et Luthy R.G. (1988) Degradation of polycyclic hydrocarbons compounds under various redox conditions in soil-water systems. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54(5), 1188-1198.

Ministère de l'Environnement et de la Faune (1996) *Lieux d'enfouissement sécuritaire. Guide d'implantation et de gestion*. Publications du Québec, Envirodoq EN950018, Sainte-Foy, QC, Canada, 82 p.

Mirtchi A.A., A.L. Proulx et L. Castonguay (1995) Reduction of the PAH emissions for horizontal stud Soderberg potrooms. *Light Metals*, 60, 1-607.

Moufti A. et M. Mountadar (2004) Lessivage des fluorures et des métaux à partir d'une cendre à charbon. *Water Qual. Res. J. Can.*, 39(2), 113-118.

Nam K. et J.J. Kukor (2000) Combined ozonation and biodegradation for remediation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Biodegradation*, 11, 1-9.

Neff J.M. (1979) *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects*. Applied Science Publishers Ltd., Essex, Angleterre, 262 p.

NIST, National institute of Standards and technology (1990). *Certificate of analysis , standart reference material 2704, buffalo river sediment*. Gaithersburg MD.

Orth Jr., O.G. Orth et D. Richard (1978) *Recovery of sodium fluoride and other chemicals spent carbon liners*. Brevet américain, No. 4,113,831.

Pandey S. J. Acree et J.C. Fetzer (1998). Spectroscopic investigations in molecularly organized solvent media. Part 5. Fluorescence behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons dissolved in cetylpyridinium chloride+zwitterionic and cetyltrimethylammonium chloride+zwitterionic mixed surfactant systems. *Talanta*, 47(3), 769-778.

Parra J.L., J. Guinea, M.A. Manresa, M. Robert, M.E. Mercadé, F. Comelles et M.P. Bosch (1989) Chemical characterization et physicochemical behavior of biosurfactants. *J.A.O.C.S.*, 66(1), 141-145.

Paterson I.F., B.Z. Chowdhry et S.A. Leharne (1999) Polycyclic aromatic extraction from coal tar-contaminated soil using aqueous solutions of nonionics surfactants. *Chemosphere*, 38(13), 3095-3107.

Pawlek R.P. (1993) Spent potlining: water soluble components, landfill and alternatives solutions. Dans: *Lights Metals 1993*. Das S.K. (Éd.), TMS Annual Meeting, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, États-Unis, pp. 399-405.

Personnet P. B. (1999) Treatment and reuse of spent pot lining, an industrial application in a cement kiln. *Lights metals 1999*. C. Edwards Eckert (Éd), The Minerals, Metals & Materials Society.

Paradis G., (1998) *La gestion des brasques usées au Canada*. Mémoire maîtrise de l'Université de Sherbrooke (Sherbrooke, Canada).

- Pawlek, R. P., (1999) Treatment of spent potlining : an update. *Light metals*. C. Edwards Eckert (Éd), (TMS, Warrendale, Pa). 269-276.
- Piekos R. et S. Paslawska (1998) Leaching characteristics of fluoride from coal fly ash. *Fluoride*, 31(4), 188-192.
- Pinto L. et M. Moore (2000) Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils by surfactant et remediation of this effluent by *Penicillium* sp. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 1741–1748.
- Piskonen R. et M. Itävaara (2004) Evaluation of chemical pretreatment of contaminated soil for improved PAH bioremediation. *Environ. Biotechnol.*, 65(5), 627-634.
- Plante J.L., A. Rousseau, M. Thibault et J. Palkiewicz (1968) *La chimie, science expérimentale*. Centre de psychologie et de pédagogie, Montréal, QC, Canada, 466 p.
- Pong T.K., R.J. Adrien, J. Besida, T.A. O'Donnell et D.G. Wood (2000) Spent potlining - a hazardous waste made safe. *Process Safety Environ. Protection*, 78(3), 204-208.
- Prak D.J.L. et P.H. Pritchard (2002). Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in micellar nonionic surfactant solutions. *Wat. Res.*, 36 (14), 3463-3472.
- Prasad S. (2000) Studies on the Hall-Heroult aluminium electrowinning process. *J. Braz. Chem. Soc.*, 11(3), 245-251.

- Psillakis E., G. Goula, N. Kalogerakis et D. Mantzavinos (2004) Degradation of polycyclic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation. *J. Hazard. Mater.*, B108, 95-102.
- Pulvirenti A.L., C.W. Mastropietro, A. Barkatt et S.M. Finger (1996) Chemical treatment of spent carbon liners used in the electrolytic production of aluminium. *J. Hazard. Mater.*, 46, 13-21.
- Quantin C., E.J. Joner, J.M Portal et J. Berthelin (2005) PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions. *Environ. Pollut.*, 134(2), 315-322.
- Rubio J., M.L. Souza et R.W. Smith (2002) Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Miner. Eng.*, 15, 139-155.
- Samanta S.K., O.M. Singh et R.K. Jain (2002) Polycyclic aromatic hydrocarbons: Environmental pollution and bioremediation – review. *Trends Biotechnol.*, 20(6), 243-248.
- Sanderson E., P. Kelly et J.P. Farant (2005) Effect of Söderberg smelting technology, anode paste composition, and work shift on the relationship between benzo[a]pyrene and individual polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Occupat. Environ. Hygiene*, 2(8), 65-72.
- Saxe J.K., H.E. Allen et G.R. Nicol (2000) Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons after surfactant-enhanced soil washing. *Environ. Eng. Sci.*, 17(4), 233 -244.
- Silveira B. I., A. E. M Dantas, J. E. M. Blasques, et R. P. K. Santos (2003). Effectiveness of cement based systems for stabilisation and solidification of spent pot liner organic fraction. *J of Hazardous Materials*, 98 : 183-189.

- Simpson C.D., W.R. Cullen, K.B. Quinlan et K.J. Reimer (1995) Methodology for the determination of priority pollutant polycyclic hydrocarbons in marine sediments. *Chemosphere*, 31, 4143-4155.
- Sims R.C. and M.R. Overcash (1983) Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil plants system. *Residue Rev.*, 88, 1-68.
- Skogland M. (1991) A survey of the PAH problem in the aluminium industry. Dans: *Light Metals 1991*. Rooy E.L. (Éd.), Warrendale, PA, États-Unis, pp. 497-502.
- Smith M.R. (1990) The biodegradation of aromatics compounds by bacteria. *Biodegradation*, 1, 191-206.
- Szejtli J. et E. Fenyvesi (1995) *Method for the extraction of organic pollutants from contaminated soils*. Brevet américain, No. 5,425,881.
- Tabereaux A.T. (1994) Anode effects, PFCs, global warming, and the aluminum industry. *JOM*, 42(11), 30-34.
- Tyagi R.D., J.F. Blais, N. Meunier et H. Benmoussa (1997) Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching - Effect of sludge solids concentration. *Water Res.*, 31(1), 105-118.
- USEPA (1992) *Toxicity characteristic leaching procedure. EPA, method 1311*. United States Environment Protection Agency, Washington, DC, États-Unis, 35 p.

- USEPA (1996) Method 3540C: Soxhlet Extraction. Dans: *Test methods for evaluating solid waste: Physical methods (SW-846)*. 3rd Edition, Update IV, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, États-Unis.
- Vike E. (1999) Air pollutant dispersal patterns and vegetation damage in the vicinity of three aluminium smelters in Norway. *Sci. Total Environ.*, 236, 75-90.
- Vike E. (2005) Uptake, deposition and wash off fluoride and aluminium in plant foliage in the vicinity of an aluminium smelter in Norway. *Water Air Soil Pollut.*, 160, 145-159.
- Wagner W. (2002) *Aluminium*. Site Web : www.nrcan.gc.ca.
- West C.C. et J.H. Harwell (1992) Surfactants and subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 36(12), 2324-2330.
- Whithford G.M. (1990) The physiological et toxicological characteristics of fluoride. *J. Dent. Res.*, 69, 539-549.
- Yeom I., M. Ghosh, C. Cox et K. Robinson (1995) Micellar solubilization of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.* 29, 3015-3021.
- Zajic J.E. et W. Seffens (1984) Biosurfactants. *CRC Crit. Rev. Biotechnol.*, 1(2), 87-102.
- Zeng Y. et A.K. Hong (2002) Slurry-phase ozonation for remediation of sediments contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 52, 58-68.

Zeng Y., A.K. Hong et A.D. Wavrek (2000) Chemical-biological treatment of pyrene. *Water Res.*, 34(4), 1157-1172.

Zhang X. et L.Y. Young (1997) Carboxylation as an initial reaction in the anaerobic metabolism of naphthalene and phenanthrene by sulfidogenic consortia. *Appl. Environ. Microbiol.*, 63(12), 4759-4764.

Zheng Z. et J.P. Obbard (2002) « Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system ». *Wat. Res.*, 36, 2667-2672.

Zhou W. et L. Zhu (2006) Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-HAPs system. *Environ. Pollut.*, 147(1), 66-73.

Zhu L. et S. Feng (2003) Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic–nonionic surfactants. *Chemosphere*, 53, 459-467.

Zhu L., B. Chen et S. Tao (2004) Sorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil systems containing nonionic surfactants. *Environ. Eng. Sci.*, 21, 263-272.

Zhu M.X., M. Xie et X. Jiang (2006) Interaction of fluoride with hydroxyaluminium-montmorillonite complexes and implications for fluoride contaminated acidic soil. *Appl. Geochem.*, 21, 675-683.

Sources internet :

<http://lycees.ac-rouen.fr/galilee/almetallurgie.htm>.

ANNEXE I

Article intitulé « TRAITEMENT ET STABILISATION CHIMIQUE DE DÉCHETS D'ALUMINERIE CONTAMINÉS EN IONS FLUORURES » soumis à la revue *Journal of Environmental Engineering and Science*.

Traitement et stabilisation chimique de déchets d'aluminerie contaminés en ions fluorures

Treatment and chemical stabilization of aluminium wastes contaminated by fluoride ions

GHISLAIN BONGO, GUY MERCIER,
PATRICK DROGUI et JEAN-FRANÇOIS BLAIS*

Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE), Université du Québec,

490, rue de la Couronne, Québec, Qc, G1K 9A9, Canada

* Corresponding author :

Tél. : (418) 654-2541; Fax : (418) 654-2600;

E-mail : blaisjf@ete.inrs.ca

Septembre 2007

Résumé : Les déchets d'aluminerie sont des résidus solides de taille différente et de composition chimique variable. Ces déchets sont fortement contaminés par les ions fluorures du fait de l'utilisation de certains réactifs, tels que Na_3AlF_6 , AlF_3 , NaF et CaF_2 dans le système de production industrielle de l'aluminium métal. Ainsi, selon la taille des particules, des teneurs variant entre 2 et 323 g F/kg ont été mesurées dans les déchets d'aluminerie prélevés d'une usine de production d'aluminium au Québec (Canada). L'application du test de TCLP sur ces résidus a mis en évidence leur caractère dangereux pour l'environnement suite aux concentrations mesurées en fluorures supérieures à la limite de toxicité imposée par le Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec ($< 150 \text{ mg F}^-/\text{L}$). Ainsi, l'opération d'extraction des ions fluorures menée par des étapes de lixiviations successives en milieu acide (H_2SO_4 , pH 1.5) sur un échantillon composite (E_C), a permis d'obtenir un taux d'enlèvement maximal de 33% (p/p), soit approximativement 40 g fluorures/kg de résidus. Les tests subséquents de TCLP réalisés sur ces échantillons traités ont montré que la lixiviation n'est pas suffisante pour atteindre la norme recommandée ($< 150 \text{ mg F}^-/\text{L}$) et ce, quelque soit la concentration en solides totaux (1 à 16%) utilisée lors du traitement. La stabilisation chimique préalable des résidus à l'aide de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ employé à une concentration variant entre 10 et 12 g/L, dans une suspension de résidus E_C (100 g/L), a permis d'enregistrer des teneurs minimales en ions fluorures (110 et 115 mg F/L) dans les lixiviats issus du test de TCLP. Le traitement du filtrat de déshydratation des résidus stabilisés par une simple diminution du pH initial (pH 11.9 ou 12.0) à des valeurs comprises entre 7.0 et 8.5 à l'aide d'un acide inorganique (H_2SO_4 , 10 N) a permis de récupérer jusqu'à 98% de fluorures par précipitation.

Mots clés : Déchets d'aluminerie, fluorure, TCLP, lixiviation, stabilisation, précipitation.

Abstract: Aluminium wastes are residues comprised of solid particles having different size and various chemical compositions. Fluoride ion is one of the pollutant usually encountered in such residues owing to some reactants such as, Na_3AlF_6 , AlF_3 , NaF , and CaF_2 used during industrial metal aluminium production. Hence, fluoride contents ranging from 2 to 323 $\text{g F}^-/\text{kg}$ were measured in the aluminium wastes from a manufacture of aluminium located in the province of Québec (Canada), which concentration depended on particle size of samples. The application of *Toxicity Characteristics Leaching Procedure* test (TCLP) indicated that these residues constituted a hazardous material for the environment according to the Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec. The leaching procedure applied on a composite sample (E_C) in acidic conditions (H_2SO_4 , pH 1.5) allowed a maximum yield of 33% (w/w) of fluoride removal, which corresponded to 50 g fluoride/kg residues. The treated residues of E_C subjected to TCLP test revealed that the leaching procedure was not sufficient to reached the limiting values ($< 150 \text{ mg F}^-/\text{L}$) regardless of total solid concentrations (1 to 16%) used during the treatment. However, the chemical stabilisation of aluminium wastes by use of calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) at a concentration varying from 10 to 12 g/L in the suspension of E_C (100 g/L) allowed recording lower concentrations of fluoride ions (110 to 115 $\text{mg F}^-/\text{L}$) in leachate from TCLP test. The subsequent treatment of dehydration filtrate of stabilized residues by decreasing the pH from the initial value (pH 11.9 or 12.0) to pH values between 7.0 to 8.5 by addition of an inorganic acid (H_2SO_4 , 10 N) removed up to 100% of fluoride ions by precipitation.

Keywords : Aluminium wastes, fluoride, TCLP, leaching, stabilisation, precipitation.

NOMENCLATURE

EC	échantillons composites constitués de résidus de cuves, de résidus de creusets, de résidus de nettoyage des épurateurs et des résidus de nettoyage des conduits
L ₁	première étape de lixiviation
L ₂	deuxième étape de lixiviation successive
L ₃	troisième étape de lixiviation successive
r.s.	résidus secs
R _{CR}	résidus de creusets
R _{CU}	résidus de cuves
R _{EP}	résidus de nettoyage des épurateurs
R _{NC}	résidus de nettoyage des conduits de ventilation, de dépoussiéreurs et balayures de plancher
ST	solides totaux
TCLP	toxicity characteristics leaching procedure

INTRODUCTION

La production de l'aluminium de première fusion par le procédé d'électrolyse constitue une activité industrielle des plus importantes dans le domaine de la métallurgie après le fer et l'acier, mais elle constitue une source multiple de contaminants et déchets toxiques. Au Canada, 90% de la production d'aluminium est concentrée au Québec, ce qui permet à la province de se classer au quatrième rang mondial des pays producteurs d'aluminium, derrière les États-Unis, la Russie et la Chine (Wagner 2002). La capacité de production annuelle du Québec avoisinait les 2.6 millions de tonnes pour l'année 2001 et va s'accroître au fil des années grâce notamment à la grande diversité de produits fabriqués à partir d'aluminium de première fusion et destinés aux marchés des biens de consommation et d'équipements.

Cependant, l'étape de la transformation de l'alumine en aluminium est particulièrement polluante, car elle engendre la production de déchets pouvant être considérés comme dangereux (Bouchard 2002). Parmi ces déchets, on compte les déchets d'aluminerie qui sont constitués de solides de différentes formes et tailles qui sont en général des matériaux, équipements utilisés lors de la production d'aluminium de première fusion, des résidus de nettoyage de ces matériaux, de la matière première souillée, ou encore, des morceaux de matière finis susceptibles d'être contaminés par des substances nocives, tel que les fluorures. Ces résidus sont considérés comme des matières résiduelles dangereuses, car le lixiviat du TCLP (*Toxicity Characteristics Leaching Procedure*) contient une quantité de fluorures au-delà des normes imposées par le Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) du Québec ($< 150 \text{ mg F/L}$). Le TCLP est un test légal au Québec de détermination d'un déchet dangereux car il permet de simuler les risques de relarguage par lixiviation dans

l'environnement d'éléments toxiques (métaux et fluorures) initialement présents dans un résidu donné (MENV 1997). L'exposition des composés fluorés aux êtres humains ou à d'autres organismes est susceptible de causer des effets nocifs pour la santé humaine et l'environnement (Environnement Canada 1986, 1993; Harrison 2005; Vike 1999, 2005).

Le mode de disposition classique couramment employé pour l'élimination des déchets d'aluminerie est l'enfouissement sécuritaire aux États-Unis. En revanche, la saturation des sites d'enfouissement appropriés, la hausse des coûts d'acceptation et l'émission des gaz à effet de serre inhérents au transport des déchets vers le site d'enfouissement ont favorisé, ces dernières années, la nécessité de traiter ou de valoriser ces matières résiduelles. Le traitement et la valorisation des déchets sont à l'heure actuelle des domaines en pleine expansion pour réduire la quantité de déchets générés et de minimiser ainsi les coûts liés à la disposition finale de ces résidus.

À ce jour, la voie d'utilisation d'un traitement physico-chimique de décontamination des déchets d'aluminerie reste encore inexplorée. Cependant, plusieurs études portant sur l'extraction de fluorures par des procédés de lixiviation acide ou basique à partir de sols (Arnesen 1997; Arnesen et Krogstad 1998) ou de déchets solides (Bontron et al. 1993; Kasireddy et al. 2002; Moufti et Mountadar 2004; Orth et al. 1978; Pawlek 1993; Piekos et Paslawska 1998; Pong et al. 2000; Pulvirenti et al. 1996) ont été menées et ont permis de mettre en évidence l'efficacité de certains réactifs pour l'extraction des fluorures (acide chlorhydrique, hydroxyde de sodium, acide sulfurique, acide fluosilicique, acide acétique, chlorure de zirconyl, soude caustique, etc.).

Ce projet vise à développer un procédé de traitement des déchets d'aluminerie essentiellement

contaminés en ions fluorures, générés par l'industrie de l'aluminium. Une étude préalable de caractérisation physico-chimique de ces résidus s'impose avant toute exploration de technologie économique et adéquate visant principalement à réduire non seulement la quantité de rejet des déchets d'aluminerie, mais également la contamination aux fluorures. Pour ce faire, l'hypothèse avancée est qu'il est possible de diminuer la portion lixiviable de fluorures présents sur les résidus d'aluminerie lors de l'application du test TCLP, soit par le développement de procédé d'extraction des ions fluorures par lixiviation en milieu acide (H_2SO_4), soit par la stabilisation chimique utilisant l'action combinée de $Al_2(SO_4)_3$ et de Na_2SO_4 ou celle de la chaux seule ($CaOH_2$). La récupération (précipitation) des ions fluorures résiduels présents dans le filtrat de déshydratation des résidus traités a ensuite été étudiée.

MATERIELS ET METHODES

Échantillonnage et préparation des résidus

Les déchets d'aluminerie utilisés pour les différents essais proviennent d'une usine de production d'aluminium située au Québec (Canada). Les échantillons ont été prélevés à partir de deux conteneurs de stockage de déchets d'aluminerie localisés à quelques mètres de l'usine. Les échantillons ont été transférés à l'aide d'une pelle, dans des contenants en polypropylène ayant chacun une capacité de 20 L. Étant donné la composition très hétérogène de ces déchets, la prise d'échantillons a été réalisée différemment. Premièrement, des résidus ont été prélevés en fonction du type de déchets, lequel prélèvement a permis de recueillir séparément quatre types d'échantillons: résidus de cuves d'électrolyse (**R_{CU}**), résidus de creusets (**R_{CR}**), résidus de nettoyage des épurateurs (**R_{EP}**) et résidus de nettoyages des conduits de ventilation, de dépoussiéreurs et balayures de planchers (**R_{NC}**). Par la suite, des échantillons ont été prélevés de manière aléatoire sur l'ensemble de la composition des déchets d'aluminerie (à différents points sur une surface de 1 m²). Ces échantillons représentaient l'échantillon mixte ou composite (**E_C**). L'échantillon composite contenait à la fois des résidus **R_{CU}**, **R_{CR}**, **R_{EP}** et **R_{NC}**. Ces différents échantillons ont été conservés au laboratoire à la température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) et à l'abri de l'humidité jusqu'à leur utilisation.

Une analyse granulométrique a été effectuée afin d'obtenir, pour chaque type d'échantillon prélevé (**R_{CU}**, **R_{CR}**, **R_{EP}**, **R_{NC}**, et **R_C**) plusieurs fractions de particules de diamètres différents. Pour ce faire, un tamiseur (Marque Endecott, Modèle Rotap, Londres, Angleterre) à secousses horizontales et composé de tamis de diamètres de mailles différentes (< 0.5, 0.5 à 1.0, 1.0 à 2.0, 2.0 à 8.0, 8.0 à 50 et > 50 mm) a été utilisé. Cette séparation permettait de déterminer la

distribution massique des ions fluorures dans les différentes fractions constituant les déchets d'aluminerie.

Lixiviation des résidus

Les essais de lixiviation ont consisté à mettre en contact, dans un bécher et sous agitation à l'aide d'une plaque agitatrice et d'un barreau magnétique, une masse connue d'échantillon composite (E_C) de résidus d'aluminerie préalablement concassés (granulométrie < 2 mm) et placés dans un volume d'un litre d'eau du robinet. Le pH a été ajusté à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 1.8 M). Différentes valeurs de pH (1.5, 2.0, 2.5, 3.0 et 5.0) et différentes concentrations de solides (16, 12, 10, 8, 4, 2, et 1% p/v) ont été testées. Trois étapes de lixiviations successives (L_1 , L_2 , et L_3) de 30 min ont été réalisées à température ambiante. Des mesures de pH ont été effectuées toutes les 5 min. Après chaque étape de lavage, les échantillons ont été filtrés sous vide à l'aide d'un filtre Whatman No. 4 (porosité 20-25 μm , Whatman International Ltd, Maidstone, Angleterre). La concentration de fluorures mise en solution à chaque lavage a été déterminée. Des tests TCLP et de fusion alcaline ont été réalisés pour le suivi des ions F^- contenus dans la fraction solide.

Stabilisation des résidus

Deux types d'essais ont été réalisés pour la stabilisation chimique des résidus. Des essais utilisant l'action combinée de Na_2SO_4 et $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$ et des essais utilisant l'action seule de $Ca(OH)_2$. Ces différents types d'essais ont été effectués à l'aide de réacteurs en verre de type cuve agitée de 2 L de capacité et possédant un volume utile de 1 L contenant une suspension à 10% (p/v) de déchets d'aluminerie, soit une concentration de 100 g/L. Les essais utilisant l'action combinée de Na_2SO_4 et $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$ ont été effectués en ajoutant les ions Al^{3+} et

Na^+ de telle sorte que leur nombre de mole respectif soit égal à 1.0, 2.0, 3.0 et 4.0 fois le nombre de mole théoriquement requis pour la formation de la cryolite (Na_3AlF_6), sachant que la fraction lixiviable d'ions fluorures était estimée à 0.5 g/L. Cette fraction lixiviable d'ions fluorures avait été au préalable déterminée suite aux tests TCLP effectués sur les résidus non traités. Ainsi, différents ratios molaires correspondants à des concentrations variant entre 0.93 et 3.74 g/L de NaSO_4 et des concentrations se situant entre 1.46 et 5.85 g/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ont été utilisées en supposant une concentration de fluorure de 0.5 g/L en solution. Il est important de noter que le traitement par stabilisation a été appliqué sur des résidus ayant ou non subi un lavage préalable à l'eau seule. À la fin des essais (après une période de traitement de 120 min) une étape de séparation solide-liquide a été effectuée par filtration sous vide (membrane Whatman 934-AH, porosité 1.5 μm).

En ce qui concerne les tests de stabilisation utilisant l'action seule de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, les essais ont été effectués en ajoutant différentes concentrations de chaux (10 à 16 g/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et en maintenant sous agitation rapide (200 à 300 rotations par minute) pendant 30, 60 et 120 min. Une fois stabilisée et déshydratée, la fraction solide a été récupérée et maintenue à la température ambiante pendant une période de 48 h (temps de curage) pour favoriser davantage la réaction de stabilisation des déchets. Des tests TCLP ont été effectués après avoir observé cette période de curage. Des essais contrôles (suspension de résidus agités sans ajout de produits stabilisants) ont parallèlement été effectués pour comparaison avec les résidus traités.

Récupération des ions fluorures

Les essais ont été effectués sur des lixiviats issus de la décontamination des déchets d'aluminerie. Ces essais ont été réalisés dans des réacteurs en verre de type cuve agitée ayant une capacité de 2 L et de volume utile de 1 L. Les lixiviats ont été traités en milieu neutre (pH 7.0) et en milieu basique (pH 8.5 et 10.0) en présence ou non d'agent précipitant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (connu sous le nom commercial d'Alun), ajouté de façon à ce que le nombre de mole de Al^{3+} soit égal à 1.0 et 2.0 fois le nombre de mole théoriquement requis lors de la réaction entre les ions F^- et Al^{3+} (conduisant à la formation de AlF_3). L'ajustement du pH a été effectué à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 10N), ou d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 50 g/L). Le traitement a été appliqué durant une période de 60 min. Au cours de ces essais, des échantillons de 10 mL ont été prélevés à différents temps (0 min avant ajout d'agent précipitant, 10, 20, 40 et 60 min) afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle d'ions fluorures en solution. À la fin de chaque essai, la suspension a été soumise à la décantation pendant environ 18 h. La concentration résiduelle d'ions fluorures a été déterminée dans la fraction liquide, alors que la quantité de masse sèche du précipité a été mesurée après une filtration préalable de la suspension.

Méthodes analytiques

Le test TCLP développé par le USEPA permet d'évaluer le caractère dangereux ou non des résidus solides (méthode 1311, USEPA) (USEPA 1992). Ce test a été effectué sur des résidus traités et non traités (50 g de résidus) placés dans des contenants étanches en plastique (HDPE) en présence d'un fluide d'extraction (1 L) composé d'une solution d'acide acétique à pH 4.93 ou pH 2.88 selon la basicité du résidu testé. Le fluide d'extraction le plus acide est utilisé si le

réactif démontre une forte basicité suite au prétest de pH avec HCl. Le fluide à pH 4.93 est utilisé pour les résidus peu alcalins. Les contenants ont été soumis à une rotation de 30 tours par minute pendant une période variant entre 18 ± 2 h. Subséquemment, la suspension a été filtrée sur une membrane Whatman GF/F (porosité $0.7 \mu\text{m}$) et une portion du filtrat (20 mL) a été recueillie et acidifiée avec HNO_3 concentré à $\text{pH} < 1$ pour les mesures de concentrations résiduelles d'ions fluorures dans le lixiviat issu du test TCLP. Les valeurs de pH ont été déterminées à l'aide d'un pH mètre Fisher Scientific (modèle Accumet AR25).

Les teneurs en fluorures dans les résidus ont été déterminées suite à l'extraction par fusion alcaline effectuée à une température avoisinant 800°C pendant 8 min et ce, en présence d'un catalyseur constitué d'un mélange de métaborate et tétraborate de lithium. L'instrument de fusion utilisé est un fluxeur automatisé Claisse Fluxy (Claisse, Québec, Canada). Subséquemment, la méthode EPA 9214 a permis d'estimer la quantité de fluorures sous forme ionique F^- dans l'échantillon obtenu suite à la fusion. Au cours des différents essais (lixiviation ou stabilisation des résidus), l'analyse des fluorures en solution a été réalisée grâce à un pH/mV mètre (Fisher Scientific, modèle Accumet AR25) couplé à une électrode sélective spécifique au fluorure (modèle Orion 96-09). Un volume donné d'une solution de TISAB IV (HCl, TRIS, tartrate de sodium) a été ajouté à l'échantillon afin de réduire les interférences associées à la présence de fer et d'aluminium.

RESULTATS ET DISCUSSION

Caractérisation des résidus d'aluminerie

Le Tableau 1 présente les teneurs en fluorures et la distribution massique des échantillons en fonction de la taille des particules. Dans les résidus R_{CU} , R_{CR} et R_{EP} , les particules de diamètre compris entre 8.0 et 50 mm et celles dont le diamètre était < 0.5 mm ont présenté les pourcentages massiques les plus élevés (20 à 38% p/p), alors que pour les résidus R_{NC} , les valeurs les plus élevées (23 à 40% p/p) ont été enregistrées dans la fraction granulométrique comprise entre 2.0 et 8.0 mm et celle dont le diamètre était < 0.5 mm. Pour la plupart de ces résidus, la fraction granulométrique supérieure à 50 mm présentait le pourcentage massique le plus faible (1.2 à 10% p/p), alors qu'elle représentait paradoxalement la fraction massique la plus importante (32% p/p) dans l'échantillon composite E_C , lequel échantillon était à la fois composé de R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} , et R_{NC} . Un tel résultat signifie que les déchets mixtes représentés par l'échantillon E_C ont été entreposés à l'usine de sorte que la fraction granulométrique supérieure à 50 mm était la plus accessible lors de l'échantillonnage, quoiqu'elle ne représente pas la fraction majoritaire dans les résidus R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} , et R_{NC} échantillonnés séparément.

L'analyse chimique des différents échantillons indique que les plus fortes teneurs en ions fluorures (F^-) sont localisées dans les résidus de cuve (R_{CU}), lesquelles sont estimées en moyenne à 208 g F^- /kg résidu sec (r.s.), viennent ensuite les résidus de nettoyage des épurateurs (R_{EP}) avec une teneur moyenne de 170 g F^- /kg r.s. et les résidus de nettoyage des conduits (R_{NC}) contenant en moyenne 154 g F^- /kg r.s. Il est important de noter que les particules de diamètre > 2 mm étaient les plus contaminées. En ce qui concerne l'échantillon E_C , 62% des fluorures totaux étaient présents dans la fraction de particules de diamètre > 2 mm.

Le Tableau 1 présente également les résultats issus du test TCLP effectué sur chaque type d'échantillon en fonction de la taille des particules. Ainsi, le dosage des fluorures dans le lixiviat issu du test TCLP des résidus (R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} ou R_{NC}) indiquait des concentrations supérieures à la valeur recommandée (150 mg/L) dépendamment de la taille granulométrique des particules. Il faut noter que les plus fortes concentrations d'ions fluorures (510 à 720 mg/L) ont été enregistrées dans le lixiviat issu du résidu R_{EP} , notamment pour les particules très fines de diamètre < 1 mm. Dans le cas de l'échantillon composite, (E_C), la quantité de fluorure libérée (250 à 480 mg F/L) était supérieure à la valeur recommandée (150 mg/L) et ce, pour toutes les fractions granulométriques, à l'exception de celle obtenue pour les particules grossières (diamètre > 50 mm) pour laquelle, l'analyse du lixiviat affichait une concentration en ions fluorures égale à la norme. La quantité de fluorures libérée était d'autant plus importante que la taille des particules diminuait dans l'échantillon E_C . Ainsi, à l'exception de la fraction grossière, toutes les fractions granulométriques (diamètre < 50 mm) des résidus E_C constituaient des matières dangereuses pour l'environnement eu égard à la teneur des ions fluorures libérée lors du test TCLP. Le dépassement de la valeur réglementée pour ces fractions granulométriques était probablement dû à la présence des résidus d'épurateurs dans l'échantillon composite, lesquels représentent le foyer principal de la contamination en ions fluorures.

Le Tableau 2 présente les teneurs (g/kg r.s.) en éléments inorganiques (Mg, Fe, Mn, Ca, Al, Cr, Na, Ti, P, S, et F) en fonction de la taille des particules, ainsi que les teneurs totales en éléments de l'échantillon global E_C . L'aluminium (Al) était de loin l'élément le plus abondant (avec une teneur globale de 250 g/kg r.s.), venaient ensuite le fluor (F) et le fer (Fe) ayant respectivement des concentrations totales de 120 et 79 g/kg r.s. Les pertes au feu (PAF) ont été estimées à

251 g/kg r.s., soit un quart de l'échantillon analysé, ce qui était substantiel. L'analyse minéralogique des résidus d'aluminerie effectuée par diffractions des rayons X (DRX) et au microscope électronique à balayage (MEB) a permis de déterminer les différentes formes minérales des principaux éléments présents dans l'échantillon E_C. Ainsi, le diffractogramme obtenu pour l'échantillon composite a révélé que les phases minérales les plus abondantes sont la cryolite (Na₃AlF₆), la pachnolite, la thomsenolite (NaCaAlF₆), et l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃). Des analyses complémentaires au MEB ont également montré la présence d'autres composés de fluorés sous forme de fluorite (CaF₂) et de fluorure d'aluminium (AlF₃), alors que l'aluminium et le fer se trouvaient respectivement sous forme d'oxydes (Al₂O₃ et Fe₂O₃).

En définitive, l'étude granulométrique et granulochimique des différents types de résidus (R_{CU}, R_{CR}, R_{EP}, R_{NC} et E_C) a permis de mettre en évidence le caractère dangereux de ces déchets d'aluminerie, notamment pour la fraction de particules de diamètre < 50 µm. Considérant que 32% (p/p) de la masse totale de ces déchets était constituée de particules de diamètre > 50 µm peu contaminées, le tamisage des déchets permettrait de retirer cette fraction de résidus et ainsi, de ne traiter que 68% (p/p) de l'échantillon composite contaminé.

Lixiviation des ions fluorures

Les essais d'élimination des ions fluorures ont consisté en des étapes successives de lixiviation (L₁, L₂, et L₃) des déchets d'aluminerie par H₂SO₄ (1.8 M) en imposant des valeurs de pH variant entre 1.5 et 5.0. Les résultats présentés au Tableau 3 indiquent que la mise en solution des ions fluorures était d'autant plus efficace que le pH imposé diminuait. Les meilleurs rendements de solubilisation ont été obtenus avec un pH de 1.5 avec des concentrations de 1.6 g F⁻/L, 1.3 g F⁻/L, et 0.9 g F⁻/L enregistrées lors des première (L₁), deuxième (L₂) et

troisième (L_3) étapes de lixiviation, respectivement. Au total, la quantité d'ions fluorures cumulée en solution s'élevait à approximativement 40 g F^- /kg r.s. Cette quantité reste cependant relativement faible car elle correspond à un taux d'extraction de 33.3% d'ions fluorures, si l'on considère que les déchets d'aluminerie constituaient une matrice très chargée en fluorures, avec une teneur initiale estimée à 150 g F^- /kg r.s. dans l'échantillon composite (E_C).

Il peut être intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus par certains auteurs dans d'autres conditions expérimentales. La lixiviation de résidus de brasques usées (provenant d'une usine d'aluminerie) a été étudiée par Pulvirenti et al. (1996). Des taux d'enlèvement d'ions fluorures de plus de 80% ont été enregistrés en imposant une concentration d'acide sulfurique (H_2SO_4) de 0.5 M et une température de 80°C. Moufti et Mountadar (2004) ont, pour leur part, étudié la lixiviation des ions fluorures à partir de cendres volantes de charbon issues d'une centrale thermique. Les meilleurs résultats ont été obtenus en imposant des valeurs de pH inférieures à 2.5 à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl, 3 M) pendant un temps de lixiviation de 3 h à température ambiante. Une concentration maximale de 0.63 g F^- /L a été mesurée en solution, soit une teneur en fluorures extraits de 6.3 g F^- /kg r.s. Cette valeur mesurée par Moufti et Mountadar (2004) est très faible comparativement à celle enregistrée (50 g F^- /kg r.s.) lors de la lixiviation de l'échantillon composite (E_C). En revanche, les taux d'enlèvement (plus 80% d'extraction) d'ions fluorures enregistrés par Pulvirenti et al. (1996) étaient 2.4 fois plus élevés que le rendement d'extraction maximale mesuré (33%) lors de la lixiviation des résidus E_C . Ces différents résultats peuvent être attribués à plusieurs facteurs tels que, la teneur initiale en fluorures, la spéciation des fluorures dans la matrice solide, la température, la concentration utilisée de l'acide, la concentration en solides totaux, la surface spécifique, etc. En fait, les taux d'extraction très élevés enregistrés par Pulvirenti et al. (1996) sont probablement attribuables à

la température plus élevée et au bas pH utilisé par cet auteur, ce qui contribuait à augmenter la solubilité des ions fluorures.

Par ailleurs, les résultats relatifs aux tests TCLP effectués sur les résidus E_C traités ont indiqué (Tableau 3) des concentrations d'ions fluorures variant entre 400 et 500 mg/L, lesquelles concentrations se situaient au dessus de la norme prescrite ($< 150 \text{ mg F}^-/\text{L}$). Les trois étapes successives de lixiviation (L_1 , L_2 , et L_3) appliquées sur les résidus (E_C) n'étaient donc pas suffisantes pour rencontrer cette norme.

Considérant que la mise en solution d'un métal peut être grandement influencée par la concentration en solides totaux (ST) de la matrice à décontaminer (Tyagi et al. 1997), des essais complémentaires de lixiviation ont été effectués afin d'étudier l'impact de ce paramètre lors de la lixiviation des résidus (E_C). Pour ce faire, différentes concentrations en ST (16, 12, 10, 8, 4, 2 et 1%) ont été testées. Un pH de 2.0 a été imposé (au lieu de pH 1.5) ceci, afin de minimiser les coûts de consommation en acide.

La Figure 1 présente l'évolution du pourcentage de solubilisation des fluorures en fonction de la concentration en ST. Les rendements de solubilisation étaient d'autant plus importants que la concentration en ST diminuait. Par exemple, en imposant une concentration en ST de 20 g/L (2%), un taux d'extraction de 16% d'ions fluorures a été obtenu, comparativement à 8% d'extraction enregistrée pour une teneur en ST de 100 g/L (10%). En revanche, la portion lixiviable d'ions fluorures des résidus traités, évaluée grâce au test de TCLP, indiquait que les quantités de fluorures libérées étaient d'autant plus importantes que la concentration en solides totaux diminuait. À titre d'exemple, une portion lixiviable d'ions fluorures de 450 mg/L a été enregistrée dans les résidus traités à de 2% de ST alors qu'une portion lixiviable de 350 mg/L a

été mesurée dans les résidus traités à 16% de ST. Ces résultats semblent à première vue paradoxale dans la mesure où les taux d'extraction les plus élevés ont été obtenus pour des concentrations en ST les plus faibles lors de la lixiviation. L'utilisation d'une concentration plus élevée de ST résulte probablement en une mise en solution plus importante d'autres ions lors du test TCLP, lesquels réagissent (précipitent) avec les ions fluorures et limitent ainsi leur solubilité.

Stabilisation des ions fluorures

Face à la difficulté d'atteindre les normes de TCLP et ce, malgré trois étapes successives de lixiviation des résidus (E_C) en milieu acide, une série d'essais de stabilisation a été entreprise dans l'optique de piéger les ions fluorures et de minimiser ainsi les risques de relarguage ou de transfert dans l'environnement. Deux agents stabilisants Al₂(SO₄)₃ et Na₂SO₄ ont simultanément été employés à différentes concentrations (selon des ratios molaires [F/Na/Al] bien définis) après ou non une étape préalable de lavage des résidus à l'eau seule. L'emploi combiné de ces deux réactifs avait pour but d'enrichir la suspension de résidus en ions Na et Al de sorte à favoriser la formation de cryolithe (Na₃AlF₆, K_{PS} = 10^{-33.84}) et minimiser ainsi la portion lixiviable d'ions fluorures selon la réaction suivante :



Les résultats exposés au Tableau 4 révèlent que les teneurs en fluorures (140 et 141 mg F⁻/L) mesurées dans les lixiviats issus du test de TCLP effectué sur des résidus initialement traités selon les ratios ([F/Na/Al]) molaires [6/3//1] et [6/6/2] étaient inférieures à la limite de 150 mg/L (essais E-1, E-2, E-5 et E-6). Ces résultats indiquent également que le lavage préalable à l'eau seule imposé avant l'étape de stabilisation des résidus n'avait aucun impact sur

la portion lixiviable d'ions fluorures évaluée grâce au test TCLP.

Par ailleurs, les concentrations d'ions Na et Al mesurées dans le filtrat de déshydratation des résidus ne semblent pas de façon systématique confirmer l'hypothèse de la formation de la cryolithe comme élément explicatif de la réduction de la quantité de fluorures dans le lixiviat issu du test TCLP (essais E-1, E-2, E-5 et E-6). En fait, la précipitation des ions fluorures sous forme de cryolithe aurait entraîné une réduction stoechiométrique des concentrations de Al et Na dans le filtrat de déshydratation. L'ajout combiné des agents de stabilisation $Al_2(SO_4)_3$ et Na_2SO_4 ont entraîné, au contraire, une augmentation des ions métalliques (Al et Na) dans le filtrat de déshydratation. Par exemple, lors de l'essai E-2 (un essai au cours duquel la norme relative au test de TCLP a été respectée), les concentrations de Na et Al ajoutées étaient respectivement de 605 et 237 mg/L. À ces concentrations, il faut ajouter les concentrations initiales respectives mesurées en solution lors de l'essai contrôle (CONT-1), lesquelles concentrations représentaient en fait les quantités de Na et Al disponibles en solution avant ajout d'agents stabilisants. Au total, les concentrations initiales de Na et Al dans la suspension étaient respectivement de 779 et 261 mg/L. En comparaison, des concentrations de 989 mg Na/L et 357 mg Al/L ont été respectivement enregistrées dans le filtrat de déshydratation suite à la stabilisation des résidus, soit des hausses respectives de 21% et 27% de Na et Al. En fait, la réduction de la portion lixiviable d'ions fluorures enregistrée lors des essais E-1, E-2, E-5 et E-6 semble plutôt trouver son explication dans l'ajustement du pH, lequel paramètre influence considérablement la solubilité des ions fluorures et aluminium. Les sels de fluorures sont plus solubles à pH acides. Il est à noter que l'ajout de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ a contribué à l'acidification de la suspension de résidus E_C , faisant ainsi passer le pH à une valeur initiale de 6.2 à 6.5 à des valeurs finales comprises entre 5.7 et 4.5 dépendamment de la quantité de $Al_2(SO_4)_3$ ajoutée.

D'après, les résultats du Tableau 4, les valeurs finales de pH comprises entre 5.3 et 5.7, sont les valeurs pour lesquelles la portion lixiviable d'ions fluorures était inférieure à la norme. L'apport d'acide favorise la formation de HF, un acide fort qui est complètement dissocié. En fait, dans le cas des résidus stabilisé par l'addition de Na_2SO_4 et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, la disponibilité des ions fluorures semble reliée au pH final lors du traitement.

Une autre série d'expérimentations visant cette fois à séquestrer les ions fluorures sous forme de CaF_2 ($K_{ps} = 10^{-10.5}$) a été effectuée. Pour ce faire, les résidus E_C ont été traités à l'aide de l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sous forme de lait de chaux en imposant des concentrations variant entre 2 et 16 g/L. Les résultats montrés au Tableau 5 montrent l'effet stabilisant du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sur les résidus E_C , notamment pour les essais E-12 et E-13 à l'issue desquels les teneurs en fluorures (115 et 110 mg F/L) mesurées dans les lixiviats issus du test TCLP étaient inférieures à la limite de toxicité (150 mg/L). Il faut noter que la portion lixiviable d'ions fluorures (185 à 110 mg F/L) était d'autant moins importante que la concentration de chaux augmentait (2 à 12 g/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$), notamment lors des essais E-9 à E-12 pour lesquels le même fluide d'extraction No. 1 (fluide dont le pH était fixé à 4.93) avait été utilisé lors des tests TCLP. En revanche, lorsque le fluide d'extraction No. 2 (pH 2.88) a été utilisé (compte tenu de la basicité des résidus traités), notamment pour les essais E-14 et E-15, la portion lixiviable d'ions fluorures augmentait, jusqu'à une valeur de 580 mg/L, soit plus de trois fois la norme.

Les mesures de concentrations d'ions fluorures mesurées en solution lors du traitement indiquait également une augmentation de ces ions avec le temps de lavage (30, 60 et 120 min) et ce, pour toutes les concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ imposées. Un tel résultat signifie que l'application du lait de chaux agirait de façon séquentielle sur les résidus d'aluminerie provoquant, premièrement, une séquestration rapide des ions fluorures disponibles en solution

et, deuxièmement, une lixiviation des ions fluorures encore adsorbés sur les résidus solides. Le premier phénomène de séquestration rapide aurait lieu dans les 30 premières minutes suivi du phénomène de lixiviation se déroulant pendant la période de 30 à 120 min. Il faut noter que lors d'un simple lavage à l'eau seule (essai CONT-2), le pourcentage de solubilisation des ions fluorures augmente de 16% entre les instants $t=30$ et $t=120$ min. En définitive, les phénomènes successifs de séquestration et de lixiviation des ions fluorures permettent une stabilisation efficace des résidus E_C notamment pour des concentrations de chaux se situant entre 10 et 12 g/L

Récupération des ions fluorures

La déshydratation subséquente des résidus stabilisés génère un lixiviat chargé en ions fluorures, lequel doit être traité avant tout rejet dans l'environnement. Des essais de précipitation ont donc été effectués dans l'optique de récupérer ces ions fluorures sous la forme de AlF_3 , lequel réactif est utilisé pour la neutralisation de l'oxyde de sodium (Na_2O) dans le bain électrolytique lors du processus de production industrielle du métal aluminium à partir de l'alumine. Pour ce faire, le lixiviat issu de la déshydratation des résidus stabilisés à la chaux a été traité à différents pH (7.0 à 11.0) en présence ou non d'agent précipitant $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ (alun) (Tableau 6). L'emploi de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ avait pour but d'enrichir davantage le lixiviat en ions aluminium de sorte à favoriser la formation du fluorure d'aluminium (AlF_3 , $K_{ps} = 10^{-16.7}$) selon la réaction suivante :



Des concentrations de 20 et 40 mg Al/L ont été ajoutées au lixiviat de façon à ce que le nombre de mole de Al soit respectivement égal à 1.0 et 2.0 fois le nombre de mole théoriquement requis lors de la réaction entre les ions F^- et Al^{3+} en vue de la formation de AlF_3 selon les ratios

([F/Al]) molaires, [3/1] et [3/2]. Les résultats de ces essais (essais G-1 à G-6) ont été comparés à ceux des essais G-7, G-8 et G-9 au cours desquels aucun ajout d'ions Al n'a été effectué. Un ajustement du pH a été uniquement effectué lors des essais G-7, G-8 et G-9. La comparaison de ces résultats montre que l'ajout d'alun n'était pas nécessaire pour réduire la concentration d'ions fluorures dans le lixiviat. De ce fait, une simple chute du pH (entre 7.0 et 8.5) par ajout d'acide sulfurique seul s'est avérée suffisante pour réduire la concentration initiale d'ions fluorures (43 à 44 mg/L) à des valeurs finales égales à 4.0 et 8.0 mg/L (essais G-7 et G-8, respectivement). En revanche, les concentrations résiduelles d'ions fluorures étaient quasiment identiques à celles mesurées initialement (avant traitement) lors des essais (G-6 et G-9), pour lesquels le pH final variait entre 11.9 et 11.0. Ainsi, à un pH de 11, l'aluminium en solution se présente sous la forme prédominante $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ce qui favorise la répulsion électrostatique des charges négatives de ces ions avec les charges négatives des ions fluorures.

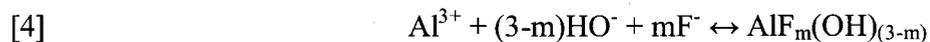
La décantation et la déshydratation subséquente de la suspension ont permis de mesurer la masse sèche du précipité formé. Cette masse sèche était d'autant plus importante que la concentration résiduelle d'ions fluorures était faible. Un tel résultat signifie que les ions fluorures ont précipité ou co-précipité avec d'autres ions présents en solution. Dans l'optique de déterminer la forme sous laquelle les ions fluorures ont été précipités, des essais complémentaires ont été effectués sur un filtrat de déshydratation issu de la stabilisation des résidus E_C . Le traitement du filtrat a été effectué à pH 7.0 (sans ajout d'alun). Les concentrations initiales et finales des ions Al et F ont été mesurées au cours du traitement, suivi de l'analyse du précipité par DRX. Les concentrations initiales de Al et F étaient respectivement de 277 et 92 mg/L. À la fin du traitement, des concentrations résiduelles de 1.0 et 3.0 mg/L ont été enregistrées respectivement, soit une réduction de 99% de Al et 98% de F.

L'analyse par DRX du précipité formé révélait cependant la présence majoritaire d'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) car le spectre d'analyse démontre des pics de diffraction développés correspondants aux pics spécifiques de diffractions de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Figure 2). La prédominance de $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans le précipité formé résulte du fait que les ions Al étaient majoritairement présents en solution, comparativement aux ions fluorures. En fait, la concentration initiale de Al^{3+} était égale à 2.6 fois celle des ions fluorures. Il est important de noter que les précipités qui sont présents à des teneurs inférieures à environ 2% ne peuvent être identifiés avec cet appareil de DRX. Il peut donc y avoir d'autres formes de précipités.

Une autre approche utilisant la modélisation par le logiciel d'équilibres chimiques MINEQL+ (version 4.5) a permis de prédire la répartition probable des ions libres, des complexes solubles et des précipités formés en tenant compte du pH et de la concentration totale des différents constituants du système. Les résultats obtenus suite à la simulation par MINEQL ont démontré l'absence d'un précipité sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et l'existence d'autres formes de phases solides. À $\text{pH} = 12$, MINEQL prédit dans le lixiviat la présence en solution d'ions aluminium et fluorures principalement sous les formes ioniques respectives $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (99% de Al total) et F^- (98% de F total), tandis qu'à $\text{pH} = 7$, sous les mêmes conditions opératoires, elle prévoit que les précipités d'Al et F formés sont respectivement de la diaspore ($\text{AlO}(\text{OH})$) à une concentration de 1.02×10^{-2} M, puis de la fluorite (CaF_2) présente en très faible concentration (4.79×10^{-5} M) (Figures 3 et 4). En fait, le logiciel n'explique pas la précipitation des fluorures car selon sa prédiction plus de 93% serait soluble sous forme d'ion fluorure même à $\text{pH} = 7$. La diaspore est un oxyhydroxyde d'aluminium qui se forme lors de l'acidification du lixiviat suivant la réaction suivante:



L'ion F^- présente une taille similaire aux groupements OH^- et pourrait, par conséquent, se substituer facilement à lui dans les complexes avec l'Al. Ainsi, l'élimination des ions fluorures en solution s'expliquerait par une réaction entre les ions fluorures et les hydroxydes d'aluminium par des phénomènes de coprécipitation (réaction [4]) et d'adsorption (réaction [5]) sur l'hydroxyde d'aluminium (Hu et al. 2003, 2005; Zhu et al. 2006), formant probablement aussi des hydroxo-alumino-fluorés, selon par exemple, les réactions suivantes :



Comme le suggèrent également Zhu et al. (2006), Lopez Valdivieso et al. (2006) et Goldberg et al. (1996), la surface spécifique élevée des hydroxydes d'aluminium nouvellement formés au cours de la réaction de précipitation permettrait l'adsorption des ions fluorures présents en solution.

CONCLUSION

La présente étude a permis de caractériser chimiquement et physiquement les différents échantillons de résidus de déchets d'aluminerie (R_{CU} , R_{CR} , R_{EP} , R_{NC} et E_C). L'analyse chimique des différents échantillons a révélé la présence de fortes teneurs en ions fluorures. Par la suite, le test TCLP réalisé pour les ions fluorures sur l'échantillon composite des déchets d'aluminerie a permis de mettre en évidence le caractère dangereux de la fraction de particules de diamètre $< 50 \mu m$ qui représente 68% de l'échantillon composite.

Si le traitement de ces déchets d'aluminerie par trois étapes successives de lixiviation chimique en milieu acide (H_2SO_4) a provoqué la solubilisation de 33% des ions fluorures, il n'a cependant pas influencé le caractère dangereux des résidus traités. En effet, les tests subséquents de TCLP réalisés sur les échantillons traités ont révélé l'inefficacité de ce traitement pour atteindre la norme recommandée.

Face à la difficulté d'atteindre les normes de TCLP suite aux essais de lixiviation en milieu acide, le choix d'un procédé de décontamination s'est orienté vers le traitement par stabilisation chimique utilisant l'action combinée de $Al_2(SO_4)_3$ et Na_2SO_4 ou celle de $Ca(OH)_2$ seule, visant à piéger ou à séquestrer les ions fluorures et, ainsi, minimiser les risques de relargage de ces contaminants dans l'environnement. Les meilleurs résultats ont été obtenus suite à la stabilisation à l'aide d'hydroxyde de calcium car à la suite de ce traitement, l'application du test TCLP sur le résidu stabilisé confère à ce dernier la propriété de matière résiduelle non dangereuse ($F^- < 150 \text{ mg/L}$).

L'élaboration de ce procédé de décontamination par stabilisation chimique a abouti à la mise en oeuvre d'une étape de récupération des ions fluorures présents dans le filtrat de

déshydratation des résidus stabilisés. La récupération des ions fluorures est liée à la spéciation des composés ioniques en solution, qui est elle-même dépendante du pH.

Ainsi, dans une perspective d'avenir, il serait judicieux de tester ce procédé à l'échelle industrielle mais également d'évaluer l'efficacité d'un tel procédé lorsque effectué en boucle ou en circuit fermé (avec recirculation du lixiviat), dans le souci de réduire les coûts relatifs à la consommation d'eau.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le CRSNG (programme Innov), le programme de Chaires de recherche du Canada et la compagnie Gazon Savard inc. pour leur support financier.

RÉFÉRENCES

- Arnesen, A.K.M., et Krogstad, T. 1998. Sorption and desorption of fluoride in soil polluted from the aluminium smelter at Årdal in western Norway. *Water Air Soil Pollut.* **103**: 357-373.
- Arnesen, A.K.M. 1997. Availability of fluoride to plants grown in contaminated soils. *Plant Soil* **191**: 13-25.
- Bontron, J.C., Personnet, P.B., et Lamerant, J.M. 1993. Process for wet treatment of spent pot linings from Hall-Heroult electrolytics cells. U.S. Patent No. 5.245.116.
- Bouchard, G. 2002. Alcan Metal Primaire. Québec, QC, Canada.
- Environnement Canada 1986. Avis sur les fluorures d'origine industrielle dans l'environnement québécois. Gouvernement du Québec, Conseil Consultatif de l'Environnement, Québec, QC, Canada.
- Environnement Canada 1993. Les fluorures inorganiques. Groupe Communication Canada - Édition, Ministère des Approvisionnements et Services Canada, Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, Canada.
- Goldberg, S., Davis, J.A., et Hem, J.D. 1996. The surface chemistry of aluminium oxides and hydroxides. Dans: *The Environmental Chemistry of Aluminum*, Second Edition. Éditeur: Sposito G., Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 271-331.
- Harrison, P.T.C. 2005. Fluoride in water: A UK perspective. *J. Fluorine Chem.* **126**: 1448-1456.
- Hu, C.Y., Lo, S.L., et Kuan, W.H. 2003. Effects of co-existing anions of fluoride removal in electrocoagulation process using aluminium electrodes. *Water Res.* **37**: 4513-4523
- Hu, C.Y., Lo, S.L., Kuan, W.H., et Lee, Y.D. 2005. Removal fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation. *Water Res.* **39**: 895-901.
- Kasireddy, V.K, Bernier, J.L., et Kimmerle, F.M. 2002. Recycling spent pot linings. U.S. Patent Application No. 20020114748.
- Lopez Valdivieso, A., Reyes Bahena, J.L., Song, S., et Herrera Urbina, R. 2006. Temperature

effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /aqueous solution interface. *J. Colloids Interf.* **298**: 1-5.

MENV 1997. Règlement sur les matières résiduelles dangereuses (D.1310-97) 50 129 g.O.II, 6681) c. Q-2, r 15.2. Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, QC, Canada, 50 p.

Moufti, A, et Mountadar, M. 2004. Lessivage des fluorures et des métaux à partir d'une cendre à charbon. *Water Qual. Res. J. Can.* **39(2)**: 113-118.

Orth, Jr., Orth, O.G., et Richard, D. 1978. Recovery of sodium fluoride and other chemicals spent carbon liners. U.S. Patent No. 4,113,831.

Pawlek, R.P. 1993. Spent potlining: water soluble components, landfill and alternatives solutions. Dans : *Lights Metals. 1993 TMS Annual Meeting in Denver, Colorado, February 21-25, 1993.* Éditeur: Das, S.K., The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 399-405.

Piekos, R., et Paslawska, S. 1998. Leaching characteristics of fluoride from coal fly ash. *Fluoride*, **31(4)**: 188-192.

Pong, T.K., Adrien, R.J., Besida, J., O'Donnell, T.A., et Wood, D.G. 2000. Spent Potlining - A hazardous waste made safe. *Process Safety Environ. Protection* **78(3)**: 204-208.

Pulvirenti, A.L., Mastropietro, C.W., Barkatt, A., et Finger, S.M. 1996. Chemical treatment of spent carbon liners used in the electrolytic production of aluminium. *J. Hazard. Mater.* **46**: 13-21.

Tyagi, R.D., Blais, J.F., Meunier, N., et Benmoussa, H. 1997. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching - Effect of sludge solids concentration. *Water Res.* **31(1)**: 105-118.

USEPA 1992. Toxicity characteristic leaching procedure. EPA, method 1311. United States Environment Protection Agency, Washington, DC, 35 p.

Vike, E. 1999. Air pollutant dispersal patterns and vegetation damage in the vicinity of three aluminium smelters in Norway. *Sci. Total Environ.* **236**: 75-90.

Vike, E. 2005. Uptake, deposition and wash off fluoride and aluminium in plant foliage in

the vicinity of an aluminium smelter in Norway. *Water Air Soil Pollut.* **160**: 145-159.

Wagner, W. 2002. Aluminium. Site Web : www.nrcan.gc.ca.

Zhu, M.X., Xie, M., et Jiang, X. 2006. Interaction of fluoride with hydroxyaluminium-montmorillonite complexes and implications for fluoride contaminated acidic soil. *Appl. Geochem.* **21**: 675-683.

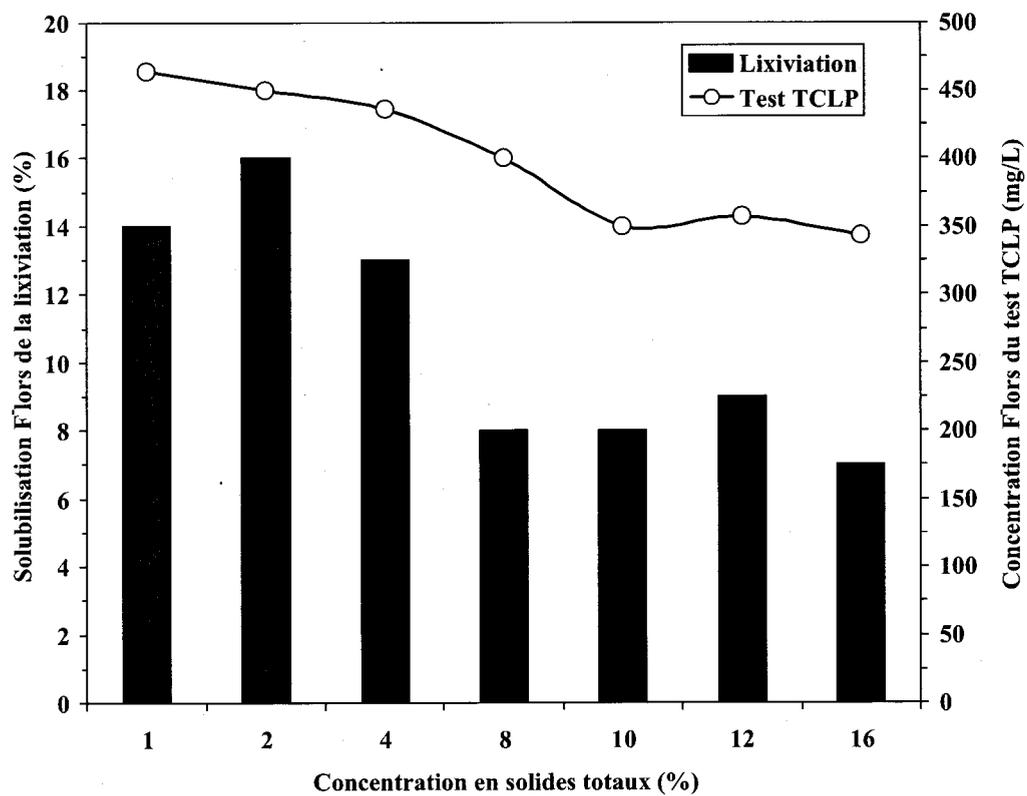
LISTE DES FIGURES

Fig. 1. Variation du rendement de solubilisation des fluorures lors des essais de lixiviation à pH 2.0 et de la concentration des fluorures en solution lors du test TCLP en fonction de la concentration en solides totaux des résidus d'aluminerie (E_C).

Fig. 2. Analyse DRX du précipité provenant de la neutralisation du lixiviat.

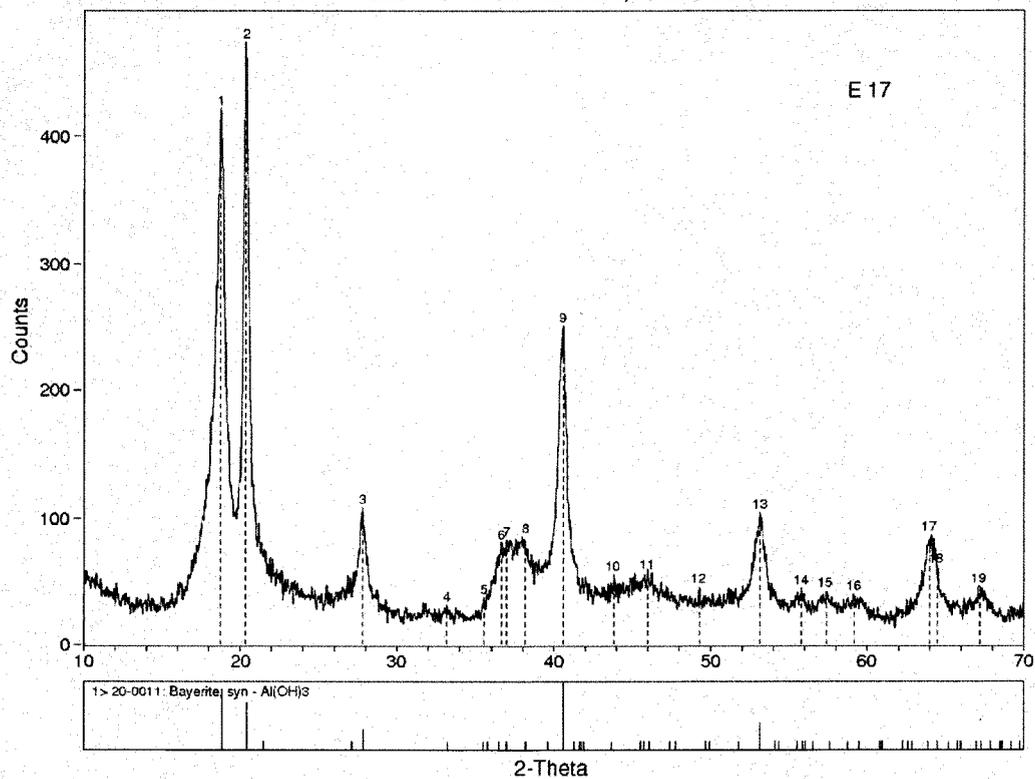
Fig. 3. Répartition en fonction du pH des espèces d'aluminium dans le lixiviat obtenue par simulation avec le logiciel MINEQL+ (version 4.5). Conditions de simulation : $[Al]_T = 1.02 \times 10^{-2}$ M, $[F]_T = 4.84 \times 10^{-3}$ M, $[Ca]_T = 5.99 \times 10^{-5}$ M, $[Na]_T = 2.75 \times 10^{-2}$ M, $[SO_4]_T = 2.70 \times 10^{-3}$ M (pH = 7) et $[SO_4]_T = 2.53 \times 10^{-3}$ M (pH = 12), $T = 25^\circ C$, système fermé et solides non-exclus.

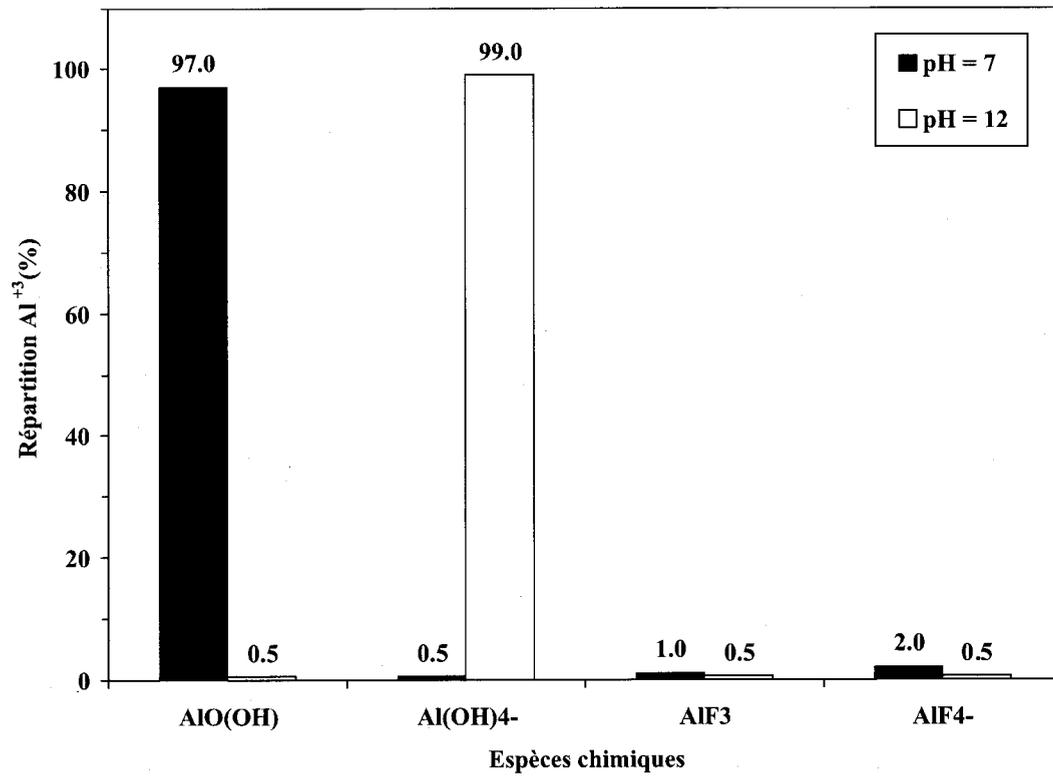
Fig. 4. Répartition en fonction du pH des espèces de fluorure dans le lixiviat obtenue par simulation avec le logiciel MINEQL+ (version 4.5). Conditions de simulation : $[Al]_T = 1.02 \times 10^{-2}$ M, $[F]_T = 4.84 \times 10^{-3}$ M, $[Ca]_T = 5.99 \times 10^{-5}$ M, $[Na]_T = 2.75 \times 10^{-2}$ M, $[SO_4]_T = 2.70 \times 10^{-3}$ M (pH = 7) et $[SO_4]_T = 2.53 \times 10^{-3}$ M (pH = 12), $T = 25^\circ C$, système fermé et solides non-exclus.



ID: 6A10NH01, 10-Jan-2006 14:23

File: 6A10NH01.RAW Scan: 10-70/.02/ 1.2/#3001, Anode: CU





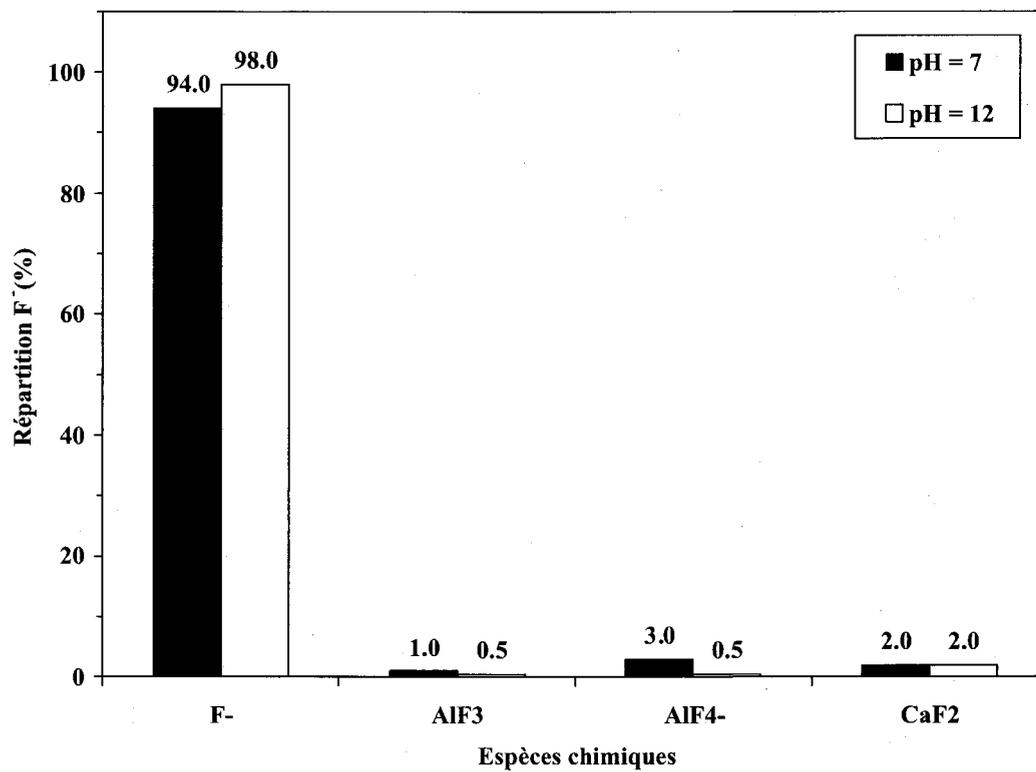


Tableau 1. Distribution massique (% p/p) et teneurs en fluorure (g/kg r.s.) en fonction des fractions granulométriques des résidus.

Résidus	Granulométrie (mm)	Distribution massique (%)	Fluorures (g/kg r.s.)	TCLP* (mg/L)
R _{CU}	> 50	4.8	323	58
	8 à 50	28.3	269	340
	2 à 8	25.0	299	70
	1 à 2	7.2	250	100
	0.5 à 1	4.8	168	115
	< 0.5	30.1	53.1	280
R _{CR}	> 50	10.2	1.6	11
	8 à 50	31.3	93.4	52
	2 à 8	21.0	44.7	190
	1 à 2	10.3	36.3	120
	0.5 à 1	7.1	38.9	120
	< 0.5	20.1	90.9	115
R _{EP}	> 50	2.5	239	66
	8 à 50	37.7	242	58
	2 à 8	13.2	241	320
	1 à 2	4.4	160	510
	0.5 à 1	11.4	94.7	720
	< 0.5	30.6	78.0	710
R _{NC}	> 50	1.2	230	62
	8 à 50	5.6	169	340
	2 à 8	40.4	146	120
	1 à 2	21.2	160	110
	0.5 à 1	8.1	176	95
	< 0.5	22.7	154	115
E _C	> 50	32.0	62.9	150
	8 à 50	24.0	83.4	250
	2 à 8	11.5	114	340
	1 à 2	5.1	61.2	430
	0.5 à 1	3.7	55.1	460
	< 0.5	22.3	44.3	480

* Concentrations d'ions fluorures mesurées dans les lixiviats issus du test TCLP des résidus non traités.

Tableau 2. Teneurs en éléments (g/kg r.s) en fonction des fractions granulométriques de l'échantillon composite (R_C).

Éléments	Fractions granulométriques (mm)						Échantillons globaux (E _C)
	> 50	8 à 50	2 à 8	1 à 2	0.5 à 1	< 0.5	
Al	317	343	269	270	149	555	250
Ca	9.8	10.1	12.6	11.0	10.4	11.1	8.7
Cr	0.7	0.3	0.3	0.4	0.3	0.1	0.2
Fe	18	13	59	128	146	131	79
Mg	1.2	0.9	1.8	2.0	2.0	2.0	2.8
Mn	0.1	0.1	0.6	1.4	1.3	1.3	0.5
Na	113	109	142	106	82	92	49
P	5.2	3.8	2.0	0.8	0.9	0.6	2.1
S	0.0	0.0	0.3	4.0	0.5	0.4	13.4
Ti	9.4	7.7	4.1	2.5	1.7	1.3	0.0
F	63	83	114	61	55	44	120
PAF *	-	-	-	-	-	-	251

* Perte au feu.

Tableau 3. Tests de lixiviations successives à différents pH et tests de TCLP sur l'échantillon composite traité (E_C).

pH imposé	Étapes de lixiviation	Concentrations en ions fluorures (mg F ⁻ /L)	
		Lixiviats	TCLP *
1.5	L1	1673	390
	L2	1306	398
	L3	916	407
2.0	L1	1189	386
	L2	743	358
	L3	712	383
2.5	L1	998	361
	L2	551	365
	L3	445	405
3.0	L1	779	380
	L2	417	391
	L3	476	468
5.0	L1	73	474
	L2	119	460
	L3	113	430

* Tests de TCLP réalisés sur les résidus traités et déshydratés.

Tableau 4. Traitement et stabilisation des résidus d'aluminerie (E_C) par action combinée de Al₂(SO₄)₃ et de Na₂SO₄ ([F⁻]_i = 500 mg/L).

Paramètres	CONT-1	Sans lavage préalable à l'eau				Lavage préalable à l'eau			
		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8
Réactifs ajoutés									
Na ₂ SO ₄ (100 % Na ⁺) (mg/L)	0	303	605	908	1210	303	605	908	1210
Al ₂ (SO ₄) ₃ (100% Al ³⁺) (mg/L)	0	118	237	355	473	118	237	355	473
Ratio molaire [F/Na/Al]	-	[6/3/1]	[6/6/2]	[6/9/3]	[6/12/4]	[6/3/1]	[6/6/2]	[6/9/3]	[6/12/4]
pH final	6.4	5.7	5.3	4.8	4.7	5.7	5.3	4.9	4.5
Filtrats de déshydratation									
Na ⁺ (mg/L)	174	585	986	1461	1608	381	799	1427	1623
Al ³⁺ (mg/L)	25	185	357	581	-	168	337	631	-
Ratio molaire (Na/Al)	8.27	3.77	3.24	2.95	-	2.66	2.78	2.65	-
Lixiviats issus du test TCLP									
F ⁻ (mg/L)	222	141	141	226	230	140	140	250	215

* Concentrations d'ions fluorures initialement présents dans la suspension et représentant la portion lixiviable.

LD : Limite de détection.

Tableau 5. Stabilisation des résidus d'aluminerie (E_C) par l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂.

Paramètres	Essais							
	CONT-2	E-9	E-10	E-11	E-12	E-13	E-14	E-15
Ca(OH) ₂ (g/L)	0	2	4	8	10	12	14	16
pH final (après 120 min)	6.5	10.3	11.3	11.9	12.0	12.1	12.1	12.1
Concentrations en ions fluorures (F ⁻) (mg/L) en solution lors du lavage à la chaux								
Après 30 min	126	151	61	36	32	13	7	15
Après 60 min	135	196	89	77	92	32	15	38
Après 120 min	150	280	345	-	-	412	142	60
Lixiviats issus du test TCLP après 120 min de traitement								
pH final	5.4	5.4	5.5	5.7	5.6	5.6	4.6	5.0
Concentration en F ⁻ (mg/L)	235	185	176	151	115	110	516	580

Tableau 6. Précipitation des ions fluorures des lixiviats issus de la décontamination des déchets d'aluminerie (E_C).

Paramètres	Essais								
	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9
Al ³⁺ ajouté (mg/L)	20	20	20	40	40	40	0	0	0
Ratio molaire [F/Al]	[3/1]	[3/1]	[3/1]	[3/2]	[3/2]	[3/2]	-	-	-
pH initial	11.9	11.9	12.0	12.0	12.0	11.9	12.1	12.0	12.0
pH final	7.0	8.4	11.9	7.1	8.4	11.0	7.1	8.4	11.0
F ⁻ initial (mg/L)	47	43	42	43	43	44	44	43	44
F ⁻ résiduel (mg/L)	4	7	4	4	8	43	4	8	43
Enlèvement des fluorures (%)	91.5	84.0	0.0	91.0	81.4	2.23	91.0	100	2.23
Masse des résidus secs (g/L)	0.76	0.73	0.01	0.82	0.81	0.72	0.65	0.67	0.02

* Concentrations en ions fluorures initialement présents dans les lixiviats issus de la déshydratation des résidus EC stabilisés.

ANNEXE II

Article intitulé « TRAITEMENT DE DÉCHETS D'ALUMINERIE CONTAMINÉS EN HAP PAR FLOTTATION EN PRÉSENCE DE SURFACTANTS AMPHOTÈRES » soumis à la revue *Environmental Technology*.

**TRAITEMENT DE DÉCHETS D'ALUMINERIE CONTAMINÉS EN HAP
PAR FLOTTATION EN PRÉSENCE DE SURFACTANTS AMPHOTÈRES**

TREATMENT OF PAH-CONTAMINATED ALUMINIUM WASTES BY
FLOTATION USING AMPHOTERIC SURFACTANTS

Ghislain Bongo, Guy Mercier*,

Patrick Drogui et Jean-François Blais

Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement),

Université du Québec, 490 rue de la couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9,

Tél : (418) 654-2633, Fax : (418) 654-2600, email: guy.mercier@ete.inrs.ca

* Auteur à qui la correspondance doit être adressée

Septembre 2007

RÉSUMÉ

L'industrie de production de l'aluminium génère des déchets d'aluminerie contaminés en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Le principal contaminant en HAP est le benzo(b,j,k)fluoranthène (BJK) avec des concentrations souvent supérieures aux normes imposées ($> 1000 \text{ mg kg}^{-1}$). Cette étude visait à comparer les performances de surfactants amphotères (BW et CAS) et non ioniques (Triton X-100 et Tween 80) à une concentration de 0.5% (p p⁻¹) pour l'enlèvement des HAP (et en particulier le BJK) lors du traitement par lavage des déchets d'aluminerie. Le meilleur rendement d'enlèvement du BJK (35%) a été obtenu pour les essais de lavage effectués en présence de CAS. Ce rendement a été amélioré en remplaçant le traitement par lavage par un procédé de flottation. Les essais de flottation à différentes concentrations en CAS (0.1, 0.2, 0.25 et 0.5% p p⁻¹) et à différentes concentrations en solides totaux de la pulpe (7, 10, 15 et 20% p v⁻¹) ont démontré que les conditions optimales pour l'enlèvement du BJK consistaient en une concentration de CAS de 0.5% et une concentration en solides totaux de 15%. Le rendement d'enlèvement du BJK obtenu dans ces conditions s'élève à 68%. La production de déchets dangereux obtenue dans ces conditions représente 10% de la masse initiale des déchets d'aluminerie.

Mots clés: Déchets d'aluminerie, HAP, CAS, surfactant, flottation.

ABSTRACT

The aluminium industry produces wastes polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). The most important PAH found in these wastes is the benzo(b,j,k)fluoranthene (BJK) at concentrations exceeding the permissive levels ($> 1000 \text{ mg kg}^{-1}$). The objective of this research was to compare the performances of amphoteric (BW and CAS) and non-ionic surfactants (Triton X-100 and Tween 80), at a concentration of 0.5% (w w^{-1}), for PAH removal (and particularly for BJK) during washing treatment of aluminium industry wastes. The best removal yield of BJK (35%) has been measured during treatment with CAS. The efficiency of this surfactant has been further improved by using a flotation process. Flotation tests have also been realized at different CAS concentrations (0.1, 0.2, 0.25 and 0.5% w w^{-1}) and using different total solids (7, 10, 15 and 20% w v^{-1}). Highest BJK removal yield (68%) has been obtained using 0.5% CAS and a total solids concentration of 15%. The rate of hazardous wastes produce in these conditions represents 10% of the initial weight of aluminium wastes treated.

Keywords: Aluminium industry waste, PAH, CAS, surfactant, flotation.

INTRODUCTION

L'étape de la transformation de l'alumine en aluminium est particulièrement polluante. Elle engendre la production de déchets constitués de solides de différentes formes et tailles généralement associés à des matériaux utilisés lors de la production d'aluminium de première fusion et à des sous-produits provenant du nettoyage des systèmes d'épuration et de ventilation de l'air au sein de l'usine. Dans les alumineries utilisant l'ancienne technologie des anodes de type Söderberg, les déchets sont fortement contaminés en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). La technologie utilisant les anodes précuites produit également des déchets contaminés par les HAP, car il faut à priori produire les anodes dans une partie de l'usine. Les HAP sont des composés générés lors de la cuisson de la pâte d'anode composée de brai et de coke, pendant la réduction électrolytique de l'alumine en aluminium, où ils s'associent avec de fines particules. Au Canada, les déchets d'aluminerie sont souvent acheminés dans des sites d'enfouissement spécialisés, lesquels sont localisés aux États-Unis. Ces déchets sont donc transportés sur de longues distances, ce qui contribue aussi à l'émission de gaz à effet de serre.

Les HAP sont des composés organiques hydrophobes issus de la combustion incomplète de la matière organique [1]. Ils sont constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène formant au moins deux anneaux ou cycles aromatiques juxtaposés, lesquels contiennent cinq ou six atomes de carbone [2,3]. Les émissions de HAP proviennent principalement des sources anthropiques, bien que celles-ci peuvent également être présentes dans l'environnement de façon naturelle par l'intermédiaire des feux de forêts ou d'éruptions volcaniques. Les HAP constituent une catégorie de produits chimiques qui comprend environ une centaine de composés distincts. Il existe une liste préliminaire, représentative de toute la gamme des propriétés chimiques, environnementales

et toxicologiques des HAP. À partir de cette liste, 16 composés de HAP ont été sélectionnés comme polluants prioritaires par l'Agence de protection environnementale américaine (USEPA) [4-6]. Ces composés ont été sélectionnés en fonction de leur impact sur l'environnement et sur la santé humaine. En 2005, le Centre international de la recherche contre le cancer (IARC) classa le benzo(a)pyrène comme étant cancérigène, le benzo(a)anthracène et le dibenzo(a,h)anthracène probablement cancérigènes, tandis que le benzo(b,j,k)fluoranthène (BJK), l'indéno(c,d)pyrène le chrysène ont été identifiés comme des composés possiblement cancérigènes. Le Tableau 1 présente quelques caractéristiques des HAP d'importance dans le cas présent.

Au vu de l'importance des propriétés toxicologiques de ces composés, plusieurs études sur le traitement des HAP sur des matrices contaminées ont été effectuées au cours de ces dernières années. Ainsi, plusieurs méthodes de traitement ont vu le jour, elle se divisent en deux catégories, les méthodes de dégradation et les méthodes d'enlèvement. Les premières regroupent les traitements biologiques avec la dégradation microbienne ou bioremédiation [7-9], les traitements physiques lesquels sont les plus efficaces mais coûteux et dont les principales méthodes sont l'incinération, la désorption thermique [10-11], la vitrification [12], les traitements physicochimiques par les UV, les ultrasons [13], les radiations δ [14] et, finalement, les traitements chimiques par des agents oxydants puissants tels l'ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [15-17]. Les procédés d'enlèvement des HAP sont des méthodes extractives de traitement chimique effectuées par lessivage ou par flottation à l'aide d'agents tensioactifs ou surfactants [18-25].

Les surfactants sont des molécules amphiphiles, c'est à dire qui possèdent à la fois une région polaire hydrophile et une région apolaire hydrophobe qui se constitue généralement d'une longue

chaîne hydrocarbonée. La portion hydrophile de la molécule permet de distinguer quatre groupes de surfactants [26]: les cationiques possédant une charge positive; les anioniques dotés d'un ion chargé négativement; les non ioniques dans le groupement fonctionnel ne présente aucune charge et, enfin, les amphotères (zwitterioniques) qui possèdent simultanément un groupement hydrophile anionique et un autre cationique. Les surfactants, de par leurs propriétés hétéropolaires, s'associent entre eux pour former des micelles sphériques à des concentrations supérieures à la concentration micellaire critique (CMC). La valeur de la CMC est spécifique des propriétés intrinsèques de chacun des surfactants [27]. Le rôle du surfactant dans le traitement par lessivage des matrices polluées en HAP se résume à mobiliser puis piéger les contaminants hydrophobes dans la phase hydrophobe formée par la micelle.

La flottation est un procédé de séparation des solides, qui exploite naturellement les propriétés hydrophiles et hydrophobes de surface des particules dans une solution aqueuses et en présence d'air. L'injection d'air permet d'isoler et de concentrer des composés organiques à caractère hydrophobe (HAP, biphénylpolychlorés, hydrocarbures) en raison de leur forte affinité pour la nature apolaire des bulles d'air. L'utilisation de surfactants dans un système de flottation va faciliter par leur action, la concentration des composés hydrophobes présents en solution [20].

L'objectif de cette étude vise à développer un procédé économique de traitement des déchets d'aluminerie essentiellement contaminés en HAP. Les études réalisées en laboratoire avaient pour objectif de tester l'efficacité du lavage des déchets d'aluminerie en présence de différents types de surfactants non ioniques et zwitterioniques sur l'enlèvement des polluants organiques. L'expérimentation s'est poursuivie en identifiant les conditions optimales d'enlèvement des HAP par flottation en présence d'un surfactant zwitterionique.

MATÉRIELS ET METHODES

Échantillonnage des déchets d'aluminerie

Les déchets d'aluminerie proviennent d'une usine de production d'aluminium du Québec (Canada). L'échantillonnage des déchets d'aluminerie a été réalisé, à deux reprises, par un transfert à l'aide d'une pelle des résidus solides dans des contenants en polypropylène d'une capacité de 20 l. La première prise d'échantillons, en Mai 2003, a été réalisée en tenant compte de l'hétérogénéité des déchets ce qui a aboutit à la récolte de quatre types d'échantillons: les résidus de cuves (E_{Rcu}), les résidus de creusets (E_{Rcr}), les résidus de nettoyage des épurateurs (E_{Rep}) et les résidus de nettoyages des conduits de ventilation, de dépoussiéreurs et balayures de planchers (E_{Rnc}). Le deuxième échantillonnage, en Février 2004, a été effectué au sein de la même usine mais selon un mode de prélèvement aléatoire (à différents points sur une surface de 1 m^2) sur l'ensemble de la composition des déchets d'aluminerie. Il représente l'échantillon composite (E_c). Les différents échantillons recueillis ont été stockés à température ambiante

Caractérisation des déchets d'aluminerie

La caractérisation des déchets d'aluminerie a été réalisée en déterminant la teneur en HAP dans les résidus E_{Rcu} , E_{Rcr} , E_{Rep} et E_{Rnc} , ainsi que dans l'échantillon E_c . Les résidus ont aussi préalablement été soumis à une analyse granulométrique. Cette dernière a été menée à l'aide d'un appareil de tamisage à sec Ro-Tap à secousses horizontales et a permis la séparation de chaque type de ces résidus en six fractions granulométriques (>50 mm, 8 à 50 mm, 2 à 8 mm, 1 à 2 mm, 0.5 à 1.0 mm et < 0.5 mm). La détermination de la teneur en HAP dans chacune de ces fractions granulométriques de chaque type de résidus et dans l'échantillon E_c a été aussi effectuée.

Préparation des déchets d'aluminerie

Un kilogramme de résidus de déchets d'aluminerie a été préparé à partir des pourcentages de masse de chacune des fractions granulométrique (8 à 50 mm, 2 à 8 mm, 1 à 2 mm, 0.5 à 1.0 mm et < 0.5 mm), préalablement obtenus lors de l'analyse granulométrique de l'échantillon E_c [28]. Le kilogramme de déchets d'aluminerie a été transféré dans une bouteille en verre, pour être ensuite placé sur une roue rotative pendant 45 min à une vitesse de 30 rotations par minute (rpm) en vue d'obtenir un échantillon homogène. À la suite de cette étape d'homogénéisation, les déchets d'aluminerie ont été soumis à une séparation par rifleur, de manière à obtenir des sous échantillons représentatifs. Les essais de décontamination des déchets d'aluminerie ont été effectués à partir de ces sous échantillons.

Lavage des déchets d'aluminerie

Des essais de lavage des déchets d'aluminerie ont d'abord été effectués à température ambiante ($T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$) en plaçant dans des béchers en verre de 2 l de capacité des masses de 100 g d'échantillons E_c préalablement concassés (granulométrie inférieure à 8 mm) dans des volumes de 1.0 l d'eau du robinet ($ST = 10\% \text{ p v}^{-1}$). Ces pulpes ont été agitées avec une hélice de type axiale pendant 60 min en présence de 0.5% (p p⁻¹ sur une base sèche) de différents types de surfactants non ioniques (Tween 80, Triton X-100) et zwitterioniques (CAS et BW). Les quatre surfactants ont été fournis par la compagnie Sigma-Aldrich. Ils ont été utilisés directement sans aucune purification préalable. Les caractéristiques de ces surfactants sont précisées au Tableau 2. Au terme de l'étape de lavage, la séparation des phases solide humide et liquide, a été effectuée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane Whatman (Qualitative 114, porosité de 25 μm). Un aliquote de la fraction solide humide de résidus traités a été prélevé de manière à effectuer

l'extraction des HAP.

Une autre série d'essais de lavage a été réalisée en triplicata dans des conditions similaires (ST = 10% p v⁻¹), mais en utilisant uniquement le surfactant CAS à une concentration de 0.5% (p p⁻¹). Au terme de la période de lavage de 60 min, deux techniques de séparation des phases solide et liquide ont été testées, soit une filtration sous vide à l'aide d'une membrane Whatman (Qualitative 114) et une centrifugation (Allegra™ 6 Centrifuge, modèle Beckman Clouter) à une vitesse de 500 x g (1 480 rpm) pendant 1 h.

Traitement par flottation des déchets d'aluminerie

Les essais de traitement des déchets d'aluminerie par flottation ont été effectués à température ambiante dans une cellule de flottation de type Wemco (modèle de laboratoire Agitair) dotée d'un volume utile d'un litre. Des masses de 100 g d'échantillons E_c préalablement concassés (granulométrie inférieure à 8 mm) ont été placées dans des volumes de 1 l d'eau (ST = 10% p v⁻¹) et contenant une concentration de 0.5% (p p⁻¹) de surfactant CAS. Le conditionnement de la pulpe a été effectué pendant 60 min sous agitation mécanique, à une vitesse de 1 800 rpm. Après ce laps de temps, la flottation proprement dite a été réalisée lors de l'ouverture de la valve d'aspiration de l'air dans la cellule. La flottation a été effectuée pendant une période de 7 min avec une injection d'air à un débit de 1 l min⁻¹. Cette première flottation a été suivie d'une deuxième flottation pendant 5 min, puis d'une troisième flottation pendant 2 min. Après la première flottation, chaque étape de flottation ultérieure a été séparée par un nouveau conditionnement d'une durée de 10 min. Après chaque étape de flottation, le concentré ou l'écume (mousse + particules) formé à la surface de la pulpe et au dessus de la cellule de flottation a été récupéré par débordement dans un contenant prévu à cet effet. Au terme de la

troisième flottation, le matériel non flotté ou la pulpe restante constituait le rejet. Les concentrés et les rejets ont été séchés pendant 48 h dans une étuve maintenue à 60°C. Après le séchage, les masses de concentrés (déchet dangereux générés) et de rejets produits ont été déterminées.

Étude de l'effet de la concentration de surfactant et de solides totaux

Une série d'essais de flottation a été réalisée dans les conditions décrites précédemment (ST = 10% p v⁻¹) avec différentes concentrations en surfactant CAS (0, 0.1, 0.2, 0.25 et 0.5% p p⁻¹). De même, une autre série d'essais de flottation a été effectuée avec différentes concentrations en solides totaux de la pulpe (ST = 7, 10, 15 et 20% p v⁻¹) et avec une concentration de CAS de 0.25% (p p⁻¹).

Étude de la reproductibilité des résultats dans les conditions optimales

Finalement, un essai de flottation a été réalisé en triplicata dans les conditions optimales de traitement, comprenant trois étapes de flottation (t = 7, 5 et 2 min) avec une concentration de 0.25% (p p⁻¹) de CAS et avec une teneur en solides totaux de 15% (p v⁻¹).

Techniques analytiques

Détermination des solides totaux et mesure du pH

La détermination de la teneur en solides totaux a été faite suivant les instructions de la méthode no. 2540 B de l'APHA [29], alors que la mesure du pH a été effectuée avec un pH-mètre Accumet (modèle AR25).

Extraction au Soxhlet

Des quantités de 1 à 2 g des phases solides et séchées issues des essais de traitement des déchets d'aluminerie par lavage et flottation ont été séparées au rifleur, puis soumises à une étape

d'extraction au Soxhlet pendant 18 h, selon la méthode no. 3540C de l'USEPA [30].

Dosage des HAP

Les analyses de HAP ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (appareil Perkin Elmer, modèle Clarus 500) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par ionisation de flammes (appareil Varian, modèle CP-3800). La colonne chromatographique utilisée est une CP Sil-8 CB de 30 m de longueur avec un diamètre interne de 0.25 mm et une phase stationnaire de 0.25 μm . La température de la colonne varie de 80 à 325°C et son débit est de 1.1 ml min⁻¹. Le volume d'injection est quant à lui de 1 μl . L'analyse et la détection du benzo(b)fluoranthène, du benzo(j)fluoranthène et du benzo(k)fluoranthène ont été effectuées sous un même signal, nommé benzo(b,j,k)fluoranthène (BJK).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Teneurs initiales en HAP dans les déchets d'aluminerie

Les échantillons des différents types de résidus (E_{Rcu} , E_{Rcr} , E_{Rep} et E_{Rnc}) analysés séparément par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID), révèlent l'absence des HAP dans la fraction granulométrique > 50 mm et ce, pour chaque type de résidus. D'après les résultats indiqués au Tableau 3, les molécules de HAP ont été mesurées sur les résidus de cuves d'électrolyse (E_{Rcu}), les résidus de nettoyage des épurateurs (E_{Rep}) et les résidus de nettoyage des conduits de ventilations (E_{Rnc}). Les résidus E_{Rep} et les résidus E_{Rnc} sont des sous produits issus du captage et de l'épuration par voie humide des gaz émis lors de la réaction de réduction de l'alumine en aluminium.

De fortes teneurs en BJK ont essentiellement été décelées dans les fractions granulométriques < 50 mm des résidus E_{Rep} et des résidus E_{Rnc} avec des concentrations moyennes respectives égales à 1 900 et 1 500 $mg\ kg^{-1}$. En ce qui concerne les résidus E_{Rcu} , les HAP sont principalement localisés dans les fractions de particules de dimensions inférieures à 2 mm. Les cuves d'électrolyse constituent le siège de la réaction d'électrolyse de l'alumine en aluminium. Les concentrations en BJK mesurées à partir des extraits de ces résidus sont relativement peu élevées en comparaison à celles obtenues pour E_{Rep} et E_{Rnc} (en moyenne 55 $mg\ kg^{-1}$ pour la fraction granulométrique < 50 mm). La présence de HAP à de faibles teneurs dans ces résidus serait le résultat de l'adsorption de molécules de HAP ayant échappé au système de captage des émissions gazeuses libérées lors du procédé d'électrolyse. Dans le cas des résidus de creusets (E_{Rcr}), l'analyse par GC n'a pas détecté de HAP et ce, pour chacune des fractions granulométriques. L'absence totale de HAP dans ces résidus s'explique par le fait que les

creusets ne sont utilisés que pour le stockage et le transport de l'aluminium liquide donc à forte température ce qui peut vaporiser les HAP.

Il convient de noter que la fraction granulométrique 2 à 8 mm des résidus E_{Rep} et la fraction 0.5 à 1 mm des résidus E_{Rnc} présentent les teneurs en BJK plus élevées (respectivement 2 500 et 2 100 mg/kg) que à la fraction granulométrique des particules les plus fines (< 0.5 mm) des mêmes résidus.

En résumé, les résidus E_{Rep} et E_{Rnc} sont les seuls résidus véritablement contaminés par les HAP. Il faut rappeler que les recommandations exigées par le Ministère de l'Environnement du Québec concernant les valeurs limites des concentrations résiduelles en HAP mesurées sur des extraits de déchets solides sont établies à $1\ 000\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$ de matière sèche pour chaque HAP, à l'exception du fluoranthène, dont la norme est fixée à $10\ 000\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$. Ainsi, les teneurs en BJK mesurées dans ces résidus sont supérieures aux limites prescrites, ce qui contribue à classer ce type de déchet dans la catégorie des matières résiduelles dangereuses pour l'environnement.

Les analyses de HAP effectuées sur une série d'extraits de l'échantillon composite (E_c) ($n = 35$) ont confirmé d'un point de vue global le caractère dangereux des déchets d'aluminerie précédemment déterminé pour les résidus E_{Rep} et E_{Rnc} . Les résultats de ces analyses illustrés au Tableau 4 indiquent que tous les HAP à l'exception du BJK ont des concentrations moyennes inférieures à $1\ 000\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$. La concentration en BJK mesurée dans E_c était en moyenne égale à $1\ 010 \pm 150\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$ de matière sèche. En comparaison avec les fortes concentrations obtenues lors de l'analyse de E_{Rep} et E_{Rnc} , il semblerait que la formation de l'échantillon composite entraîne un effet de dilution qui se caractérise par une baisse de la teneur totale en HAP, puisque deux des quatre types de résidus qui constituent l'échantillon composite (E_{Rcu} et E_{Rcr})

contiennent très peu de HAP.

Essais de lavage et sélection du surfactant

Afin de développer un traitement adéquat pour la dépollution des déchets d'aluminerie contaminés en HAP, l'efficacité de différents types de surfactants non ioniques (TW 80 et Triton X-100) et amphotères (CAS et BW) a été évaluée par une série de lavages. Les surfactants ont été ajoutés à une concentration de 0.5% (p p⁻¹) dans la solution de lavage. Cette concentration est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) (Tableau 2) de chacun des surfactants et était donc suffisante pour former des micelles favorisant la solubilisation des HAP.

Il faut noter que les valeurs de pH obtenues lors de ces différents essais se situaient dans la gamme de 6.3 à 6.5. Au vu des résultats énoncés précédemment et dévoilant les teneurs élevées en BJK dans les déchets d'aluminerie, l'intérêt a donc porté essentiellement sur ce composé tout au long de cette étude. Le Tableau 5 présente l'effet du lavage des déchets d'aluminerie en présence de 0.5% (p p⁻¹) des surfactants non ioniques et amphotères sur l'enlèvement des HAP. Les rendements les plus élevés d'enlèvement du BJK ont été obtenus avec le CAS. En effet, le lavage avec le CAS permet d'atteindre un pourcentage d'enlèvement de 35% du BJK, comparativement à des valeurs de 25 et 10% obtenues respectivement avec le Triton X-100 et le Tween 80. Il faut préciser que le lavage des déchets en présence du surfactant amphotère BW a engendré un effet nul sur l'enlèvement des HAP.

Ces résultats démontrent que la performance d'un surfactant à mobiliser les contaminants organiques dépend de sa nature et de sa structure, ainsi que de son degré de réactivité avec la matrice et les molécules de HAP. Ces observations vont dans le sens de celles énoncées par Lopez [21] dont sur les travaux ont porté sur le lavage de sols contaminés en HAP en présence

de deux surfactants non ioniques (Tween 80 et Emulgin 600) et un surfactant ionique (sodium dodecyl sulfate).

Contrairement au surfactant CAS, l'efficacité des surfactants non-ioniques Tween 80 [20,31] et Triton X-100 [23,24] sur la mobilisation des polluants organiques à partir d'une matrice solide n'est plus à démontrer comme en fait foi les nombreux articles traitant du sujet.

Le surfactant amphotère CAS a été premièrement employé dans l'industrie cosmétique pour la production de shampoings. Les résultats de cette étude montrent une voie innovatrice d'utilisation de ce surfactant dans le domaine des technologies environnementales et, plus précisément, de la dépollution des matières dangereuses. Ce surfactant biodégradable pourrait devenir, dans un proche avenir, un réel substitut au Tween 80 qui s'avère être un perturbateur endocrinien selon des études récentes [32].

Effet du mode de séparation solide-liquide

Différentes techniques (filtration, centrifugation et flottation) de séparation des phases solide et liquide ont également été expérimentées suite au traitement par lavage au surfactant CAS. Le Tableau 6 résume les performances d'enlèvement des HAP selon la technique de séparation de phases. Les résultats démontrent une nette amélioration du pourcentage d'enlèvement des HAP dans le cas de la flottation par rapport à un simple lavage en présence de surfactant CAS, suivi d'une étape de séparation de phases par centrifugation ou filtration. Le pourcentage d'enlèvement du BJK obtenu à la suite du traitement des déchets d'aluminerie par flottation en présence du surfactant CAS s'élève à 45%, tandis que ceux obtenus pour des lavages suivis d'une filtration ou centrifugation sont respectivement de 19 et 26%. Cette hausse du rendement d'enlèvement des HAP est liée à l'injection d'air effectuée lors de la flottation, laquelle favorise

le transport des micelles de solubilisation à l'interface liquide-air, mais également celui des particules hydrophobes. Ces particules hydrophobes s'accumulent à la surface de la pulpe et sont récupérées dans le concentré.

Effet de la concentration du surfactant CAS

Une série d'essai de traitement par flottation a été effectuée en présence de différentes concentrations de surfactant CAS (0, 0.1, 0.2, 0.25 et 0.5% p p⁻¹). Les essais effectués avec une concentration en CAS de 0.1% ont provoqué la formation d'une très faible quantité de mousse lors de l'injection d'air empêchant ainsi la récupération des concentrés de flottation par débordement de l'écume.

Les résultats d'enlèvement des HAP lors des essais de flottation effectués en présence de CAS à des concentrations de 0.2%, 0.25% et 0.5% sont présentés au Tableau 7. L'ajout de CAS à une concentration de 0.2% a permis un enlèvement de BJK de seulement 24%, alors que des rendements de 45 et 49% ont été respectivement mesurés dans le cas des essais avec 0.25 et 0.5% CAS.

Les rendements d'enlèvement des HAP obtenus lors des essais avec 0.25 et 0.5% de CAS sont d'ailleurs assez semblables, à l'exception du dibenzo(a,h)anthracène pour lequel une élimination de 99% a été notée pour une concentration de CAS de 0.25%, alors qu'un rendement de seulement 61% a été mesurée avec 0.5% de CAS.

Le Tableau 7 montre également que la production de déchets dangereux augmente avec la hausse de la concentration de surfactant utilisée. Ainsi, les pourcentages de déchets dangereux générés étaient de 5, 18 et 32%, pour des concentrations respectives en CAS de 0.2, 0.25, et 0.5%. Ces résultats démontrent que l'augmentation de la concentration en surfactant améliore les

phénomènes de transfert liquide-air des composés hydrophobes. Les propriétés moussantes que possèdent le CAS sont sans doute à l'origine de ce phénomène. Une augmentation de la dose de surfactant provoquerait une augmentation du volume de la mousse lors de l'injection d'air à l'interface liquide-air et, par conséquent, du volume du concentré généré.

Par conséquent, tenant compte de l'enlèvement HAP et de la minimisation de la production de déchets dangereux, une concentration optimale de CAS de 0.25% (p p⁻¹) a été retenue pour la suite de l'étude.

Effet de la concentration de solides totaux

L'influence de la teneur en solides totaux (ST = 7, 10, 15 et 20% p v⁻¹) de la pulpe a été testée lors d'essais de flottation avec une concentration en CAS de 0.25%. Il faut d'abord noter que le test de flottation réalisé avec une concentration en solides équivalente à 7% a montré aucune incidence sur l'enlèvement des HAP puisque la récupération des concentrés de flottation était quasi-nulle.

Les résultats présentés au Tableau 8 indiquent que le meilleur rendement d'enlèvement du BJK, soit 57%, a été obtenu lors de l'essai avec une concentration en solides de 15%. Des rendements de 54 et 47% ont été mesurés respectivement lors des essais avec 10 et 20% de solides.

Reproductibilité des résultats dans les conditions optimales

Les essais décrits précédemment ont permis d'identifier des conditions optimales de flottation pour l'enlèvement des HAP dans les déchets d'aluminerie. La Figure 1 illustre d'ailleurs la configuration optimale du procédé sélectionné. Afin de vérifier la reproductibilité et la stabilité de cette filière de décontamination des déchets d'aluminerie, un essai dans ces conditions a été effectué en triplicata. Le Tableau 9 montre les résultats les teneurs initiales et finales en HAP

dans les déchets d'aluminerie, ainsi que les rendements d'enlèvement de ces polluants.

Il convient de rappeler que les concentrations moyennes initiales pour tous les HAP étaient inférieures aux normes imposées par le Ministère de l'Environnement du Québec, à l'exception BJK dont la concentration moyenne était égale à $1\,200 \pm 180 \text{ mg kg}^{-1}$.

À la fin du traitement par flottation, l'analyse des rejets de flottation (déchets décontaminés) affichait une valeur moyenne de concentration en BJK équivalente à $380 \pm 164 \text{ mg kg}^{-1}$, largement inférieure à la norme imposée de $1\,000 \text{ mg kg}^{-1}$.

Les pourcentages d'enlèvement étaient relativement près de 50% pour tous les HAP, avec une valeur maximale de 68% mesurée dans le cas de l'élimination du BJK. Il faut également signaler que la production de déchets dangereux (concentrés de flottation) générés au cours de ces essais s'évaluait en moyenne à 10% (p p⁻¹).

CONCLUSION

Les sous-produits de nettoyage des systèmes d'épuration et de ventilation d'une industrie de production d'aluminium sont responsables de la contamination des déchets d'aluminerie en HAP. Le traitement par flottation des déchets d'aluminerie en présence du surfactant biodégradable CAS offre une alternative à la pratique actuelle de gestion de ces rejets industriels, laquelle consiste à un enfouissement sécuritaire après un transport sur de longues distances. Les conditions optimales pour l'opération du procédé de flottation ont été sélectionnées en fonction de l'efficacité d'enlèvement des HAP dans les déchets traités, mais également en fonction de la production de déchets dangereux. Ainsi, une concentration en CAS de 0.25% (p p⁻¹) et une concentration en solides totaux de la pulpe de 15% (p v⁻¹) sont les principaux paramètres qui ont été ciblés pour la décontamination des déchets d'aluminerie, puisqu'ils permettent d'obtenir un bon rendement d'enlèvement du BJK (57 à 68%) avec une production modérée de déchets dangereux (10% p p⁻¹). Dans une perspective d'avenir, il serait judicieux de tester ce procédé à l'échelle pré-industrielle, mais également d'évaluer sa rentabilité en effectuant une étude technico-économique approfondie.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et Génie du Canada (CRSNG) et Gazon Savard inc. pour leur soutien financier et Alcan pour leur collaboration appréciée.

RÉFÉRENCES

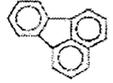
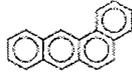
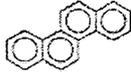
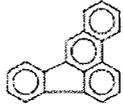
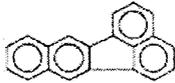
1. Samanta S.K., Singh O.M. et Jain R.K., Polycyclic aromatic hydrocarbons: Environmental pollution and bioremediation – review. *Trends Biotechnol.*, **20(6)**, 243-248 (2002).
2. Menzie C.A., Potocki B.B. et Santodonato J., Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1278-1284 (1992).
3. Li J. et Chen B.H., Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chem. Eng. Sci.*, **57(14)**, 2825-2835 (2002).
4. Simpson C.D., Cullen W.R., Quinlan K.B. et Reimer K.J., Methodology for the determination of priority pollutant polycyclic hydrocarbons in marine sediments. *Chemosphere*, **31**, 4143-4155 (1995).
5. Mihelcic J.R. et Luthy R.G., Degradation of polycyclic hydrocarbons compounds under various redox conditions in soil-water systems. *Appl. Environ. Microbiol.*, **54(5)**, 1188-1198 (1988).
6. Keith I. et Telliard W., Priority pollutants; a perspective view. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 416-423 (1979).
7. Sims R.C. et Overcash M.R., Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil plants system. *Residue Rev.*, **88**, 1-68 (1983).
8. Cerniglia C.E., Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Adv. Appl. Microbiol.*, **30**, 31-71 (1984).
9. Smith M.R., The biodegradation of aromatics compounds by bacteria. *Biodegradation*, **1**,

- 191-206 (1990).
10. Lecomte P., *Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines*. Tec & Doc (Editions) - Lavoisier, Paris, France, (1995).
 11. Dadkhah A.A. et Akgerman A., Hot water extraction with *in situ* oxidation: PAHs removal from soil. *J. Hazard. Mater.*, **B93**, 307-320 (2002).
 12. Collin F., *Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés*. Académie des Sciences, Rapport No. 44, Tec & Doc (Editions) - Lavoisier, Paris, France, 417 p. (2000).
 13. Psillakis E., Goula G., Kalogerakis N. et Mantzavinos D., Degradation of polycyclic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation. *J. Hazard. Mater.*, **B108**, 95-102 (2004).
 14. Abo-El Seoud M., El-Motaium R., Batarseh M.I. et Kreuzig R., Impact of gamma radiation on the degradability of polynuclear aromatic hydrocarbons in Egyptian sewage sludge. *Fresenius Environ. Bull.*, **13(1)**, 52-55 (2004).
 15. Bernal-Martinez A., *Élimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation – digestion anaérobie*. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, Montpellier, France, (2005).
 16. Flotron V., Delteil C., Padellec Y. et Camel V., Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, **59(10)**, 1427-1437 (2005).
 17. Zeng Y. et Hong A.K., Slurry-phase ozonation for rRemediation of sediments

- contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **52**, 58-68 (2002).
18. Cheng K.Y. et Wong J.W.C., Combined effect of nonionic surfactant Tween 80 and DOM on the behaviors of PAH in soil-water system. *Chemosphere*, **62**, 1907-1916 (2006).
 19. Zhou W. et Zhu L., Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system. *Environ. Pollut.*, **147(1)**, 66-73 (2006).
 20. Dhenain A., Mercier G., Blais J.F. et Bergeron M., PAH removal from black sludge from aluminium industry by flotation using non ionic surfactants. *Environ. Technol.*, **26**, 1019-1030 (2006).
 21. Lopez J., Iturbe R. et Torres L.G., Washing of soil contaminated with PAHs and heavy petroleum fractions using two anionic and one ionic surfactant: effet of salt addition. *J. Environ. Sci. Health*, **A39(9)**, 2293-2306 (2004).
 22. Gabet S., *Remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique*. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Limoges, France, (2004).
 23. Zhu L., Chen B. et Tao S., Sorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil systems containing nonionic surfactants. *Environ. Eng. Sci.*, **21**, 263-272 (2004).
 24. Zhu L. et Feng S., Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic–nonionic surfactants. *Chemosphere*, **53**, 459-467 (2003).

25. Cheah E.P.S., Reible D.D., Valsaraj K.T., Constant D.W., Walsh B.W. et Thibodeaux L.J., Simulation of soil washing with surfactants. *J. Hazard. Mater.*, **59**, 107-122 (1998).
26. West C.C. et Harwell J.H., Surfactants and subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.*, **36(12)**, 2324-2330 (1992).
27. Edwards D.A., Luthy R.G. et Lui Z., Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar non ionic surfactant solutions. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 127-133 (1991).
28. Bongo G., Drogui P., Chartier M., Blais J.F. et Mercier G., Treatment and chemical stabilization of aluminium wastes contaminated by fluoride ions. *J. Environ. Eng. Sci.*, (article soumis pour publication), (2007).
29. APHA, AWWA et WPCF, *Standards Methods for Examination of Water and Wastewaters*. 20th Edition, American Public Health Association, Washington, D.C., États-Unis (1999).
30. USEPA, Method 3540C: Soxhlet Extraction. Dans: *Test Methods for Evaluating Solid Waste : Physical Methods (SW-846)*. 3rd Edition, Update IV, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., États-Unis (1996).
31. Atanaga H.I., Haines R.J. et Wallis F.M., The use of surfactants as possible enhancers in bioremediation of creosote contaminated soil. *Water Air Soil Pollut.*, **142(1)**, 137-149 (2003).
32. Mart'ianov A.A., Dzantiev B.B., Zherdev A.V., Eremin S.A., Cespedes R., Petrovic M. et Barcelo D., Immunoenzyme assay of nonylphenol: study of selectivity and detection of alkylphenolic non-ionic surfactants in water samples. *Talanta*, **65(2)**, 367-374 (2005).

Tableau 1. Caractéristiques des HAP.

HAP	Structure	P.M. (g mol ⁻¹)	Solubilité - H ₂ O (mg l ⁻¹ , 25°C)	T° fusion (°C)	T° ébullition (°C)	Log K _{oc}
Phénanthrène		178	1.00	101	338	4.5
Anthracène		178	0.045	215	340	4.5
Fluoranthène		202	0.206	107	384	5.1
Pyrène		202	0.132	151	396	4.9
Benzo(a)anthracène		228	0.0094	435	438	5.6
Chrysène		228	0.0018	258	441	5.6
Benzo(b)fluoranthène		252	0.0014	167	487	6.06
Benzo(k)fluoranthène		252	0.0080	217	481	6.06

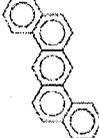
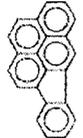
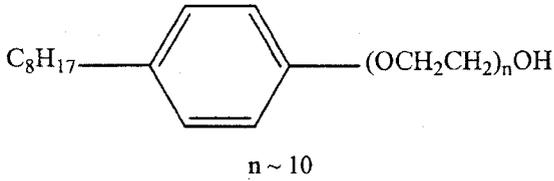
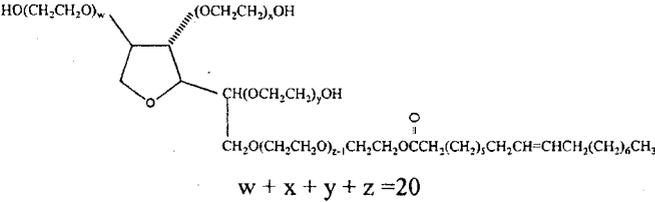
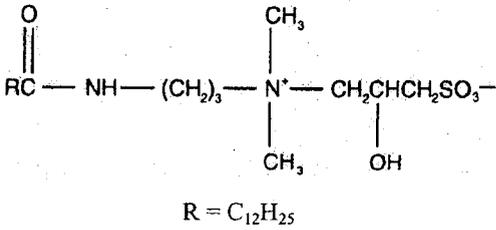
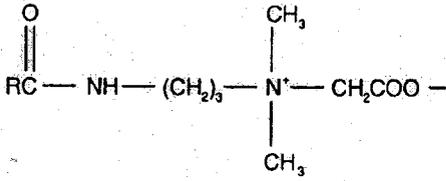
Benzo(a)pyrène		252	0.0016	178	496	6.0
Dibenzo(a,h)anthracène		252	0.0005	263	498	5.97
Indéno(1,2,3-cd)pyrène		276	0.0002	164	505	6.4
Benzo(g,h,i)pérylène		276	0.00026	278	500	6.2

Tableau 2. Caractéristiques des surfactants.

Nom usuel	Structure chimique	P.M. (g mol ⁻¹)	CMC ^a (mg l ⁻¹)	HLB ^b
Triton X-100	 <p style="text-align: center;">$n \sim 10$</p>	625	0.2-0.9	13.5
Tween 80	 <p style="text-align: center;">$w + x + y + z = 20$</p>	1 310	0.012	15
CAS	 <p style="text-align: center;">$R = C_{12}H_{25}$</p>	419	0.021	
BW		356	1.84	

^a Concentration micellaire critique
^b Balance hydrophile-lipophile

Tableau 3. Distribution des HAP (mg kg⁻¹) en fonction de la fraction granulométrique dans les résidus de cuves (E_{Rcu}), d'épurateurs (E_{Rep}) et de nettoyages des conduits de ventilation (E_{Rnc}) échantillonnés en Mai 2003.

Résidus	HAP	Fraction granulométrique (mm)				
		8 à 50	2 à 8	1 à 2	0.5 à 1	< 0.5
E _{Rcu}	Benzo(a)anthracène	21	<1	30	90	20
	Benzo(a)pyrène	<1	<1	20	70	30
	Benzo(b,j,k)fluoranthène	<3	<3	50	110	120
	Dibenzo(a,h)anthracène	<1	<1	<1	<1	<1
	Fluoranthène	<1	<1	<1	30	20
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	<1	<1	<1	<1	40
E _{Rep}	Benzo(a)anthracène	120	300	300	270	230
	Benzo(a)pyrène	100	200	200	200	170
	Benzo(b,j,k)fluoranthène	1 500	2 500	2 300	1 800	1 600
	Dibenzo(a,h)anthracène	60	<1	140	100	100
	Fluoranthène	60	400	100	120	100
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	130	270	<1	300	300
E _{Rnc}	Benzo(a)anthracène	420	300	280	600	470
	Benzo(a)pyrène	400	200	230	450	390
	Benzo(b,j,k)fluoranthène	1 450	900	1 000	2 100	1 800
	Dibenzo(a,h)anthracène	<1	<1	<1	<1	<1
	Fluoranthène	650	350	350	600	550
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	300	250	200	500	450

Tableau 4. Teneurs en HAP dans l'échantillon composite ($n = 35$) (Échantillonnage en Février 2004).

HAP	Moyenne \pm É.T. (mg kg ⁻¹)	Normes (mg kg ⁻¹)
Benzo(a)anthracène	150 \pm 40	1 000
Benzo(a)pyrène	240 \pm 60	1 000
Benzo(b,j,k)fluoranthène	1 010 \pm 150	1 000
Chrysène	470 \pm 120	1 000
Dibenzo(a,h)anthracène	130 \pm 40	1 000
Fluoranthène	80 \pm 30	10 000
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	310 \pm 90	1 000
Pyrène	60 \pm 20	1 000

Tableau 5. Enlèvement des HAP lors du lavage de l'échantillon composite (ST = 10% (p v⁻¹); t = 60 min) avec des surfactants amphotères et non ioniques à une concentration de 0.5% (p p⁻¹).

HAP	Surfactants non ioniques				Surfactant amphotère	
	Tween 80		Triton X-100		CAS	
	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)
Benzo(a)anthracène	180	0	70	36	150	13
Benzo(a)pyrène	190	24	180	25	185	27
Benzo(b,j,k)fluoranthène	770	10	620	25	550	35
Chrysène	430	3	250	24	270	38
Dibenzo(a,h)anthracène	75	33	130	40	115	0
Fluoranthène	50	6	30	27	50	5
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	175	33	410	19	220	15
Pyrène	80	13	45	30	75	17

Tableau 6. Enlèvement des HAP lors du lavage de l'échantillon composite (ST = 10% (p v⁻¹); t = 60 min) avec du surfactant CAS (0.5% p p⁻¹) en fonction du procédé de séparation physique (filtration, centrifugation, flottation).

HAP	Filtration		Centrifugation		Flottation	
	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)
Benzo(a)anthracène	155 ± 4	12	160 ± 34	5	60 ± 22	65
Benzo(a)pyrène	225 ± 56	7	230 ± 24	27	130 ± 16	38
Benzo(b,j,k)fluoranthène	770 ± 309	19	910 ± 53	26	550 ± 65	46
Chrysène	360 ± 124	25	450 ± 70	14	290 ± 23	45
Dibenzo(a,h)anthracène	135 ± 24	0	155 ± 24	0	85 ± 29	32
Fluoranthène	50 ± 0	8	50 ± 9	0	30 ± 4	47
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	310 ± 127	0	335 ± 82	1	185 ± 61	34
Pyrène	80 ± 7	12	80 ± 20	4	40 ± 7	51

Tableau 7. Enlèvement des HAP et production de déchets dangereux lors du traitement de l'échantillon composite par flottation (ST = 10% (p v⁻¹); t = 7, 5, 2 min) en fonction de la concentration de surfactant CAS.

Paramètres	HAP	Concentration CAS (% p p ⁻¹)		
		0.20	0.25	0.50
Enlèvement des HAP (%)	Benzo(a)anthracène	25	61	56
	Benzo(a)pyrène	30	54	56
	Benzo(b,j,k)fluoranthène	24	45	49
	Chrysène	24	45	44
	Dibenzo(a,h)anthracène	27	99	61
	Fluoranthène	99	56	57
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	16	48	53
	Pyrène	28	60	58
Production de déchets (%)		5	18	32

Tableau 8. Enlèvement des HAP et production de déchets dangereux lors du traitement de l'échantillon composite par flottation (CAS = 0.25% (p p⁻¹); t = 7, 5, 2 min) en fonction de la concentration de la pulpe en solides totaux.

Paramètres	HAP	Solides totaux (% p p ⁻¹)		
		10	15	20
Enlèvement des HAP (%)	Benzo(a)anthracène	61	34	43
	Benzo(a)pyrène	48	36	40
	Benzo(b,j,k)fluoranthène	54	57	47
	Chrysène	45	45	34
	Dibenzo(a,h)anthracène	99	33	53
	Fluoranthène	56	27	33
	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	16	13	49
	Pyrène	60	39	33
Production de déchets (%)		17	10	14

Tableau 9. Enlèvement des HAP lors du traitement de l'échantillon composite par flottation (ST = 15% (p v⁻¹); t = 7, 5, 2 min) en présence de surfactant CAS (0.25% p p⁻¹)^a.

HAP	Conc initiale (mg kg ⁻¹)	Conc. finale (mg kg ⁻¹)	Enlèvement (%)
Benzo(a)anthracène	210 ± 96	65 ± 29	62
Benzo(a)pyrène	155 ± ±4	70 ± 55	31
Benzo(b,j,k)fluoranthène	1 200 ± 180	380 ± 164	68
Chrysène	555 ± 28	200 ± 60	63
Dibenzo(a,h)anthracène	115 ± 46	70 ± 22	36
Fluoranthène	105 ± 33	50 ± 19	45
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	275 ± 100	165 ± 57	34
Pyrène	130 ± 37	60 ± 12	50

^a Production de déchets dangereux égale à 10% (p p⁻¹).

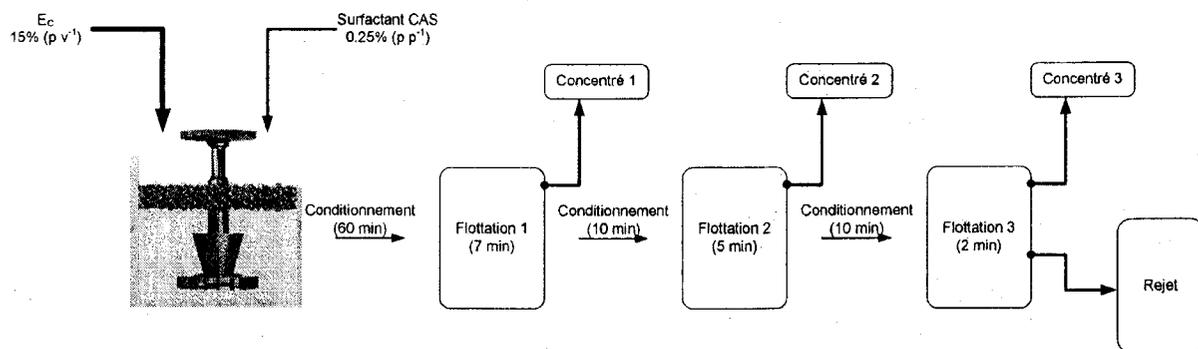


Figure 1. Configuration optimale du procédé de flottation pour la décontamination des déchets d'aluminerie.

ANNEXE III

Article intitulé « TREATMENT OF ALUMINUM PLANT HAZARDOUS WASTES CONTAINING FLUORIDES AND PAH » soumis à la revue *Journal of Environmental Engineering Div. ASCE*.

TREATMENT OF ALUMINUM PLANT HAZARDOUS WASTES
CONTAINING FLUORIDES AND PAH

Ghislain Bongo, Guy Mercier*, Myriam Chartier,
Aurélie Dhenain, Jean-François Blais

Institut national de la recherche scientifique

(Centre Eau Terre et Environnement), Université du Québec,

490 rue de la Couronne, C.P. 7500, Québec, Qc, Canada, G1X 9A9,

Phone : (418) 654-2633, Fax : (418) 654-2600, E-mail: guy_mercier@ete.inrs.ca

Short title: Treatment of aluminium industry wastes

* Corresponding author

September, 2007

Abstract

Aluminium industry wastes are solid residues contaminated with PAH and fluorides. The aluminium industry waste used in this study contained $1,129 \text{ mg kg}^{-1}$ of benzo(b,j,k)fluoranthene. On application of TCLP test, a leachate containing 448 mg L^{-1} of fluoride ions was obtained. The decontamination of aluminium industry wastes was carried out in cycles and included a stage of flotation, followed by stabilization and neutralization. The flotation treatment in the cell containing wastes contaminated with a concentration of $15\% \text{ (w v}^{-1}\text{)}$ in the presence of surfactant CAS ($0.25\% \text{ w w}^{-1}$) allowed 47 to 83% removal of benzo(b,j,k)fluoranthene. The subsequent step of lime stabilization ($8\% \text{ w v}^{-1}$) allowed production of non-hazardous wastes. The concentration of fluoride ions resulting from TCLP test (67 mg L^{-1}) remained lower than the permissible level (150 mg L^{-1}).

Key words

Aluminium wastes; PAH; Fluorides; Surfactants; CAS; Flotation; TCLP.

Introduction

The transformation step of alumina to aluminium is highly polluting as it generates hazardous wastes (Bouchard 2002). Among these wastes, aluminium industry wastes consist of solids of various forms and sizes which comprise the general equipments used during the production of raw aluminium, residues from material cleaning, crusts from electrolytic cells, soiled raw material, or finished products likely to be contaminated by harmful substances, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and fluorides.

The PAH contamination from the aluminium industry wastes results from the old technology of utilization of anodes of the Söderberg type for transformation of alumina to aluminium. The technology that uses outdated anodes also generates waste in the aluminium industry, but their nature is different. PAHs are present as products in the pitch and coke which is used in the construction of the anodes of electrolytic cells during the electrolytic reduction of alumina to aluminium. The PAHs are generally associated with fine particles, and are mainly localized in the by-products originating from the cleaning systems of air purification and ventilation in the industry.

Generally speaking, PAHs are hydrophobic organic compounds resulting from the incomplete combustion of organic matter (Samanta et al. 2002). They consist of hydrogen and carbon atoms forming at least two juxtaposed rings or aromatic rings, which contain five or six carbon atoms (Li and Chen 2002). In 2005, the international research center for cancer (IARC) classified benzo(a)pyrene as carcinogen, benzo(a)anthracene and dibenzo(a,h)anthracene as probable carcinogens, while benzo(b,j,k)fluoranthene (BJK), indeno(c,d)pyrene and chrysene were also identified as potentially carcinogenic compounds.

The aluminium industry uses many compounds containing fluorine (CaF_2 , LiF) for the transformation of alumina into aluminium, thus generating residues contaminated with fluorides. These residues are regarded as hazardous as the leachate resulting from the TCLP test contains fluoride concentration exceeding the standard norm ($150 \text{ mg F}^- \text{ L}^{-1}$) prescribed by MDDEP of Quebec. The exposure of human beings and other organisms to the fluorinated compounds is likely to cause adverse effects on the human health and environment (Environnement Canada 1986, 1993; Harrison 2005; Vike 1999, 2005).

In United States, the traditionally employed disposal mode for the wastes resulting from aluminium industry is the secured landfill. However, saturation of disposal sites, awareness of emission of greenhouse gases and increased costs for the transportation of waste to landfill sites has favored over the last few years, the need for treatment or value-addition of these residual matters. Meanwhile, in the current scenario, research efforts in the field of treatment and value-addition of wastes are oriented towards volume reduction of wastes and, minimization of final disposal costs.

Until date, use of physicochemical treatment method for decontamination of aluminium wastes remains unexplored. However, several studies related to fluoride extraction by acidic or basic leaching processes from soils (Arnesen 1997; Arnesen and Krogstad 1998) or solid wastes (Bontron et al. 1993; Kasireddy et al. 2002; Moufti and Mountadar 2004; Orth et al. 1978; Pawlek 1993; Piekos and Paslawska 1998; Pong et al. 2000; Pulvirenti et al. 1996) were carried out and focused on the effectiveness of certain extraction reagents for fluorides (hydrochloric acid, sodium hydroxide, sulphuric acid, fluorosilicic acid, acetic acid, zirconyl chloride...).

In the case of PAHs, the treatment methods are divided into two categories, elimination or

degradation and removal methods. The first category pertains to biological treatment using either microbial degradation or bioremediation (Cerniglia 1984; Sims and Overcash 1983; Smith 1990), physical treatments which are most effective but expensive and the principal methods comprise, incineration, thermal desorption (Dadkhah and Akgerman 2002; Lecomte 1995), vitrification (Collin 2000), physico-chemical treatments by UV and ultrasounds (Psillalakis et al. 2004), δ -radiations (Abo El Seoud et al. 2004) and, finally, chemical treatments by using oxidising agents, such as, ozone (O_3) and hydrogen peroxide (H_2O_2) (Bernal-Martinez 2005; Flotron et al. 2005; Zeng et al. 2002).

The PAH removal processes are extractive methods of chemical treatment carried out by scrubbing, or flotation using surface-active agents (Cheah et al. 1998; Cheng and Wong 2006; Dhenain et al. 2006; Edwards et al. 1991; Gabet 2004; Lopez et al. 2004; Zhou and Zhu 2006; Zhu and Feng 2003; Zhu et al. 2004). The surfactant mobilizes and then traps the hydrophobic contaminants during scrubbing of the matrices polluted with PAH.

This study aims at developing an economic process for treating aluminium industry wastes primarily contaminated with PAH and fluorides. Laboratory studies were carried out to test the process efficacy in cycles for the decontamination of aluminium industry wastes. The process principally comprised three stages: removal of PAH by flotation process in the presence of surfactant, CAS; lime stabilization and; finally, recovery of fluoride ions via precipitation which followed the neutralization of effluents with sulphuric acid.

Materials and Methods

Sampling

The aluminium industry wastes used in this study were procured from an aluminium industry located at Quebec (Canada). The sampling was carried out using a shovel into polypropylene containers of 20 L capacity. The sampling was performed in a random fashion (at various points on a surface area of 1 m²) from the entire surface of a heap of aluminium industry wastes. This represents the composite sample of aluminium industry wastes (NAW). Various collected samples were stored at ambient temperature throughout the study and for further analyses.

Preparation and characterization of aluminium wastes

The sample, NAW, was subjected to initial granulometric analysis. The analysis was carried out using a dry sieving apparatus of Ro-Tap horizontal jolts and the separation of the residues was accomplished in five different particle size categories (5 to 50 mm, 2 to 5 mm, 1 to 2 mm, 500 to 1000 µm and < 500 µm).

One kg of NAW was transferred in a glass bottle and then placed in a rotating wheel for 24 h at a speed of 30 rpm to obtain a homogeneous sample. Subsequently, NAW was subjected to a stack separation so as to obtain representative samples of 150 g. The characterization and decontamination tests of NAW were carried out on these samples.

The characterization of NAW involved determination of the initial PAH concentration by Soxhlet extraction and the degree of release of fluoride ions and toxic metals using TCLP test.

Test protocol

The cyclic process for decontamination of NAW was divided into three phases: 1) extraction of

organic contaminants (PAH) by flotation in the presence of a surfactant, CAS; 2) stabilization of inorganic contaminants (fluorides) in the presence of inert lime Ca(OH)_2 ; 3) recovery of inorganic contaminants following the neutralization of effluents by sulphuric acid (H_2SO_4). The process cycle for treatment of aluminium industry wastes is presented in Fig. 1.

The process was tested on six consecutive cycles (B1 to B6), each cycle treating a mass of 150 g of NAW. The optimal parameters for each phase have been presented in earlier studies (Bongo et al. 2007a,b) and, were consequently used in the present study.

Extraction of organic contaminants

The PAH removal consisted of a solubilization step in a flotation cell of Denver type (working volume of 2 L), a mass of 150 ± 1 g of NAW with 1,000 mL of tap water. The homogenization of the pulp obtained (15% total solids (150 g L^{-1})) was carried out by mixing for 10 min at a speed of 1,800 rpm.

Thereafter, the conditioning of pulp was carried out in the flotation cell by addition of an amphoteric surfactant, CAS at a concentration of 0.25% (w w^{-1}). Conditioning was carried out at a speed of 1,800 rpm for two time periods of 15 min, which was interfaced by a resting period of 10 min.

At the end of the conditioning stage, flotation was carried out at the time of the opening of the air valve in the cell. Air flow rate within pulp was 1 L min^{-1} . Two periods of flotation (7 and 5 min) were carried out with an interfaced mixing period of 10 min. After each flotation step, the foam concentrate (foam + particles) named as FCO, formed on the surface of pulp and top of the flotation cell was recovered by overflow in a container. FCO was dried for 48 h at 60°C , and weighed in order to determine the production rate of hazardous waste. Quantities of 1 to 2 g of

FCO were isolated from the Soxhlet extraction step.

At the end of second flotation, the non-floating material or the one remaining as pulp was subjected to sedimentation, in the presence of sedimentation agents, ferric chloride and Percol 765. Volumes of 0.2 mL of ferric chloride (11% Fe) and, thereafter, 10 mL of solution of Percol at 765 to 1 g L^{-1} were added to the reject SR1 in a measuring cylinder of 1,000 mL, which was vigorously shaken for 5 sec. At the end of 120 min of sedimentation, the supernatant (L1) was collected in a cylinder of 1,000 mL, and preserved for the continuation of other process operations. Meanwhile, 20 mL samples of L1 were carefully taken for the analysis of fluorides. Consequently, solid fraction (SR1) was forwarded to the second phase of the process.

Stabilization

The rejects SR1 were transferred to a beaker of 2,000 mL containing 1,000 mL of tap water and 12 g of Ca(OH)_2 . The quantity of lime present in solution corresponds to a concentration of 8% (w w^{-1}) mass of initial residue (dry basis) to treat (150 g). The unit was maintained at ambient temperature under mechanical shaking (Caframo shaker) for 60 min at 500 rpm. At the end of this stage, solid-liquid separation was carried out by vacuum filtration (Whatman membrane no. 411, porosity of $20 \mu\text{m}$).

The solid fraction obtained at the end of filtration constituted decontaminated waste from aluminium industry (DAW). A wet mass of 50 g of DAW was taken to carry out TCLP test for fluorides. The remaining part of DAW was transferred to the drying oven at 60°C for 24 h. It was then weighed before being subjected to a stage of Soxhlet extraction at the end of PAH analyses.

With regard to the liquid fraction, L2, was subjected to same treatment as liquid fraction L1, for analyses of fluorides from small volumes (20 mL). Two liquid fractions, L1 and L2 generated

during the process were then mixed to give the liquid fraction, L3, which comes up in the third phase of the process.

Neutralization of effluents

The neutralization of the effluents aimed at reducing the quantity of fluorides released at the time of the second stage of the process. The neutralization was carried out by adjustment of pH at 7 of the liquid fraction, L3, using sulphuric acid solution (10% v v⁻¹). The treatment was accomplished in completely stirred glass reactors (2 L capacity, working volume of 1 L). At the end of the treatment, the liquid fraction, L3 underwent vacuum filtration on Whatman membrane no. 4 (20 µm porosity). The solid residue (SR2) obtained after filtration was dried at 60°C for 24 h. Liquid fraction, L4, constituted the final effluent at the end of the process. A small quantity of L4 was taken in order to determine the residual fluoride concentration.

Thereafter, liquid fraction, L4 was reinstated into the beginning of the method for carrying out the treatment of a second batch of initial residue corresponding to the cycle, B2. Recirculation of liquid fraction, L4, obtained at the end of the process was carried out until the treatment of sixth batch of initial residue identified as cycle B6.

Analytical Techniques

Determination of total solids and pH

Total solids were determined according to the method no. 2540B of APHA (1999), and pH was measured using a pH-meter (Accumet, model AR25).

Söxhlet Extraction

Quantities of 1 to 2 g of solid and dried phases resulting from the tests of treatment of aluminium

industry wastes were separated by stack sieving, and subjected to Soxhlet extraction for 18 h, according to the method no. 3540C of USEPA (MENV 2001).

PAH analyses

Analyses of PAH was carried out by gas chromatography coupled to a mass spectrometer (Perkin Elmer, model Clarus 500, column VF-5MS FS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm). Analysis and detection of benzo(b)fluoranthene benzo(j)fluoranthene and benzo(k)fluoranthene were carried out under the same signal, named, BJK.

Fluoride analyses

Fluorides in the residues were determined immediately after alkaline fusion extraction at temperature nearing 800°C for 8 min, in the presence of a catalyst made up of a mixture of metaborate and lithium tetraborate. The fusion instrument used was an automated fluxor Claisse Fluxy (Claisse, QC, Canada). Subsequently, EPA 9214 method allowed the estimation of fluorides in the ionic form (F⁻) in the sample obtained following fusion. During various tests (leaching or stabilization of the residues), analysis of fluorides in solution was carried out using pH/mV meter (Accumet, model AR25) coupled to an ion selective electrode, specific to fluoride (model Orion 96-09). A given volume of a solution of TISAB IV (HCl, TRIS, sodium tartrate) was added to the sample in order to reduce the interferences associated with the presence of iron and aluminium.

TCLP test

TCLP test developed by USEPA allowed categorization of hazardous or non-hazardous status of solid residues (method 1311) (USEPA 1992). This test was carried out on treated and untreated residues (50 g residues) placed in plastic tight containers (HDPE) in the presence of extraction

fluid (1 L) composed of acetic acid solution at pH 4.93 or pH 2.88 according to the alkalinity of the tested residue. The acid extraction fluid was used if the reagent showed a strong alkalinity following the pH pretest with HCl. Fluid at pH 4.93 was used for mildly alkaline residues. The containers were subjected to rotation at 30 rpm for time periods varying between 18 ± 2 h. Subsequently, the suspension was filtered on a Whatman membrane GF/F (0.7 μm porosity) and a portion of the filtrate (20 mL) was collected and acidified with concentrated HNO_3 at $\text{pH} < 1$ for measurements of residual concentrations of fluoride ions and toxic metals in the leachate resulting from the TCLP test.

Results and Discussion

Initial concentrations of inorganic contaminants

Chemical analysis of the leachate resulting from TCLP test carried out on aluminium industry wastes (NAW) showed the presence of trace toxic metals (As, B, Ba, Cr, Cd, Pb, and Se) which respected standard environmental norms. However, fluoride ions were detected at a concentration of 448 mg L^{-1} . This concentration was approximately three times higher than the prescribed maximum value, 150 mg L^{-1} . It should be noted that analysis of cyanide ions (CN^-) from NAW showed mainly lower concentrations ($< 1 \text{ mg kg}^{-1}$) than the standard of MDDEP, which is fixed at 250 mg kg^{-1} of residue.

Initial concentration of PAH

Analyses of PAH carried out on a series of extracts of NAW composite sample revealed that total PAH, except for BJK was at average concentrations lower than $1,000 \text{ mg kg}^{-1}$ (Table 1). Chrysene and BJK presented higher average concentrations. Chrysene concentration measured in

NAW was on an average equal to $565 \pm 200 \text{ mg kg}^{-1}$ of dry matter. In the case of BJK, it was evaluated at $1,130 \pm 405 \text{ mg kg}^{-1}$. It should be noted that the maximum prescribed limits of PAH by the Government of Quebec (MENV 2004) are established at $1,000 \text{ mg kg}^{-1}$ of dry matter for each PAH, except for fluoranthene whose standard is set at $10,000 \text{ mg kg}^{-1}$. Thus, concentrations of BJK measured in NAW were higher than the limit fixed by MDDEP, which contributes to the classification of the wastes as hazardous residual matter for the environment. In spite of an average concentration of $565 \pm 200 \text{ mg kg}^{-1}$, which is lower than the standards in practice, chrysene is a contaminant of particular concern along with the BJK family.

Performance of removal of PAH

The process efficacy was carried out in a cycle for the decontamination of wastes from aluminium industry by evaluating the percentage of removal of PAH during each cycle. It corresponded to the ratio of the average residual concentrations of decontaminated waste (DAW) to PAH concentrations detected in non-treated aluminium industry wastes (NAW). Percentages of PAH removal for each cycle (B1 to B6) are presented in Table 2.

During the decontamination process, treatment of NAW by flotation in the presence of a surfactant, CAS, led to 47 and 99% removal of PAH depending on the cycles considered. Strong PAH concentrations detected in FCO confirmed the removal efficacy of the process. As an example, BJK concentration determined in FCO for cycle B1 increased to $16\,360 \text{ mg kg}^{-1}$. Thus, average percentage removal of PAH for the cycles B1 to B6 were 82, 89, 77, 80, 86 and 62%, respectively. In the case of chrysene and BJK, the percentage removal for each cycle is presented in Fig. 2. Percentage removal for the 6 cycles (B1 to B6) amounted between 47 and 83% for BJK and 59 to 83% for chrysene, giving an average percentage removal of 66 and 69%, respectively.

Earlier studies established the optimal conditions for use of the surfactant, CAS in flotation for the removal of PAHs from NAW (Bongo et al. 2007a). The results obtained in the preceding studies revealed that the use of the surfactant, CAS, in flotation was more powerful than other surfactants like Tween 80 for PAH removal. The optimal concentration of the surfactant, CAS and the mass concentration of total solids of the pulp were also optimized (Bongo et al. 2007a). The authors showed a percentage removal profile with increase in concentration of the surfactant, CAS. In fact, the authors concluded that the foaming properties of the surfactant, CAS during flotation improved the phenomena of air-liquid transfer of the hydrophobic compounds.

However, the first stage of the treatment process of NAW involved the production of FCO with higher concentrations of PAH. Fig. 3 illustrates the mass proportions of generated hazardous matter and total PAH concentration for each cycle. Mass percentages of hazardous matter generated for the cycles B1 to B6 varied between 9 and 18%, with an average percentage of 14%. Average concentration of total PAH in FCO increased to 34,300 mg kg⁻¹ with a maximum of 42,000 mg kg⁻¹ obtained for the cycle B3.

The PAH present in the solid fractions of residues collected throughout process are mainly distributed in the concentrates of flotation (FCO), producing a decontaminated waste (DAW). The distribution of PAH was evaluated for the entire process for the cycles B1 to B6 (Table 3). It revealed that the quantity of PAH present in FCO varied between 210 and 318 mg, which gave an average concentration of 262 mg corresponding to a percentage recovery of 61%. DAW encompassed PAH concentration between 44 and 170 mg. Average quantity of PAH present in DAW was estimated at 96 mg, with a percentage recovery of 22%. Finally, for the entire cycle from B1 to B6, the concentration of PAH in FCO and DAW amounted to 83% compared to the initial quantity of PAH in aluminium industry wastes. An average loss of 17% was thus obtained.

It should be mentioned here that the analysis of PAH was difficult and not so precise (standard deviation of 15%) because even the certified samples are sold with an analytical value whose standard deviation is 30%. Moreover, for an assessment of this kind, total theoretical error is the sum of the errors of each determination (Plante et al. 1968), hence it is not surprising to note a loss of 17% between the input and output.

The distribution of BJK in NAW, DAW and FCO for the cycles B1 to B6 is represented in Table 4. The ratio of the sum of the masses of BJK present in FCO and DAW to the initial quantity in NAW yielded recovery percentage between 87 and 134% for the cycles B1 to B6. Thus, on an average, 79% of BJK was localized in FCO, as against 29% in DAW.

Stabilization of residues

Earlier preliminary study aided in determination of optimal conditions for reduction of leachable fraction of fluorides (Bongo et al. 2007b). Residues SR1 collected at the end of the first phase of the process of each cycle were treated using calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). It should be noted that NAW was highly charged with fluorides with an average total concentration estimated at $137,450 \pm 31,580 \text{ mg kg}^{-1}$ (TCLP at $448 \text{ mg F}^{-1} \text{ L}^{-1}$).

On the other hand, the application of TCLP test for fluorides carried out on DAW showed the stabilizing effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The fluoride concentrations measured in the leachates resulting from TCLP test were lower than the prescribed limit (150 mg L^{-1}) for all DAW in the cycles B1 to B6 (Fig. 4). The average concentration of fluoride ions in the leachates increased to 67 mg L^{-1} . In relation to the results obtained, the treatment of soil by lime stabilization showed at the end of TCLP test, a reduction of 85% of the leachable portion of fluoride ions in DAW. The results obtained in earlier studies had revealed that the reduction of the leachable portion of the fluoride

ions was due to the sequential action of application of lime on NAW (Bongo et al. 2007b).

Table 5 summarizes the concentration of fluorides in various solid and liquid fractions of the process. The total concentration of fluoride ions in DAW obtained for each cycle were between 15,560 and 25,170 mg, with an average value of $20,880 \pm 3,920$ mg. These masses remained equivalent to those obtained for NAW, which were in the range 13,760 to 26,900 mg, giving an average of $20,750 \pm 4,770$ mg. These results indicated that the soluble fraction of fluorides present in the aluminium industry wastes was relatively lower. Concentration of fluorides released in the L1 liquid ($\text{pH} = 6.95 \pm 0.8$) at the time of the first stage of the process confirmed an average value of 170 ± 34 mg. This value corresponded to less than 1% of the initial fluoride mass present in NAW. In fact, NAW mainly consists of insoluble or less soluble fluorinated compounds at pH values close to neutral such as, cryolite (Na_3AlF_6 , $K_{\text{ps}} = 10^{-33.840}$), aluminium fluoride (AlF_3 , $K_{\text{ps}} = 10^{-16.700}$) and fluorite (CaF_2 , $K_{\text{ps}} = 10^{-10.5}$).

Recovery of fluorides

The effluents collected during the first two stages (L1 and L2) were mixed with each cycle to form a liquid of mixture L3. The L3 was subjected to neutralization in the presence of H_2SO_4 . In the second stage of the process, lime treatment caused an increase of $\text{pH} 11 \pm 1$, which supported the leaching of fluoride ions, and consequently, the increase in fluoride concentration in the liquid of mixture L3. For the cycles B2 to B6, fluoride concentrations in the liquid L3 were maintained at 160 mg L^{-1} for the cycle B3 and at 470 mg L^{-1} , for the cycle B6 (Table 6), so that an average concentration of fluoride ion was obtained at 300 mg L^{-1} for the five cycles. The reduction in pH of the L3 liquid to 7 involved, after a stage of filtration, the formation of liquid L4 and residue SR2. Except for the B6 cycle, slight reduction in the fluoride ion concentrations

was observed in the L4 liquids compared to the concentrations detected in the L3 liquid for each cycle. The average concentration of fluoride ions in the L4 liquid was at 277 mg L^{-1} . This reduction was the result of precipitation, and in fact, after filtration of residue SR2 whose average total fluoride concentration was $44,500 \pm 3,700 \text{ mg kg}^{-1}$. Neutralization by H_2SO_4 caused negligible recovery of fluorides. In all six cycles, NAW generated 9.8 g of SR2 (1.08%), which corresponded to fluorides equal to 436 mg for 900 g of NAW. The presence of surfactant and the increasing ionic strength seem to interfere with fluoride precipitation. This phenomenon must be studied in more details.

Mass and volumetric balance of the process

The volumetric and mass balance of the input and output of the process are presented in Table 7. The balance was obtained from the average values of each input and output for the six cycles, B1 to B6. The input in the case of volumetric balance corresponded to recirculated volumes of PW used during the first two stages of the process and the chemical agents added during the process. The outputs were characterized by the L4 liquid obtained at the end of the process as well as the quantity of liquid present in FCO, DAW and SR2. Treatment of 150 g of NAW required an average PW of 1,890 mL. Actual consumption of PW during operation in cycle was 355 mL of water for 150 g of NAW (70 mL in DAW and 285 mL in FCO). The ratio E/I obtained for volumes amounted to 88%. The balance recorded a loss of 12%. Many operations involved in the process can explain the loss. In the case of mass balance, each treatment cycle of NAW involved average production of $127 \pm 13 \text{ g}$ of treated solid reject and $21 \pm 5 \text{ g}$ of hazardous waste. These values corresponded to 850 kg of DAW and 140 kg hazardous waste for a ton of NAW. The ratio E/I of masses was equal to 92%. This indicated 8% loss of mass during the process. In short, the

volumetric and mass balances obtained were relatively satisfactory taking into account various operations performed during the process.

Conclusion

The present study constituted treatment process for NAW with recirculation of PW. The process implemented was a combination of flotation stage in the presence of surfactant, followed by a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stabilization, and H_2SO_4 neutralization stage of the effluents.

The first two stages of the process aimed at reducing the initial concentration of the organic (PAH) and inorganic (fluorides) contaminants of NAW. The treatment of NAW by flotation in the presence of a surfactant, CAS, resulted in an average removal of 66% of BJK which constituted the principal organic contaminant in the aluminium industry wastes. The treated residues resulting from the second stage of lime treatment showed the efficacy of the process to reduce contamination risks by stabilization of leachable fluorides. The concentration of fluoride ions during TCLP test was limited to an average value of 67 mg L^{-1} . During the third stage of the process, neutralization of effluents in the presence of H_2SO_4 produced an average of 1.7 g residues per 150 g of treated residue whose total fluoride concentration was $44,000 \text{ mg kg}^{-1}$. Thus, results obtained at the end of the first two stages of the process classified the treated residue as non-hazardous residual matter. However, the process generated hazardous waste equivalent to 14% of the initial mass of the treated residue. Hence, it would be judicious to optimize the process performance by continuing tests which tend to reduce the quantity of hazardous matter generated. The possibility of introducing into the process, a treatment unit for the hazardous matter generated by flotation in column is being presently explored.

Acknowledgments

Sincere thanks are extended to the National Sciences and Engineering Research Council of Canada and Gazon Savard inc. for their financial contribution to this study. Thanks are also due to Alcan for their helpful collaboration. We extend our thanks to Dr. S.K. Brar for reading the text and giving her valuable suggestions.

APPENDIX I. REFERENCES

- Abo-El Seoud, M., El-Motaium, R., Batarseh, M.I., and Kreuzig, R. (2004). "Impact of gamma radiation on the degradability of polynuclear aromatic hydrocarbons in Egyptian sewage sludge". *Fresenius Environ. Bull.*, 13(1), 52-55.
- American Public Health Association (APHA). (1999). "*Standards Methods for Examination of Water and Wastewaters*", 20th Ed., American Public Health Association, Washington, D.C.
- Arnesen, A.K.M. (1997). "Availability of fluoride to plants grown in contaminated soils". *Plant Soil*, 191, 13-25.
- Arnesen, A.K.M., and Krogstad, T. (1998). "Sorption and desorption of fluoride in soil polluted from the aluminium smelter at Årdal in western Norway". *Water Air Soil Pollut.*, 103, 357-373.
- Bernal-Martinez, A. (2005). "*Élimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation – digestion anaérobie*". Ph.D. thesis, Université Montpellier II, Montpellier, France (in French).
- Bongo, G., Drogui, P., Blais, J.F., and Mercier, G., (2007a). "Treatment of PAH-contaminated aluminium wastes by flotation using amphoteric surfactants". *Environ. Technol.*, (submitted paper).
- Bongo, G., Drogui, P., Chartier, M., Blais, J.F., and Mercier, G. (2007b). "Treatment and chemical stabilization of aluminium wastes contaminated by fluoride ions". *J. Environ. Eng. Sci.*, (submitted paper).

- Bontron, J.C., Personnet, P.B., and Lamerant, J.M. (1993). "Process for wet treatment of spent pot linings from Hall-Heroult electrolytics cells". U.S. Patent No. 5.245.116.
- Bouchard, G. (2002). "Alcan Metal Primaire". Québec, QC, Canada (in French).
- Cerniglia, C.E. (1984). "Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons". *Adv. Appl. Microbiol.*, 30, 31-71.
- Cheah, E.P.S., Reible, D.D., Valsaraj, K.T., Constant, D.W., Walsh, B.W., and Thibodeaux, L.J. (1998). "Simulation of soil washing with surfactants". *J. Hazard. Mater.*, 59, 107-122.
- Cheng, K.Y., and Wong, J.W.C. (2006). "Combined effect of nonionic surfactant Tween 80 and DOM on the behaviors of PAH in soil-water system". *Chemosphere*, 62, 1907-1916.
- Collin, F. (2000). "Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés". Académie des Sciences, Rapport No. 44, Tec & Doc (Editions) - Lavoisier, Paris, France, 417 p. (in French).
- Dadkhah, A.A., and Akgerman, A. (2002). "Hot water extraction with in situ oxidation: PAHs removal from soil". *J. Hazard. Mater.*, B93, 307-320.
- Dhenain, A., Mercier, G., Blais, J.F., and Bergeron, M. (2006). "PAH removal from black sludge from aluminium industry by flotation using non ionic surfactants". *Environ. Technol.*, 26, 1019-1030.
- Edwards, D.A., Luthy, R.G., and Lui, Z. (1991). "Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar non ionic surfactant solutions". *Environ. Sci. Technol.*, 25, 127-133.
- Environnement Canada (1986). "Avis sur les fluorures d'origine industrielle dans

- l'environnement québécois*". Gouvernement du Québec, Conseil Consultatif de l'Environnement, Québec, QC, Canada (in French).
- Environnement Canada (1993). "*Les fluorures inorganiques*". Groupe Communication Canada - Édition, Ministère des Approvisionnements et Services Canada, Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, Canada (in French).
- Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., and Camel, V. (2005). "Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process". *Chemosphere*, 59(10), 1427-1437.
- Gabet, S. (2004). "*Remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique*". Ph.D. thesis, Université de Limoges, Limoges, France (in French).
- Harrison, P.T.C. (2005). "Fluoride in water: A UK perspective". *J. Fluorine Chem.*, 126, 1448-1456.
- Kasireddy, V.K, Bernier, J.L., and Kimmerle, F.M. (2002). "*Recycling spent pot linings*". U.S. Patent Application No. 20020114748.
- Lecomte, P. (1995). "*Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines*". Tec & Doc (Editions) - Lavoisier, Paris, France (in French).
- Li, J. et Chen, B.H. (2002). "Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants". *Chem. Eng. Sci.*, 57(14), 2825-2835.
- Lopez, J., Iturbe, R., and Torres, L.G. (2004). "Washing of soil contaminated with PAHs and heavy petroleum fractions using two anionic and one ionic surfactant: effet of salt

- addition". *J. Environ. Sci. Health*, A39(9), 2293-2306.
- MENV (2001). "*Méthode MA. 400-HAP 1.1 Méthode d'analyse. Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques: Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse*". Ministère de l'Environnement du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada (in French).
- MENV (2004). "*Règlements sur les matières dangereuses*". Ministère de l'Environnement du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada (in French).
- Moufti, A, and Mountadar, M. (2004). "Lessivage des fluorures et des métaux à partir d'une cendre à charbon". *Water Qual. Res. J. Can.*, 39(2), 113-118 (in French).
- Orth, Jr., Orth, O.G., and Richard, D. (1978). "*Recovery of sodium fluoride and other chemicals spent carbon liners*". U.S. Patent No. 4,113,831.
- Pawlek, R.P. (1993). "*Spent potlining: water soluble components, landfill and alternatives solutions*". S.K. Das S.K., ed., *Lights Metals. 1993 TMS Annual Meeting in Denver, Colorado, February 21-25, 1993. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA*, pp. 399-405.
- Piekos, R., and Paslawska, S. (1998). "Leaching characteristics of fluoride from coal fly ash". *Fluoride*, 31(4), 188-192.
- Plante, J.L., Rousseau, A., Thibault, M., and Palkiewicz, J. (1968). "*La chimie, science expérimentale*". Centre de psychologie et de pédagogie, Montréal, QC, Canada, 466 p. (in French).
- Pong, T.K., Adrien, R.J., Besida, J., O'Donnell, T.A., and Wood, D.G. (2000). "Spent potlining -

a hazardous waste made safe". *Process Safety Environ. Protection*, 78(3), 204-208.

Psillakis, E., Goula, G., Kalogerakis, N., and Mantzavinos, D. (2004). "Degradation of polycyclic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation". *J. Hazard. Mater.*, B108, 95-102.

Pulvirenti, A.L., Mastropietro, C.W., Barkatt, A., and Finger, S.M. (1996). "Chemical treatment of spent carbon liners used in the electrolytic production of aluminium". *J. Hazard. Mater.*, 46, 13-21.

Samanta, S.K., Singh, O.M., and Jain, R.K. (2002). "Polycyclic aromatic hydrocarbons: Environmental pollution and bioremediation – review". *Trends Biotechnol.*, 20(6), 243-248.

Sims, R.C., and Overcash, M.R. (1983). "Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil plants system". *Residue Rev.*, 88, 1-68.

Smith, M.R. (1990). "The biodegradation of aromatics compounds by bacteria". *Biodegradation*, 1, 191-206.

USEPA (1992). "*Toxicity characteristic leaching procedure. EPA, method 1311*". United States Environment Protection Agency, Washington, DC, 35 p.

Vike, E. (1999). "Air pollutant dispersal patterns and vegetation damage in the vicinity of three aluminium smelters in Norway". *Sci. Total Environ.*, 236, 75-90.

Vike, E. (2005). "Uptake, deposition and wash off fluoride and aluminium in plant foliage in the vicinity of an aluminium smelter in Norway". *Water Air Soil Pollut.*, 160, 145-159.

Zeng, Y., and Hong, A.K. (2002). "Slurry-phase ozonation for remediation of sediments

contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons". *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 52, 58-68.

Zhou, W., and Zhu, L. (2006). "Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system". *Environ. Pollut.*, 147(1), 66-73.

Zhu, L., and Feng, S. (2003). "Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic–nonionic surfactants". *Chemosphere*, 53, 459-467.

Zhu, L., Chen, B., and Tao, S. (2004). "Sorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil systems containing nonionic surfactants". *Environ. Eng. Sci.*, 21, 263-272.

APPENDIX II. NOTATION

The following symbols are used in this paper:

BJK	=	benzo(b,j,k)fluoranthene;
DAW	=	decontaminated aluminium waste;
FCO	=	flotation concentrate;
MDDEP	=	Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs;
MENV	=	Ministère de l'environnement du Québec;
NAW	=	non-treated aluminium waste;
PAH	=	polycyclic aromatic hydrocarbon;
PW	=	process water;
TCLP	=	toxicity characteristic leaching procedure;
USEPA	=	United States environmental protection agency.

Table 1 Average PAH ($n = 71$) concentrations in aluminium industry wastes (NAW)

PAH	Average \pm standard deviation (mg kg^{-1})	Norms (mg kg^{-1})
Benzo(a)anthracene	195 \pm 110	1,000
Benzo(a)pyrene	105 \pm 60	1,000
Benzo(b,j,k)fluoranthene	1,130 \pm 405	1,000
Benzo(g,h,i)perylene	255 \pm 140	1,000
Chrysene	565 \pm 200	1,000
Dibenzo(a,h)anthracene	115 \pm 95	1,000
Fluoranthene	130 \pm 70	10,000
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	230 \pm 130	1,000
Pyrene	155 \pm 80	1,000

Table 2 PAH concentrations in flotation concentrates (FCO) and removal of PAHs from aluminium industry wastes (NAW) obtained during the cycles B1 to B6

PAH	Concentration (mg kg ⁻¹)						PAH removal (%)					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Benzo(a)anthracene	2,609	2,485	3,068	1,587	2,211	3,081	76	87	71	75	88	64
Benzo(a)pyrene	458	273	315	215	271	289	92	94	85	89	95	62
Benzo(b,j,k)fluoranthene	16,360	15,546	17,134	9,531	13,477	17,876	70	81	49	65	83	47
Benzo(g,h,i)perylene	3,237	2,837	3,116	1,475	2,235	2,914	99	98	97	97	-	58
Chrysene	8,493	7,691	9,738	6,003	6,864	-	59	83	64	64	82	61
Dibenzo(a,h)anthracene	1,706	1,676	2,034	837	1,291	1,702	-	-	-	-	-	75
Fluoranthene	1,778	1,412	1,550	826	1,525	1,706	79	86	77	74	86	65
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	2,959	2,739	3,120	1,420	2,151	2,855	99	98	97	98	-	56
Pyrene	2,127	1,725	1,941	1,002	1,780	2,115	77	85	74	74	86	66

Table 3 **Distribution (mg) of total PAH in non-treated aluminium industry wastes (NAW) and decontaminated (DAW) and flotation concentrate (FCO), recovery yield (%) of PAH during the cycles B1 to B6**

Fraction	Cycles					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
NAW	432	432	432	432	432	432
DAW	96	54	116	93	44	170
FCO	240	235	318	262	308	210
Recovery(%)	78	67	100	83	82	89

Table 4 **Distribution (mg) of benzo(b,j,k)fluoranthène (BJK) in non-treated aluminium industry wastes (NAW) and decontaminated (DAW) and flotation concentrate (FCO), recovery yield (%) of PAH during the cycles B1 to B6**

Fraction	Cycles					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
NAW	170	170	170	170	170	170
DAW	47	30	71	50	24	81
FCO	105	118	157	122	154	148
Recovery (%)	90	87	134	101	104	134

Table 5 Distribution (mg) of fluorides in the solid and liquid fractions of cycles B1 to B6

Fraction	Cycles					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
NAW	21,270	13,760	19,500	22,320	26,900	-
DAW	20,330	15,560	-	19,090	25,170	24,240
FCO	1,030	1,510	1,860	1,890	1,970	1,520
L1	225	170	200	140	165	120

Table 6 Concentrations (mg L^{-1}) of fluoride ions in the liquid fractions L1, L3 and L4 during the cycles B1 to B6

Fraction	Cycles					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
L1	320	240	280	200	230	170
L3	-	370	160	270	220	470
L4	-	317	157	256	168	487

Table 7 Mass and volumetric balance of treatment process of aluminium industry wastes

Parameters	Mass balance(dry mass, mg)	Volumetric balance (volume, mL)
Input		
Aluminium wastes (NAW)	150 ± 1	-
Surfactant (CAS)	0.37	-
Ca(OH) ₂	12	
Process water (PW1)	-	1,005 ± 5
Process water (PW2)	-	885 ± 62
FeCl ₃		0.20 ± 0.02
Polymer (Percol)		8 ± 1
H ₂ SO ₄		17 ± 3
<i>Total input</i>	<i>163</i>	<i>1,915</i>
Output		
Decontaminated wastes (DAW)	127 ± 13	70
Flotation concentrate (FCO)	21 ± 5	285
Solid residues (SR2)	1.7 ± 0.6	-
Effluent (L4)	-	1,335 ± 303
<i>Total Output</i>	<i>150</i>	<i>1,690</i>
<i>Ratio Input/Output</i>	<i>0.92</i>	<i>0.88</i>
Internal component		
Solid residues (SR1)	130 ± 4.9	
Effluent (L1)	-	705 ± 108
Effluent (L2)	-	900 ± 31
Effluent (L3)	-	1,445 ± 231

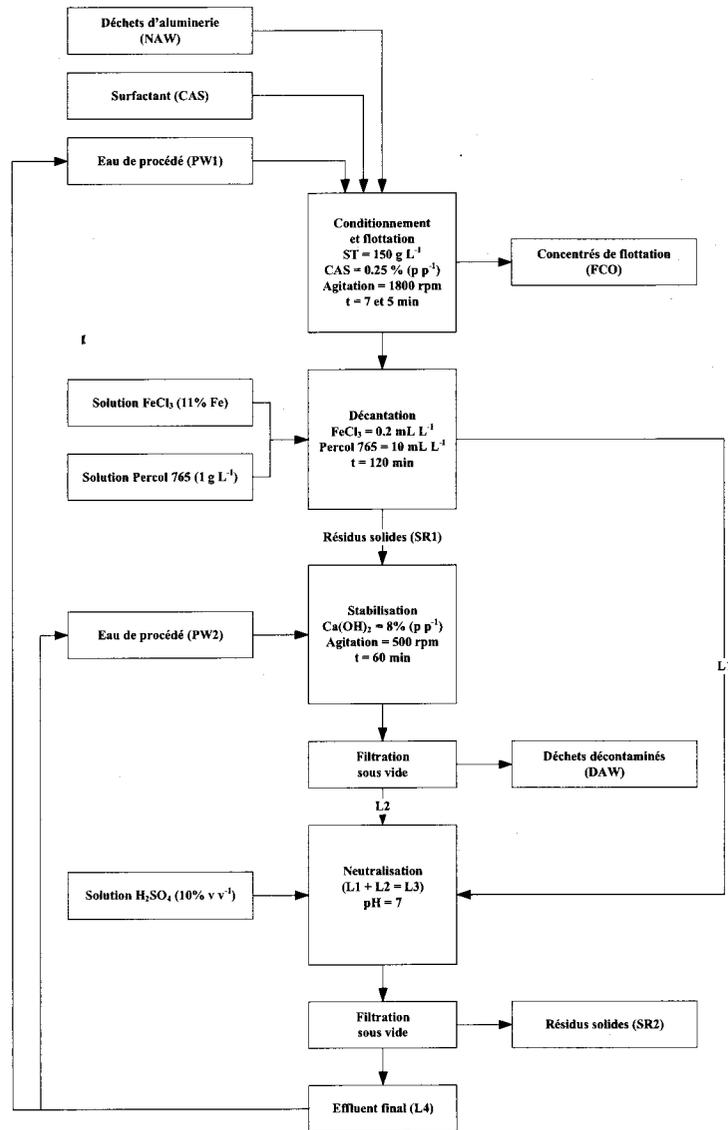


Figure 1 Process of decontamination of aluminium industry wastes with recirculation of leachate

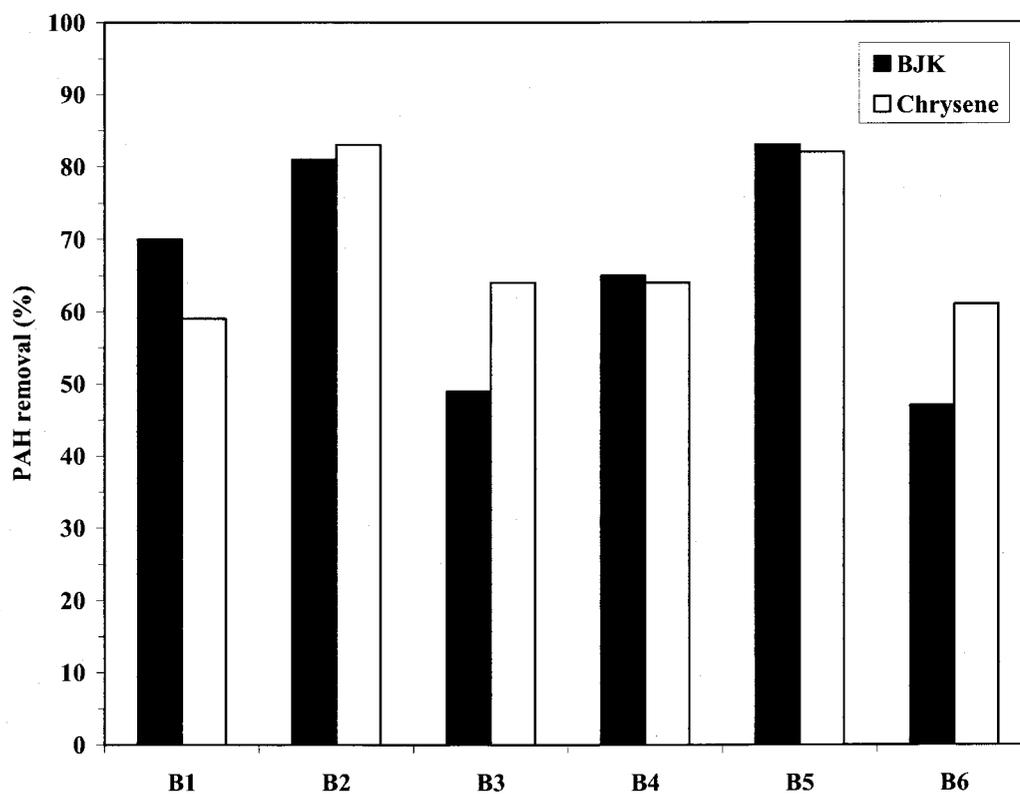


Figure 2 Removal of benzo(b,j,k)fluoranthene (BJK) and chrysene in decontaminated waste (DAW) during the cycles B1 to B6

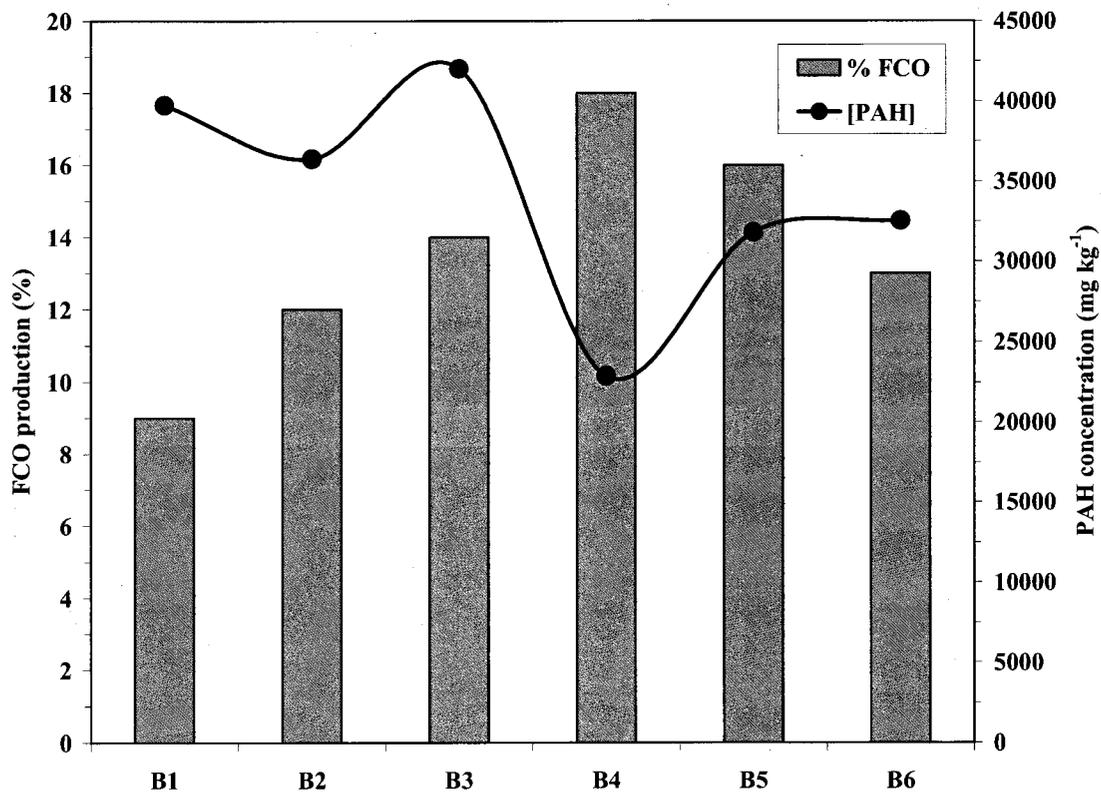


Figure 3 Mass percentage and total PAH concentration of flotation concentrate (FCO) generated during the cycles B1 to B6

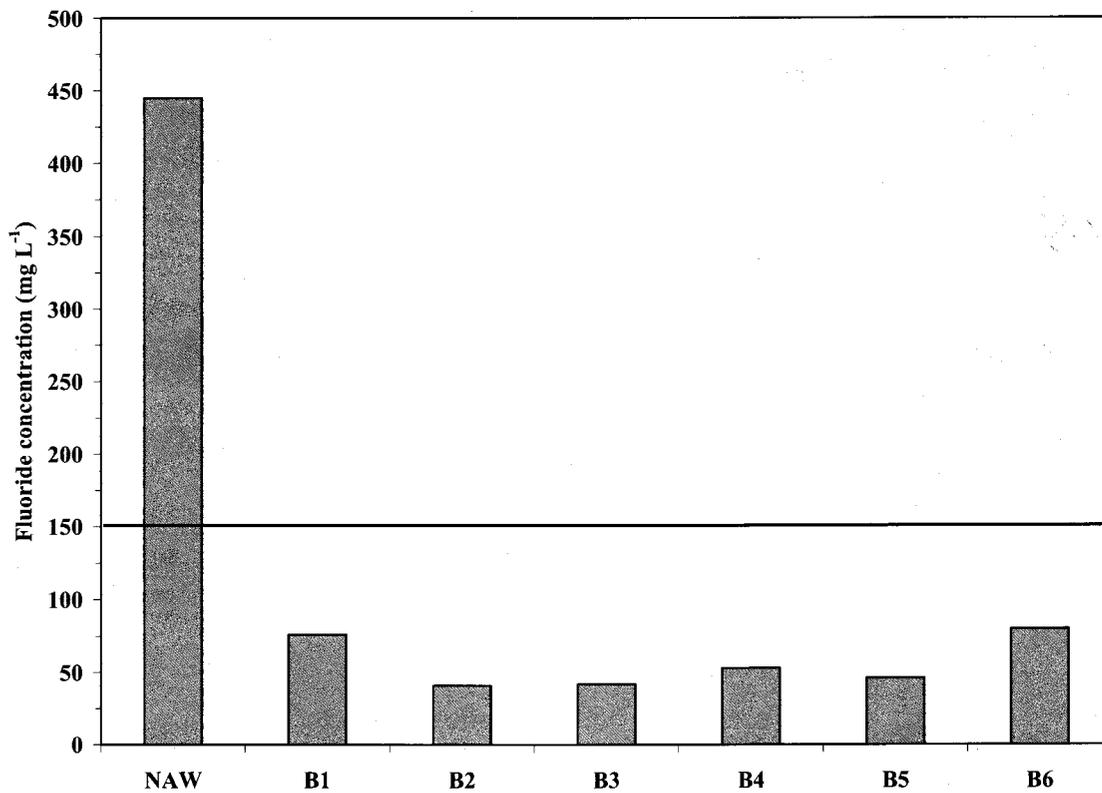


Figure 4 Fluoride concentrations in solution obtained from TCLP test on non-treated aluminium industry wastes (NAW) and decontaminated aluminium industry wastes (DAW) during the cycles B1 to B6