

Évaluation du potentiel de réutilisation successive de la
chabazite et de la solution de régénération dans un processus
d'électro-conversion de l'azote
ammoniacal fixé sur un milieu zéolitique

par

Amir YOUSFI

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
M. Sc. A.

MONTRÉAL, LE 11 DÉCEMBRE 2020

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY
CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ
PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Frédéric Monette, directeur de mémoire
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Alan Carter, président du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Mathias Glaus, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 7 DÉCEMBRE 2020

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma gratitude et mes remerciements aux membres de jury. Veuillez accepter dans ce travail mon sincère respect et ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier infiniment Monsieur Frédéric Monette pour m'avoir offert les conditions nécessaires et m'avoir guidé dans l'élaboration de ce travail aussi son soutien tout au long de mon mémoire.

Je tiens à remercier Philippe Benoit pour ses conseils, son soutien moral et son encouragement durant mon travail.

Je remercie de même toute l'équipe de la STEPPE surtout Michaël Dubois et Loredan Viot qui m'ont accompagné durant mes travaux au laboratoire.

Un grand merci va également envers ma famille, pour leur soutien inconditionnel et leur sacrifice tout au long mon cursus.

Évaluation du potentiel de réutilisation successive de la chabazite et de la solution de régénération dans un processus d'électro-conversion de l'azote ammoniacal fixé sur un milieu zéolitique

Amir YOUSFI

RÉSUMÉ

La production continue d'azote ammoniacal par les activités anthropiques ainsi que les limites opérationnelles et économiques des techniques actuelles de traitement disponibles engendrent une pollution azotée dans l'environnement avec des conséquences diverses, dont la toxicité des milieux aqueux récepteurs et l'eutrophisation des cours d'eau et des lacs. La présente étude aborde le processus d'électro-conversion de l'azote ammoniacal présent dans l'eau comme une alternative propre envers l'environnement et adaptable à l'industrie. L'objectif général consiste à évaluer la régénération successive d'une zéolite (chabazite) ainsi que la réutilisation de la solution de régénération employée dans un procédé hybride qui combine à la fois la fixation de l'azote ammoniacal sur une zéolite et son traitement électrochimique par électro-conversion. Le projet vise également à préciser l'effet des paramètres électriques et de la composition de la solution de régénération sur les rendements d'enlèvement d'azote ammoniacal de la zéolite ainsi sur sa transformation sous différentes formes. Différentes électrodes ou combinaisons d'électrodes (acier doux, acier inoxydable, titane, nickel-cuivre) et solutions électrolytiques (à bases de NaCl, KCl, LiCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOCl) ont été testées en fonction de leur consommation électrique, ce qui a permis de choisir l'acier doux comme anode, l'acier inoxydable comme cathode ainsi que le NaCl et le NaOCl comme produits de bases pour les solutions électrolytiques. Des essais de régénération de la zéolite réalisés avec de différentes compositions de solutions électrolytiques ont montré que le mélange NaOCl-NaCl dans la solution de régénération dégrade les rendements d'électro-conversion. L'eau potable et la solution de NaCl (13 mg Cl/L) avec une intensité surfacique de courant de 3,68 mA/cm² ont par ailleurs conduit à des taux respectifs d'enlèvement d'azote de la zéolite de 29 % (dont 75 % transformée en N₂) et de 25 % (dont 61% produit dans la solution). Des essais de régénération successive de la zéolite (en conservant la zéolite mais en renouvelant la solution de régénération) et de réutilisation de la solution de régénération (en conservant la solution de régénération mais en renouvelant la zéolite) ont ensuite été réalisés. Les résultats ont montré que la réutilisation successive de la chabazite n'interfère pas dans le processus d'électro-conversion et que la chabazite conserve sa capacité de fixation de l'azote ammoniacal (près de 98 %) après neuf cycles. Les essais de réutilisation successive de la solution de régénération ont quant à eux démontré une amélioration du processus d'électro-conversion de l'azote ammoniacal avec des rendements respectifs de près de 40 % et 35 % pour l'eau potable et la solution de NaCl (13 mg Cl/L). Les concentrations d'azote ammoniacal, de nitrites et de nitrates dans la solution varient au cours des cycles de traitement, sans toutefois dépasser les valeurs seuils de 80 mg N-NH₄⁺/L, 2,73 mg N-NO₂⁻/L et 1,58 mg N- NO₃⁻/L. La réutilisation successive de la solution de régénération à base de NaCl permet d'améliorer le taux de conversion de l'azote jusqu'à l'atteinte de valeurs variant entre 81 % à 92 %, dont près de 10 % serait évaporés dans l'air par processus de strippage. Cette

VIII

perte pourrait toutefois être évitée par l'amélioration de la circulation de la solution dans le réacteur de telle sorte que la phase liquide et la phase gazeuse demeurent séparées.

Mots-clés : azote ammoniacal, chabazite, électro-conversion, solution de régénération, réutilisation successive

Evaluation of the potential for successive reuse of chabazite and of the regeneration solution in an electro-conversion process of ammoniacal nitrogen fixed on a zeolite environment

Amir YOUSFI

ABSTRACT

The continuous production of ammoniacal nitrogen by anthropogenic activities as well as the operational and economic limits of the current available treatment techniques generate nitrogen pollution in the environment with various consequences, including the toxicity of the receiving aqueous media and the eutrophication of water courses, water and lakes. This study addresses the process of electro-conversion of ammoniacal nitrogen present in water as an environmentally friendly alternative that is adaptable to industry. The general objective is to evaluate the successive regeneration of a zeolite (chabazite) as well as the reuse of the regeneration solution used in a hybrid process which combines both the fixation of ammoniacal nitrogen on a zeolite and its electrochemical treatment by electro-conversion. The present study also aims to clarify the effect of the electrical parameters and the composition of the regeneration solution on the ammoniacal nitrogen removal yields of the zeolite as well as on its transformation into different forms. Different electrodes or combinations of electrodes (mild steel, stainless steel, titanium, nickel-copper) and electrolytic solutions (based on NaCl, KCl, LiCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOCl) were tested according to their electrical consumption, which made it possible to choose mild steel as an anode, stainless steel as cathode as well as NaCl and NaOCl as base products for electrolytic solutions. Zeolite regeneration tests carried out with different compositions of electrolytic solutions showed that the NaOCl-NaCl mixture in the regeneration solution degraded the electro-conversion yields. Drinking water and the NaCl solution (13 mg Cl^- / L) with a current surface intensity of 3,68 mA/cm² also led to respective rates of nitrogen removal from the zeolite of 29 % (of which 75 % transformed into N_2) and 25 % (of which 61 % produced in solution). Successive zeolite regeneration tests (retaining the zeolite but renewing the regeneration solution) and reuse of the regeneration solution (retaining the regeneration solution but renewing the zeolite) were then carried out. The results showed that the successive reuse of chabazite does not interfere with the electro-conversion process and that the chabazite retains its ammoniacal nitrogen fixation capacity (nearly 98 %) after nine cycles. The successive reuse tests of the regeneration solution have shown an improvement in the electro-conversion process of ammoniacal nitrogen with respective yields of nearly 40 % and 35 % for tap water and the solution of NaCl (13 mg Cl^- /L). The concentrations of ammoniacal nitrogen, nitrites and nitrates in the solution vary during the treatment cycles, without however exceeding the threshold values of 80 mg N- NH_4^+ /L, 2,73 mg N- NO_2^- /L and 1,58 mg N- NO_3^- /L. The successive reuse of the NaCl regeneration solution makes it possible to improve the rate of nitrogen conversion until values ranging between 81 % to 92 % are reached, of which nearly 10 % would be evaporated in the air by stripping process. This loss could however be avoided by improving the circulation of the solution in the reactor so that the liquid phase and the gas phase remain separate.

Key-words: ammonia, chabazite, electro-conversion, regeneration solution, subsequent reuse

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	5
1.1 Azote	5
1.1.1 Cycle de l'azote.....	5
1.1.2 Source de l'azote.....	7
1.1.3 Effet de l'azote sur l'environnement.....	8
1.1.3.1 Être humain.....	8
1.1.3.2 Faune.....	9
1.1.3.3 Flore	9
1.1.3.4 Eutrophisation.....	10
1.2 Dispositions réglementaires.....	11
1.3 Traitements disponibles de l'azote.....	12
1.3.1 Traitement biologique.....	13
1.3.1.1 Boues activées.....	13
1.3.1.2 Lagunage aéré	13
1.3.2 Traitement physico-chimique	14
1.3.2.1 Stripping à l'air.....	14
1.3.2.2 Séparation membranaire	15
1.3.2.3 Chloration au point critique	16
1.3.2.4 Échange d'ions.....	17
1.3.3 Traitement électrochimique	18
1.3.3.1 Électrocoagulation	18
1.3.3.2 Électro-réduction.....	20
1.3.3.3 Électro-oxydation.....	20
1.4 Zéolite	26
1.4.1 Caractéristiques générales.....	26
1.4.2 Principaux types de la zéolite	28
1.4.2.1 Erionite.....	28
1.4.2.2 Mordenite	28
1.4.2.3 Phillipsite	28
1.4.2.4 Clinoptilolite	29
1.4.2.5 Chabazite.....	29
1.4.3 Application de la zéolite dans le traitement des eaux	30
1.4.4 Régénération	30
1.5 Application de la zéolite à l'électro-conversion	31
CHAPITRE 2 MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	37
2.1 Essais préliminaires	37
2.1.1 Évaluation du l'effet des variables électriques	37
2.1.2 Description des essais	39

2.1.3	Recharge de la zéolite	41
2.1.3.1	Chabazite.....	41
2.1.3.2	Description du protocole de recharge standard.....	42
2.1.3.3	Mode de recharge de la zéolite	42
2.1.3.4	Propriété massique de la chabazite	43
2.2	Essai de décharge.....	44
2.2.1	Description du montage expérimental	44
2.2.2	Essais de décharge	48
2.2.3	Essais de régénération de la chabazite	48
2.2.4	Essais de recyclage de l'eau.....	49
2.3	Définition des termes	49
2.4	Méthodes analytiques.....	52
CHAPITRE 3	RÉSULTATS.....	55
3.1	Résultats préliminaires.....	55
3.1.1	Tests d'intensités électriques	55
3.1.1.1	Choix des électrodes	55
3.1.1.2	Choix de la composition de la solution électrolytique.....	58
3.1.1.3	Choix de matériaux d'électrodes et de solutions électrolytiques.....	59
3.2	Résultats de différents tests de décharge (régénération) de la zéolite	60
3.2.1	Variation du pH et de l'alcalinité.....	61
3.2.2	Variation de la conductivité électrique et de la concentration en ions chlorures.....	63
3.2.3	Variation de la concentration des différentes formes d'azote.....	65
3.2.4	Rendement d'électro-conversion	67
3.3	Résultats d'essais de régénération successive de la chabazite.....	70
3.3.1	Variation du pH et de l'alcalinité.....	70
3.3.2	Variation de la conductivité électrique et de la concentration en ions chlorures.....	72
3.3.3	Variation de la concentration des différentes formes d'azote.....	74
3.3.4	Rendement d'électro-conversion	79
3.3.5	Évaluation de l'effet de la régénération	82
3.4	Résultats d'essais de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite	83
3.4.1	Variation du pH et de l'alcalinité.....	84
3.4.2	Variation de la conductivité électrique et de la concentration en ions chlorures.....	86
3.4.3	Variation de la concentration des différentes formes d'azote.....	88
3.4.4	Rendement d'électro-conversion	92
CHAPITRE 4	DISCUSSION.....	97
4.1	Évaluation de l'apport de NaOCl au processus d'électro-conversion	97
4.2	Mise en contexte de l'électro-conversion	98
4.3	Évaluation de l'effet de la régénération successive de la chabazite	100
4.4	Évaluation de la réutilisation successive de la solution de régénération	101

4.5	Corrélation entre les paramètres électriques et l'émission d'azote dans la solution..	102
4.6	Considérations environnementales	102
4.7	Considérations économiques	103
CONCLUSION.....		107
RECOMMANDATIONS		111
ANNEXE I	COURBE GRANULOMÉTRIQUE DE ZÉOLITE CHARGÉE ET DE NOUVELLE ZÉOLITE.....	113
ANNEXE II	COURBE DE SÉCHAGE DE LA ZÉOLITE À L'AIR LIBRE	114
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		115

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Conditions expérimentales et résultats obtenus de travaux visant le traitement de l'azote ammoniacal par électro-oxydation et électrocoagulation (adapté de Dia <i>et al.</i> , 2006)19
Tableau 1.2	Travaux portant sur l'application de la zéolite à l'électro-conversion (adapté de Cissé, 2020)33
Tableau 2.1	Matériaux d'électrodes testés et compositions (tirée de AZOMateriels, 2020; Matmatch, 2020; RMP, 2020)40
Tableau 2.2	Électrolytes utilisés40
Tableau 2.3	Quantités ajoutées des électrolytes par litre d'eau pour produire les différentes concentrations en ions chlorures testées41
Tableau 2.4	Matériel et méthode des analyses53
Tableau 3.1	Consommation électrique des différentes combinaisons56
Tableau 4.1	Hypothèses d'évaluation économique (basée sur les conditions de104

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Schéma explicatif du cycle de l'azote (tirée de Environnement Canada, 2001)6
Figure 1.2	Pourcentage molaire $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ en fonction de pH15
Figure 1.3	Courbe de chloration (tirée de Santé Canada, 2018)17
Figure 1.4	Schéma explicatif de la voie de destruction de l'azote ammoniacal en fonction des conditions expérimentales (tirée de Kim <i>et al.</i> , 2005)21
Figure 1.5	Forme de l'unité de cadre des zéolites (tiré de Inglezakis et Zorpas, 2012)27
Figure 1.6	Schéma explicatif de montage de l'électro-conversion (tiré de Lei <i>et al.</i> , 2009)32
Figure 2.1	Schéma explicatif du montage38
Figure 2.2	Schéma de dispositif expérimentale.....45
Figure 2.3	Schéma de l'intérieur du réacteur46
Figure 2.4	Compartiment central du réacteur électrochimique47
Figure 2.5	Schéma représentatif du montage électrique47
Figure 3.1	Consommation électrique en fonction de la concentration en ions chlorures pour différents types d'électrolytes58
Figure 3.2	Variations du a) pH et de b) l'alcalinité en fonction du temps des différentes solutions de décharge.....61
Figure 3.3	Variations de a) la conductivité électrique et de b) la concentration en ions chlorures en fonction du temps des différentes solutions de décharge63
Figure 3.4	Variations de la concentration de a) la concentration de nitrates et b) l'azote ammoniacal en fonction du temps des différentes solutions de décharge65

Figure 3.5	Taux de l'enlèvement d'azote dans les différentes solutions de décharge67
Figure 3.6	Devenir de l'azote ammoniacal dans les différentes solutions de décharge69
Figure 3.7	Variations de a) pH et de b) alcalinité dans la solution en fonction du temps pour les neuf cycles de régénération successive de la chabazite.....71
Figure 3.8	Variations de a) la conductivité électrique et de b) la concentration en ions chlorures dans la solution en fonction du temps durant les neuf cycles de régénération successive de la chabazite73
Figure 3.9	Variation de la concentration en a) nitrites b) nitrates et c) azote ammoniacal dans la solution en fonction du temps durant les neuf cycles de régénération successive de la chabazite75
Figure 3.10	Évolution de la production d'azote ammoniacal en solution en fonction du temps (selon une échelle logarithmique) durant le neuvième cycle de la régénération successive de la chabazite78
Figure 3.11	Taux d'enlèvement d'azote ammoniacal durant les neuf cycles de régénération successive de la chabazite79
Figure 3.12	Devenir de l'azote ammoniacal durant les neuf cycles de régénération successive de la chabazite avec l'eau potable.....80
Figure 3.13	Devenir de l'azote ammoniacal durant les neuf cycles de régénération successive de la chabazite avec la solution NaCl81
Figure 3.14	Comparaison de la recharge de la chabazite régénérée avec l'eau potable et une nouvelle chabazite82
Figure 3.15	Comparaison de la recharge de la zéolite régénérée avec la solution de NaCl et une nouvelle chabazite.....83
Figure 3.16	Variations de a) pH et de b) l'alcalinité dans la solution en fonction du temps durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite.....85
Figure 3.17	Variations de a) la conductivité électrique et de b) la concentration en ions chlorures dans la solution en fonction du temps durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite87
Figure 3.18	Variation de la concentration de a) nitrites b) de nitrates et c) d'azote ammoniacal dans la solution en fonction du temps durant les huit

	cycles de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite	89
Figure 3.19	Évolution de la production de l'azote ammoniacal en solution en fonction du temps selon une échelle logarithmique durant le huitième cycle de la réutilisation successive de la solution de la régénération	91
Figure 3.20	Variation du taux d'enlèvement d'azote ammoniacal durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite	92
Figure 3.21	Devenir de l'azote ammoniacal durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite avec l'eau potable.....	93
Figure 3.22	Devenir de l'azote ammoniacal durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite avec la solution de NaCl.....	94

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

A	Anode
Ag ⁺	Ion argent
Al	Aluminium
Al ³⁺	Ion aluminium (III)
Al ₂ O ₃	Oxyde d'aluminium
AlO ₄	Aluminosilicate
Al(OH) ₃	Hydroxyde d'aluminium (III)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Ba ²⁺	Ion baryum
B.C.MOELP	<i>British Columbia Ministry of Environment Lands and Parks</i>
B.C.WLAP	<i>British Columbia Ministry of Water Land and Air Protection</i>
C	Cathode
Ca ²⁺	Ion calcium
CaCl ₂ ·2H ₂ O	Chlorure de calcium déshydraté
Ca ₂ O	Oxyde de calcium
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
CCMRE	Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
Cl ₂	Dichlore
Cl ⁻	Ion chlorure
ClO ⁻	Anion hypochlorite
CO ₂	Carbone inorganique

XXII

Cu	Cuivre
DDB	Diamant dopé au bore
E	électron
Fe	Fer
Fe ²⁺	Ion fer (II)
Fe ³⁺	Ion fer (III)
Fe ₂ O ₃	Oxyde de fer (III)
Fe(OH) ₂	Hydroxyde de fer (II)
Fe(OH) ₃	Hydroxyde de fer (III)
H ⁺	Ion hydrogène
H ₂	Dihydrogène
H ₂ O	Eau
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
HOCl	Acide hypochloreux
Ir	Iridium
K ⁺	Ion potassium
KCl	Chlorure de potassium
K ₂ O	Oxyde de potassium
Li ⁺	Ion lithium
LiCl	Chlorure de lithium
MAMOT	Ministère des affaires municipales et de l'occupation du territoire
MDDELCC	Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques

MDDEP	Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs
Mg^{2+}	Ion magnésium
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Chlorure de magnésium déshydraté
MgO	Oxyde de magnésium
N_2	Azote libre
Na^+	Ion sodium
Na_2O	Peroxyde de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
NaOCl	Eau de javel
Ne	Nombre d'électrodes
NH_3	Ammoniac
NH_4^+	Ammonium
NH_2Cl	Monochloramine
NO_2^-	Nitrite
NO_3^-	Nitrate
NO_x	Oxyde d'azote
O_2	Dioxygène
OMS	Organisation mondiale de la santé
OH^\cdot	Radicaux hydroxyles
OH^-	Ion hydroxyde
Pb	Plomb
Pb^{2+}	Ion plomb
Pt	Platine

XXIV

Rb ⁺	Ion rubidium
ROMAEU	Règlement sur les ouvrages municipaux d'assainissement des eaux usées
Ru	Ruthénium
SBSC	Santé et bien-être social Canada
Sem	Semaine
Si	Silicium
SiO ₄	Silicate
SMEWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
Sn	Etain
Sr ²⁺	Ion strontium
TC	Taux de conversion
TE	Taux d'enlèvement
Ti	Titane
TiO ₄	Hydroxyde de titane
Tl	Thallium
TP	Taux de production
TT	Taux de transformation
U.S.EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
Vt	Volume total
Zn	Zinc

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Mesure longueur, de surface et du volume

L : longueur (cm)

S : surface (cm²)

V : volume (L)

Mesures électriques

i : intensité par unité de surface (mA/cm²)

I : intensité totale (A)

E : énergie électrique (Wh ou kWh)

U : tension électrique (V)

Mesure de la masse

mg N : milligramme d'azote

g : gramme

Autres mesures

% : pourcentage

°C : degré Celsius

\$: dollar

Å : angstrom

rpm : révolution par minute

INTRODUCTION

La croissance démographique sollicite l'accroissement des activités industrielles, dont celles agroalimentaires, capables de répondre aux besoins de consommation des populations. Les activités agricoles engendrent le plus souvent un usage de pesticides et d'engrais qui se retrouvent en partie dans l'environnement tandis que d'autres activités industrielles ou municipales favorisent la production de rejets d'eaux usées dans les eaux de surface. La présence d'une concentration élevée des certains polluants (comme l'azote) dans l'environnement présente un risque pour la santé de l'être humain et peut mener à une dégradation des milieux (eau, air, sol). Entre 2002 et 2011, 76 % des lacs au Québec ont indiqué des signes d'eutrophisation avancés (Gouvernement du Québec, 2014). Le rejet excessif de l'azote dans les lacs cause un enrichissement de la végétation dans le milieu aquatique et, par la suite, contribue à sa dégradation par un processus d'eutrophisation. La consommation d'un excès d'azote par l'être humain cause quant à lui la perturbation de la glande thyroïde, le développement de cancers liés au système digestif ainsi que la méthémoglobinémie (problème de fixation de l'oxygène dans le sang).

L'azote existe sous cinq formes majeures : l'azote libre (N_2), l'ammoniac (NH_3), l'ammonium (NH_4^+), le nitrite (NO_2^-) et le nitrate (NO_3^-). Le NH_3 est davantage toxique que le NH_4^+ , de même le NO_2^- par rapport au NO_3^- qui constitue la forme la plus stable (oxydée). Pour cette raison, différentes normes de rejet dans le milieu aquatique et les eaux de surface se présentent en fonction des diverses formes existantes d'azote.

Afin de respecter ces normes de rejet, plusieurs types de traitement existent. Les filières de traitement se regroupent de manière générale en systèmes biologique, physico-chimique et électrochimique. Le traitement biologique est basé sur la mise en œuvre de micro-organismes en suspension ou fixés (sur un support solide) dans le but de dégrader ou transformer l'azote présent (ex : lagunage aéré, boues activées). Ce type de traitement devient toutefois moins efficace à une faible température (en hiver) et il demande alors une augmentation de la durée de traitement (Jermakka *et al.*, 2015). Le traitement physico-chimique présente, selon les

moyens déployés, un taux d'enlèvement d'azote de l'ordre de 95 %. Par contre, il est généralement coûteux (de l'ordre de 0,46 \$USD/m³) en termes d'exploitation et de maintenance (ex. : séparation membranaire) et requiert un usage continu de produits chimiques (ex. : strippage à l'air, chloration au point critique) (Jermakka et al., 2015 ; Qiaosi, 2014) en plus de concourir à la production de résidus concentrés en azote. L'échange ionique constitue également une technique physico-chimique basée sur l'échange de cations ou d'anions entre l'eau et une résine. Plusieurs types d'échangeurs ioniques naturels (zéolites) sont utilisés dans cette technique de traitement, dont la clinoptilolite et la chabazite en raison de sa grande capacité d'échange ionique (Ulmanu, 2012). En plus d'être rapide, cette technique est efficace pour l'élimination de l'azote ammoniacal. Toutefois, elle requiert une régénération chimique (ex. : utilisation de NaCl) une fois que la zéolite est saturée ainsi que la gestion de résidus concentrés en azote, augmentant alors les coûts d'exploitation. Par ailleurs, le traitement électrochimique est basé sur l'utilisation d'un champ électrique créé à travers deux ou plusieurs électrodes plongées dans l'eau et parcourues par un courant électrique pour traiter l'azote ammoniacal. Il fonctionne soit par la dissolution des électrodes pour former des coagulants capables de traiter l'azote dans l'eau (électro-coagulation), soit par la promotion de réactions en solution permettant de convertir l'azote ammoniacal en sa forme gazeuse inerte N₂ (électro-réduction et électro-oxydation). Le traitement électrochimique n'exige pas l'usage de produits chimiques et il ne produit pas de résidus concentrés en azote. Il requiert toutefois le renouvellement des électrodes qui se dégradent peu à peu au fil du temps d'utilisation.

Des travaux antérieurs ont combiné la technique d'électro-oxydation avec celle de l'échange ionique (en utilisant la zéolite comme résine) de telle sorte que la zéolite est régénérée par l'électro-oxydation et l'azote ammoniacal est converti en azote gazeux dans la même procédure de traitement. Ils ont permis d'obtenir de bons rendements d'électro-conversion (de l'ordre de 97 %) de l'azote ammoniacal, mais avec de faibles quantités de NH₄⁺ initialement fixées (de l'ordre de 100 mg N-NH₄⁺/L) (Li et al., 2010a). La chabazite (type de zéolite) se caractérise par une capacité d'échange cationique de 3,81 meq/g et elle présente une bonne sélectivité envers l'azote ammoniacal (Ulmanu, 2012). Cela rend possible l'exploitation de l'électro-conversion avec la chabazite, une voie de traitement prometteuse. Cet aspect était

étudié par Cissé (2020) en présentant un rendement d'électro-conversion de 49 %. Le présent travail s'inscrit dans la continuation de son travail en tenant compte de ses recommandations, dont celle d'étudier la réutilisation de la zéolite et de la solution de régénération.

Les présents travaux de recherche visent à évaluer la possibilité de la réutiliser la zéolite ainsi que la solution de régénération dans un procédé hybride combinant la zéolite et le traitement par électro-conversion de l'azote ammoniacal. Les travaux visent également à étudier de l'effet de paramètres électriques (intensité du courant, tension électrique) ainsi que de la composition chimique de la solution de la régénération sur la qualité de rendement d'électro-conversion.

Pour atteindre ces objectifs, des tests préliminaires ont été réalisés afin de choisir le couple d'électrodes et la solution de régénération la plus économique du point de vue de la consommation énergétique. Ensuite, différentes de solutions électrolytiques ont été testées dans le processus de l'électro-conversion et évaluées en fonction du taux d'enlèvement d'azote, du taux de production des différentes formes d'azote dans la solution de régénération et du taux de transformation d'azote en azote gazeux. Les solutions électrolytiques ont été testées avec un même échantillon de zéolite afin d'étudier son potentiel de réutilisation en électro-conversion, tout en assurant le suivi de l'évolution des différents paramètres physico-chimiques ainsi que les différentes formes d'azote présent dans le système. Ensuite, la solution de régénération a été conservée pour plusieurs cycles d'électro-conversion tout en modifiant l'échantillon de la zéolite à chaque essai afin d'évaluer la possibilité de son recyclage dans un procédé d'électro-conversion.

Le présent mémoire se divise en quatre chapitres. Le premier chapitre présente la revue de la littérature. Il explique le cycle de l'azote dans l'environnement et montre son impact sur l'environnement et l'être vivant. Ce chapitre présente quelques techniques de traitement ainsi que les travaux antérieurs en lien avec l'élimination de l'azote ammoniacal par électro-conversion, en combinaison ou non avec de la zéolite. Le deuxième chapitre décrit le matériel et les méthodes utilisés dans le cadre de l'étude. Le troisième chapitre présente les différents résultats obtenus lors des différentes expériences réalisées. Le quatrième chapitre discute les

résultats obtenus ainsi que leurs limites, tout en les comparant avec les résultats des travaux antérieurs. Enfin, une conclusion résume les résultats les plus pertinents obtenus dans le cadre des présents travaux et formule des recommandations.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre présente d'abord les différentes formes chimiques de l'azote, ses dynamiques de transformation, ses origines ainsi que ses impacts sur l'environnement. Les principales dispositions réglementaires en rapport avec l'azote sont ensuite présentées. Les techniques de traitement couramment employées pour l'enlèvement de l'azote, et en particulier celles concernant la transformation électrochimique de l'azote et l'utilisation de la zéolite à des fins de fixation de l'azote, sont détaillées dans la dernière section en expliquant leur mode de fonctionnement.

1.1 Azote

1.1.1 Cycle de l'azote

L'azote se trouve partout dans l'environnement sous différentes formes en circulant entre les organismes vivants et le milieu naturel (Raven *et al.*, 2009). Il existe dans l'air, l'eau et même dans le sol et il transite continuellement d'un milieu à un autre. Cet élément indispensable pour la vie des êtres vivants se transforme chimiquement et biologiquement par différentes voies naturelles. Le cycle de l'azote montre qu'il peut se trouver sous cinq formes majeures, à savoir : l'azote libre (N_2), l'ammoniac (NH_3), l'ammonium (NH_4^+), le nitrite (NO_2^-) et le nitrate (NO_3^-). La figure 1.1 illustre le cycle de l'azote.

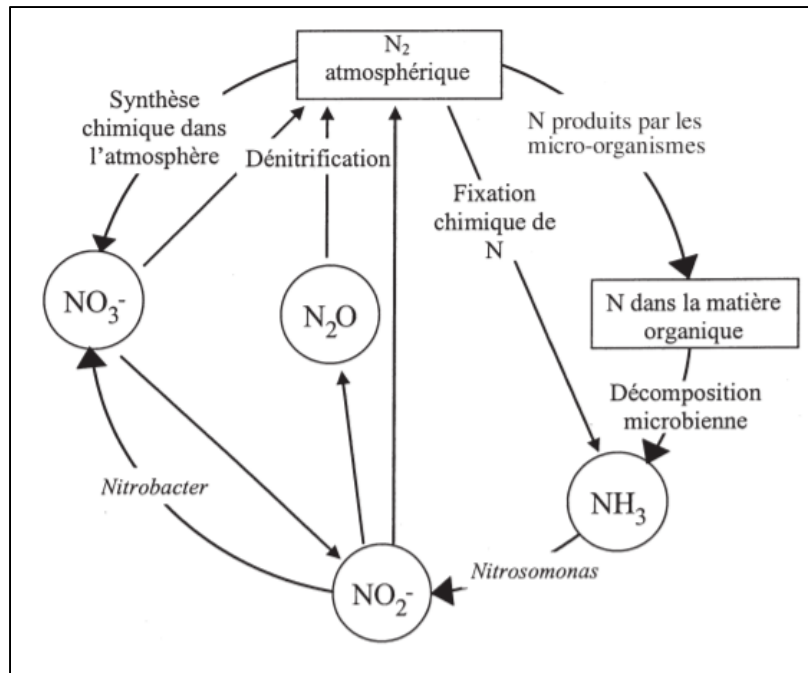
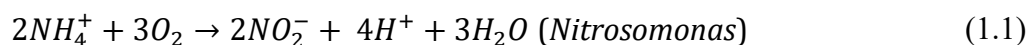


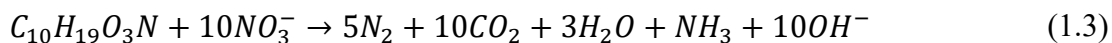
Figure 1.1 : Schéma explicatif du cycle de l'azote
(tirée de Environnement Canada, 2001)

L'azote se retrouve d'une façon naturelle dans l'atmosphère sous la forme N_2 . Cette forme inerte inaccessible par les êtres vivants se transforme en azote organique, en ammoniac et en nitrate soit par des voies biologiques, physiques ou industrielles. L'azote organique qui existe majoritairement dans la matière fécale ou les corps vivants et morts se dégrade par ammonification pour produire l'ammoniac non ionisé (NH_3) et l'ion ammonium (NH_4^+). La nitrification permet ensuite de transformer ces produits en nitrites (NO_2^-) ou en nitrates (NO_3^-) (Mariotti & Létolle, 1977) par un processus d'oxydation biologique réalisé par des microorganismes aérobies tout en fournissant de l'énergie et du carbone inorganique (CO_2) au processus microbiologique mis en jeu. Les transformations sont illustrées par les réactions (1.1) et (1.2). Les bactéries des genres *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* permettent respectivement l'oxydation de l'ammoniac en nitrites et l'oxydation de nitrites en nitrates (Ferguson *et al.*, 2007).





Après l'obtention de nitrates, un autre processus biologique se déclenche afin de réduire à nouveau les nitrates en azote gazeux (N₂). Ce processus, la dénitrification, demande un milieu anoxie appauvrie de l'oxygène et une source de carbone organique qui peut être soit de l'acétate, du méthanol ou un autre substrat soluble de l'eau usée indispensable à cette étape pour alimenter les microorganismes hétérotrophes. La réaction de dénitrification varie en fonction de la source de carbone, mais tout en conservant le même principe biologique. La dénitrification se déroule suivant la réaction (1.3) pour une source de carbone qui provient de substrat de l'eau (Kutty *et al.*, 2014).



Enfin, la synthèse correspond à l'assimilation de l'ammonium et des nitrates par les plantes ainsi que les microorganismes permet de produire des protéines et des acides aminés qui contiennent de l'azote organique (Environnement Canada, 2003).

1.1.2 Source de l'azote

L'azote existe naturellement dans tout l'environnement, sous forme ionique ou non, dans les organismes vivants ou le milieu naturel, mais sa présence est seulement en faible proportion. La répartition de l'azote dans le milieu naturel varie d'un milieu à un autre proportionnellement aux processus naturels tels que les précipitations liquides ou solides, ou encore le ruissellement de surface (surtout les surfaces agricoles), la poussière emportée par le vent ou l'érosion de surface (Gouvernement du Québec, 2020a). D'un point de vue du bilan, ces processus naturels peuvent déséquilibrer la répartition de l'azote, initialement dosé, dans l'eau, l'air et le sol (Environnement Canada, 2003).

L'activité entropique constitue également une source importante d'azote. Principalement, les secteurs agricoles et industriels sont les responsables des déséquilibres de cet élément dans

l'environnement. Les substances nutritives azotées générées par l'homme et ses activités sont ensuite transportées grâce au processus de cycle de l'eau partout dans le milieu (Hébert & Légaré, 2000). L'azote se trouve aussi dans les eaux usées domestiques qui sont chargées d'ammoniac et d'azote organique. Ce dernier provient des protéines, des amines, des acides aminés et d'autres cellules excrétées par l'humain se retrouvant alors dans les matières fécales (Nunes Do Prado *et al.*, 1989).

Les eaux usées industrielles représentent une source importante d'émission de l'azote, principalement les industries chimiques, laitières, alimentaires, pétrolières et les industries où il y a un processus de traitement de métaux (Aubry, 2003). La pollution dans l'eau, qui se représente principalement en nitrate et en azote ammoniacal, a augmenté de 8 % entre 2008 et 2017 au Canada, ce qui traduit une augmentation de 9749 tonnes de polluants. Cette quantité provient d'une variété de sources. Le secteur de traitements des eaux usées est responsable de l'émission de 89 % des rejets dont les composants principaux sont le nitrate et l'azote ammoniacal (INRP, 2016).

1.1.3 Effet de l'azote sur l'environnement

1.1.3.1 Être humain

L'excès de nitrates peut conduire à une carence en vitamine A et à des problèmes de fonctionnement de la glande thyroïde responsable aux nombreuses fonctions dans le corps (Santé Canada, 1997). Une dose orale entre 4 et 50 g de nitrate est suffisante pour la mort d'un être humain dépendamment de sa sensibilité (Mirvish, 1991). Le nitrite, mais également le nitrate suite sa conversion en nitrite par la voie bactérienne, pourrait aussi mené au développement de cancer (Bagnan *et al.*, 1994). Par ailleurs, le nitrite affecte l'hémoglobine du sang de tel sorte que le taux d'oxygène peut diminuer à un seuil critique. Cela est expliqué par l'oxydation des ions ferriques de l'hémoglobine par les ions nitrites, limitant alors la capacité du sang à transporter l'oxygène dans l'organisme. La conséquence est la méthémoglobinémie, maladie qui est plus importante chez les nouveau-nés nourris au biberon

contenant de l'eau de boisson contaminée par des nitrates. La méthémoglobine devient probable à partir d'une concentration de 10 mg NO_3^- -N/L (Environnement Canada, 2003).

L'impact de l'azote sur l'être humain dépend fortement de la voie d'exposition. Cependant, l'exposition par la voie orale provoque des problèmes dans le système de digestion. Ce système est de nature capable de digérer l'azote. Toutefois, une grande concentration peut provoquer des dommages au niveau de la bouche, de la gorge et du tube digestif (Santé Canada, 2013a).

Une concentration d'ammoniac gazeux de 3,5 mg NH_3 /L ou plus conduit au décès immédiat de l'être humain. Ce seuil est plus faible chez les asthmatiques et ceux qui ont des problèmes au niveau de pulmonaire (Roy *et al.*, 2004).

1.1.3.2 Faune

La consommation orale de nourritures chargées d'azote peut conduire à des troubles digestifs, surtout dans l'estomac et l'intestin (Lenntech, 2020). L'azote sous sa forme de nitrates présente une source potentielle de cancer chez les animaux (Jestin, 2006).

1.1.3.3 Flore

Les plantes demandent généralement des fertilisants comme un apport supplémentaire d'azote principalement et des autres composantes chimiques (Gigou & Chabalier, 1987). Toutefois, un excès en substance azotée engendre des troubles lors de la croissance des plantes. Un milieu riche en nitrates cause une réduction de la croissance des racines. Le système de protection de la plante est perturbé en cas de présence des substances azotées de telle sorte que la plante devient plus sensible envers certains micro-organismes habituellement inoffensifs, comme le *Phytophthora infestant* qui réussit à attaqué davantage les pommes de terre dans un milieu enrichi en azote (Thalineau, 2017).

1.1.3.4 Eutrophisation

La présence de l'azote en grande concentration dans le milieu naturel peut conduire à un déséquilibre (Commandre, 2002). L'eutrophisation constitue l'une des conséquences de rejet excessif d'azote dans le milieu naturel, surtout dans les eaux calmes. L'excès de l'azote conduit à une surcroissance des végétaux et des algues (Raven *et al.*, 2009). Cette surcroissance change la turbidité de milieu et limite le passage de la lumière et par conséquent limite la photosynthèse (Guergeb, 2016). Ces circonstances causent la mort de la végétation ce qui déclenchera l'activité des micro-organismes lors de la dégradation de cette matière organique nouvellement présente. Cela mènera alors la consommation excessive d'oxygène dissous jusqu'à en appauvrir le milieu. Cette dégradation rapide des conditions de milieu engendre d'autres changements plus visibles et critiques. Plusieurs espèces animales et végétales vont disparaître, l'eau prendra une coloration verte et des odeurs seront générées (Camus, 2014). L'eutrophisation est un phénomène purement naturel de vieillissement, mais lent qui nécessite des dizaines de milliers d'années. Les activités anthropiques et les rejets incontrôlés accélèrent le processus au point que des dizaines d'années seront suffisantes pour que le changement soit perceptible (Raymond *et al.*, 2014). Entre 2002 et 2011, 76 % des lacs du sud du Québec montraient des signes d'eutrophisation avancés (Gouvernement du Québec, 2019).

L'eutrophisation est plus probable dans les lacs ou encore dans les milieux naturels caractérisés par un dynamisme lent. Selon les conditions, les effets néfastes peuvent également être constatés dans les cours d'eau. Les cours d'eau présentent un milieu favorable pour la nitrification, essentiellement dans les eaux peu profondes où la température est adéquate et le mouvement de l'eau suffisant pour échanger l'oxygène avec l'atmosphère. Une grande charge de rejet d'ammoniac exigera toutefois une quantité importante d'oxygène lors de la nitrification. Par conséquent, une dégradation de la teneur en oxygène dissous aura lieu et la vie aquatique dans le milieu deviendra moins riche et diversifiée. Les effets de manque d'oxygène sont plus graves dans les eaux plus profondes (Camus, 2014).

1.2 Dispositions réglementaires

La norme canadienne de rejet d'azote ammoniacal (en particulier la forme non ionisée NH_3) est fixée relativement à l'effet de toxicité chronique et aigu qu'il peut engendrer sur les êtres vivants dans les milieux aquatiques. Ainsi, les rejets ne doivent pas mener au dépassement de la concentration de 0,016 mg N- NH_3 /L dans le milieu. Cette norme prend en compte l'effet de dilution dans le milieu aquatique, d'où une mesure effectuée à une distance de 100 mètres de point de rejet (Gouvernement du Canada, 2010).

Selon le Ministère de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques (MELCC), les normes de rejets dans les milieux aquatiques sont généralement limitées aux MES, à la DBO_5 , au phosphore total, et aux coliformes fécaux pour les ouvrages municipaux d'assainissement des eaux usées et tout autre ouvrage qui fournit un débit supérieur à 3240 L/jour. La norme de rejet de l'azote ammoniacal vient comme norme supplémentaire; elle est fixée à 5 mg NH_4^+ /L en hiver et 3 mg NH_4^+ /L en été. Cette norme s'applique seulement sur les stations de traitement à boues activées, les stations de traitement de types « réacteur biologique à garnissage en suspension » ou « réacteur biologique membranaire » et toute nouvelle technologie de traitement d'origine domestique (MELCC, 2019).

Le *Règlement sur les ouvrages municipaux d'assainissement des eaux usées* (ROMAEU) exige l'absence d'une toxicité aiguë dans l'effluent pour toute station qui produit plus de 10 m³ par jour d'eau traitée (Gouvernement du Québec, 2020b). Les stations d'épuration moyennes et de petites tailles sont considérées comme un faible risque de toxicité, mais le MELCC peut exiger un traitement plus poussé dans le cas d'une autorisation (MDDELCC, 2018). Les différentes formes d'azote ne présentent pas la même toxicité et certains paramètres du milieu, comme la température et le pH, interviennent dans les recommandations pour mieux évaluer la situation du milieu aquatique (MDDEP, 2008; MELCC, 2020). La concentration maximale acceptable en nitrites dans les eaux de surfaces est 1 mg-N/L. La somme de la concentration en nitrites et nitrates ne doit pas dépasser 10 mg-N /L (CCME, 1995; CCMRE, 1987; SBSC, 1987;

U.S.EPA, 1991). Les nitrites peuvent engendrer soit un effet chronique ou un effet aigu. La concentration en nitrites pour la protection de milieu aquatique est fixée en fonction de concentration de chlorure dans le milieu (0,06 mg-N/L pour engendrer un effet de toxicité aigu et 0,02 mg-N/L pour un effet de toxicité chronique avec une concentration de chlorure moins de 2 mg/L) (B.C.MOELP, 1998; B.C.WLAP, 2001; Nordin & Pommen, 1986). En contrepartie, les nitrates sont considérés moins toxiques que les nitrites où la concentration maximale acceptable en eau de surface est 10 mg-N/L avec la même condition exigée de ne pas dépasser le 10 mg-N/L au total. Les concentrations maximales acceptables à l'effluent sont respectivement de 124 mg-N/L et de 339 mg-N/L dans les milieux naturels et les eaux saumâtres (CCME, 2012). Il n'y a pas des recommandations sur la concentration en nitrates pour la protection du milieu aquatique, mais l'effet chronique peut s'apparaître à 45 mg-N/L dans une eau salée et 3 mg-N/L dans un milieu aquatique standard (CCME, 2012).

Pour l'azote ammoniacal, sa teneur en eau destinée pour la consommation par les êtres vivants ne doit pas dépasser 1,5 mg-N/L (OMS, 1994). Toutefois, concernant les valeurs seuils de toxicité soit à l'effluent ou dans le milieu aquatique, ils sont toujours relatifs à la température et le pH. Pour une température de 20°C et un pH de 7, la valeur finale à l'effluent ne doit pas dépasser 38 mg-N/L (Nordin & Pommen, 1986). Ainsi, pour ne pas engendrer des effets aigu ou chronique, les concentrations ne doivent pas dépasser respectivement 19 mg-N/L et 1,2 mg- N/L pour les mêmes conditions de milieu (Nordin & Pommen, 1986).

1.3 Traitements disponibles de l'azote

Inspirés du cycle de l'azote, plusieurs procédés de traitement ont été développés et mis au point pour répondre au besoin des humains en eau consommation des eaux et pour protéger l'environnement des impacts déjà énoncés précédemment (Aubry, 2003). L'azote peut être éliminé selon différentes voies qui peuvent être biologiques, physiques ou chimiques (Jermakka *et al.*, 2015).

1.3.1 Traitement biologique

Le traitement biologique est le type de traitement le plus courant pour enlever l'azote ammoniacal des eaux. Il est employé dans 88 % des stations au Québec qui traitent 45 % du débit total des eaux usées (MAMOT, 2014). Ce procédé de traitement est basé sur le cycle naturel de l'azote, mais ordonné dans un milieu contrôlé. En mettant en disposition tous les éléments nécessaires pour la survie des microorganismes et les réactions de nitrification et de dénitrification, l'azote se traite d'une manière naturelle. Plusieurs procédés sont inspirés de ce principe comme les boues activées et le lagunage aéré (Environnement Canada, 2003).

1.3.1.1 Boues activées

Ce procédé de traitement est fréquemment utilisé pour les eaux usées chargées en composés organiques majoritairement biodégradables. Il consiste à fournir un milieu favorable pour une culture bactérienne précise dans un bassin qui est généralement aéré mécaniquement et qui assure le brassage suffisant des eaux et de la matière organique présente (Aubry, 2003). Ces conditions favorisent le développement d'une culture bactérienne qui transforme les composés azotés (azote ammoniacal et organique) contenus dans les eaux usées en nitrates par la nitrification. La création de zones en asphyxie d'oxygène avec suffisamment de nitrates (créés par la nitrification) et en présence de matière organique permet de développer une autre culture bactérienne capable de synthétiser les nitrates en azote gazeux par un processus de dénitrification. Cette étape est réalisée dans un bassin séparé (Deronzier *et al.*, 2002).

1.3.1.2 Lagunage aéré

Le lagunage aéré est composé d'une succession de bassins de grandes dimensions qui sont alimentés par les eaux usées à traiter. Cette eau est entre autres chargée de matière organique et de composés azotés. Ces bassins sont généralement aérés grâce à des dispositifs d'aération installés à la surface de l'eau ou au fond. L'énergie de brassage dans le bassin n'est pas aussi importante. Par conséquent, ils sont généralement en condition de mélange partielle. Ce milieu

favorable pour les microorganismes permet la réalisation de la nitrification en premier lieu (Allani, 1993). Puis, cette série des bassins se termine généralement par un bassin en partie aéré ou non aéré où la dénitrification peut avoir lieu en se servant des nitrates créés par le processus de nitrification pour les transformer en azote gazeux inoffensif N_2 (Gouvernement du Québec, 2020c).

1.3.2 Traitement physico-chimique

Les méthodes de traitement physico-chimique sont essentiellement employées pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal, généralement comme un traitement supplémentaire qui suit un traitement biologique dans le cas où l'enlèvement de l'azote ammoniacal n'aurait pas été suffisant (Environnement Canada, 2003).

1.3.2.1 Stripping à l'air

Cette méthode est destinée principalement à l'industrie. Son mode de fonctionnement joue sur le fait que l'équilibre entre les deux formes NH_3 et NH_4^+ dépend fortement du pH du milieu comme présenté à la figure 1.2 (Ryskie, 2017). Ainsi, une élévation du pH au-delà de la valeur du pK_a (au voisinage de 10,5), jumelée à une élévation de température et à un débit adéquat, permet un taux d'enlèvement de l'azote ammoniacal atteignant 95 % (Qiaosi, 2014) par élimination de la forme peu soluble et volatile NH_3 présente majoritairement dans la fraction liquide. Cette procédure se réalise dans des colonnes à garnissage dont la quantité d'air est élevée par rapport à celle de l'eau (Santé Canada, 2013a). Le NH_3 sera séparé de l'eau et relâché soit dans l'air ou capté dans une solution acide pour former un sel. Cette méthode est coûteuse puisqu'elle est consommatrice de réactifs chimiques et qu'elle nécessite une énergie pour le chauffage de l'eau (Jermakka *et al.*, 2014; Qiaosi, 2014).

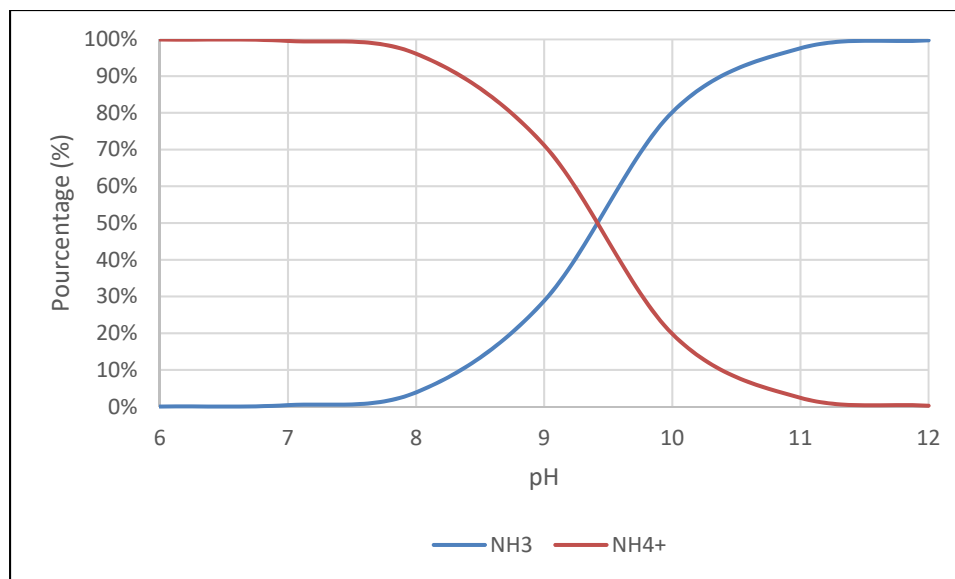


Figure 1.2 : Pourcentage molaire $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ en fonction de pH à 20 °C

1.3.2.2 Séparation membranaire

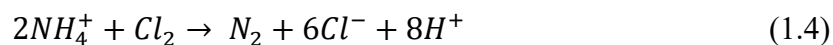
Plusieurs types de technologies sont classées dans cette filière de traitement. La nanofiltration constitue l'une de ces techniques. Elle est composée d'une membrane filtrante présentant une porosité de l'ordre de 1 à 10 nm et qui est en mesure d'enlever entre 27 % et 70 % des nitrates et de l'azote ammoniacal NH_4^+ de la solution en raison de l'électroneutralité. Ces rendements dépendent de certains paramètres comme la pression, la concentration de la solution et la vitesse de recirculation (Paugam *et al.*, 2001). L'osmose inverse est quant à elle reconnue comme une technique de séparation membranaire efficace pour l'enlèvement d'azote ammoniacal dans l'eau (Bódalo *et al.*, 2005). Cette technique est souvent appliquée dans le domaine de traitement de l'eau potable et du dessalement des eaux de mer. Elle applique des forces de pression sur les éléments à traiter à travers une membrane semi-perméable. Cette sélection se fait grâce à une différence de concentration dans les deux milieux. L'osmose inverse est en mesure d'éliminer jusqu'à 92 % de l'azote ammoniacal de la solution pour des pores de taille inférieure à 1 nm (Jermakka *et al.*, 2015).

Une autre technique consiste à utiliser des membranes hydrophobes qui laissent passer les gaz seulement. Elle consiste à modifier le pH de l'eau en le rehaussant pour qu'il devienne

fortement basique. La membrane sépare alors la solution basique à traiter d'une deuxième solution fortement acide (pH au voisinage de 2). L'azote ammoniacal présent majoritairement sous la forme NH_3 dans la solution à traiter, grâce à son état gazeux, traverse ainsi la membrane pour être ensuite piégé dans la solution acide en se transformant en ions ammonium NH_4^+ (Ryskie, 2017). Cette technique permet d'atteindre des enlèvements d'azote ammoniacal allant jusqu'à 99 %. Les frais de maintenance de la membrane de séparation rendent le coût d'enlèvement plus élevé (de l'ordre de 0,46 USD\$/m³) (Jermakka et al., 2015; Qiaosi, 2014).

1.3.2.3 Chloration au point critique

La chloration au point critique ou de rupture (ou encore *Break point*) est une méthode efficace pour le traitement de l'azote ammoniacal. Elle est en mesure d'éliminer jusqu'à 98 % de l'azote ammoniacal présent dans la solution (Rodier & Legube, 2009). Grâce à la formation de chlore libre résiduel, l'azote s'oxyde en azote gazeux suivant la réaction (1.4).



Le chlore libre résiduel peut être présent dans la solution seulement après avoir satisfait la demande en chlore de l'eau puisqu'il est consommé rapidement par les composés minéraux et organiques présents dans l'eau avant de former des chloramines. Ces derniers vont ensuite être détruits par l'excès de chlore, ce qui explique la chute dans la courbe de chloration (figure 1.3). La réaction d'oxydation de l'azote ammoniacal s'établit pour des concentrations de chlore qui ne dépassent pas le point de rupture (Abarnou, 1981).

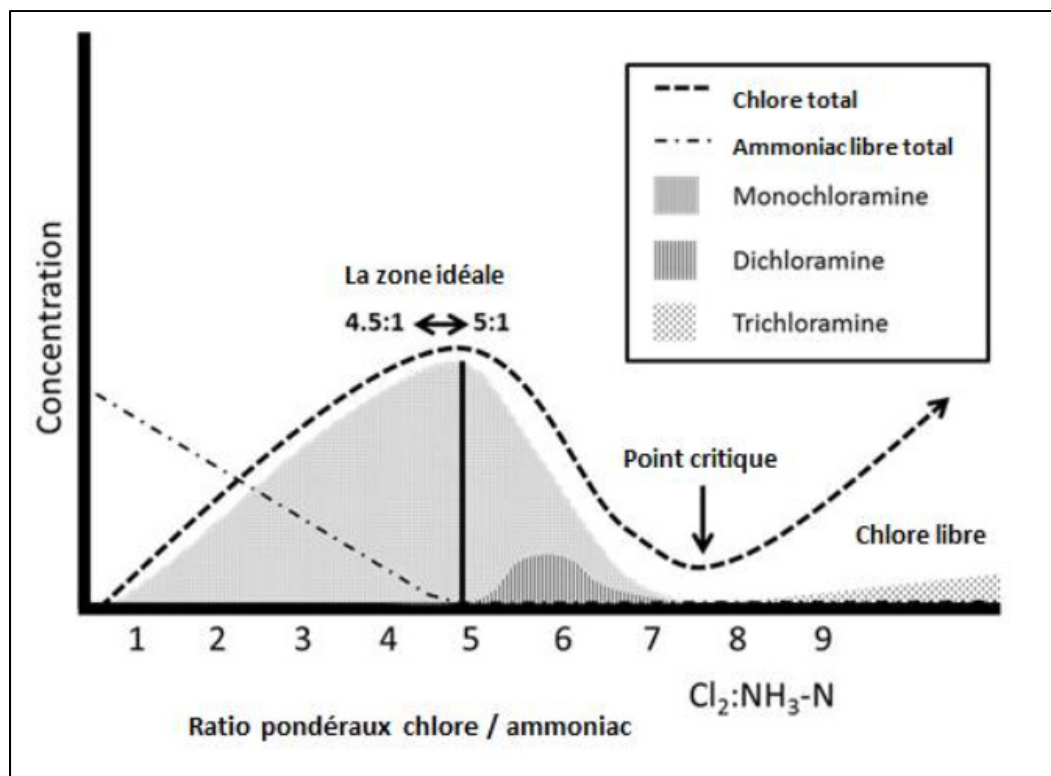


Figure 1.3: Courbe de chloration (tirée de Santé Canada, 2018)

Cette méthode demande une surveillance continue de la concentration de l'azote ammoniacal et des différents paramètres de milieu afin de fournir une concentration appropriée de chlore. Elle exige en pratique une concentration massique de 8 à 10 fois plus grande que celle de l'azote ammoniacal présent dans l'eau (Santé Canada, 2013a).

1.3.2.4 Échange d'ions

L'échange d'ions est une technique de traitement physico-chimique basée sur l'échange de cations ou d'anions entre une résine et l'eau. L'ion nocif de l'eau est alors fixé par la résine pour être remplacé (en échange) par un ion moins nocif relargué par la résine dans l'eau. La résine est mise en œuvre dans une colonne où traverse l'eau à traiter (OMS, 2020). Les résines commerciales sont généralement synthétiques constituées de polymères poreux, ce qui leur confère une capacité d'échanges et de stockage pour une grande quantité d'ions. Cette méthode dépend de plusieurs paramètres comme le pH du milieu, la concentration des ions (anions ou

cations) concurrents dans la solution comme le magnésium et le calcium, le diamètre des pores de la résine et sa capacité d'adsorption (Santé Canada, 2013a). Des échangeurs d'ions naturels zéolitiques sont employés pour l'élimination de l'azote ammoniacal. Plusieurs types de zéolite ont été utilisés pour ce type de traitement comme la mordenite, la bentonite et la clinoptilolite (Weatherley & Miladinovic, 2004). La clinoptilolite a montré les meilleures performances pour la fixation de l'azote ammoniacal grâce à sa sélectivité pour ce cation (Haralambous *et al.*, 1992). Les performances de cette technique de traitement dépendent fortement de la sélectivité de l'échangeur d'ions choisi. Après l'usage de la résine, le processus de la régénération permet de libérer sa charge dans une autre solution contenant du sel afin de pouvoir la réutiliser (Gherrou, 2012).

1.3.3 Traitement électrochimique

1.3.3.1 Electrocoagulation

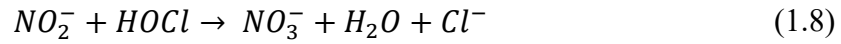
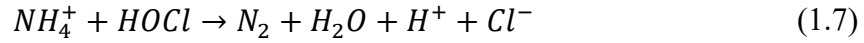
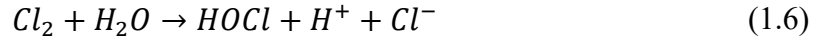
L'électrocoagulation est basée sur la dissolution d'une électrode de fer ou d'aluminium placée comme anode. Cette dissociation permet la libération des cations Fe^{2+} , Fe^{3+} ou Al^{3+} . La réaction de ces cations avec les ions hydroxydes formés suite à la réduction de cathode avec de l'eau mène, entre autres, à la production des espèces suivantes : $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Ces coagulants métalliques permettent de précipiter le phosphore, l'azote et les matières organiques de l'eau usée (Jermakka *et al.*, 2014). L'électrocoagulation présente un taux d'enlèvement entre 77 et 95 % de nitrates et 99 % d'azote ammoniacal (Mahvi *et al.*, 2011). Cette technique est toutefois considérée comme coûteuse en raison de sa consommation en métal (Ryskie, 2017). Les études se contredisent sur cette technique; certains auteurs attribuent plutôt ces rendements à un processus de strippage (Atmaca, 2009), alors que d'autres avancent que l'utilisation de ces matériaux comme anode permet de combiner l'électrocoagulation et l'électro-oxydation à la fois (Tsai *et al.*, 1997). Le tableau 1.1 présente les différentes conditions expérimentales adoptées dans les travaux antérieurs comme les matériaux utilisés à l'anode et à la cathode, l'intensité du courant, le volume de l'eau en circulation, la durée de traitement ainsi que les résultats d'abattement de l'azote ammoniacal.

Tableau 1.1 : Conditions expérimentales et résultats obtenus de travaux visant le traitement de l'azote ammoniacal par électro-oxydation et électrocoagulation (adapté de Dia *et al.*, 2006)

	Anode	Cathode	Volume de travail (L)	pH initial	Durée (min)	Concentration initiale (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	Densité de courant (mA·cm ⁻²)	Distance inter-électrode (cm)	Abattement de N-NH ₄ ⁺ (%)	Référence
Électro-oxydation	PbO ₂ /Ti	Acier	0,6	8,0	240	2100-3000	75	-	33	(Chiang <i>et al.</i> , 1995)
	Ru-Ti	Acier	0,6	8,0	240	2100-3000	75	-	36	(Chiang <i>et al.</i> , 1995)
	Sn-Pb-Ru	Acier	0,6	8,0	240	2100-3000	75	-	38	(Chiang <i>et al.</i> , 1995)
	BDD	Acier inox	-	8,4	480	1934	60	-	80	(Cabeza <i>et al.</i> , 2007)
	BDD	Acier inox	-	8,4	360	1934	90	-	>98	(Cabeza <i>et al.</i> , 2007)
	Ti/Pt	Acier inox	6,0	6,1	300	1200	33-54	-	100	(Vlyssides <i>et al.</i> , 2003)
	Acier inox	Acier inox	2,0	7,5	10 080 (1 sem.)	2296	1,05-0,6A	-	61	(Rada <i>et al.</i> , 2013)
	Ti/RuO ₂ -IrO ₂	Acier inox	0,2	8,9	90	520	47	-	98	(Zhang <i>et al.</i> , 2011)
	Ti/Pt	Acier inox	0,2	9,0	60	135	40	-	80	(Aloui <i>et al.</i> , 2009)
Électrocoagulation	Fe	Fe	1,0	6,4	90	386	4,96	1	39	(Li <i>et al.</i> , 2011)
	Fe	Fe	1,0	6,5	30	386	2,98	1	25	(Li <i>et al.</i> , 2011)
	Al	Al	1,0	6,5	30	386	2,98	1	21	(Li <i>et al.</i> , 2011)
	Al	Al	0,5	8,2	30	2240	63,1	6,5	14	(Ilhan <i>et al.</i> , 2008)
	Fe	Fe	0,5	8,2	30	2240	63,1	6,5	11	(Ilhan <i>et al.</i> , 2008)

1.3.3.2 Électro-réduction

Lors du processus d'électro-réduction, la quantité de chlorures apportée à la solution sous forme de NaCl (Abuzaid *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2009; Lin *et al.*, 1996) s'oxyde à l'anode et réagit avec de l'eau pour former l'acide hypochloreux HOCl [suivant les réactions (1.5) et (1.6)] (Mook *et al.*, 2012). Les anions hypochlorites OCl⁻ réagissent avec les nitrites NO₂⁻ et l'azote ammoniacal NH₄⁺ pour produire des NO₃⁻ et du N₂ suivant les réactions (1.7) et (1.8) (Chakrabarti *et al.*, 2011; Mook *et al.*, 2012). Cette technique est avantageuse pour la faible pollution secondaire générée et l'absence d'ajout de réactifs chimiques (Jermakka *et al.*, 2015). Toutefois, elle implique une consommation des métaux d'électrodes (Ryskie, 2017).



1.3.3.3 Électro-oxydation

L'électro-oxydation est une technique complexe pour le nombre d'états d'oxydation que peut prendre l'azote et le nombre de réactions possibles se produisant à chaque état (Rosca *et al.*, 2009). Cette technique engendre l'oxydation du NH₄⁺ dans l'eau, soit d'une manière directe ou indirecte. Le NH₄⁺ présent à l'anode est oxydé par les radicaux hydroxyles formés à la surface de l'électrode après son interaction avec de l'eau (Mook *et al.*, 2012). Toutefois, aucune réaction n'est présentée par Mook *et al.* (2012) pour représenter ce processus. Puis, le NH₃ est converti en N₂ à l'anode [réaction (1.9)].



Ce processus dépend de plusieurs paramètres comme le pH, le matériau de l'électrode, la conductivité électrique de l'eau, la tension électrique et la concentration en NH_3 , en Cl^- et en autres ions présents dans la solution. L'oxydation indirecte est mise en œuvre en transformant les anions Cl^- en Cl_2 à la surface de l'anode. Le Cl_2 oxyde alors le NH_4^+ en N_2 et en NO_3^- par le même principe de la chloration au point critique (Jermakka *et al.*, 2015). Ainsi, dans des conditions neutre ou acide, le NH_4^+ oxydé par les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) produit de l'évolution de O_2 est converti en NO_x aussi que N_2 (figure 1.4) (Kim *et al.*, 2005).

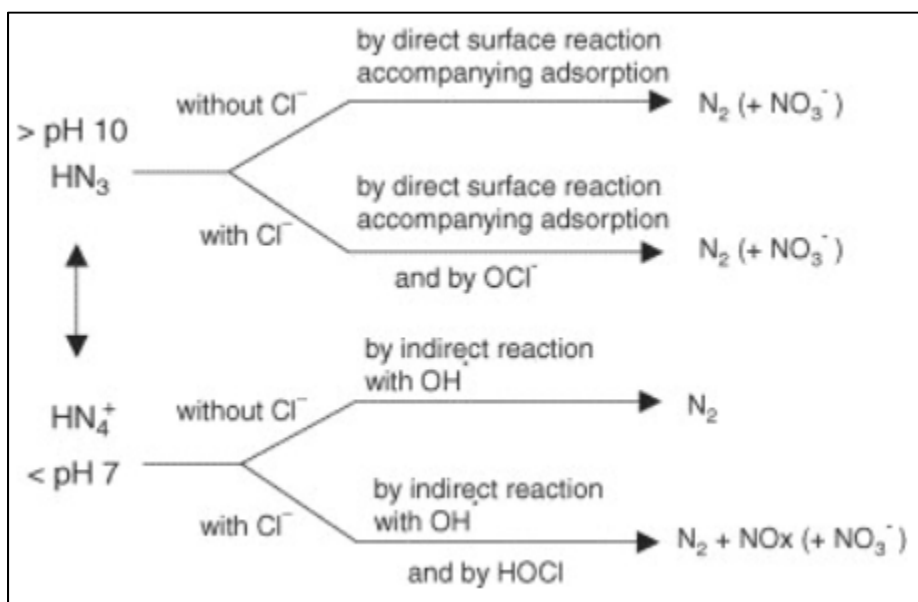


Figure 1.4 : Schéma explicatif de la voie de destruction de l'azote ammoniacal en fonction des conditions expérimentales (tirée de Kim *et al.*, 2005)

Les réactions suivantes tirées de (Gendel & Lahav, 2012) expliquent le mode réactionnel de l'électro-oxydation. Les réactions (1.5), (1.10) ainsi que (1.7), (1.11) et (1.12) sont également présentes à l'anode, la cathode et dans la phase aqueuse.

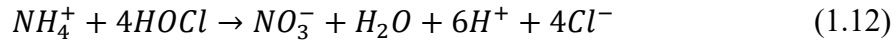
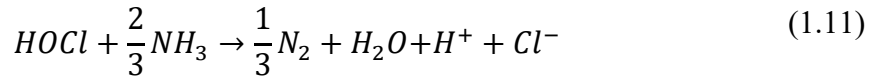
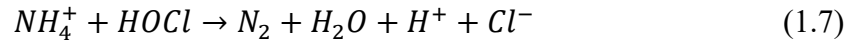
Réaction dominante à l'anode :



Réaction dominante à la cathode :



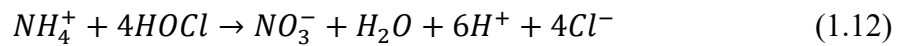
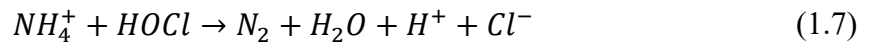
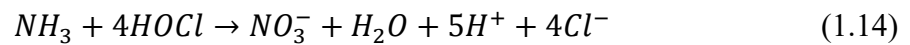
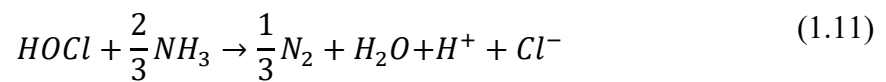
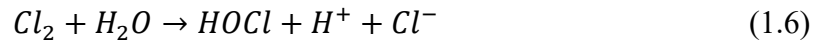
Réactions dans la phase aqueuse :



Le coût de cette technique de traitement se situe entre 2,2 et 2,4 \$ pour 1 kg de NH_3 traitée (Shelp *et al.*, 2011). Malgré que cette technique s'avère propre (puisqu'elle n'engendre pas de sous-produits indésirables) et simple du point de vue de l'opération (Ryskie, 2017), des travaux plus récents ont proposé de combiner l'électro-oxydation avec une colonne d'échange ionique de zéolite pour améliorer la rétention du NH_4^+ (Chakrabarti *et al.*, 2011; Mook *et al.*, 2012). La technologie AmmEL propose une approche combinant la zéolite et l'électrochimie. L'eau à traiter passe d'abord par des colonnes de zéolite pour fixer l'azote ammoniacal par échange ionique. Une fois que la zéolite est saturée, elle est ensuite déplacée dans une autre solution saumâtre de plus faible volume afin de la régénérer. Puis, la solution de régénération chargée de NH_4^+ est dirigée vers un réacteur électrochimique pour convertir l'azote ammoniacal en N_2 selon la réaction (1.7) (Seed *et al.*, 2003).

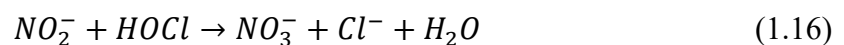
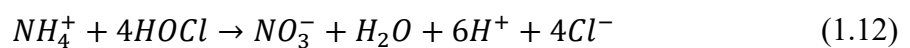
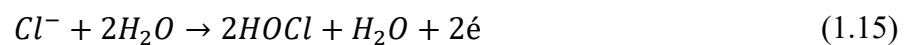
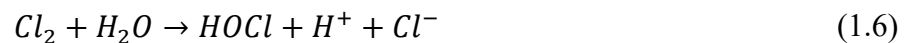
L'électro-conversion est également un terme utilisé pour définir le traitement électrochimique de l'azote (Amor, 2018; Cissé, 2020). Il s'agit de la conversion de l'azote ammoniacal en N_2 gazeux par une réaction électrochimique. Les chlorures provenant d'un ajout de sel à la solution réagissent électro-chimiquement pour former du chlore libre ($HOCl$ et OCl^-) [réactions (1.6) et (1.13)] suivant le même principe de l'électro-réduction et l'électro-oxydation. Le chlore libre va ensuite réagir avec l'azote ammoniacal pour le transformer sous sa forme inerte N_2 et en nitrates. Pour cette raison, elle s'agit d'une réaction électrochimique

indirecte. Cette transformation chimique se réalise suivant les deux réactions (1.11) et (1.14), mais également selon les réactions (1.7) et (1.12) (Cissé, 2020).



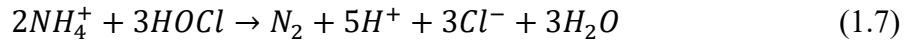
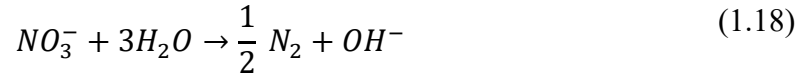
L'électro-conversion est présentée par un ensemble de réactions électrochimiques simultanées et complexes qui s'exerce à l'anode et à la cathode dans la solution électrolytique une fois qu'un courant est imposé. Les réactions (1.6), (1.15), (1.12), (1.16), (1.17), (1.13), (1.5), (1.18) et (1.7) sont présentes lors d'un traitement électrochimique (Lei *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009).

À l'anode :

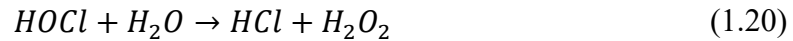
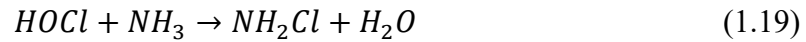




À la cathode :



Au cours de l'électro-conversion, des produits indésirables peuvent apparaître au cours de la réaction entre l'azote ammoniacal et le chlore libre en produisant des monochloramines NH_2Cl ou le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 [réactions (1.19) et (1.20)] (Cissé, 2020).



Le tableau 1.1 présente quelques travaux antérieurs de traitement de l'azote ammoniacal par l'électrocoagulation et l'électro-oxydation. Il indique les conditions expérimentales et les résultats obtenus. Les travaux réalisés sur l'électro-coagulation ont présenté des résultats d'abattement de $N-NH_4^+$ variant entre 11 et 39 %. Les électrodes utilisées ont été à base d'aluminium et de fer de manière à ce que le même matériau, soit à l'anode et à la cathode, ait la capacité de former des coagulants métalliques. L'utilisation de l'aluminium a présenté une amélioration d'abattement peu significative de 3 % de l'azote ammoniacal par rapport au fer dans les mêmes conditions expérimentales (Ilhan *et al.*, 2008). Par ailleurs, Li *et al.* 2011 ont obtenu des abattements de 25 % et 21 % respectivement avec des électrodes de fer et d'aluminium. Le pH s'avère un paramètre important dans le processus de l'électrocoagulation

(Chen *et al.*, 2000). Dans les travaux de Ilhan *et al.* (2008), le pH initial de 8,2 a augmenté jusqu'à 9,5 au cours de l'expérience d'une durée de 30 min. D'autre côté, Li *et al.* (2011) ont fixé le pH durant l'électro-coagulation pour trouver un meilleur rendement de 39 % à un pH de 6,4. La même étude a également montré que l'abattement d'azote ammoniacal est proportionnel à la durée de la réaction d'électrocoagulation et la densité de courant électrique entre les électrodes.

Concernant l'électro-oxydation, les résultats des travaux antérieurs montrent des abattements d'azote ammoniacal variant entre 33 et 100 %. Différents paramètres ont été étudiés lors des travaux. Le matériau de l'anode est préférablement composé d'un matériau noble d'une faible affinité pour l'évolution de O_2 afin de favoriser l'oxydation de NH_4^+ par les radicaux hydroxyles (Jermakka *et al.*, 2015). Différents matériaux nobles ont été choisis comme PbO_2/Ti , $Ru-Ti$, $Sn-Pb-Ru$, DDB (diamant dopé au bore), Ti/Pt , Ti/RuO_2-IrO_2 et l'acier inoxydable qui ont présenté des abattements respectifs de 33 %, 36 %, 38 %, 98 %, 100 %, 98 % et 61 % (Aloui *et al.*, 2009; Cabeza *et al.*, 2007; Chiang *et al.*, 1995; Rada *et al.*, 2013; Vlyssides *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2011). L'acier et l'acier inoxydable ont été les seuls matériaux utilisés à la cathode. L'acier inoxydable s'avère quant à lui un matériau noble connu par sa formation d'une couche protectrice contre l'oxydation une fois qu'il est présent dans un milieu favorable pour cette réaction (Schio, 2013). L'utilisation de l'acier a permis d'obtenir des abattements variants entre 33 et 38 % comparativement à 61 à 100 % pour l'acier inoxydable (tableau 1.1). Le pH a également été un paramètre suivi lors des essais réalisés avec cette technique de traitement. Il a varié entre 6,1 et 9,0 dans la majorité des travaux antérieurs, mais des abattements plus encourageants ont été obtenus avec des pH neutres ou faiblement basiques. Pour un pH de 6,1 et de 8,9, des abattements respectifs de 100 % et 98 % ont été observés (Vlyssides *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2011). Le grand écart dans le volume traité (0,2 L et 6 L) rend difficile l'interprétation de ces résultats. Ainsi, Rada *et al.* (2013) ont obtenu un abattement de 61 % pour un pH 7,5, mais pour une longue durée d'essai de 10 080 min (1 semaine) par rapport aux autres travaux. Une densité de courant plus élevée engendre un abattement de NH_4^+ plus efficient; une augmentation de l'intensité de courant de 60 à 90 mA/cm^2 a conduit à une augmentation de l'abattement de 80 à 98 % (Cabeza *et al.*, 2007).

Une densité de courant plus faible de 47 mA/cm^2 a présenté le même rendement, mais en utilisant le $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ à la place de BDD à l'anode (Zhang *et al.*, 2011).

La variabilité des volumes et des concentrations en azote ammoniacal à traiter ainsi que l'absence de certains détails expérimentaux, comme la distance entre les électrodes et la valeur de la conductivité électrique de la solution, rendent la comparaison des résultats et leur interprétation difficile de telle sorte que seules des hypothèses d'explications peuvent être émises quant à l'effet de certains des paramètres étudiés (Jermakka *et al.*, 2014; Cissé, 2020). Certains travaux ont étudié l'effet de l'ajout d'ions chlorures afin d'augmenter la conductivité électrique et minimiser la consommation énergétique, en plus du rôle chimique direct pour la conversion de NH_4^+ (Amor, 2018; Ryskie, 2017). Ainsi, la problématique de la production des monochloramines reste toujours présente (Cissé, 2020).

1.4 Zéolite

1.4.1 Caractéristiques générales

La zéolite découle d'une découverte du minéraliste suédois Axel Frederik Cronstedt au 18^e siècle. Cette matière minérale qui se trouve dans les sites volcanisés est un produit de l'interaction entre les cendres des volcans et l'alcalinité des lacs (SOMEZ, 2010). Une interaction donne naissance de cette matière, mais avec des proportions différentes tout en conservant les mêmes éléments de bases, soit les composantes d'aluminium et de silicium. Ce phénomène naturel a engendré plus de 40 types de zéolite dans le monde (Inglezakis & Zorpas, 2012). Les zéolites sont utilisées dans de différents domaines de l'industrie. Ils ont fait objets de nombreux travaux de recherche jusqu'à ce jour parce qu'elles présentent des propriétés physico-chimiques uniques (Ulmanu, 2012), tout en étant disponibles en quantité abondante, faciles à exploiter et peu coûteuses pour leur commercialisation (Vannereux, 2019). D'après l'Association internationale des zéolites, il y a aujourd'hui 179 types différents de zéolite, dont seulement 18 types sont commercialisés (Vermeiren & Gilson, 2009).

Malgré que la diversité des types des zéolites se reflète sur leurs caractéristiques, elles ont certaines ressemblances structurales. Elles sont constituées de cristallins d'aluminosilicates agencés en forme de cage qui contiennent un grand nombre de pores bien structurés et précisément dimensionnés. À l'échelle macroscopique, les zéolites sont organisées en forme de base tétraédrique où les atomes d'oxygène entourent l'atome d'Al, de Ti ou de Si (figure 1.5). Cette combinaison crée des tétraèdres de formule chimique (TiO_4 , SiO_4 et AlO_4) (Ulmanu, 2012). Les cavités entre les tétraèdres sont aisément occupées par les atomes de H_2O ou par différents cations comme le K^+ , le Na^+ , le Ca^{2+} et le Mg^{2+} (Inglezakis & Zorpas, 2012).

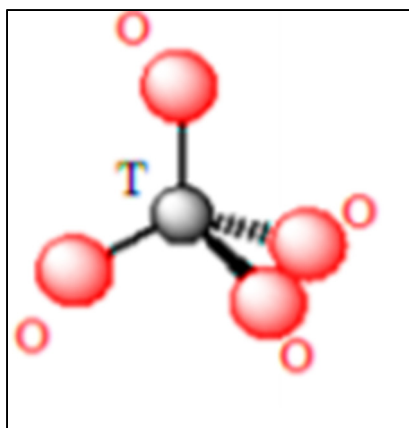


Figure 1.5 : Forme de l'unité de cadre des zéolites (tiré de Inglezakis & Zorpas, 2012)

La commercialisation des zéolites est limitée à cinq types existant dans les roches sédimentaires, soit l'érieronite, la mordenite, la phillipsite, la clinoptilolite et la chabazite (Ulmanu, 2012).

1.4.2 Principaux types de la zéolite

1.4.2.1 Erionite

L'érieronite est une zéolite commercialisée. Elle se présente sous la forme chimique $(\text{Na}_2\text{Ca}_6\text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{27}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ qui appartient au système hexagonal. Elle est très stable devant des températures assez élevées et elle montre une capacité d'échange ionique de 3,12 meq/g. L'érieronite se caractérise par un indice de vide ($V_{\text{vide}}/V_{\text{total}}$) de 35 % (Ulmanu, 2012).

1.4.2.2 Mordenite

La mordenite présente une formule chimique $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ de système orthorhombique avec un indice de vide de 28 %. Sa capacité d'échange ionique est de 2,29 meq/g (Ulmanu, 2012). Sa composition plus concentrée en silicium par rapport à l'aluminium la rend plus résistante à un milieu acide par rapport aux autres types de zéolites (Lallemand-Barrès, 1992). La mordenite présente un intérêt dans la recherche en électrochimie pour sa capacité d'adsorption importante et sa résistance aux différentes conditions de milieu, surtout un pH acide et une température élevée (Arvand *et al.*, 2003).

1.4.2.3 Phillipsite

La phillipsite présente la formule chimique $(\text{Na}_2\text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{62}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Elle est caractérisée par un indice de vide de 31 % et une instabilité aux températures élevées. Le phillipsite possède une forte capacité d'échange ionique de 3,87 meq/g (Ulmanu, 2012). Ce type de zéolite est davantage adopté pour le traitement des eaux par rapport aux autres usages des zéolites (Kazemian *et al.*, 2012). Les dimensions de ses pores sont compatibles aux ions comme l'ammonium et le phosphate (Abukhadra & Merna, 2019).

1.4.2.4 Clinoptilolite

Le clinoptilolite, de formule chimique $(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, possède une capacité d'échange ionique de 2,54 meq/g (Ulmanu, 2012). En raison de sa stabilité chimique et sa capacité d'échange, elle est utilisée pour l'élimination des ions radioactifs dans l'eau (Lallemand-Barrès, 1992). Elle est également compatible avec l'ion ammonium pouvant adsorber jusqu'à 13,6 mg N-NH_4^+ /g (Ulmanu, 2012). Le clinoptilolite a fait l'objet de nombreuses études dans de différents domaines, y compris dans le cadre d'applications en électro-conversion (Li *et al.*, 2009).

1.4.2.5 Chabazite

La chabazite, de formule chimique typique $(\text{Na}_2\text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, est composé à 68,1 % de SiO_2 , 18,6 % de Al_2O_3 , 2,84 % de Fe_2O_3 , 0,27 % de CaO , 0,75 % de MgO , 8,32 % de Na_2O et 1,12% de K_2O avec un ratio $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ approximativement égale à 4:1. La chabazite présente une forme granulométrique (de l'ordre $< 1 \mu\text{m}$). Elle est composée à 90 % de cristal présentant un système hexagonal assurant un pourcentage des vides de 47 % (Inglezakis & Zorpas, 2012). La chabazite est connue par sa stabilité élevée envers la chaleur et le pH. La chabazite se caractérise par sa forte capacité d'échange cationique de 3,81 meq/g. La taille de ses cavités se situe dans l'ordre de grandeur $11 \text{ \AA} \times 6,6 \text{ \AA}$. Son volume de pore total est de $468 \text{ cm}^3/\text{g}$ avec une masse volumique variant entre 2050 et 2100 kg/m^3 . Chaque type de zéolite présente un ordre bien défini quant à son affinité pour attirer des cations. Cette sélectivité est définie en fonction de plusieurs paramètres comme sa capacité d'échange, le diamètre du cation et la dimension des pores. La sélectivité cationique de la chabazite est : $\text{Ti}^+ > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}_2^+ > \text{Na}^+ = \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+$ (St.Cloud Mining, 2014). Malgré ses bonnes propriétés d'échange ionique, sa grande capacité de stockage et sa stabilité chimique (Ulmanu, 2012), la chabazite a été peu étudiée dans le cadre d'essais d'électro-conversion comparativement à la clinoptilolite (Lei *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009). L'utilisation de chabazite est plus répandue dans le domaine d'agricole, surtout l'agriculture biologique (Özpinar, 2008). Elle est modifiable au niveau des cations présents, de sorte que de nouveaux sous-groupes de chabazite se créent comme la chabazite-Ca, la chabazite-K, la

chabazite-Na et la chabazite-Sr (Polat *et al.*, 2004). Un changement au niveau de la sélectivité cationique est alors engendré suite à cette modification. La sélectivité de la chabazite-Na est la suivante : $K^+ > Ca^{2+} > NH_4^+ \gg Na^+ \gg Mg^{2+}$ (Lahav & Green, 1998).

1.4.3 Application de la zéolite dans le traitement des eaux

La zéolite est utilisée dans le domaine de traitement des eaux où les zéolites servent principalement à capter une portion des cations présents. L'une des applications de zéolite est le bassin d'écloserie de poissons où à force de multiplication rapide de nombre de poissons, la concentration en polluants augmente rapidement, d'où l'utilisation des zéolites pour à la fois contrer cette pollution et jouer le rôle de supports pour les bactéries (Rocher, 1995). Les zéolites sont utilisées comme échangeurs ioniques pour leurs capacités d'adsorption (fixation) de certains cations polluants, et en particulier pour leur sélectivité envers certains polluants comme l'ammonium et le phosphate (Ning *et al.*, 2008; Santé Canada, 2013b).

La capacité de fixation des zéolites pour les ions NH_4^+ se situe entre 5,7 et 11,5 mg/g de zéolite (Lebedynets *et al.*, 2004; Nguyen & Tanner, 1998). Elle dépend de certains paramètres comme sa composition minéralogique, la taille de ses particules, sa porosité et sa densité relative (Jermakka *et al.*, 2015). La fixation de l'azote ammoniacal par les zéolites se produit selon une réaction rapide (Haralambous *et al.*, 1992). De plus, le taux de fixation du NH_4^+ est proportionnel à la quantité de charges à traiter (Karadag *et al.*, 2006).

1.4.4 Régénération

Vu les performances de la zéolite dans le domaine de traitement des eaux et sa capacité de fixation de certains polluants dont l'azote ammoniacal, certains travaux ont étudié sa régénération afin de la réutiliser plus qu'une fois.

Schoeman, 1986 a montré que les zéolites peuvent être régénérées suite à leur usage grâce à une solution saline (NaCl, KCl) avec un pH de 12,0 à 12,5. Par strippage à l'air, le NH_4^+ se

libère alors sans causer une dégradation de la capacité d'échanges des zéolites. Ce résultat a été obtenu avec le clinoptilolite pour quatre cycles de régénération. Un traitement de la solution de régénération résiduelle est recommandé (Lei *et al.*, 2009). Le même type de zéolite a été régénéré grâce à sa mise en contact, sous agitation (150 rpm), avec une solution mixte composée de NaCl et NaOCl. Cette méthode a permis de régénérer 74 % de la zéolite et de traiter 65 % du NH_4^+ (Zhang *et al.*, 2017).

La chabazite a fait objet d'une étude de régénération biologique. La méthode consiste à la nitrification de l'azote ammoniacal fixée par la zéolite par des micro-organismes. Cette opération se déroule dans un milieu contrôlé vu la variété des paramètres intervenants (taux d'aération, pH, débit, température, etc.). Près de 95 % de l'azote ammoniacal de l'eau (31 mg N- NH_4^+ /L) a pu être capté lors de la phase de fixation sur la zéolite, et ce, en deux minutes de temps de contact. L'oxygène en solution a été identifié comme le paramètre critique limitant le processus de régénération biologique (Lahav & Green, 1998).

Certains chercheurs ont par ailleurs étudié la régénération de la zéolite par voie électrochimique. La zéolite a montré sa compatibilité avec la méthode électrochimique dans certains travaux précédents. De plus, la zéolite est en mesure d'améliorer la rétention des ions NH_4^+ au sein de la réaction électrochimique (Jermakka *et al.*, 2015).

1.5 Application de la zéolite à l'électro-conversion

Cette application consiste à combiner les performances de traitement de la zéolite avec celle d'un traitement électrochimique. D'abord, la zéolite est utilisée comme un échangeur ionique afin de traiter les eaux et capter l'azote ammoniacal. Une fois que la zéolite est saturée, l'azote fixé sur le solide est soumis à une densité de courant appliquée. La zéolite est alors mise en contact avec une solution (enrichie en ions chlorures Cl^-) dans laquelle deux électrodes sont immergées (figure 1.6). L'azote ammoniacal contenu dans les zéolites, suite à sa désorption, est converti en N_2 par voie électrochimique. La zéolite conserve sa capacité d'adsorption après cinq régénérations (Li *et al.*, 2010), ce qui montre que l'étude de sa réutilisation est

prometteuse. Cette technique, bien qu'elle utilise le sel, permet d'éviter le traitement de la solution de régénération. D'autres chercheurs se sont intéressés à cette technique en combinant en une seule phase le traitement de l'azote ammoniacal et la régénération de la zéolite (Amor, 2018; Cissé, 2020).

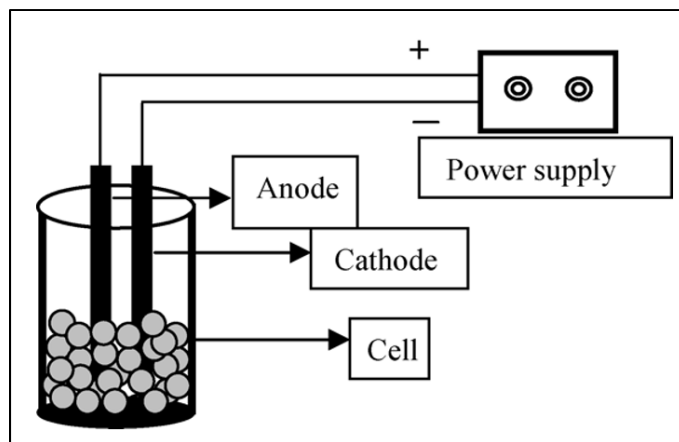


Figure 1.6 : Schéma explicatif de montage de l'électro-conversion (tiré de Lei *et al.*, 2009)

Le tableau 1.2 présente une synthèse des différents travaux d'électro-conversion réalisés en présence de zéolite comme capteur d'azote ammoniacal. Globalement, les résultats des travaux antérieurs ont présenté des résultats de traitement du NH_4^+ variant entre 49 et 98 % tout en produisant 1 à 3 % de nitrates. Un maximum de cinq cycles de régénération de la zéolite sans détecter des changements dans sa capacité d'adsorption a été observé (Cissé, 2020; Li *et al.*, 2010).

En conservant le même principe, différents paramètres ont été étudiés lors des travaux réalisés par les chercheurs, dont les matériaux d'électrodes, la concentration en sel, la durée de traitement, la concentration initiale en azote ammoniacal et la densité de courant. D'autres chercheurs ont choisi d'agiter les zéolites au cours du processus (Li *et al.*, 2011). Toutefois, cette technique semble problématique puisqu'elle engendre une érosion (effritement) des granules de la zéolite vu sa structure cristalline fragile (Cissé, 2020).

Tableau 1.2 : Travaux portant sur l'application de la zéolite à l'électro-conversion (adapté de Cissé, 2020)

Électrode A : Anode C : Cathode	pH Volume- total (Vt) Nombre d'électrodes (Ne)	Type de sel	Durée (min)	Concentration initiale (mg N-NH ₄ ⁺ /L)	Paramètres électriques	Type de zéolite	% Nitrite (NO ₂ ⁻) % Nitrate (NO ₃ ⁻)	Rendement d'électro- conversion de N-NH ₄ ⁺ (%)	Nombre de régénération	Références
A: RuO ₂ /Ti C: Acier inox	pH :7 Vt : 4,0 L Ne : 2	NaCl 0,544 g/L	90	28	13,8 mA·cm ⁻²	Clinoptilolite	NO ₂ ⁻ : 0 % NO ₃ ⁻ : 14 %	80	-	(Huang <i>et al.</i> , 2014)
A: Ti/IrO ₂ -Pt C: Cu/Zn	pH : 7-8 Vt : 0,15 L Ne: 2	NaCl 2 g/L	180	25	20-60 mA·cm ⁻²	Zéolite synthétique	NO ₂ ⁻ : 0 % NO ₃ ⁻ : 2 %	98	4	(Li <i>et al.</i> , 2009)
A: Acier C: Acier	Vt : 0,3 L Ne : 6	NaCl 50 g/L	150	700	1,72-17,2 mA·cm ⁻²	Clinoptilolite	NO ₂ ⁻ : <1 % NO ₃ ⁻ : 1 %	>93	-	(Amor, 2018)
A : Ti/IrO ₂ -Pt C: Fe	Vt : 0,3 L Ne : 2	NaCl 1-3 g/L	180	100	20-80 mA·cm ⁻²	Zéolite synthétique	NO ₂ ⁻ : 0 % NO ₃ ⁻ : 3 %	97	5	(Li <i>et al.</i> , 2010)
A: RuO ₂ /Ti C: Acier	Vt : 0,3 L Ne : 2	Cl ⁻ 30-300 mg/L	150	32	15,4 mA·cm ⁻²	Zéolite synthétique	NO ₂ ⁻ : 0 % NO ₃ ⁻ : 0 %	88	-	(Li & Liu, 2009)
A: RuO ₂ /Ti C: RuO ₂ /Ti	pH :7 Vt : 55 L Ne : 2	NaCl	480	1000	35,7 mA·cm ⁻²	Chabazite	-	>90	-	(Lahav <i>et al.</i> , 2013)
A: Acier C: Acier	pH :7,9 Vt : 4 L Ne :6	NaCl 5 g/L	180	1000	3V	Chabazite	NO ₂ ⁻ : 0 % NO ₃ ⁻ : 1 %	49	3	(Cissé, 2020)

Li *et al.* (2009) ont montré l'influence de certains paramètres sur l'obtention de nitrates. L'augmentation de la densité de courant électrique et de la concentration de NaCl conduit à une augmentation de la production de nitrates au cours de temps. En effet, des augmentations de la densité de courant de 40 mA/cm² (de 20 à 60 mA/cm²) et de la concentration en NaCl de 2 g/L (de 0,5 à 2,5 g/L) ont conduit à des accroissements respectifs de la concentration en NO₃⁻ (pendant 3 h) d'environ 50 % et 22 %. Le rendement d'électro-conversion de NH₄⁺ a atteint 98 % avec la production de 2 % de NO₃⁻.

L'usage d'une anode en matériau noble (RuO₂/Ti, Ti/IrO₂-Pt, Ti/IrO₂-Pt) et d'une cathode de matériau dissociable (acier, Cu/Zn, fer) a mené à des abattements respectifs d'azote ammoniacal de 88 %, 98 % et 97 % et de production de nitrates de 0 %, 2 % et 3% (Li & Liu, 2009; Li *et al.*, 2010, 2009). Cette variation au niveau de l'azote ammoniacal et des nitrates peut être dû à la variation de la concentration en chlorures et de la densité de courant utilisées à chaque essai qui sont proportionnelles à la production de nitrates (tableau 1.2). Ainsi, Huang *et al.* (2014) ont choisi deux électrodes nobles lors de leurs essais électrochimiques et ils ont obtenu un rendement d'électro-conversion de NH₄⁺ de 80 % contre une production de 14 % de nitrates. Cette teneur élevée en nitrates a été observée malgré les faibles valeurs densité de courant utilisée (13,8 mA/cm²) et de concentration de chlorure (0,544 g/L) utilisées. D'autres travaux ont utilisé deux électrodes dissociables (acier) pour obtenir un pourcentage d'électro-conversion de 49 % et 93 % avec une production de nitrates d'environ 1 % (Amor, 2018; Cissé, 2020). Cette variation peut être expliquée par les différentes concentrations de sel utilisées (5 g/L – 50 g/L).

La capacité de fixation de l'azote ammoniacal par la zéolite atteint son maximum pour un pH entre 4 et 10, ce qui rend cette zone de pH intéressante pour l'électro-conversion. D'ailleurs, tous les travaux antérieurs présentés ont considéré un pH neutre dans l'expérience. Le pH dépasse toutefois cette fourchette de valeur de pH au cours de l'expérience suite à l'oxydation intensive de l'eau (Amor, 2018). Le NaCl est le sel le plus fréquemment utilisé dans les travaux antérieurs en raison de l'apport en ions chlorures Cl⁻ à moindre coût. La possibilité d'utiliser le MgCl₂·6H₂O en substitution du NaCl a été étudié par Cissé (2020) sur la base d'un apport

équivalent en ions chlorures Cl^- à la solution. Le rendement d'électro-conversion a été de près de 49,7 % avec le NaCl comparativement à près de 17 % suite à une substitution par le $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, démontrant que l'apport en ions chlorures n'explique pas à lui seul les rendements observés.

Une évaluation de changement structural engendré sur les zéolites après un essai d'électro-conversion a été faite par Huang *et al.* (2014) par observation microscopique (MEB : Microscopie électronique à balayage), a indiqué une augmentation au niveau de surface de contact et les dimensions des pores de la zéolite. Ainsi, la capacité d'adsorption de l'ammonium reste la même.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre décrit les différentes méthodes expérimentales adoptées ainsi que le matériel spécifique employé dans le cadre de l'étude de l'électro-conversion de l'azote ammoniacal par voie électrochimique. Il débute par une description des essais préliminaires relatifs à l'étude des différentes variables électriques ainsi et qu'à la recharge de la zéolite. Une description détaillée des essais d'électro-conversion de l'azote ammoniacal (assurant la décharge de la zéolite) est ensuite présentée.

2.1 Essais préliminaires

Vu la corrélation entre les paramètres électriques (intensité, potentiel) et les rendements d'enlèvement de l'azote ammoniacal présentés au chapitre de la revue de la littérature, cette partie des essais préliminaires vise l'étude des différents seuils (de faible à élevé) de ces variables électriques. Dans cette partie de l'étude, l'aspect chimique a été mis de côté.

2.1.1 Évaluation de l'effet des variables électriques

Pour minimiser les interférences mises en jeu, l'aspect chimique est éliminé de cette partie d'étude préliminaire, de même que l'utilisation de la zéolite comme capteur d'azote ammoniacal. Le montage utilisé contient un bassin ouvert en acrylique de 25,2 cm de longueur, de 6,5 cm de largeur et de 8,8 cm de hauteur qui contient deux électrodes de 15,3 cm de longueur, de 7,7 cm de largeur et de 0,3 cm d'épaisseur. La distance entre les deux électrodes est fixée à 0,6 mm et elles sont immergées dans une solution d'électrolyte de 0,5 L. Les deux électrodes sont connectées par un générateur de courant continu monophasé (modèle LW DC POWER SUPPLY PS-305D) fournissant des valeurs maximales (en sortie) d'intensité et de potentiel de 5 A et 30 V respectivement. Le montage utilisé est présenté à la figure 2.1.

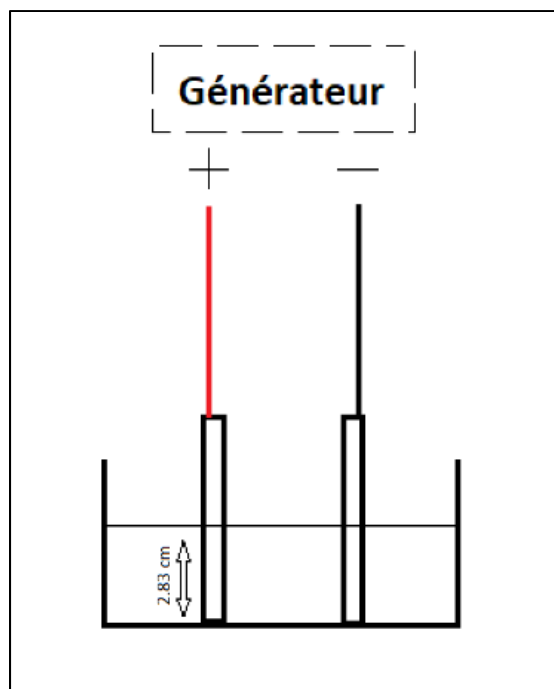


Figure 2.1 : Schéma explicatif du montage

Deux séries d'expériences sont menées. La première série étudie le comportement spécifique de différentes combinaisons de matériaux d'électrodes, tandis que la seconde série aborde l'étude de l'effet de la composition de la solution d'électrolyte. Les expériences visent ainsi à déterminer le couple « matériaux d'électrodes | solution d'électrolyte » offrant le maximum d'intensité électrique et d'enlèvement de l'azote ammoniacal.

L'intensité surfacique (i) visée lors des essais de traitement de l'azote ammoniacal par voie électrochimique est de 60 mA/cm^2 en accord avec les travaux de Lei et *al.* (2009). Cette valeur vise à assurer un bon enlèvement de l'azote ammoniacal.

$$i = \frac{I}{S \cdot 10^{-3}} \quad (2.1)$$

avec :

i : intensité par unité de surface (mA/cm^2);

I : intensité totale entre les deux électrodes (A);

S : unité de surface qui est le produit de la largeur et la longueur d'une électrode (cm^2).

Lors des essais, les deux électrodes sont immergées dans la solution d'électrolytes selon une hauteur immergée de 2,83 cm. D'après l'équation (2.1) et en accord avec l'intensité surfacique visée de 60 mA/cm^2 , une intensité de 2,6 A est alors imposée. Lors de chaque expérience, le générateur est d'abord alimenté avec une tension de 1 V, puis la tension électrique est progressivement augmentée jusqu'à l'obtention de l'intensité visée. Dans le cas où la tension se rapproche de la tension maximale du générateur, l'expérience est arrêtée. La tension atteinte est alors notée. Une tension préférablement faible est souhaitable afin d'assurer une consommation électrique faible (et coût d'opération moindre), tel que décrit par l'équation (2.2).

$$E = U \cdot I \cdot T \quad (2.2)$$

avec :

E : énergie électrique (Wh);

U : tension électrique (V);

T : durée (h).

2.1.2 Description des essais

Le tableau 2.1 présente les matériaux d'électrodes testées ainsi que leurs compositions. Les essais prennent en considération la variation des caractéristiques demandées d'une électrode employée comme anode ou cathode. Le choix des métaux mis à l'essai est basé sur leurs performances électriques et sur leur application dans le domaine de l'électrochimie. Le tableau 2.2 présente par ailleurs les sels testés pour augmenter la conductivité électrique de la solution et assurer un milieu favorable pour atteindre la force électrique recherchée.

Tableau 2.1 : Matériaux d'électrodes testés et compositions (tirée de AZOMateriels, 2020; Matmatch, 2020; RMP, 2020)

Elément chimique	Électrode			
	Acier de type ASTM A29 Grade 1018	Acier de type ASTM A240 Grade 321	Cuivre-Nickel	Titane
	Composition (% massique)			
Fer	98,50-98,89	65,99-70,99	-	0,30
Titane	-	-	-	99,32
Oxygène	-	-	-	0,25
Chrome	-	17-19	-	-
Nickel	-	9-12	70	-
Manganèse	0,60-0,90	2	-	-
Azote	-	0,10	-	0,03
Hydrogène	-	-	-	0,02
Cuivre	0,20	-	30	-
Carbone	0,14-0,21	0,08	-	0,08
Silicium	0,10	0,75	-	-
Soufre	0,04-0,05	0,03	-	-
Phosphore	0,03-0,04	0,05	-	-

Tableau 2.2 : Électrolytes utilisés

Réactifs	Source
Chlorure de sodium (NaCl)	Fisher Chemical, grade ACS, S271-500
Chlorure de potassium (KCl)	Fisher Chemical, grade ACS P217-500
Chlorure de lithium (LiCl)	Fisher Chemical, grade ACS, L121-100
Chlorure de calcium déshydraté $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fisher Chemical, grade ACS, C79-500
Chlorure de magnésium déshydraté $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Inconnu
Eau de javel (NaOCl)	La Parisienne, LOT 13627

Tous les électrolytes sont utilisés sous leur forme brute. L'eau de Javel présente une concentration en hypochlorite de sodium est de 2,88 % avec une densité de 1,09 g/mL. Son pH initial se situe entre 11,5 et 13,5. Comme les ions chlorures jouent un rôle prédominant dans les réactions d'électro-conversion de l'azote ammoniacal (Cissé, 2020; Li *et al.*, 2009), les concentrations des électrolytes utilisés sont choisies en fonction de l'équivalent en ions chlorures mis en solution. Ainsi, afin de pouvoir comparer les résultats des essais, la masse de chaque électrolyte ajouté est fixée de telle sorte d'obtenir une concentration équivalente en ions chlorures. Le tableau 2.3 présente les quantités ajoutées de chacun des électrolytes pour produire les différentes concentrations testées (en équivalent d'ions chlorures).

Tableau 2.3 : Quantités ajoutées des électrolytes par litre d'eau pour produire les différentes concentrations en ions chlorures testées

Nom de sel (masse ou volume)	Concentration en ions chlorures visée (en mg Cl/L)				
	600	1200	1800	2400	3000
NaCl (g)	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
KCl (g)	1,27	2,55	3,82	5,10	6,37
LiCl (g)	0,72	1,85	2,77	3,70	4,62
CaCl ₂ ·2H ₂ O (g)	0,95	1,75	2,63	3,51	4,39
MgCl ₂ ·6H ₂ O (g)	0,35	0,70	1,05	1,40	1,75
NaOCl (mL)	40,4	80,9	121	162	202

2.1.3 Recharge de la zéolite

2.1.3.1 Chabazite

Le type de zéolite utilisée dans la présente étude est la chabazite. Ce produit provient des sites de la compagnie *ST Cloud Mining* et il se présente sous une forme granulométrique fine. La chabazite est de couleur rougeâtre avec une taille du granulat comprise entre 0,42 et 1,41 mm. Ce type de chabazite est favorable à l'échange cationique avec l'ion sodium (chabazite-Na), avec une capacité d'échange de 2,5 meq/g. La chabazite-Na est caractérisée par sa stabilité devant un pH variant entre 3 jusqu'à 12, avec seulement 1 % de dispersion de matière à un pH de 8,5 (St.Cloud Mining, 2014). Sa surface spécifique et sa porosité sont respectivement de

520 m²/g et 47 % (comme ses cavités sont de dimensions 11 Å x 6,6 Å) (Ulmanu, 2012). Elle présente un ratio SiO₂ : Al₂O₃ approximativement de 4 : 1 (St.Cloud Mining, 2014).

2.1.3.2 Description du protocole de recharge standard

Une quantité de 250 g de la chabazite sèche est ajoutée dans un bécher contenant un litre d'une solution de chlorure d'ammonium (Fisher Chemical, grade ACS, A661-3) de 4,85 g/L (1270 mg N-NH₄⁺/L). La fixation de l'ammonium sur la chabazite se déclenche dès l'instant où le solide est en contact avec la solution, d'où l'importance d'agiter le mélange au moment de l'introduction du solide. Un flocculateur *Floc-Tester* est utilisé selon une vitesse de rotation de la pale de 200 rpm pour une durée de 10 min. Dès l'arrêt de l'agitation, le mélange solide-liquide est immédiatement versé dans un tamis de maille 4,76 mm (n° 12) afin de séparer les grains de zéolites de la solution. Par la suite, un échantillon humide est prélevé pour les fins d'analyse de l'azote ammoniacal afin d'évaluer le niveau de fixation obtenu (en mg N- NH₄⁺/g de zéolite). Ce protocole est appliqué pour les essais qui figurent dans la section « Essais de décharge ».

2.1.3.3 Mode de recharge de la zéolite

Le modèle de recharge des zéolites utilisé correspond à celui établi par Cissé (2020). Il permet de contrôler la quantité de NH₄⁺ fixée dans les échantillons de chabazite à partir d'une concentration prédéfinie de la solution de recharge en accord avec l'équation (2.3).

$$R = 0,0051 \cdot C + 0,1052 \quad (2.3)$$

avec :

R : quantité d'azote ammoniacal à fixer dans la chabazite (mg N-NH₄⁺/g chabazite);

C : concentration de la solution de recharge (mg N-NH₄⁺/L).

Le modèle Cissé (2020) a été établi pour une quantité de 200 g de chabazite, 1 L de solution de recharge et 10 min d'agitation à une fréquence de 200 rpm. Le coefficient de détermination de ce modèle est de 0,9977.

Le modèle est appliqué dans la partie d'étude de la régénération successive de la chabazite ainsi que la réutilisation de la solution de la régénération. À partir de la deuxième régénération électrochimique des échantillons de chabazite, ce modèle devient essentiel afin de pouvoir recharger les échantillons à leur niveau de fixation d'origine en ions ammonium (en mg N- NH_4^+ /g de zéolite). Ce modèle linéaire est toutefois ajusté au début de chaque série d'expériences par un facteur de correction afin de tenir compte des pertes massiques durant les manipulations. Le facteur de correction est défini par le rapport de la masse de l'échantillon après la régénération sur la masse 200 g.

2.1.3.4 Propriété massique de la chabazite

La chabazite est une matière granulométrique qui possède une capacité importante de rétention d'eau. Cette capacité affecte directement sa masse volumique. Dans la partie expérimentale de la présente étude, les échantillons de chabazite sont obligatoirement en contact avec de l'eau à certaines étapes, et dans d'autres, il est nécessaire qu'ils soient totalement secs.

Par observation visuelle, il est difficile d'estimer avec précision l'évolution du processus de séchage de la chabazite puisque, bien que sa couleur revienne à la normale, elle peut contenir une quantité d'eau trop importante à l'intérieur pour la considérer comme sèche. De plus, le séchage à l'étuve de la chabazite (équipement industriel de séchage) est à proscrire afin, d'une part, de limiter les pertes sous forme de NH_3 de l'azote ammoniacal fixé et, d'autre part, de conserver sa structure naturelle ainsi que ses propriétés physico-chimiques.

La chabazite est composée à 90 % de cristaux. Son système cristallin la rend fragile devant l'action mécanique. Ceci peut conduire à un changement du bilan granulométrique en appliquant le protocole de recharge et, par conséquent, la modification de sa surface de contact.

Une étude préliminaire des propriétés physiques de la chabazite utilisée a été faite afin de fixer la durée de séchage de l'échantillon et d'évaluer l'effet du protocole de recharge sur sa composition granulométrique. Cette étude et les résultats obtenus se résument à :

- un test de tamisage réalisé en diminuant la durée à 2 min plutôt que 10 min suivant la méthode ASTM C-136 (ASTM, 2014) pour une quantité de chabazite de 200 g. Deux échantillons ont été pris pour ce test. Un échantillon de chabazite vierge, et un échantillon de chabazite rechargé en azote ammoniacal selon le protocole de recharge, et séché à l'air libre pour une durée de deux semaines. Ce test n'a pas indiqué une variation significative dans le bilan granulométrique de deux échantillons et il montre que le protocole suivi ne modifie pas la structure de l'échantillon (ANNEXE I);
- une modélisation de séchage à l'air libre d'échantillons de chabazite chargés en azote ammoniacal selon le protocole de recharge. Dans un tamis de 4,76 mm de maillage (N° 12) et de 346 cm² de surface, l'échantillon de 250 g a été laissé à l'air libre à une température ambiante de $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ où la chabazite était équitablement répartie sur la surface. Des prises de masse ont été effectuées quotidiennement jusqu'à atteinte d'une valeur stable. Une courbe a été obtenue à la fin de cette expérience permettant alors de fixer la durée de séchage à préconiser lors de la présente étude qui est fixée à 7 jours (ANNEXE II).

2.2 Essai de décharge

2.2.1 Description du montage expérimental

La figure 2.2 présente le montage utilisé dans les essais de décharge de la chabazite. Ce montage est composé par un réacteur fermé en ABS M-30 (équipé d'électrodes), une pompe péristaltique à débit variable (Blue-White A-100NV) et un bassin en PEHD de capacité de 2 L (contenant la solution électrolytique) et placé sur un agitateur magnétique. Ces trois éléments sont interconnectés par des tubes de silicone Master Flex de diamètre intérieur de 4,8 mm. Les électrodes installées dans le réacteur sont reliées à un générateur de courant par des fils en acier inoxydable. Les fils sont fixés à une série de vis de type huisserie en acier inoxydable installées sur le couvercle du réacteur et assurant la liaison avec chacune des électrodes.

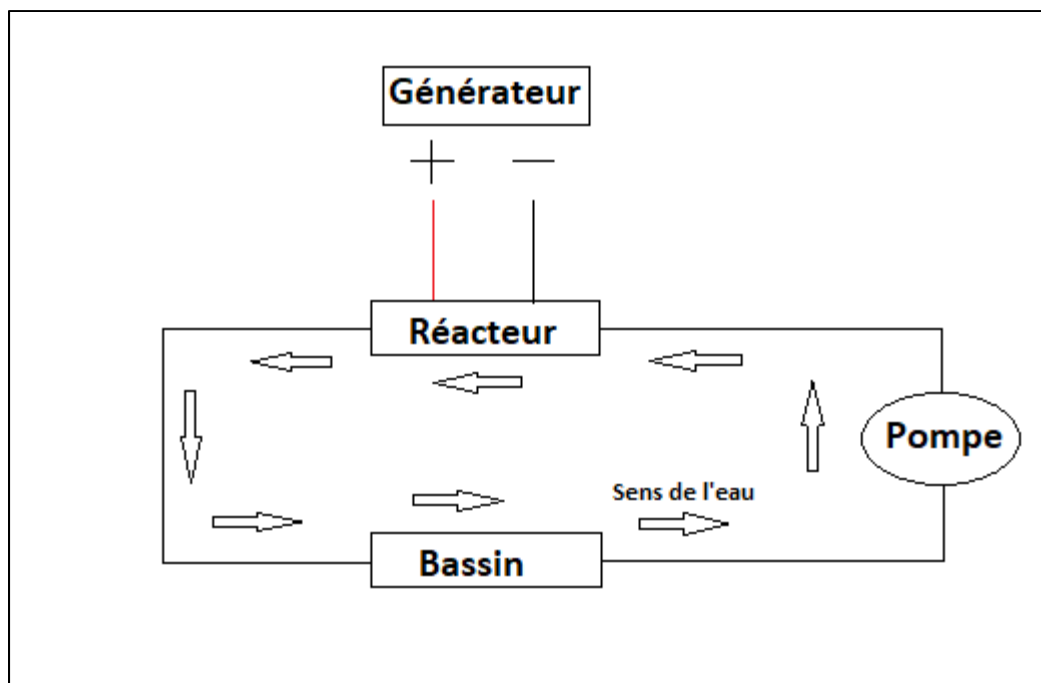


Figure 2.2 : Schéma de dispositif expérimental

Le réacteur, divisé en trois compartiments, présente des dimensions de 26 cm de longueur, de 5,5 cm de largeur et de 7,7 cm de hauteur. Ses compartiments sont séparés par des plaques perforées verticalement et équipées d'une glissière qui permet l'insertion d'une toile de faible maillage en nylon comme présenté à la figure 2.3. Le premier compartiment d'une longueur de 5 cm correspond à la zone d'entrée et de répartition de la solution électrolytique. Le deuxième compartiment correspond quant à lui à la zone où se déroule le processus électrochimique. Cette pièce est fabriquée de telle sorte qu'elle soit en mesure de contenir 6 électrodes de 15,3 cm de longueur, 7,7 cm de largeur et 0,4 cm d'épaisseur, tout en assurant une équidistance de 6 mm entre chaque couple. Lors de chaque essai, les électrodes sont placées dans ce compartiment, puis la chabazite séchée est insérée pour occuper le volume libre entre les électrodes. Les granulats de chabazite restent en position grâce aux deux toiles inertes installées de part et d'autre de cette zone, évitant ainsi qu'ils s'affaissent et se dispersent dans les deux autres compartiments. Finalement, le dernier compartiment, également d'une longueur de 5 cm, correspond à la zone de reprise et d'évacuation de la solution électrolytique.

Il permet de garantir que tout le volume du deuxième compartiment soit totalement immergé par la solution.

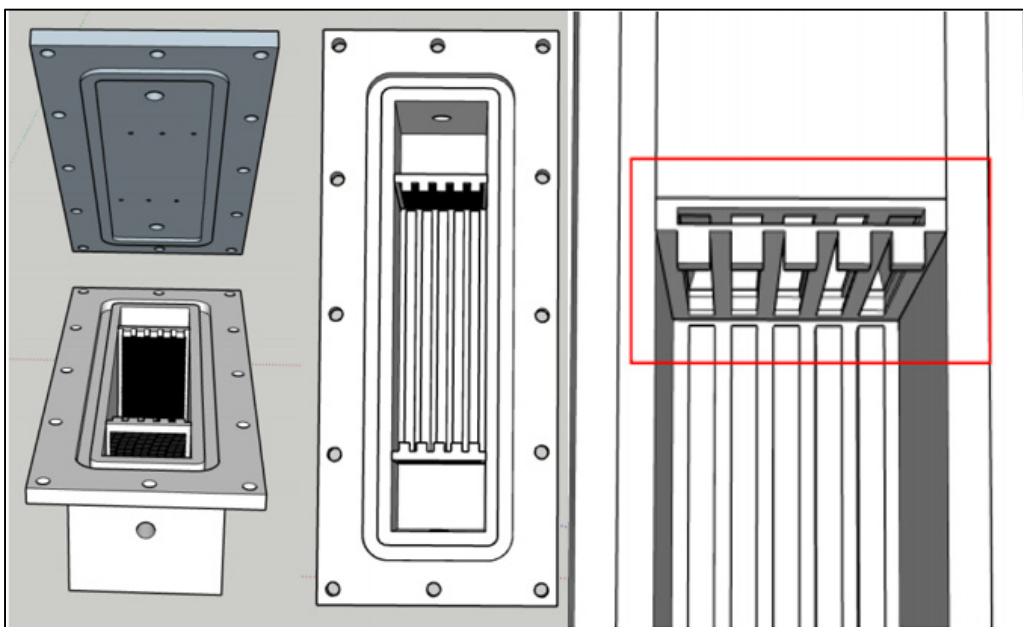


Figure 2.3 : Schéma de l'intérieur du réacteur

La disposition présentée à la figure 2.4 met en contact direct les granulats de la chabazite avec 1178 cm^2 de surface d'électrodes. Elle assure aussi une proximité des granulats chargés en azote ammoniacal avec les électrodes (distance maximale de 6 mm). Chaque borne de générateur de courant est reliée d'une manière alternée à trois électrodes comme présenté à la figure 2.5. Cette disposition divise le champ électrique en cinq sous-champs situé chacun entre deux électrodes. Ces champs électriques partagent la même direction, mais ils présentent des sens différents. Cette disposition favorise l'équipartition de la force électrique dans les différentes parties du réacteur et assure que la chabazite placée de part et d'autre de l'électrode soit parcourue par un courant électrique avec la même intensité.



Figure 2.4 : Compartiment central du réacteur électrochimique

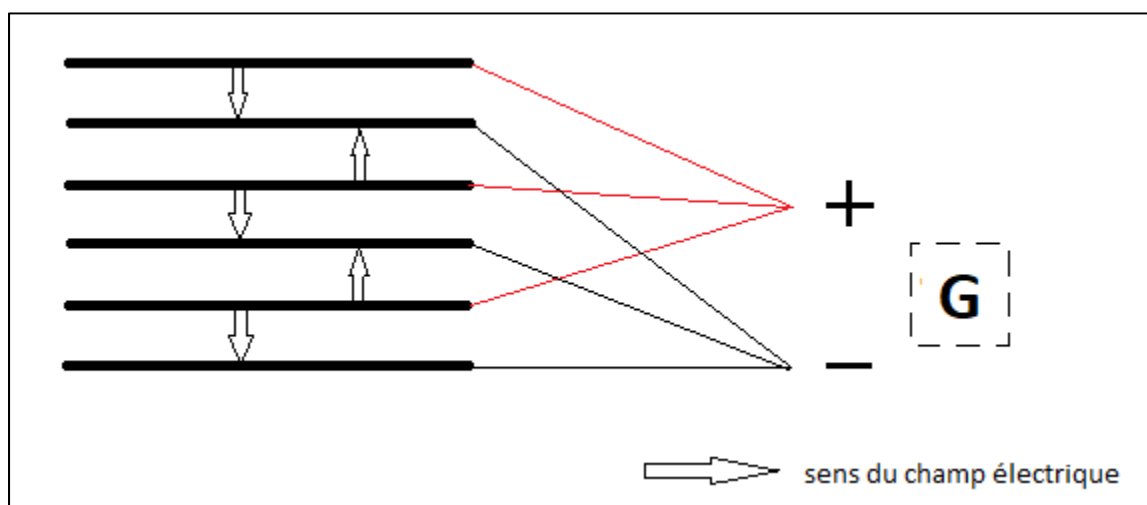


Figure 2.5 : Schéma représentatif du montage électrique

Le couvercle du réacteur est équipé de six perforations. Chaque perforation est alignée avec l'emplacement d'une électrode et équipées d'une vis assurant le contact électrique avec l'électrode. Enfin, le couvercle est fixé au réacteur à l'aide de 12 vis et d'écrous afin d'assurer une robustesse et une étanchéité au montage.

Avec un débit de 19,6 L/h, la pompe aspire la solution électrolytique du bassin et la refoule dans l'entrée du réacteur. La solution passe à travers les granulats de chabazite au milieu de champs électriques présents entre les électrodes créées par le générateur. Une fois que le réacteur est saturé, la solution électrolyte commence à couler de nouveau vers le bassin. Cette dynamique est conservée durant toute l'expérience de décharge de la chabazite.

2.2.2 Essais de décharge

Les essais de décharge de la chabazite sont réalisés à température ambiante de laboratoire, soit 20 ± 2 °C. La chabazite est d'abord rechargée par le NH_4^+ , puis séchée à l'air libre tandis que la solution électrolytique requise (2 L) est préparée. Le montage est ensuite mis en place, puis la pompe est démarrée jusqu'à l'atteinte d'un débit de recirculation de solution électrolytique (2 L) constant en sortie du réacteur d'essai. Un échantillon est alors prélevé du bassin pour les fins d'analyse. Le générateur est par la suite allumé, puis l'intensité de courant est ajustée à la valeur visée. Les conditions expérimentales sont conservées pour toute la durée de l'essai (2 h). Les mêmes conditions expérimentales sont répétées d'un essai à l'autre avec une nouvelle chabazite chargée en azote ammoniacal, seule la concentration de l'électrolyte change d'un essai à un autre. Un échantillon est prélevé chaque heure pour l'obtention d'un total de trois échantillons par essai. Le pH, la conductivité, ainsi que les concentrations d'alcalinité, d'azote ammoniacal, de nitrites, de nitrates et de chlore sont mesurés pour les échantillons à $t = 1$ h et $t = 2$ h. Pour l'échantillon de $t = 0$ h, seulement le pH, l'alcalinité et la conductivité sont mesurés. À la fin de l'essai, le montage est démonté et les granulats de chabazite sont transférés dans un tamis pour les séparer de la solution. Un échantillon humide en triplicata est prélevé pour les fins d'analyses de l'azote ammoniacal restant dans la chabazite, et ce, tout en appliquant le modèle de séchage pour estimer l'équivalent de masse humide en masse sèche. L'échantillon est pesé par la balance analytique Mettler Toledo AT261 Delta range. Avant le début de l'essai, puis 24 h après l'essai, les électrodes sont pesées pour évaluer la perte ou le gain en masse de matériaux.

2.2.3 Essais de régénération de la chabazite

Afin d'étudier le potentiel de la réutilisation (charge/décharge de l'azote ammoniacal) de la chabazite utilisée au sein du présent procédé, des tests de régénération sont réalisés. Un test de régénération consiste à un cycle de recharge et de décharge en azote ammoniacal suivant les deux protocoles déjà expliqués précédemment. Plusieurs cycles de régénération en conservant

le même échantillon de chabazite permettent alors d'évaluer son potentiel de réutilisation. La manipulation expérimentale de décharge de la chabazite occasionne toutefois une certaine perte de granulats. Cette perte, considérée négligeable pour un seul cycle, devient de plus en plus importante d'un cycle à un autre. Pour cette raison, une modification dans le protocole de régénération a été adoptée pour conserver la même quantité de chabazite manipulée durant toute cette série d'essais en complétant à chaque fois la masse manquante. Après chaque cycle de régénération, la chabazite récupérée du montage expérimental est ainsi séchée à l'air libre, puis pesée à l'aide de la balance électronique de marque Ohaus Explorer. Un nouvel échantillon de chabazite (rechargé en azote ammoniacal) est alors utilisé pour compléter la masse perdue et obtenir une masse finale d'échantillon de zéolite de 200 g en vue du prochain essai.

2.2.4 Essais de recyclage de l'eau

Chaque essai de décharge de la chabazite consomme deux litres de solution électrolytique. La possibilité de recycler (réutiliser) la solution électrolyte plusieurs fois est étudiée pour minimiser les charges en réactifs électrolytiques nécessaires au traitement d'azote grâce au procédé. La même solution est ainsi utilisée dans plusieurs expériences de décharge de la chabazite (nouvel échantillon de 200 g lors de chaque essai), tout en remplaçant à chaque fois les pertes de volume de la solution électrolytique. Cette perte de volume est occasionnée par les échantillons prélevés chaque heure à des fins d'analyse comme décrit au protocole de décharge.

2.3 Définition des termes

L'azote ammoniacal NH_4^+ stocké dans la chabazite peut se transformer en différentes formes d'azote, comme le nitrate (NO_3^-), le nitrite (NO_2^-) ou l'azote gazeux (N_2). Il est possible aussi que l'azote ammoniacal ne subisse aucune transformation chimique et qu'il se libère tout simplement dans l'eau en conservant sa forme NH_4^+ . Les analyses réalisées durant les expériences permettent de quantifier les différentes formes de l'azote à la fin de chaque essai, sauf l'azote gazeux (N_2). Cette forme est inerte et n'est pas problématique contrairement aux

autres formes; cette transformation est ainsi considérée comme une conversion de l'azote ammoniacal.

Pour les fins des travaux réalisés, le taux d'enlèvement d'azote est défini par le pourcentage d'azote enlevé de la chabazite par l'essai électrochimique selon l'équation (2.4) :

$$TE = \frac{C - D}{C} \cdot 100 \quad (2.4)$$

avec :

TE : taux d'enlèvement d'azote ammoniacal dans la chabazite (%);

C : quantité d'azote ammoniacal chargée initialement dans 200 g de chabazite (mg N-NH₄⁺);

D : quantité d'azote ammoniacal restante dans 200 g de chabazite une fois l'expérience de décharge électrochimique complétée (mg N-NH₄⁺).

Par ailleurs, le taux de production d'azote en milieu aqueux est défini par le pourcentage d'azote ammoniacal libéré dans la solution électrolytique en conservant la même forme par rapport à la quantité d'azote totale enlevée de la chabazite, en accord avec l'équation (2.5) :

$$TP = \frac{2 \cdot NH_4^+_{(aq)}}{C - D} \cdot 100 \quad (2.5)$$

avec :

TP : taux de production d'azote ammoniacal en milieu aqueux, pour 2 L de volume de recirculation (%);

NH₄⁺_(aq) : concentration d'azote ammoniacal présente dans la solution électrolyte à la fin de l'expérience de décharge (mg N-NH₄⁺).

Le taux de transformation d'azote est défini par le pourcentage d'azote transformé soit en nitrites ou en nitrates et libéré dans la solution électrolytique par rapport à la quantité d'azote enlevée de la chabazite selon l'équation (2.6) :

$$TT = \frac{V \cdot (NO_2^-(aq) + NO_3^-(aq))}{C - D} \cdot 100 \quad (2.6)$$

avec :

V : volume de la solution électrolytique (L);

TT : taux de transformation d'azote ammoniacal, pour 2 L de volume de recirculation (%);

$NO_2^-(aq)$: concentration de nitrites présente dans la solution électrolytique (mg N- NO_2^- /L);

$NO_3^-(aq)$: concentration de nitrates présente dans la solution électrolytique (mg N- NO_3^- /L).

Le taux de conversion d'azote est quant à lui défini par le pourcentage d'azote ni produit (libéré) ni transformé par rapport à la quantité d'azote enlevée de la chabazite. Cette portion d'azote est supposée convertie en azote gazeux N_2 , en accord avec l'équation (2.7) :

$$TC = 1 - (TP + TT) \quad (2.7)$$

avec :

TC : taux de conversion d'azote ammoniacal, pour 2 L de volume de recirculation (%).

Finalement, l'équation (2.8) permet d'estimer le coût d'élimination de l'azote ammoniacal en fonction des conditions expérimentales électrochimiques appliquées (coûts des matériaux exclus) :

(2.8)

$$C = \frac{M}{(U \cdot I \cdot T) \cdot C_{Wh} + C_{sol}}$$

avec :

C : coût d'enlèvement (kg N-NH₄⁺/€);

M : masse d'azote ammoniacal éliminé (kg N-NH₄⁺);

U : tension électrique de générateur (V);

I : intensité électrique de générateur (A);

T : durée de l'expérience de l'électro-conversion (h);

C_{Wh} : coût unitaire de 1 kWh (€);

C_{sol}: coût de l'électrolyte utilisé en solution (€).

2.4 Méthodes analytiques

Les différentes analyses d'eau et d'échantillons de chabazite ont été réalisées en accord les méthodes indiquées au manuel *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012) ou encore celles décrites par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ, 2016). Le tableau 2.4 résume, pour les différents paramètres analysés, les méthodes d'analyses préconisées ainsi que les appareils spécialisés employés.

Tableau 2.4 : Matériel et méthode des analyses

Paramètres	Unités	Méthodes	Appareils
pH	-	SMEWW Méthode 4500-H ⁺ B	OAKTON OH/Con 510 serie
Température	°C	-	OAKTON OH/Con 510 serie
Conductivité	mS/cm	SMEWW Méthode 2510 B	OAKTON OH/Con 510 serie
Alcalinité	mg CaCO ₃ /L	SMEWW Méthode 2320 B	-
Azote ammoniacal (solution)	mg N-NH ₄ ⁺ /L	SMEWW Méthodes 4500 NH ₃ B et 4500 NH ₃ C	Distillateur <i>P selectra</i> <i>Pro-Nitrous</i>
Azote ammoniacal (solide)	mg N-NH ₄ ⁺ /g zéolite		
Chlorure	mg Cl ⁻ /L	CEAEQ Méthode 303-Anions 1.1	Chromatographe ionique <i>Dionex</i>
Nitrite	mg N-NO ₂ ⁻ /L		
Nitrate	mg N-NO ₃ ⁻ /L		

SMEWW : *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

CEAEQ : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

Ce chapitre présente les résultats obtenus au cours de cette étude. Les résultats préliminaires sont d'abord présentés. Ils ont permis de tester des matériaux d'électrodes et différents sels composant les solutions en vue des essais suivants. Suite au choix d'électrodes, différentes solutions électrolytiques (et concentrations) ont ensuite été testées. Les résultats de taux de transformation (TT), de taux de conversion (TC) et de taux de production (TP) de l'azote ammoniacal ont servi de critères afin de déterminer les solutions à privilégier pour les essais de régénération successive de la zéolite (chabazite) et la réutilisation (recyclage) de la solution électrolytique.

3.1 Résultats préliminaires

3.1.1 Tests d'intensités électriques

Différents types d'électrodes et de compositions de solutions électrolytiques ont été testés lors de cette phase expérimentale. Certaines conditions expérimentales sont communes pour tous les essais, à savoir :

- volume réactionnel : 500 mL;
- distance entre les électrodes : 6 mm;
- surface immergée des électrodes : 43,3 cm².

3.1.1.1 Choix des électrodes

Le tableau 3.1 présente les différentes combinaisons d'électrodes qui ont été testées lors de la présente phase expérimentale. Le critère de choix est l'énergie électrique consommée au cours d'une durée de 2 h (durée de l'expérience de l'électro-conversion) tout en fournissant l'intensité électrique de fonctionnement (2,6 A). Il s'agit d'une évaluation du pouvoir conducteur de l'ensemble « électrode – solution ». L'emplacement de l'électrode en tant

qu'anode ou de cathode a été pris en considération lors des essais. Deux solutions électrolytiques de NaCl et de NaOCl ont été utilisées à des concentrations équivalentes en ions chlorures de 1200 mg Cl⁻/L. La première solution utilise un sel peu coûteux, dont sa transformation électrochimique conduit normalement à la production de HOCl susceptibles de réagir avec l'azote ammoniacal. La seconde solution fournit directement les HOCl qui peuvent alors réagir avec l'azote ammoniacal.

Tableau 3.1 : Consommation électrique des différentes combinaisons des électrodes pour I = 2,6 A

Anode (+)	Cathode (-)	NaCl	NaOCl
		Énergie électrique (Wh)	
Nickel-cuivre	Nickel-cuivre	98,8	36,4
Acier ASTM A29	Acier ASTM A29	67,6	41,6
Titane	Titane	98,8	98,8
Titane	Nickel-cuivre	98,8	98,8
Nickel-cuivre	Titane	88,4	41,6
Titane	Acier ASTM A29	98,8	98,8
Acier ASTM A29	Titane	57,2	36,4
Nickel-cuivre	Acier ASTM A29	93,6	58,2
Acier ASTM A29	Nickel-cuivre	62,4	43,6
Acier ASTM A240	Acier ASTM A240	49,9	45,8
Acier ASTM A240	Acier ASTM A29	47,7	38,0
Acier ASTM A29	Acier ASTM A240	49,7	40,0
Acier ASTM A240	Titane	49,4	48,3
Titane	Acier ASTM A240	81,2	78,0
Acier ASTM A240	Nickel-cuivre	54,6	48,3
Nickel-cuivre	Acier ASTM A240	66,0	57,2

Les résultats obtenus lors de la série d'essais réalisée avec le chlorure de sodium (NaCl) ont montré que plusieurs couples d'électrodes n'avaient pas atteint l'intensité demandée (2,6 A) avec la tension disponible par le générateur utilisé. Ces choix de couples ont ainsi été rejetés (résultats non présentés) puisqu'ils ont besoin de plus que 100 Wh d'énergie électrique pour chaque essai d'électro-conversion. À la lumière du tableau 3.1, l'utilisation du même type

d'acier pour l'anode et la cathode ne constitue pas un choix économique sauf pour l'acier inoxydable (ASTM-A240). Une faible différence de potentiel entre les électrodes exige une tension élevée au cours de l'électrolyse forcée. L'acier inoxydable a présenté une énergie électrique de 49,9 Wh dans cet essai. L'utilisation de l'acier doux (ASTM-A29) a permis d'atteindre l'intensité requise en consommant une énergie électrique de 67,6 Wh. L'acier doux, dont la proportion en fer est forte (98,5 %-98,89 %), est un bon conducteur et il se dissout peu à peu dans la solution améliorant alors la conductivité électrique du milieu aqueux. Par ailleurs, l'emploi de titane en tant qu'anode n'apparaît pas comme un choix économique. La plus faible énergie consommée de 81,2 Wh est constatée lorsqu'il est jumelé avec l'acier inoxydable en cathode. Son emploi comme cathode (jumelée à de l'acier en anode) est plus efficace vu l'énergie électrique consommée. En effet, les couples acier inoxydable/titane et acier doux/titane ont présenté des consommations respectives de 49,4 Wh et 57,2 Wh. L'usage de l'acier inoxydable avec l'électrode nickel-cuivre et l'acier doux (anode ou cathode) a quant à lui présenté des consommations énergétiques respectives de 54,6 et 66 Wh ainsi que de 47,7 et 49,4 Wh.

Une autre série d'essais a été faite en remplaçant le NaCl par le NaOCl (eau de Javel) pour un même apport en ions chlorures. De manière générale, les résultats présentés par l'eau de Javel sont meilleurs de point de vue de la consommation d'énergie par rapport à ceux présentés par le NaCl. Les plus fortes réductions sont constatées pour les couples nickel-cuivre (63 %; 36,4 Wh vs 98,8 Wh) et nickel-cuivre/titane (47 %; 41,6 Wh vs 88,4 Wh), avec une moyenne de réduction globale de près de 78 % sur l'ensemble des matériaux testés. Certaines valeurs demeurent constantes même en changeant la solution comme les couples titane/titane et titane/acier inoxydable. Ainsi, les couples dont l'anode s'agit d'un matériau corrosif (comme le nickel-cuivre et l'acier doux (ASTM-A29) ont indiqué une réduction de consommation énergétique. Les meilleures performances globales observées sont expliquées par le pouvoir corrosif de l'eau de Javel envers les métaux (comme le cuivre et le fer). Par ailleurs, les résultats présentés par le titane et l'acier inoxydable ont peu varié vu qu'ils sont résistants à la corrosion. Les résultats présentés pour la série réalisée par le NaOCl sont complémentaires à ceux présentés par NaCl et montrent, en apparence, des résultats prometteurs. Toutefois,

malgré que l'énergie électrique présentée s'avère faible, et notamment pour le couple nickel-cuivre/nickel-cuivre (36,4 Wh), une corrosion des matériaux est observée durant les expériences, et ce, avec l'apparition de colorations plus intenses dans la solution par rapport à celles de la solution de NaCl. En pratique, cela engendre ainsi une dégradation plus rapide des électrodes. Finalement, le coût relatif à l'ajout d'eau de Javel (pour un même ajout en ions chlorures) s'avère significativement plus élevé par rapport au sel (NaCl), ce qui pourrait décourager son utilisation.

3.1.1.2 Choix de la composition de la solution électrolytique

Dans cette partie de l'étude, une série d'essais a été réalisée avec six différents électrolytes (NaCl, KCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaOCl) selon cinq concentrations exprimées en équivalent d'ions chlorures (600, 1200, 1800, 2400 et 3000 mg Cl^-/L). Les essais ont été réalisés avec l'acier doux (ASTM A29) comme anode et le titane comme cathode. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 3.1.

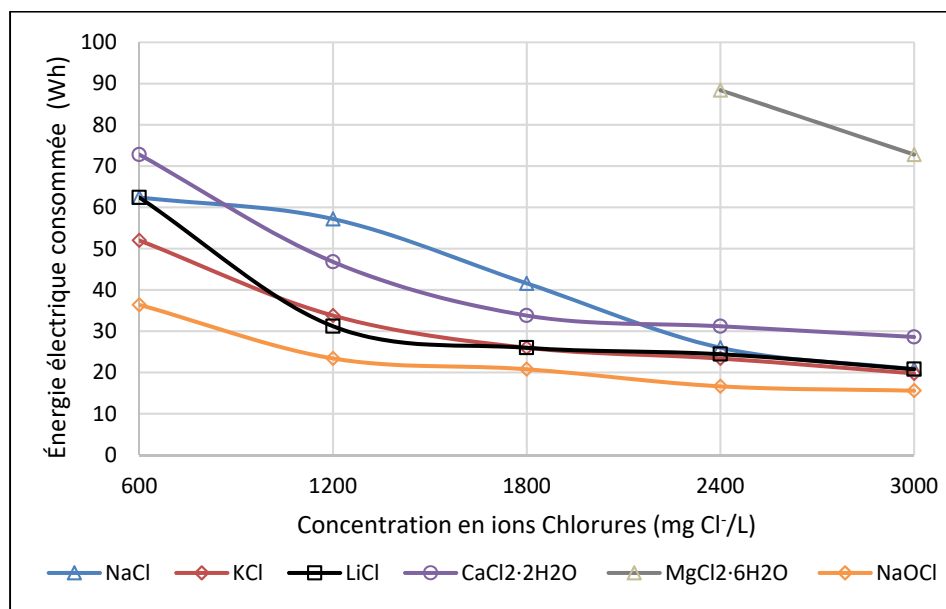


Figure 3.1 : Consommation électrique en fonction de la concentration en ions chlorures pour différents types d'électrolytes

La figure 3.1 indique que le $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est l'électrolyte qui mène à la consommation électrique la plus importante dans la série étudiée. Il permet d'atteindre l'intensité de fonctionnement à partir des concentrations élevées de 2400 mg Cl^-/L et 3000 mg Cl^-/L avec un taux de consommation énergétique respective de 72,8 Wh et 88,4 Wh. Des concentrations en chlorures de 2400 mg Cl^-/L et 3000 mg Cl^-/L ont présenté des taux de consommation énergétique inférieure à 26 Wh avec le NaCl, le KCl et le LiCl. Le $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a présenté des consommations énergétiques de 31,2 Wh et 28,6 Wh respectivement avec 2400 mg Cl^-/L et 3000 mg Cl^-/L . Le NaOCl a quant à lui montré les consommations énergétiques les plus faibles du groupe d'électrolytes étudiés. En effet, même avec de faibles concentrations en ions chlorures, des résultats allant de 15,6 à 36,4 Wh ont été observés. Ces résultats sont dus à l'effet corrosif du HOCl qui implique une dissolution du fer doux à l'anode et, conséquemment, une augmentation de la conductivité électrique de la solution. Leur usage à une concentration de 600 Cl^-/L consomme une énergie électrique entre 52 Wh et 72,8 Wh. Ainsi, des concentrations allant de 2400 mg Cl^-/L à 3000 mg Cl^-/L présentent un choix économique pour l'électro-conversion.

3.1.1.3 Choix de matériaux d'électrodes et de solutions électrolytiques

Les couples acier inoxydable/acier inoxydable, acier inoxydable/acier doux, acier doux/acier inoxydable et acier inoxydable/titane ont présenté un niveau de consommation respectif d'énergie de 49,9 Wh, 47,7 Wh, 49,7 Wh et 49,4 Wh lorsque qu'utilisés avec 1200 mg Cl^-/L de NaCl (tableau 3.1). Ils semblent être les combinaisons les plus intéressantes dans cette série d'essais. La différence de consommations énergétiques entre ces couples n'est pas significative de point de vue économique. Toutefois, le prix du titane est trois fois plus élevé que l'acier inoxydable et 10 fois plus élevé que l'acier doux. De plus, lors de travaux antérieurs, le titane était toujours employé comme anode et il semble ne pas avoir d'intérêt à l'utiliser comme cathode. Or, son utilisation comme anode implique une consommation plus importante d'énergie (> 81,2 Wh) comme en font foi les valeurs présentées au tableau 3.1. Le choix le plus économique (prix des électrodes) est le couple acier doux/acier inoxydable. L'acier inoxydable a été utilisé dans de nombreuses études d'électro-oxydation comme cathode et il a

présenté de bonnes performances électriques et de bonnes caractéristiques dans le processus d'enlèvement de l'azote ammoniacal (Cabeza *et al.*, 2007; Rada *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2011). Toutefois, en formant une couche protectrice, sa résistance à l'oxydation peut perturber le processus de régénération en le mettant comme siège de l'oxydation (anode), d'où le choix de l'acier doux comme anode et l'acier inoxydable comme cathode.

Concernant les électrolytes, l'utilisation de NaOCl à fortes concentrations n'est *a priori* pas recommandée vu qu'il conduit à une dégradation rapide des matériaux (effet corrosif), en particulier l'acier doux. Il augmente la conductivité électrique par effet de dissolution du métal, et ce, même avec de faibles concentrations. En revanche, la consommation énergétique est plus faible par rapport aux autres sels étudiés. Les électrolytes composés de NaCl, KCl, LiCl et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dans une moindre mesure) constituent des solutions économiques de point de vue énergétique à condition que les concentrations en ions chlorures soient supérieures ou égales à 1200 mg Cl⁻/L. La chabazite utilisée dans la présente étude est modifiée de telle sorte qu'elle devient plus sélective envers le cation Na⁺ (St.Cloud Mining, 2014) en comparaison avec les autres cations fournis par les autres sels (K⁺, Li⁺ et Ca²⁺). Cela justifie alors l'emploi du NaCl (sels peu coûteux) et du NaOCl pour la poursuite de l'étude.

3.2 Résultats de différents tests de décharge (régénération) de la zéolite

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus en suivant le protocole de décharge de la chabazite tout en utilisant l'acier inoxydable (ASTM-A240) comme anode et l'acier doux (ASTM-A29) comme cathode. Dans cette série d'essais, différentes solutions électrolytiques ont été testées : eau potable de la Ville de Montréal, solutions de NaCl à différentes concentrations (2,3 g/L; 0,23 g/L et 0,023 g/L) et solutions mixtes [(10 mL/L de NaOCl + 2,09 g NaCl/L); (1 mL/L de NaOCl + 2,3 g NaCl/L)]. Les concentrations des produits des solutions mixtes ont été établies de telle sorte à obtenir un équivalent ajouté en ions chlorures toujours égal à 1400 mg Cl⁻/L, alors comparables à celle composée de 2,3 g/L de NaCl (1400 mg Cl⁻/L). Les concentrations de 0,23 g/L (140 mg Cl⁻/L) et de 0,023 g/L (14 mg Cl⁻/L) ont été choisies selon une réduction logarithmique afin de mieux en apprécier l'effet.

L'intensité du courant utilisée a été maintenue à 2,6 A pour cette série d'essais tout en modifiant la tension en cas de besoin.

3.2.1 Variation du pH et de l'alcalinité

La figure 3.2 présente la variation de (a) pH et (b) d'alcalinité dans les différents essais de régénérations réalisés avec la chabazite.

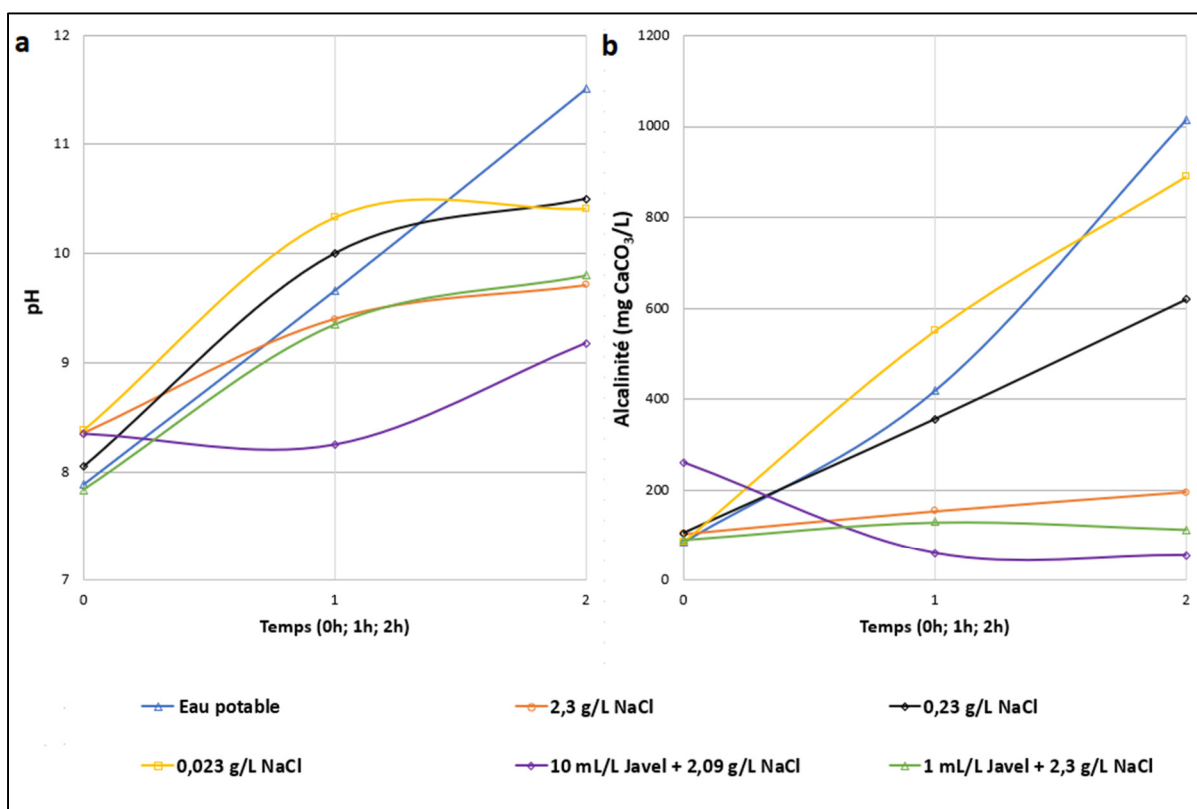


Figure 3.2 : Variations du a) pH et de b) l'alcalinité en fonction du temps des différentes solutions de décharge

La variation de la concentration de NaCl n'a pas montré une forte corrélation avec l'évolution de pH au cours de la réaction d'électro-conversion. Le pH augmente au cours de l'essai jusqu'à l'atteinte de pH plus basiques allant de 9,7 (2,3 g NaCl/L) jusqu'à 10,4 (0,23 ou 0,023 g NaCl/L). Cette augmentation de pH est expliquée par la production d'ions OH^- par

l'oxydation de l'eau au niveau de l'anode. La variation de pH au cours de la première heure est d'environ 2 unités, soit une augmentation d'un facteur 100 de la concentration de OH^- suite à l'oxydation de l'eau sur la surface de l'anode par la réaction (1.17). La variation se situe à près de 0,3 unité lors de la deuxième heure, soit une augmentation d'un facteur 2 de la concentration de OH^- . Ces résultats peuvent être expliqués par l'interaction entre l'azote ammoniacal ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) et le chlore libre pour produire le N_2 et le nitrate accompagné par des ions H^+ suivant les réactions (1.7), (1.12) et (1.14). La solution composée de (1 mL/L de NaOCl + 2,3 g NaCl /L) a montré un comportement de pH similaire à celles des solutions NaCl , signifiant possiblement le rôle secondaire du NaOCl . Par ailleurs, la solution composée de (10 mL/L de NaOCl + 2,09 g NaCl /L) montre un comportement différent par rapport aux autres. Après une heure de l'expérience, le pH indique une faible réduction passant de 8,35 à 8,30. Il augmente ensuite de près de 0,9 unité pendant la deuxième heure de l'expérience. L'essai réalisé avec l'eau potable présente un pH croissant suivant la même pente durant les deux heures. Après deux heures, le pH atteint 11,5 unités, soit le pH le plus élevé de cette série d'essais. Globalement, les solutions ayant une concentration de NaCl d'au moins 2,0 g/L (avec ou sans HOCl) sont celles qui ont montré les moins fortes variations de pH durant les deux heures d'essais et, conséquemment, de plus faibles variations d'alcalinité. Les solutions composées d'eau potable et de 0,023 g NaCl /L se caractérisent par une alcalinité strictement croissante au cours du temps. Elles ont en effet atteint des alcalinités respectives de 1013 mg CaCO_3 /L et 890 mg CaCO_3 /L suite aux deux heures d'essai. La solution qui comporte la plus grande proportion en NaOCl (10 mL/L de NaOCl + 2,09 g NaCl /L) a présenté la plus forte alcalinité en début d'essai (261 mg CaCO_3 /L) en raison de son pH initial basique (entre 11,5 et 11,8). L'alcalinité a ensuite diminué durant la première heure pour ensuite se stabiliser au voisinage de 55 mg CaCO_3 /L. Les solutions composées de NaCl ont toutes présenté des alcalinités croissantes en fonction du temps; les variations de l'alcalinité observées ont été d'autant plus fortes que la concentration en NaCl est faible, s'approchant alors des résultats obtenus pour l'eau potable. La solution composée de 2,3 g NaCl /L a présenté une valeur finale de près de 195 mg CaCO_3 /L.

3.2.2 Variation de la conductivité électrique et de la concentration en ions chlorures

La figure 3.3 présente la variation de (a) la conductivité électrique et de (b) la concentration en ions chlorures dans les essais de régénérations avec la chabazite. Elle montre un comportement similaire de la conductivité électrique avec l'eau potable et la solution composée de 0,023 g/L de NaCl, avec des augmentations de l'ordre de 700 % sur la durée totale de l'essai, mais concentrées surtout lors de la première heure.

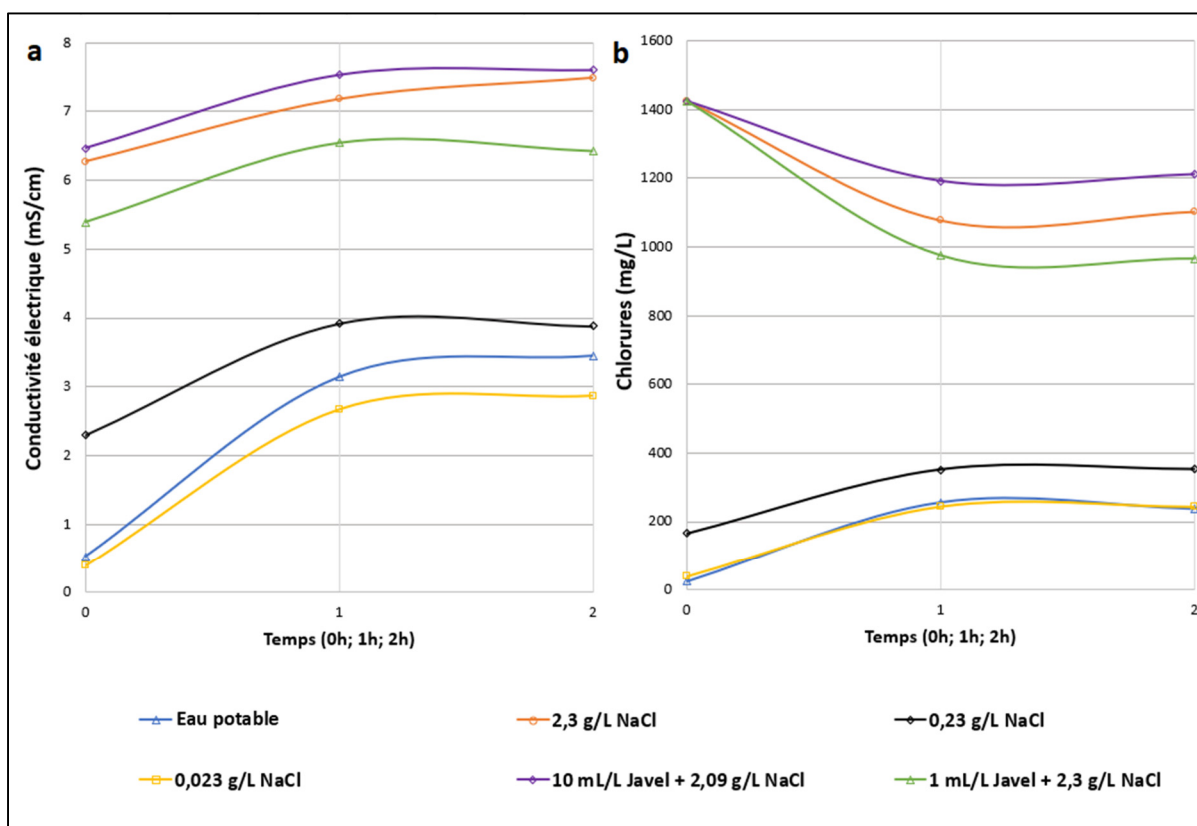


Figure 3.3 : Variations de a) la conductivité électrique et de b) la concentration en ions chlorures en fonction du temps des différentes solutions de décharge

Les solutions composées de 2,3 g/L (1400 mg Cl⁻/L), de 0,23 g/L (140 mg Cl⁻/L) et de 0,023 g/L de NaCl montre l'impact de l'apport en ions des sels sur les conductivités électriques initiales, avec des valeurs respectives de 6,27 mS/cm, 2,29 mS/cm et 0,39 mS/cm. Cela a induit des augmentations différentes de la conductivité en cours d'essais, avec des accroissements

respectifs ($t = 2$ h) de 1,22 mS/cm, 1,59 mS/cm et 2,48 mS/cm. Le comportement de la solution composée de (10 mL/L de NaOCl + 2,09 g NaCl/L) est comparable à celle de 2,3 g/L de NaCl, alors que la solution composée de (1 mL/L de NaOCl + 2,3 g NaCl/L) montre des valeurs plus faibles, mais tout en présentant la même évolution au cours du temps. La valeur de la conductivité initiale de la solution (1 mL/L de NaOCl + 2,3 g NaCl/L) semble être aberrante par rapport aux autres résultats ce qui peut être dû à une erreur de mesure. Les solutions composées de 0,23 g/L de NaCl, de (10 mL/L de NaOCl + 2,09 g NaCl/L) et de (1 mL/L de NaOCl + 2,3 g NaCl/L) ont toutes présenté des faibles variations de conductivité électrique, voir des diminutions, au cours de la deuxième heure de l'essai, avec des variations respectives de - 0,04 mS/cm, +0,07 mS/cm et -0,12 mS/cm. Ces valeurs se situent toutefois dans l'ordre de grandeur de l'incertitude de cette analyse (0,2 %), ce qui signifie une stabilité des conductivités observées. Les solutions composées de 2,3 g/L de NaCl et de (10 mL/L de NaOCl + 2,09 g NaCl/L) sont celles qui ont conduits aux valeurs finales les plus élevées en conductivité électrique, soit 7,49 mS/cm et 7,60 mS/cm ce qui est dû à leurs concentrations en ions chlorures les plus élevées dans cette série qui atteint les valeurs respectives de 1100 mg Cl⁻ et 1210 mg Cl⁻ à $t = 2$ h. Les solutions présentant plus de 2,0 g/L de NaCl (avec ou sans NaOCl) ont toutes montré une diminution de la concentration en ions chlorures au cours de la première heure d'essai. Cette baisse est obtenue à la suite de la transformation des ions chlorure en chlore libre HOCl par les réactions (1.5) et (1.6). Par ailleurs, les concentrations en ions chlorures des solutions composées d'eau potable ou de faibles concentrations en NaCl (0,23 g/L ou 0,023 g/L) ont montré une augmentation de concentration durant la première heure, avec une variation légèrement plus importante pour les deux solutions appauvries en NaCl (eau potable et 0,023 g NaCl/L). Les valeurs présentées à $t = 0$ h ont obtenues par calcul, en prenant en considération la concentration d'ions chlorures de l'eau potable de la Ville de Montréal qui présente une moyenne de 25 mg Cl⁻/L (Ville de Montréal, 2020). Les augmentations observées pourraient ainsi être dues au relargage d'ions chlorures résiduels de la chabazite découlant de la procédure de recharge de la zéolite par le sel d'ammonium NH₄Cl. La quantité utilisée pour la recharge de la chabazite de cette série a été de 4,85 g NH₄Cl, ce qui présente 3220 mg Cl⁻. La figure 3.3 n'a pas indiqué de variation

significative entre $t = 1$ h et $t = 2$ h pour toutes les solutions. Les variations observées durant la deuxième heure sont au maximum de 30 mg/L.

3.2.3 Variation de la concentration des différentes formes d'azote

Les résultats de concentrations de nitrites ne sont pas avérés significatifs pour l'ensemble des essais réalisés. Toutes les valeurs ont été sous celle de la limite de détection de 0,75 mg N- NO_2^- /L de la méthode analytique employée. La figure 3.4 indique que les concentrations en nitrates détectées dans les solutions étudiées sont faibles, de l'ordre de 0,1 % de la quantité d'azote initialement fixée sur la chabazite. Elles ont globalement varié entre 1,0 mg N- NO_3^- /L et 1,2 N- NO_3^- /L durant la durée d'essai.

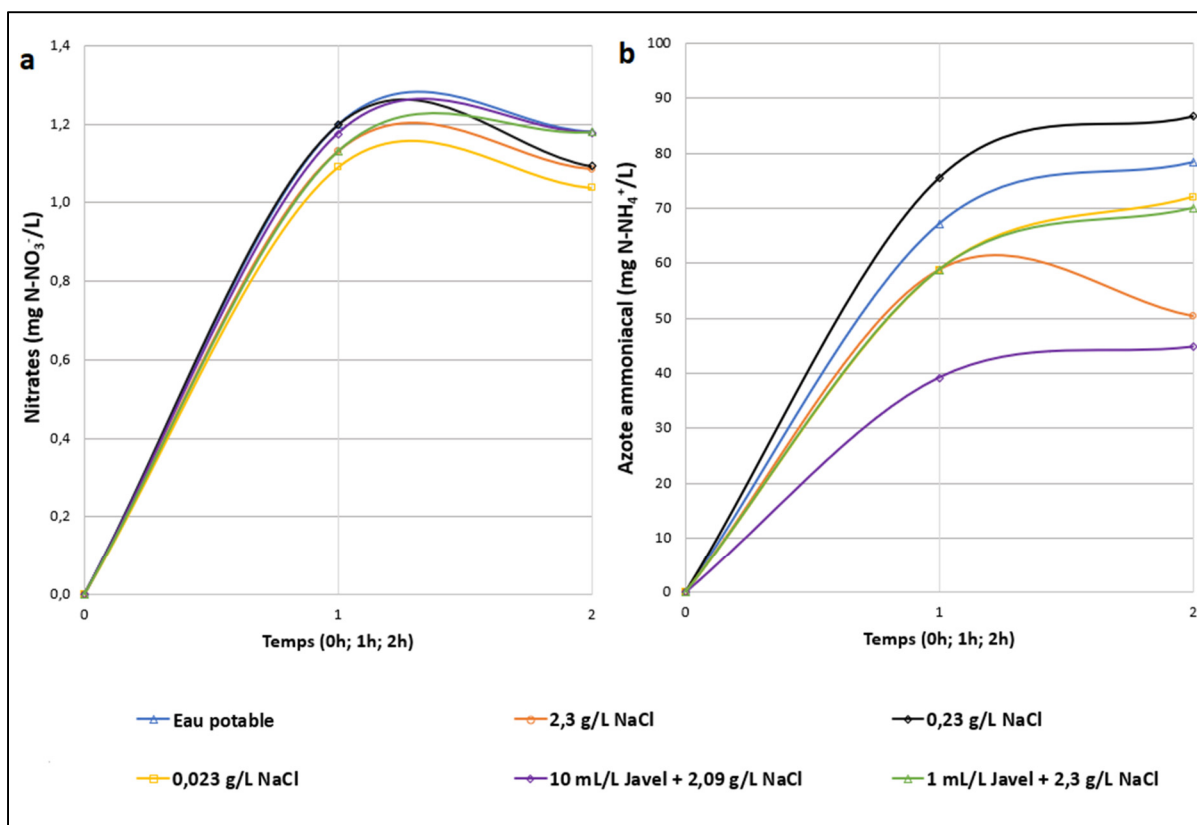


Figure 3.4 : Variations de la concentration de a) la concentration de nitrates et b) l'azote ammoniacal en fonction du temps des différentes solutions de décharge

L'évolution de la concentration de nitrates en fonction du temps présente une allure analogue pour toutes les solutions étudiées. La majorité de la quantité de nitrates est produite au cours de la première heure, alors qu'une variation peu significative est observée au cours de la deuxième heure. Les nitrates sont produits par la réaction du chlore libre HOCl avec l'azote ammoniacal ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) ou encore avec les nitrites en accord avec les réactions (1.12), (1.14) et (1.16). Les nitrates peuvent aussi se transformer en N_2 gazeux par la réaction (1.18). La figure 3.4 montre que l'azote ammoniacal (NH_4^+) initialement fixé sur la chabazite se libère partiellement dans la solution au cours de l'électro-conversion. Cette libération d'azote ammoniacal est produite par l'échange cationique entre la chabazite et certains cations présents dans le milieu aqueux, dont le Na^+ . La présence des cations envers lesquels la chabazite est plus sélective engendre la désorption des cations NH_4^+ et l'attraction des nouveaux cations à leurs places pour qu'elle conserve le même état d'équilibre. Au cours de la première heure, les solutions ont libéré respectivement des concentrations de 134 mg N- NH_4^+ (eau potable), 118 mg N- NH_4^+ (2,3 g NaCl/L), 151 mg N- NH_4^+ (0,23 g NaCl/L), 118 mg N- NH_4^+ (0,023 g NaCl/L), 78 mg N- NH_4^+ (10 mL/L de NaOCl + 2,09 g NaCl/L) et 118 mg N- NH_4^+ (1 mL/L de NaOCl + 2,3 g NaCl/L) dans le volume total de la solution. À l'exception de la solution composée de 2,3 g NaCl/L, une faible quantité d'azote a été libérée au cours de la deuxième heure pour tous les essais, soit environ 13 à 14 % de la quantité initialement présente. La solution de 2,3 g NaCl/L a quant à elle montré une diminution de près de 14 % de sa concentration. À la fin de l'expérience, la solution composée (10 mL/L de NaOCl + 2,09 g NaCl/L) est celle qui a présenté la plus faible concentration en azote ammoniacal (44,8 mg N- NH_4^+/L), tandis que les solutions composées d'eau potable et de 0,23 g NaCl/L sont celles qui ont montré le taux de libération d'azote le plus élevé avec des concentrations respectives de 78 mg N- NH_4^+/L et 86 mg N- NH_4^+/L . Les quantités de N- NH_4^+ désorbées représentent de 16 à 17 % de la quantité totale initialement fixée par la chabazite. L'eau potable de la Ville de Montréal contient en moyenne 13 mg/L de Na^+ . L'essai réalisé avec l'eau potable présente des taux de désorption pourtant supérieurs à celui obtenu avec la solution composée de 2,3 g NaCl/L, soit 900 mg Na^+/L . La sélectivité de chabazite-Na indique qu'elle est plus sélective envers le cation Ca^{2+} que celle de Na^+ (Lahav & Green, 1998). L'eau potable contient en moyenne 31 mg/L de Ca^{2+} . Il semble ainsi être l'espèce cationique responsable à la majorité

de la quantité désorbée d'azote ammoniacal dans les solutions faiblement concentrées en sodium (eau potable, 0,23 g NaCl/L et 0,023 g NaCl/L). Le comportement de l'azote ammoniacal en solution a été étudié par Cissé (2020). Ses résultats ont montré que l'azote ammoniacal présentait une courbe croissante durant l'essai jusqu'à atteindre un certain plateau pour ensuite se stabiliser à partir de $t = 1\text{ h}$ tout en indiquant de faibles variations. Ce résultat a été confirmé au cours de la présente étude grâce à une expérience réalisée sur une durée de 3 h (résultats non présentés).

3.2.4 Rendement d'électro-conversion

La figure 3.5 présente les taux d'enlèvement de l'azote obtenus avec les différentes solutions de décharge étudiées.

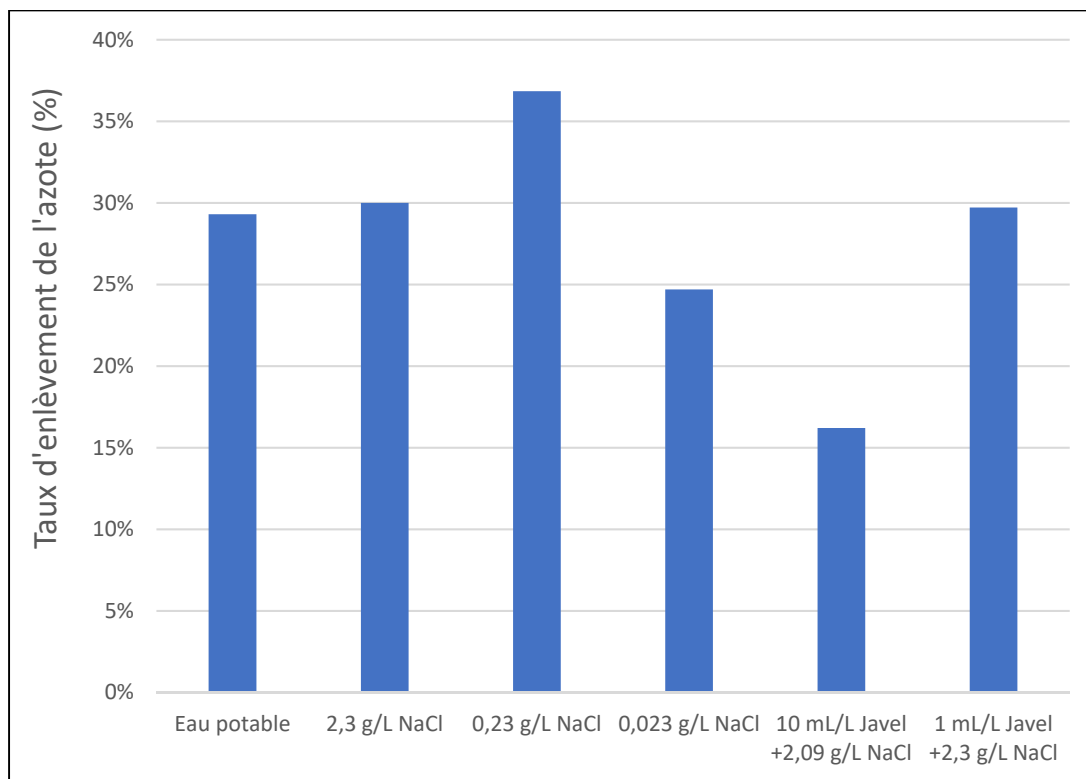


Figure 3.5 : Taux de l'enlèvement d'azote dans les différentes solutions de décharge

Les différentes solutions étudiées ont permis d'atteindre des taux d'enlèvement d'azote ammoniacal de la chabazite (TE) variant de 16 % (10 mL/L de NaOCl + 2,09 g NaCl/L) à 37 % (0,23 g NaCl/L) par rapport à la quantité initialement fixée d'environ 1000 mg $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (figure 3.5). La présence d'eau de Javel (NaOCl), à raison de 10 mL/L, a conduit à une performance d'enlèvement de l'azote significativement plus faible en comparaison avec les autres solutions testées sans NaOCl, dont celle contenant 1 mL/L de NaOCl. En se basant sur ces résultats, le mélange d'eau de Javel (NaOCl) et de chlorure de sodium (NaCl) ne montre pas un intérêt particulier pour l'électro-conversion de l'azote ammoniacal fixée par la chabazite. Les résultats montrent également qu'il n'existe pas de lien de proportionnalité significatif entre la quantité de NaCl ajoutée à l'eau et le taux d'enlèvement d'azote de la chabazite. Pourtant, cet apport en NaCl améliore la conductivité de la solution et assure une stabilité relative du pH par rapport aux solutions où la concentration de NaCl est plus faible. Par ailleurs, les solutions composées d'eau potable et de 0,023 g NaCl/L, qui présentent des concentrations respectives en ions chlorures de 25 mg Cl^-/L et 39 mg Cl^-/L , ont montré des rendements de 29 % et 25 %, soit des performances légèrement inférieures (5 %) ou comparables par rapport aux solutions qui contiennent 1400 mg Cl^-/L (2,3 g NaCl/L, en présence ou non de NaOCl). Les solutions testées (sauf celle contenant 10 mL/L de NaOCl) ont toutes offert des rendements acceptables d'enlèvement d'azote ammoniacal (entre 25 % et 37 %) et, conséquemment de régénération de la chabazite, permettant d'entrevoir son utilisation pour les fins d'un procédé de traitement.

La figure 3.6 exprime le devenir de l'azote ammoniacal (exprimé en mg N d'azote pour 2 L) en termes de transformation en nitrites et nitrates (azote transformé), de conversion de l'azote (en N_2) et de production d'azote ammoniacal en solution.

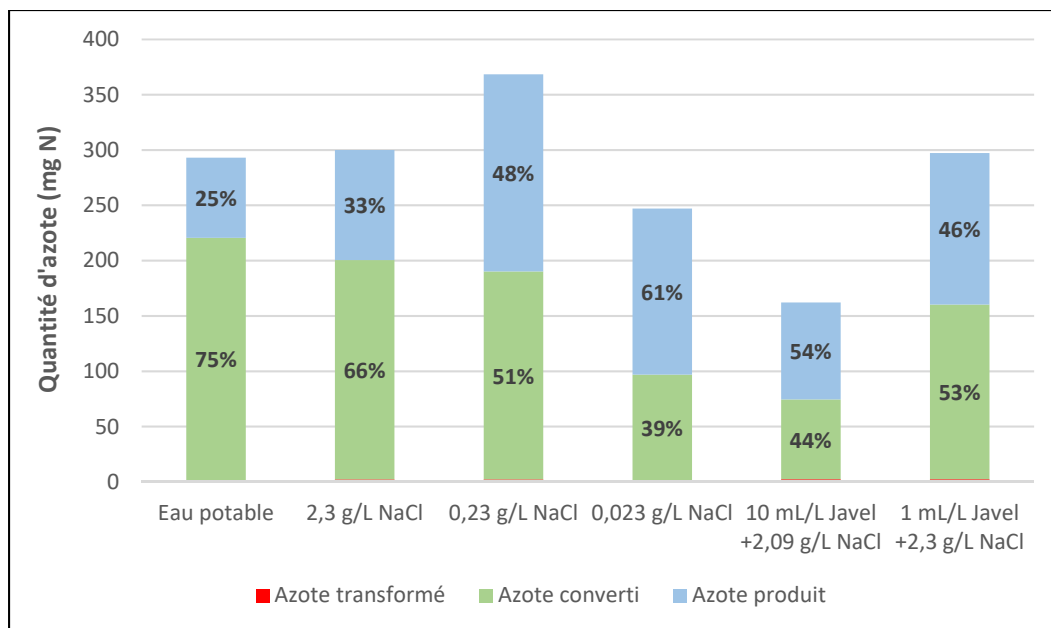


Figure 3.6 : Devenir de l'azote ammoniacal dans les différentes solutions de décharge

Les taux de transformation, de conversion et de production sont également indiqués en accord avec les équations (2.3), (2.4) et (2.5). Les taux de transformation de l'azote ammoniacal sous forme de nitrites et nitrates sont faibles pour toutes les solutions avec des valeurs atteintes en 2 heures variant entre 0,53 % et 1,4 %. Même si que les différentes solutions testées (sauf celle contenant 10 mL/L de NaOCl) présentent des variations de 12 % (en valeur absolue) dans les rendements d'enlèvement d'azote (figure 3.5), la figure 3.6 montre que la qualité de traitement de l'azote ammoniacal (converti sous forme de N_2) ou de production d'azote ammoniacal en solution est différente selon les essais. La solution composée d'eau potable est celle qui a présenté le taux de conversion le plus important de la série d'essais avec 75 % de l'azote ammoniacal converti en N_2 , avec près de 25 % d'azote ammoniacal produit en solution et une transformation de près de 0,5 % en d'autres formes d'azote (NO_2^- et NO_3^-). Par ailleurs, la solution composée de 0,023 g NaCl/L est celle ayant présenté le meilleur taux de production de l'azote ammoniacal en solution (61 %), la balance de l'azote étant converti en azote N_2 .

Les solutions composées d'eau potable et de 0,023 g NaCl/L, par leurs résultats opposés en termes de conversion et de production d'azote ammoniacal en solution (avec un taux

d'enlèvement de la chabazite variant de 25 et 29 %; figure 3.5), sont celles qui ont été retenues pour la partie de l'étude portant sur la régénération successive de la chabazite et la réutilisation de la solution de régénération. Ces volets de l'étude sont présentés dans les deux sections qui suivent.

3.3 Résultats d'essais de régénération successive de la chabazite

Cette partie de l'étude consiste à évaluer le potentiel de la régénération de la zéolite et de l'impact de la régénération sur le processus de l'électro-conversion. Deux solutions ont été utilisées comme électrolytes : l'eau potable et la solution de NaCl d'une concentration de 0,002 g NaCl/L. Neuf cycles de régénérations ont été réalisés avec la chabazite-Na tout en respectant le protocole déjà expliqué au chapitre précédent. Après chaque cycle, des pertes de masse d'environ 15 g sont engendrées durant la manipulation. Cette masse est complétée à partir d'une nouvelle chabazite chargée.

3.3.1 Variation du pH et de l'alcalinité

La figure 3.7 présente la variation de (a) pH et de (b) l'alcalinité durant les cycles de régénération successive de la chabazite. Elle montre que le pH conserve un comportement comparable durant les neuf cycles. Sa valeur augmente graduellement de près de $8,0 \pm 0,4$ (sauf pour l'essai 6 qui montre un pH plus élevé) jusqu'à atteindre un pH basique de maximum 11,8 unités au cours de deux heures de l'essai.

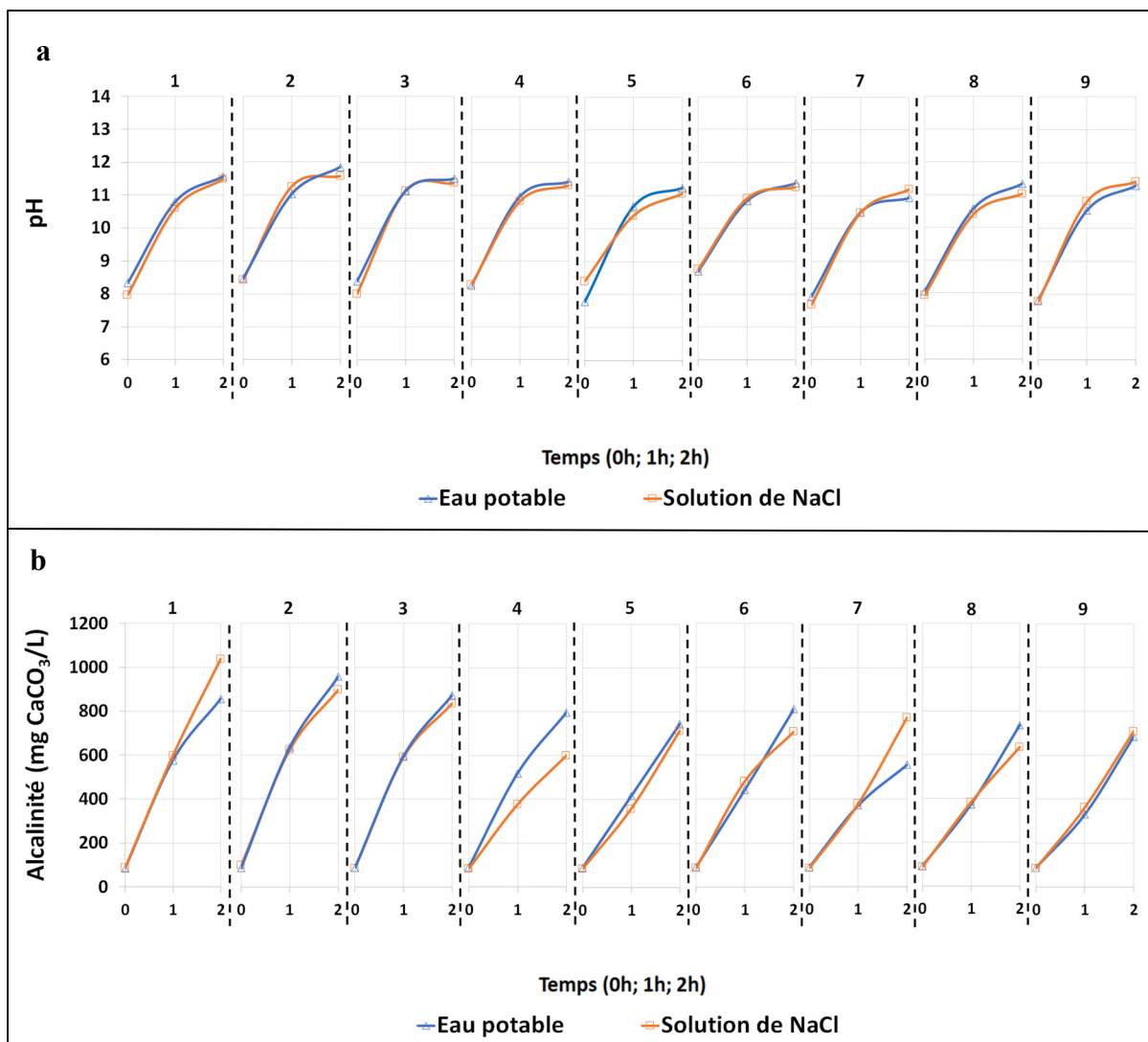


Figure 3.7 : Variations de a) pH et de b) alcalinité dans la solution en fonction du temps pour les neuf cycles de régénération successive de la chabazite

L'eau potable a montré un comportement de pH assez similaire à celle de la solution de NaCl au cours de neuf cycles. Aucun changement significatif pendant les neuf cycles est remarqué avec les deux solutions testées. Cela montre que l'activité réactionnelle dans le milieu aqueux en lien avec la production de OH^- [suivant les réactions (1.17) et (1.18)] varie peu lors de la régénération successive de la chabazite. Les valeurs de pH présentées dans la figure 3.7a sont corrélées avec de fortes productions d'alcalinité dans le milieu aqueux. En effet, les deux solutions présentent des valeurs initiales de $87 \pm 5 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ (sauf pour l'essai 2 qui montre une valeur d'alcalinité plus élevée) alors que les valeurs finales s'établissent entre

557 mg CaCO_3/L et 1100 mg CaCO_3/L . De manière générale, les valeurs d'alcalinité finales atteintes sont d'autant plus fortes que le pH final est élevé (formation d'une alcalinité hydroxyle). Lors des différents cycles de régénérations, les variations sont assez comparables dans leur allure, avec parfois un léger ralentissement observé lors de la deuxième heure. L'eau potable a présenté des valeurs moyennes respectives d'alcalinité à la première et à la deuxième heure de 473 mg CaCO_3/L et de 779 mg CaCO_3/L , tandis que les valeurs se sont établies à 461 mg CaCO_3/L et de 766 mg CaCO_3/L pour la solution de NaCl. L'alcalinité est produite par l'oxydation de l'eau [suivant la réaction (1.17)] alors qu'elle se consomme lors de la transformation de l'azote ammoniacal en N_2 [par la réaction (1.7)] ou en nitrates [par la réaction (1.12)] ainsi que lors de la formation des dépôts de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui apparaissent dans le bassin pendant chacun des tests de régénération.

3.3.2 Variation de la conductivité électrique et de la concentration en ions chlorures

La figure 3.8 présente la variation de (a) la conductivité électrique et de (b) la concentration en ions chlorures pendant les neuf cycles de régénération successive de la chabazite. À l'exception des premiers cycles (essais), la figure 3.8a indique que l'évolution de la conductivité et l'amplitude des variations de conductivité au cours du temps dans l'eau potable et la solution de NaCl sont globalement comparables. Pendant le premier cycle, les valeurs de la conductivité électrique augmentent dans la solution de l'eau potable et la solution de NaCl durant les deux heures de l'essai de 0,33 mS/cm et 0,36 mS/cm jusqu'à des valeurs finales respectives de 3,38 mS/cm et 3,06 mS/cm. La variation observée durant la première heure est environ quatre fois plus importante par rapport à celle relevée lors de la deuxième heure. Cette augmentation devient de plus en plus faible d'un cycle à un autre, mais conserve le même sens dans son évolution. Durant les trois premiers cycles, le taux de croissance de la conductivité électrique diminue d'une façon remarquable. Les variations présentées avec l'eau potable sont respectivement de 3 mS/cm, 1,1 mS/cm et 0,7 mS/cm après deux heures de régénération lors les trois premiers cycles.

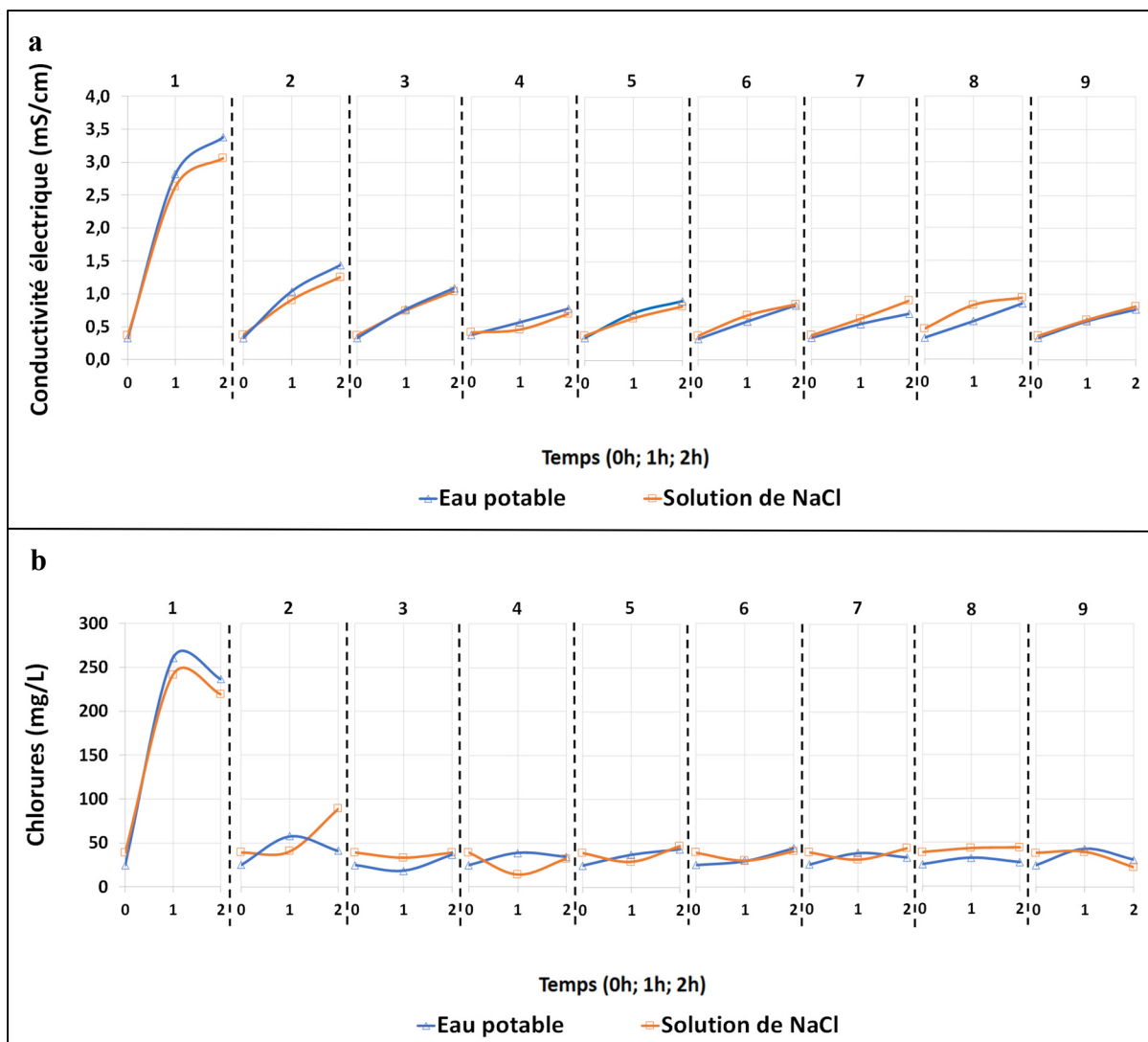


Figure 3.8 : Variations de a) la conductivité électrique et de b) la concentration en ions chlorures dans la solution en fonction du temps durant les neuf cycles de régénération successive de la chabazite

Un comportement similaire est observé pour les courbes de concentration en ions chlorures. Lors du premier cycle, les valeurs de la concentration en ions chlorures dans l'eau potable et la solution NaCl augmente respectivement jusqu'à 260 mg/L et 241 mg/L durant la première heure, mais elles présentent de faibles diminutions jusqu'à 236 mg/L et 219 mg/L respectivement lors de la deuxième heure. À partir du deuxième cycle, mais à l'exception de l'essai 2 avec la solution de NaCl, la concentration en ions chlorures varie peu (variation de l'ordre de 10 mg/L) avec des valeurs finales observées sous 50 mg/L durant tout le reste des

cycles. La diminution de la concentration en ions chlorures est assez bien corrélée avec celles observées pour la conductivité électrique, ce qui montre que la concentration en ions chlorures est en bonne partie responsable de la conductivité électrique dans le milieu aqueux. Cette baisse lors des premiers cycles a engendré une augmentation de la tension électrique appliquée de 13 V jusqu'à 20 V pour maintenir la même intensité de courant (2,6 A).

La forte présence d'ions chlorures en milieu aqueux lors du premier cycle et corrélée à la forte conductivité observée est expliquée par l'apport en ions chlorures provenant du sel d'ammonium (NH_4Cl) employé durant la procédure de recharge initiale de la chabazite. La quantité d'ions chlorures provenant de cette procédure est de 2360 mg Cl^- , et une partie de cette quantité reste alors piégé au sein de la chabazite. Les ions chlorures sont ensuite relargués dans la solution lors du premier cycle. La procédure de recharge durant les cycles qui suivent (du deuxième jusqu'au neuvième cycle) implique de plus faibles concentrations de NH_4Cl (pour combler la conversion du NH_4^+ durant un essai), soit un équivalent en ions chlorures de l'ordre de 750 mg Cl^- . Cela limite alors le piégeage d'ions chlorures dans la chabazite et son relargage subséquent lors d'un cycle de régénération. Cela explique ainsi la diminution de concentrations en ions chlorures à partir du deuxième cycle, et prouve que la majorité de la quantité présente d'ions chlorures dans le système est apportée par la procédure de recharge.

3.3.3 Variation de la concentration des différentes formes d'azote

La figure 3.9 montre la production de (a) nitrites, (b) nitrates et (c) d'azote ammoniacal dans la solution électrolytique. L'évolution des concentrations de nitrites et de nitrates montre un comportement assez similaire dans la mesure où la majorité des quantités générées est produite au cours de la première heure, suivie par une faible variation au cours de la deuxième heure.

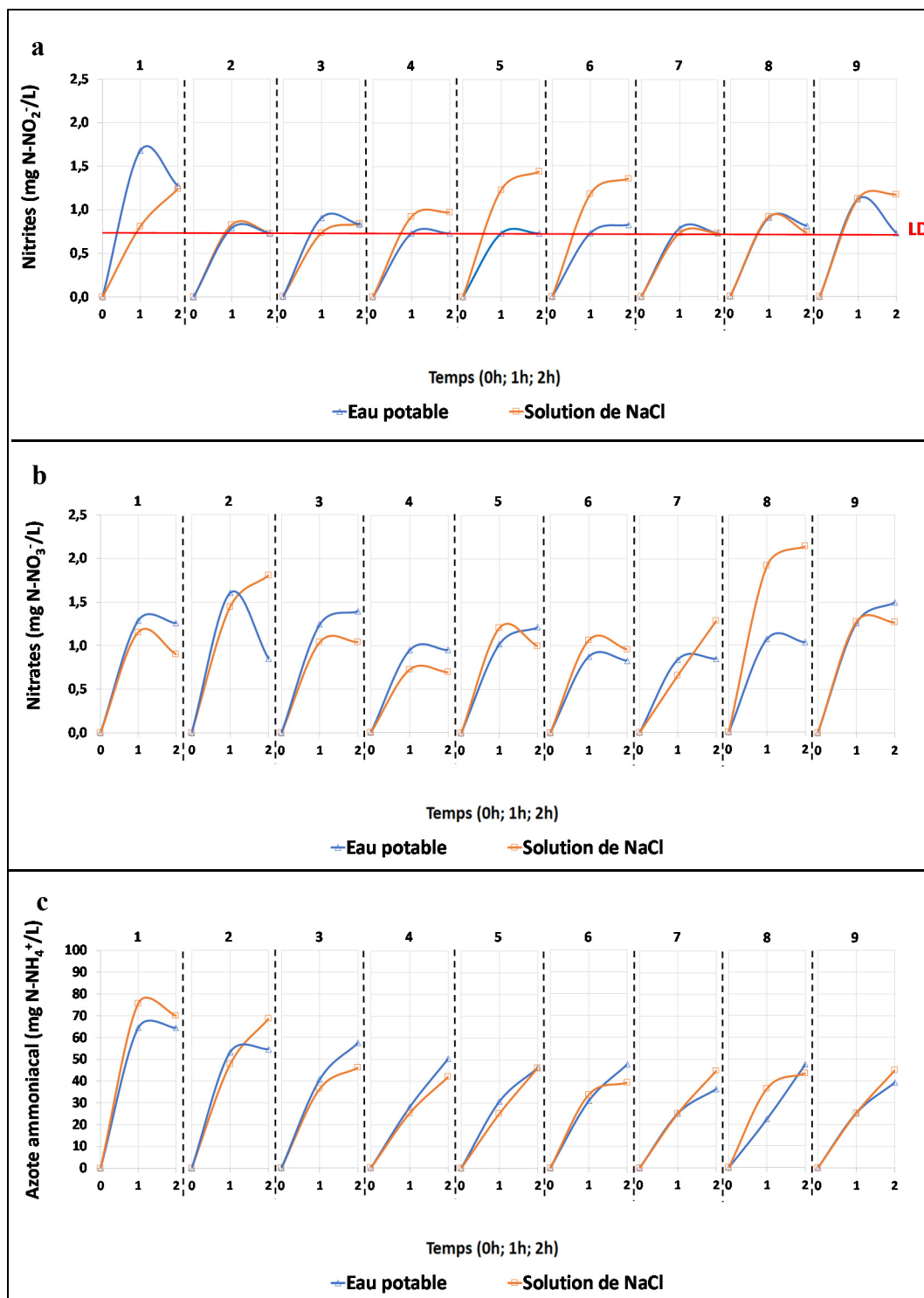


Figure 3.9 : Variation de la concentration en a) nitrites b) nitrates et c) azote ammoniacal dans la solution en fonction du temps durant les neuf cycles de régénération successive de la chabazite

Les concentrations de nitrites présentées varient entre 0,73 et 1,68 mg N-NO₂⁻/L. La solution d'eau potable présente la plus grande concentration en nitrites au premier cycle avec une valeur de 1,68 mg N-NO₂⁻/L à la première heure. La concentration diminue ensuite jusqu'à 1,27 mg N-NO₂⁻/L lors de la deuxième heure. La solution de NaCl a montré une courbe croissante durant les deux heures d'essais lors du premier cycle pour atteindre la valeur de 1,24 mg N-NO₂⁻/L. Les solutions d'eau potable et de NaCl ont présenté des concentrations moyennes finales respectives en nitrites de 0,93 mg N-NO₂⁻/L et 1,17 mg N-NO₂⁻/L. Les nitrites sont consommés en réagissant avec le chlore libre pour produire des nitrates suivant la réaction (1.16), ce qui limite alors leur concentration en cours d'essai à valeurs se situant juste près de la limite de détection (LD) de l'appareil de mesure (figure 3.9a).

Concernant les nitrates (figure 3.9b), à l'exception des cycles 2, 7 et 8 (NaCl), les résultats obtenus montrent des augmentations de l'ordre de 0,7 à 1,3 mg N-NO₃⁻/L durant la première heure, suivi généralement d'une légère diminution (ou parfois d'une légère augmentation) lors de la deuxième heure. La différence de concentration en nitrates produits par les deux solutions testées est de l'ordre de 0,22 mg N-NO₃⁻/L, sauf dans les cycles 2, 7 et 8 où la différence s'avère plus marquée. Cette différence semble davantage expliquée par l'incertitude liée à la réalisation des essais qu'à de véritables processus chimiques réactionnels. La diminution de la concentration en ions chlorures (figure 3.8b) dans la solution n'a pas montré un impact significatif sur la concentration de nitrates observée. Les nitrates sont normalement produits suite à des réactions du chlore libre avec l'azote ammoniacal ou les nitrites en accord avec les réactions (1.12) et (1.16). Malgré que la concentration de chlore libre soit liée avec la quantité d'ions chlorures dans le système de régénération, les résultats n'ont pas présenté de corrélation entre les concentrations de deux entités chimiques, les concentrations de nitrates variant peu d'un cycle à l'autre.

Les quantités de nitrites et de nitrates produites dans les milieux aqueux sont globalement faibles (0,3 % de la quantité d'azote ammoniacal initialement fixée dans la chabazite) et leur évolution au cours des différents cycles n'a pas subi de changements significatifs. Cela montre

que la réutilisation de la chabazite ne produit pas de changement au niveau de leur comportement.

En ce qui concerne l'azote ammoniacal (figure 3.9c), les résultats obtenus au premier cycle pour les deux solutions étudiées montrent une augmentation rapide de la concentration d'azote ammoniacal (de l'ordre de 65 à 75 mg N-NH₄⁺/L dès la première heure), suivi d'une légère diminution lors de la deuxième heure. Les augmentations observées d'azote ammoniacal en solution sont toutefois de plus en plus faibles au cours des trois cycles suivants. Les concentrations produites se stabilisent ensuite autour de 40 mg N-NH₄⁺/L, soit des valeurs respectives de près de 39,1 % et 36,0 % inférieures aux valeurs initiales pour les solutions composées d'eau potable et de NaCl. Ces diminutions de concentrations d'azote ammoniacal générées en solution semblent corrélées avec la chute de concentration en ions chlorures dans la solution produite au deuxième cycle (figure 3.8b) ou l'augmentation de tension électrique requise afin de maintenir l'intensité du courant. Par ailleurs, à partir du quatrième cycle, la concentration d'azote ammoniacal générée dans l'eau montre une augmentation continue sur les deux heures d'essai, avec parfois un léger fléchissement dans l'augmentation au cours de la deuxième heure. Ainsi, sur la base de ces résultats, l'action de la régénération de la chabazite ne montre pas d'impact sur l'azote ammoniacal produit en solution, les concentrations demeurant finalement assez stables (après 2 h) suite aux cycles successifs d'essais réalisés. Les variations obtenues au niveau de la concentration de l'azote ammoniacal suite à l'augmentation de la tension électrique se traduisent par l'augmentation du travail de la force électrique avec laquelle le cation NH₄⁺ se dissout dans la solution. La libération de l'azote ammoniacal n'a pas indiqué un changement de comportement au cours des cycles réalisés. Cela peut être expliqué par l'apport continu des cations Na⁺ (et de cations Ca²⁺ dans l'eau potable) avec les mêmes quantités de telle sorte que l'échange cationique entre le milieu zéolitique et le milieu aqueux n'est pas affecté. Ainsi, cette observation montre que la régénération successive de la zéolite ne perturbe pas la capacité d'échange cationique de la zéolite et que ce paramètre dépend de la concentration des cations présents dans le milieu aqueux.

La figure 3.10 montre l'évolution de la quantité totale (exprimée en mg N-NH₄⁺ pour 2 L) de l'azote ammoniacal produite en milieu aqueux avec les deux solutions testées (eau potable et NaCl) pendant le dernier cycle (9^e) de la régénération successive. Les résultats indiquent que, à partir de la quatrième minute d'électro-conversion, la chabazite commence à désorber l'azote ammoniacal dans la solution. Les deux courbes présentent un sens d'évolution croissant (échelle logarithmique) de t = 4 min jusqu'à t = 120 min. À la fin de l'essai, l'eau potable et la solution de NaCl ont produit des quantités respectives d'azote ammoniacal dans le milieu aqueux de 84 mg N-NH₄⁺ et 78 mg N-NH₄⁺, ce qui représente 8,4 % et 7,8 % de la quantité initialement fixée dans la chabazite. Le sens d'évolution indique qu'au cours des deux heures d'essai, la concentration d'azote ammoniacal n'atteint pas un plateau pour se stabiliser, en accord avec la majorité des résultats obtenus précédemment à partir du quatrième cycle (figure 3.9c).

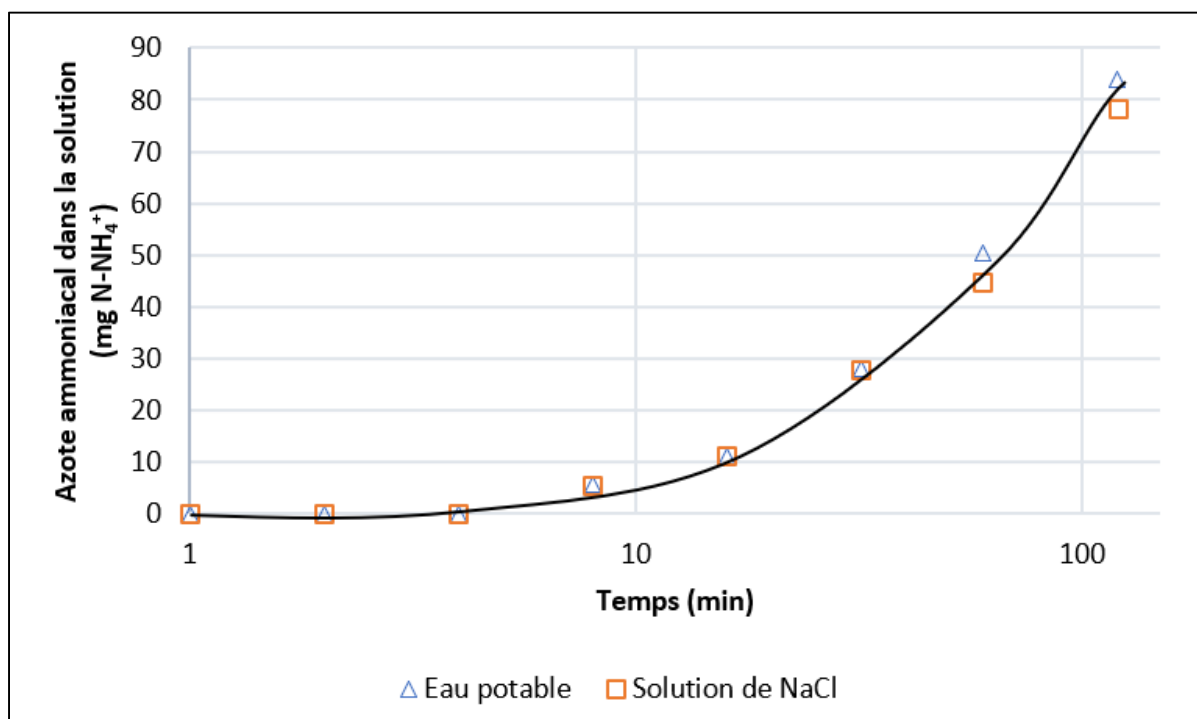


Figure 3.10 : Évolution de la production d'azote ammoniacal en solution en fonction du temps (selon une échelle logarithmique) durant le neuvième cycle de la régénération successive de la chabazite

3.3.4 Rendement d'électro-conversion

La figure 3.11 présente les résultats de taux d'enlèvement d'azote obtenus durant les neuf cycles de régénération successive de la chabazite.

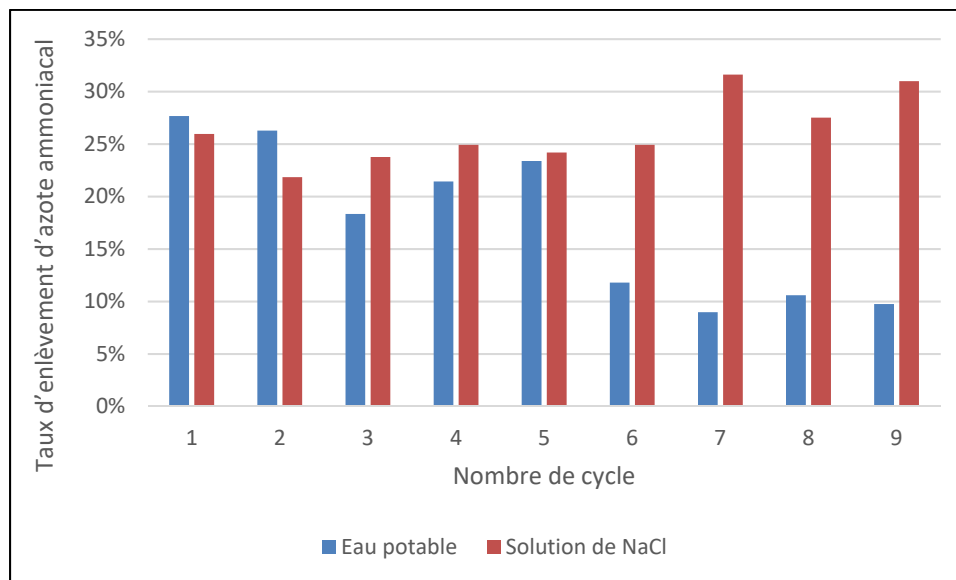


Figure 3.11 : Taux d'enlèvement d'azote ammoniacal durant les neuf cycles de régénération successive de la chabazite

Les résultats montrent que le taux d'enlèvement (TE) d'azote ammoniacal de la chabazite dans la solution de NaCl est maintenu stable ou en légère évolution positive durant les neuf cycles de régénération successive. La moyenne d'enlèvement (régénération) s'établit à $27 \% \pm 5 \%$. Le taux d'enlèvement d'azote observé pour les essais réalisés avec l'eau potable s'établit à près de $23 \% \pm 5 \%$ lors des cinq premiers cycles, mais diminue à près de $10,5 \% \pm 1,5 \%$ à partir du sixième cycle. Cette baisse est due à une réaction parasite non identifiable qui se présente au sixième cycle et qui empêche le déroulement de la conversion de l'azote ammoniacal en azote gazeux [réaction (1.7)] sans intervenir à la désorption de NH_4^+ dans la solution. Cette réaction est maintenue jusqu'à la fin des cycles et aucun changement significatif n'est observé dans le comportement de différents paramètres mesurés. La diminution de près de 70 % de la quantité de NH_4Cl utilisée lors de recharge de la zéolite suite au premier cycle (pour combler

la conversion du NH_4^+ durant un essai) a certainement participé à la stabilité des rendements observés jusqu'à la fin des cycles.

La figure 3.12 présente le devenir de l'azote ammoniacal (exprimé en mg N d'azote pour 2 L) pour les essais réalisés avec l'eau potable.

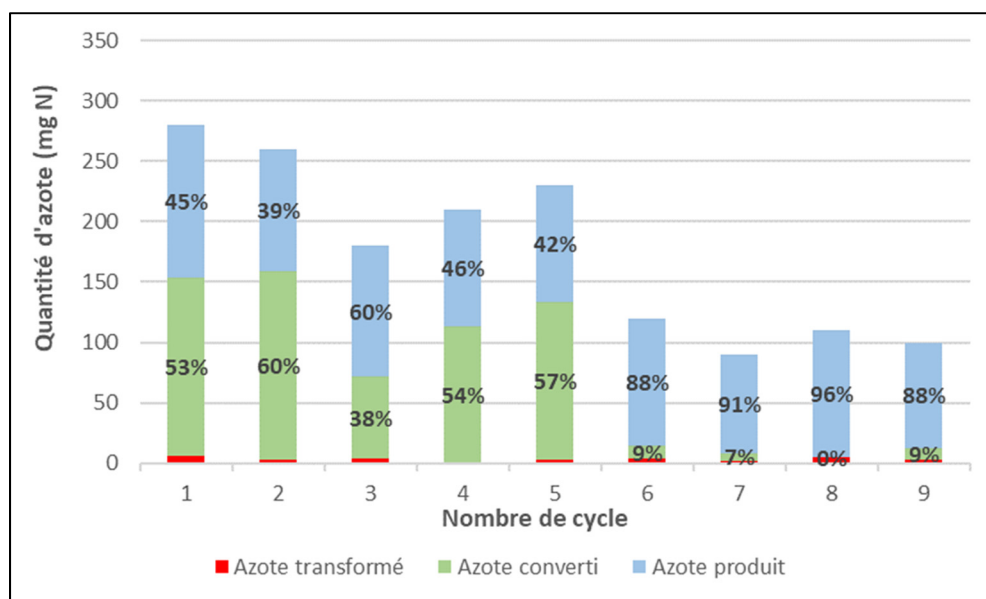


Figure 3.12 : Devenir de l'azote ammoniacal durant les neuf cycles de régénération successive de la chabazite avec l'eau potable

Lors des cinq premiers cycles, un taux de conversion de l'azote ammoniacal entre 38 % et 60 % est observé tandis que le taux de production (en solution) et de transformation (en nitrites et nitrates) s'établissent entre 39 % et 60 % et 1 % et 2 % respectivement. Les résultats obtenus lors des quatre derniers cycles, qui montrent de faibles enlèvements (en masse) de l'azote ammoniacal de la chabazite, révèlent que l'azote ammoniacal désorbé par la chabazite reste en majorité en solution sous sa forme initiale, selon un taux de production variant de 88 % et 96 %. Par conséquent, le taux de conversion devient faible de l'ordre de 7 % et 9 % tandis que le taux de transformation conserve toujours le même ordre de grandeur, soit entre 2 % et 4 %. L'augmentation du taux de production est obtenue suite à la diminution du taux d'enlèvement de l'azote de la chabazite et la monotonie de la quantité de NH_4^+ produite dans la solution. Le taux de transformation de l'azote ammoniacal en nitrites et en nitrates a légèrement augmenté,

mais les quantités présentes restent toujours faibles par rapport à la quantité totale d'azote impliquée. Les résultats montrent que la production de nitrates, de nitrites et d'azote ammoniacal dans la solution dépend essentiellement des paramètres électriques de l'électro-conversion et non de la concentration en ions chlorures qui se sont avérés faibles pour les essais (figure 3.8b).

La figure 3.13 montre le devenir de l'azote ammoniacal (exprimé en mg N d'azote pour 2 L) pour chaque essai réalisé avec la solution de NaCl.

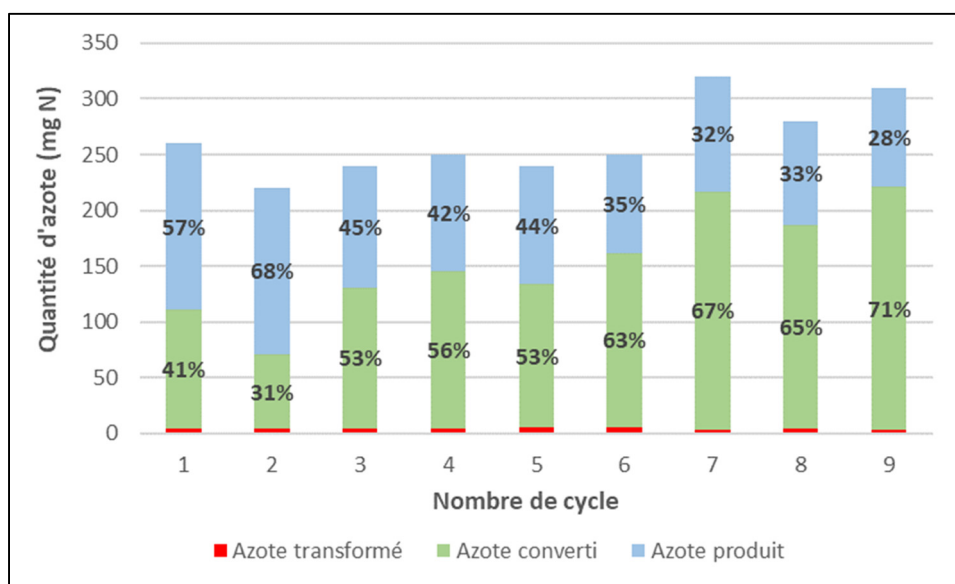


Figure 3.13 : Devenir de l'azote ammoniacal durant les neuf cycles de régénération successive de la chabazite avec la solution NaCl

L'enlèvement de l'azote se caractérise au premier cycle par des taux de production de nitrites/nitrates et de conversion d'azote de 57 % et 41 % respectivement. D'un cycle à un autre, le taux de production diminue jusqu'à atteindre la valeur de 28 %, alors que le taux de conversion augmente jusqu'à 71 %. Avec un taux d'enlèvement de l'azote ammoniacal de la chabazite toujours stable ou en progression (figure 3.11), le taux de conversion devient ainsi de plus en plus important. Les résultats montrent que le meilleur taux de production de 61 % observé dans la partie 3.2.4 n'est pas conservé dans tous les cycles.

3.3.5 Évaluation de l'effet de la régénération

Afin de tester le pouvoir de fixation de l'azote ammoniacal par la chabazite après neuf régénérations successives, un test comparatif a été réalisé avec un nouvel échantillon de chabazite (figure 3.14). Dans la première minute, les deux échantillons ont adsorbé la même quantité d'azote ammoniacal, ce qui représente 73,6 % de la quantité initialement présente dans la solution de recharge. À partir de ($t = 2$ min), une faible différence de concentrations de NH_4^+ adsorbé par les deux échantillons est observée avec une variation allant de 5 à 10 mg N- NH_4^+ /L. Après dix minutes, la nouvelle chabazite et la chabazite régénérée ont adsorbé respectivement près de 84 % et 79 % de la quantité totale d'azote présent dans la solution.

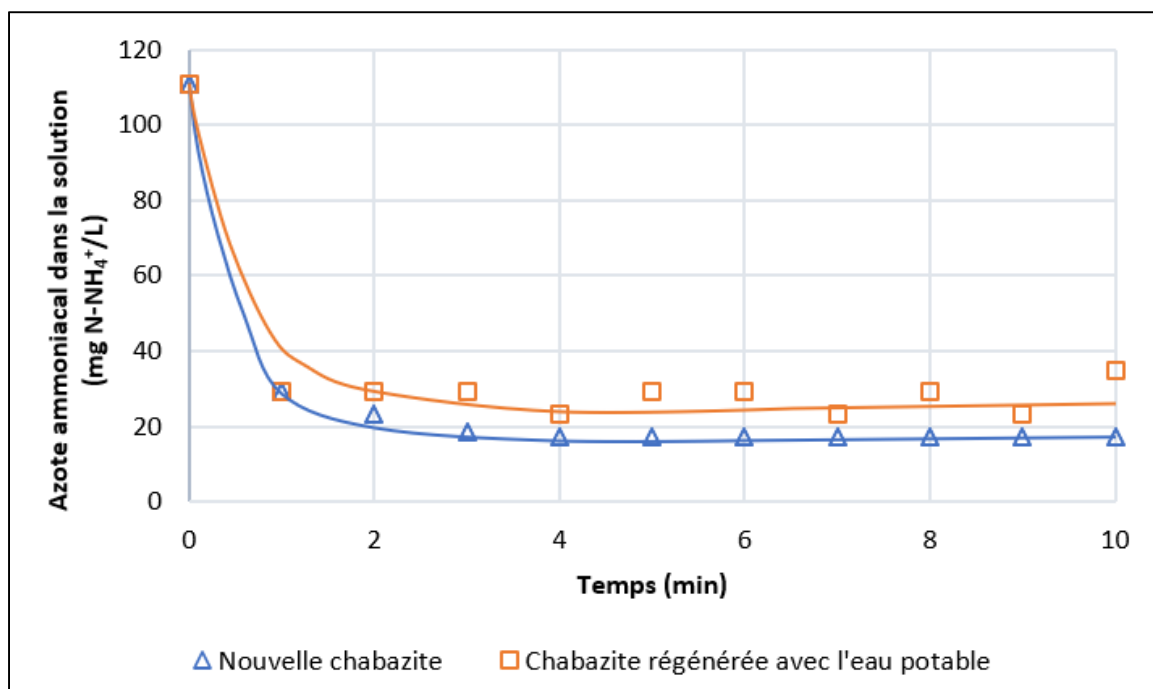


Figure 3.14 : Comparaison de la recharge de la chabazite régénérée avec l'eau potable et une nouvelle chabazite

La figure 3.15 présente un essai de fixation qui compare la chabazite régénérée selon neuf cycles avec la solution de NaCl et un nouvel échantillon de chabazite. Cet essai est similaire à celui présenté dans la figure 3.14 sauf que le niveau de recharge de la zéolite est 51 % supérieur

(pour raison que le taux d'électro-conversion présenté par la solution de NaCl est de 21 % supérieur au taux indiqué par l'eau potable) par rapport au celui de l'essai précédant avec l'eau potable. Au cours de la première minute, la chabazite régénérée et la nouvelle chabazite ont adsorbé respectivement 82 % et 79 % de l'azote ammoniacal présent dans la solution de recharge. À la fin de l'essai, une faible variation de concentration d'azote ammoniacal de 1,7 % est observée entre les deux chabazites. L'usage d'une solution de chlorure d'ammonium plus concentrée a montré des valeurs plus stables, surtout entre $t = 2$ min et $t = 10$ min, avec une variation maximale de $5 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$ au fil de l'essai. La figure 3.15 montre qu'après neuf cycles de régénération successive de la chabazite, la capacité d'adsorption est toujours conservée.

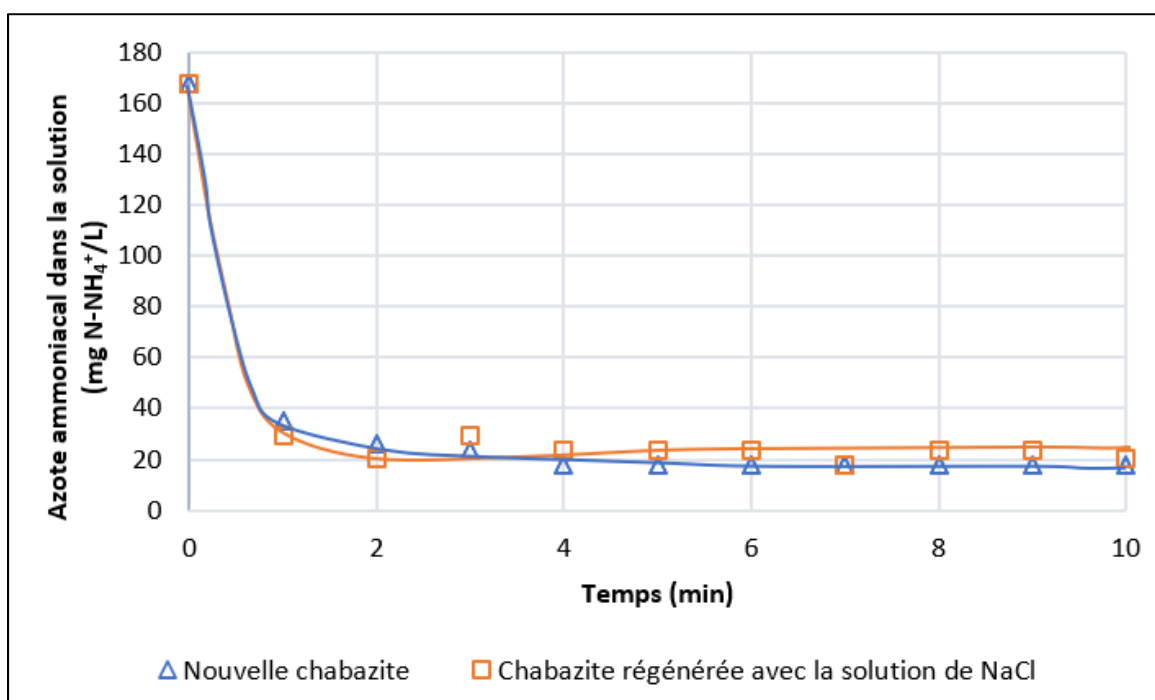


Figure 3.15 : Comparaison de la recharge de la zéolite régénérée avec la solution de NaCl et une nouvelle chabazite

3.4 Résultats d'essais de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite

Dans cette partie d'étude, la même solution électrolytique a été conservée durant huit cycles de régénération. Or, la chabazite a été remplacée d'un cycle à un autre par une nouvelle quantité chargée au même niveau afin d'isoler l'effet du recyclage de la solution. Après chaque cycle,

des pertes de volume d'environ 0,4 L (20 % du volume de 2 L de solution) sont engendrées par l'échantillonnage et l'absorption de l'eau par la chabazite. Ce volume est complété à partir d'une solution mère ayant les mêmes caractéristiques. Ainsi, pour cette raison, les courbes présentées dans cette partie montrent des diminutions de valeurs des différents paramètres au début de chaque nouveau cycle.

3.4.1 Variation du pH et de l'alcalinité

La figure 3.16 présente la variation de (a) pH et de (b) l'alcalinité durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération. Les résultats montrent que, hormis pour le premier essai, le pH conserve la même allure lors des différents cycles de réutilisation successive de la solution. Lors du premier cycle, il évolue de près de 8 unités jusqu'à environ 11 unités dans la première heure, puis il augmente ensuite jusqu'à près de 12 unités durant deuxième heure d'essai. À partir du deuxième cycle, le pH présente une diminution d'environ 0,5 unité au début de chaque cycle, en raison du renouvellement dû à la perte de volume. Les valeurs de pH présentées du deuxième cycle jusqu'au huitième cycle sont toujours comprises entre 11,4 unités et 12 unités, avec une tendance autour de 11,9 unités après deux heures d'essai. Le pH conserve toujours un sens d'évolution strictement croissant au cours de l'électro-conversion, sauf lors des cinquième cycle et sixième cycle respectivement dans l'eau potable et la solution de NaCl où certaines diminutions sont observées.

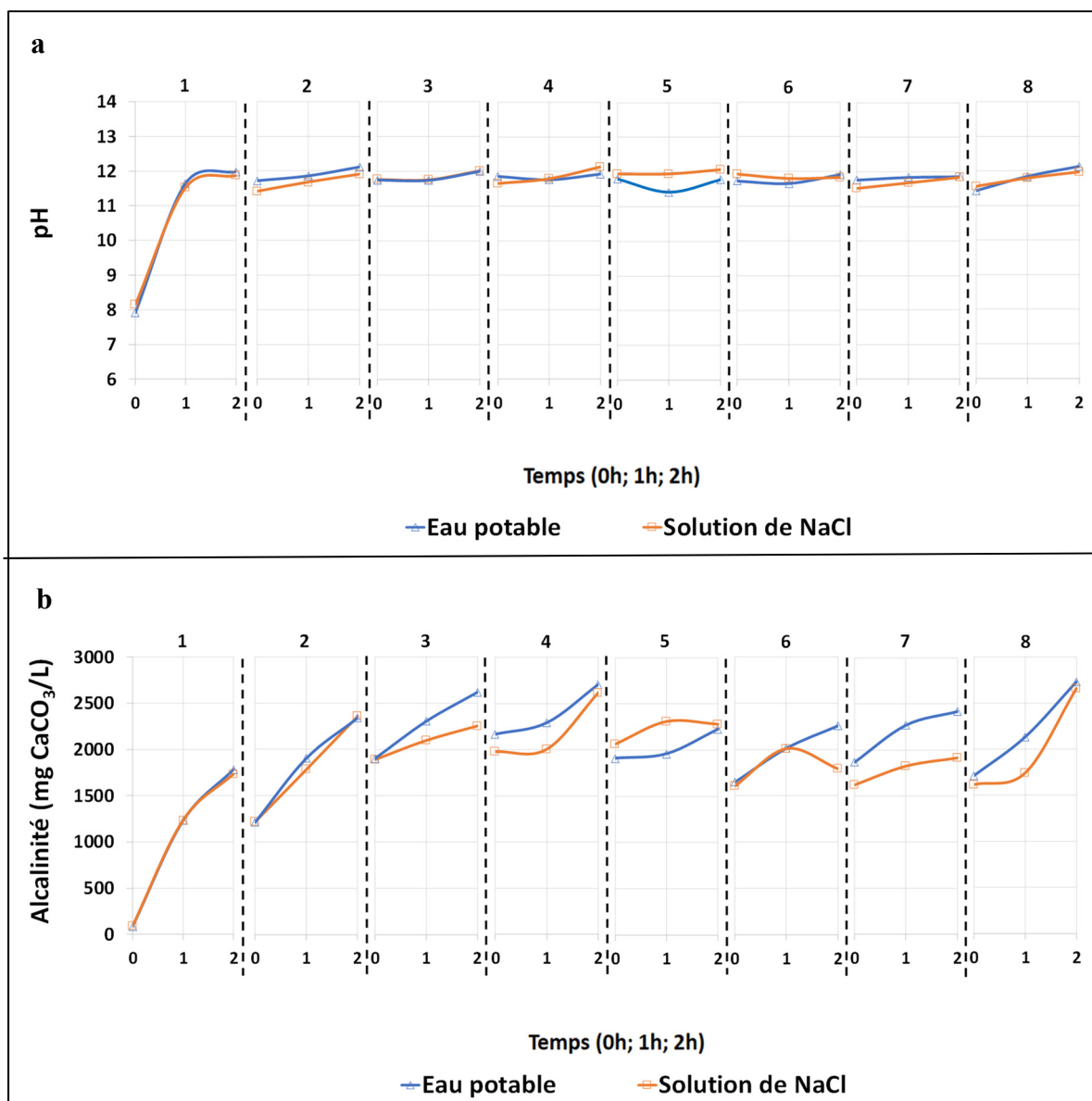


Figure 3.16 : Variations de a) pH et de b) l'alcalinité dans la solution en fonction du temps durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite

Les valeurs de pH fortement basique sont corrélées avec une forte alcalinité strictement croissante d'un cycle à un autre, de manière à atteindre des valeurs finales entre 2250 et 2700 mg CaCO₃/L. Seule la deuxième heure du sixième cycle avec la solution NaCl montre une diminution de l'alcalinité (valeur aberrante expérimentale). L'augmentation observée des

valeurs d'alcalinité est plus importante lors des deux premiers cycles pour l'eau potable et la solution de NaCl. En effet, des variations de l'ordre de 1700 et 1200 mg CaCO_3/L ont été respectivement obtenues pour le premier et deuxième cycle. À partir du troisième cycle, les augmentations présentées sont moins importantes et restent toujours entre 1600 et 2700 mg CaCO_3/L . Cette stabilité est cohérente avec celle remarquée dans la courbe de pH en fonction du temps, indiquant qu'il s'agit d'une alcalinité hydroxyle (OH^-). Elle est en accord avec les diminutions observées pour les ions chlorures (figure 3.17b) et l'azote ammoniacal (figure 3.18c), confirmant le déroulement de l'électro-conversion de l'azote ammoniacal en azote gazeux [réaction (1.7)]. L'action de recyclage de l'eau a rendu le milieu aqueux fortement alcalin, ce qui se traduit par une augmentation de l'alcalinité hydroxyle et, conséquemment, du pH.

3.4.2 Variation de la conductivité électrique et de la concentration en ions chlorures

La figure 3.17 présente la variation (a) de la conductivité électrique et (b) de la concentration en ions chlorures pendant les huit cycles de la réutilisation successive de la solution de régénération.

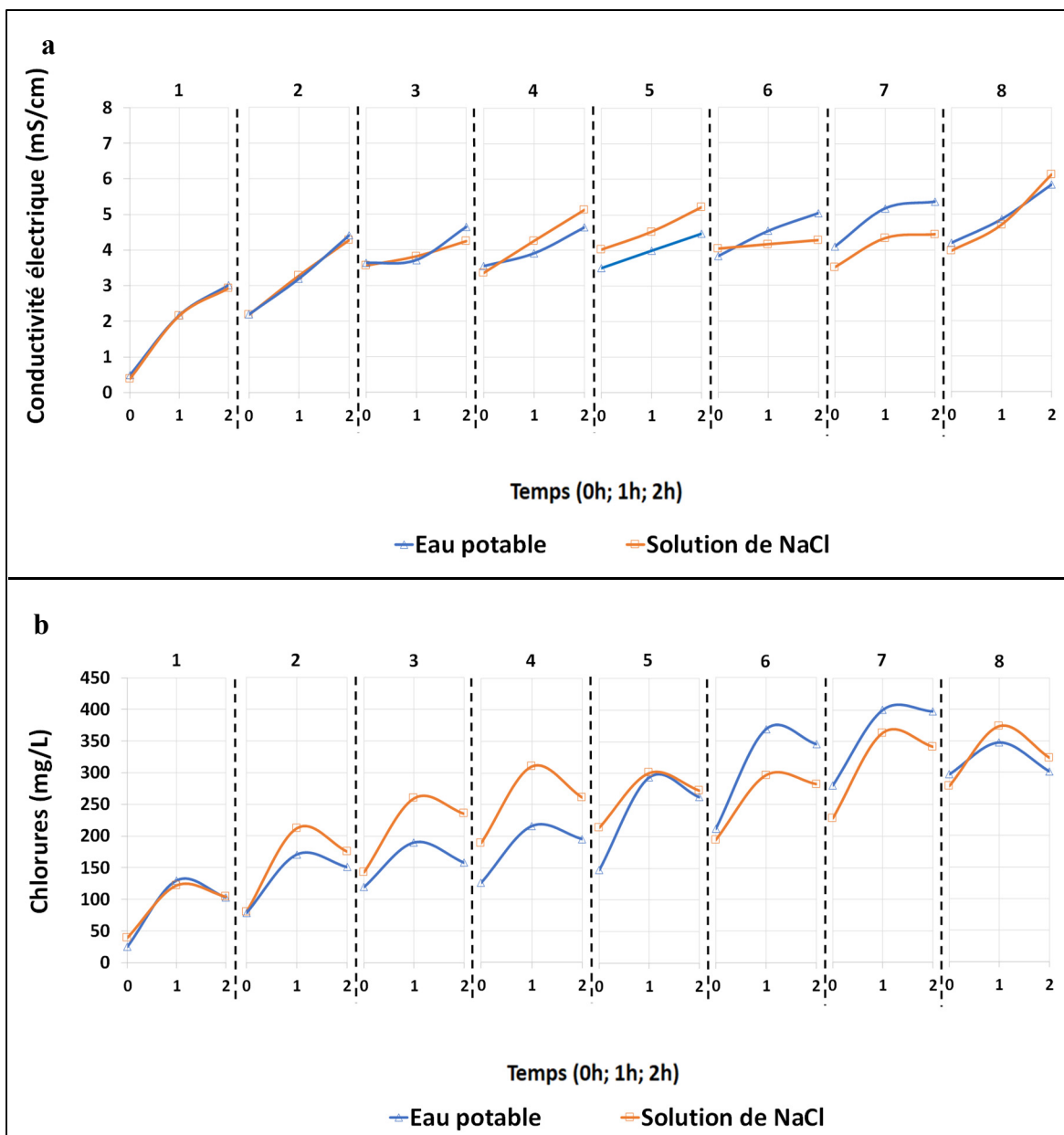


Figure 3.17 : Variations de a) la conductivité électrique et de b) la concentration en ions chlorures dans la solution en fonction du temps durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite

La figure 3.17 montre un sens d'évolution strictement croissant durant chacun des cycles de la conductivité électrique. De plus, les valeurs de conductivité tendent à augmenter jusqu'au quatrième cycle pour ensuite trouver une certaine stabilité pour les cycles suivants jusqu'au huitième cycle où une augmentation est observée. L'eau potable et la solution de NaCl

présentent initialement (premier cycle) des valeurs de conductivité électrique respectives de 0,49 mS/cm et 0,39 mS/cm pour atteindre des valeurs de 5,8 mS/cm et 6,1 mS/cm au huitième cycle de la réutilisation successive de la solution de la régénération. L'augmentation de la conductivité électrique en cours d'essai a varié de 2,5 mS/cm (premier cycle) pour ensuite être de l'ordre de 2,2 mS/cm ou moins pour les cycles qui suivent. Cette augmentation de conductivité électrique a permis l'usage d'une tension électrique de 8 V à partir de deuxième cycle au lieu des 13 V appliqué au premier cycle. Cette augmentation de la valeur de la conductivité électrique est expliquée par le changement continu de la chabazite d'un cycle à un autre qui apporte toujours une quantité supplémentaire d'ions chlorures au système. Cela est en effet confirmé par l'augmentation observée de la concentration en ions chlorures d'un cycle à l'autre (figure 3.17b). La concentration en ions chlorures de l'eau potable et de la solution de NaCl a atteint une valeur maximale au voisinage de 350 mg/L vers les derniers cycles d'essais. Par ailleurs, la concentration en ions chlorures diminue systématiquement de l'ordre de 25 à 50 mg/L dans les deux solutions durant la deuxième heure de chaque cycle. Ces diminutions seraient attribuables à la participation des ions chlorures à la réaction d'électro-conversion de l'azote ammoniacal en azote gazeux (N_2) en accord avec la réaction (1.7), et explique la baisse de la concentration d'azote ammoniacal au cours de la deuxième heure à partir de deuxième cycle (figure 3.18c) et la formation d'alcalinité hydroxyles (figure 3.16b). L'augmentation de la concentration d'ions hydroxyles OH^- (confirmée par l'augmentation de l'alcalinité), sous-produit réactionnel, expliquerait le fait que la conductivité électrique continue à augmenter lors de la deuxième heure (figure 3.17a), alors que des diminutions d'ions chlorures sont observées.

3.4.3 Variation de la concentration des différentes formes d'azote

La figure 3.18 présente la production de l'azote sous les différentes formes (NO_2^- , NO_3^- et NH_4^+) dans la solution de régénération.

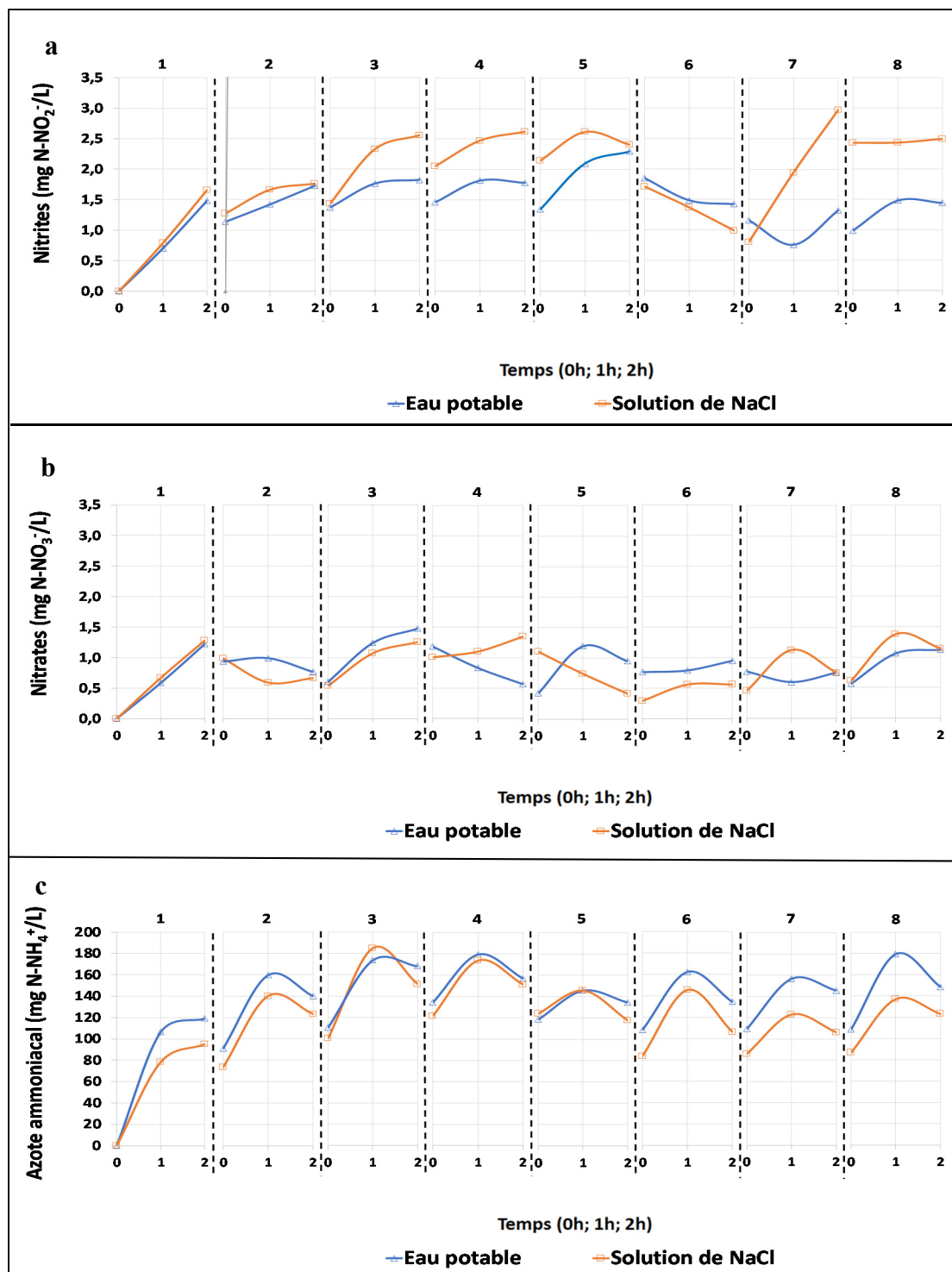


Figure 3.18 : Variation de la concentration de a) nitrites b) de nitrates et c) d'azote ammoniacal dans la solution en fonction du temps durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite

La courbe de la concentration de nitrites en fonction du temps (figure 3,18a) présente un sens d'évolution strictement croissant jusqu'au cinquième cycle jusqu'à atteinte de valeurs seuils respective de l'ordre de 2,3 et 2,6 mg N-NO₂⁻/L avec l'eau potable et la solution NaCl. Des variations sont ensuite observées jusqu'au septième cycle, possiblement explicables par des incertitudes analytiques. À l'exception du sixième cycle, la production de nitrites dans la solution de NaCl est relativement plus importante que celle dans l'eau potable, mais les valeurs présentées pour les deux solutions restent toujours faibles, soit de l'ordre de 0,2 % de la quantité totale d'azote présente dans le système. La figure 3.18a montre également que la réutilisation successive de la solution de la régénération ne participe pas à l'amplification de la concentration des nitrites.

Le comportement de la concentration de nitrates est assez similaire à celui des nitrites, dans la mesure où la réutilisation successive de la solution de la régénération ne participe pas à l'amplification de leur concentration en solution. Tout comme pour les nitrites, la concentration augmente lors du premier cycle, tant pour l'eau potable que la solution de NaCl, pour ensuite atteindre une valeur de l'ordre de 1,3 mg N-NO₃⁻/L au troisième cycle. Les autres cycles montrent différentes variations, possiblement attribuables aux incertitudes analytiques. D'un cycle à un autre, la concentration en nitrates reste faible, de l'ordre de 0,15 % de la quantité totale d'azote présente dans le système.

Concernant l'azote ammoniacal, son évolution en fonction du temps est croissante jusqu'à l'atteinte d'une valeur seuil d'environ 180 mg N-NH₄⁺/L au troisième cycle (valeur également observée au quatrième cycle). Les valeurs seuil atteintes se maintiennent autour de 120 à 160 mg N-NH₄⁺/L pour les autres cycles qui suivent, sauf pour l'eau potable au huitième cycle qui atteint à nouveau une valeur voisine de 180 mg N-NH₄⁺/L. Le premier cycle, tout comme les nitrites et les nitrates, présente une augmentation continue de concentration d'azote ammoniacal dans la solution durant les deux heures, mais avec diminution du taux d'augmentation lors de la deuxième heure. À partir du deuxième cycle, la première heure présente toujours une augmentation de concentration suivie par une diminution se situant entre 20 et 40 mg N-NH₄⁺/L lors de la deuxième heure. Cette diminution est en accord avec celle

observée pour les ions chlorures (figure 3.17b) ainsi que la formation d'alcalinité hydroxyles (figure 3.16b), confirmant la réaction d'électro-conversion de l'azote ammoniacal en azote gazeux [réaction (1.7)]. Globalement, l'azote ammoniacal dans l'eau est demeuré croissant jusqu'à atteindre du seuil mentionné de l'ordre $180 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$, puis sa concentration se stabilise lors des cycles suivants. La valeur de la tension électrique utilisée dans cette série d'expériences est plus faible que celle utilisée dans la partie de régénération successive de la chabazite (8 V à partir du deuxième cycle, au lieu de 20 V). Comme indiqué précédemment, cela est expliqué par l'augmentation de la concentration en ions chlorures et en ions hydroxyles OH^- , mais également par l'augmentation de la concentration en azote ammoniacal.

Un suivi particulier de l'azote ammoniacal en solution a été réalisé pour le huitième cycle (figure 3.19).

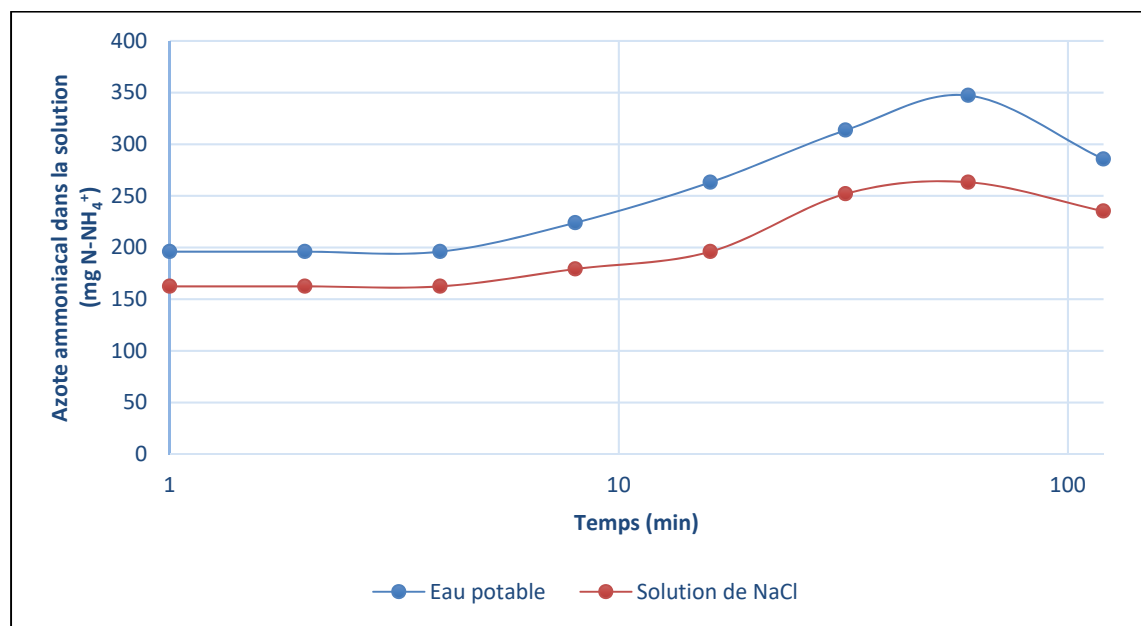


Figure 3.19 : Évolution de la production de l'azote ammoniacal en solution en fonction du temps selon une échelle logarithmique durant le huitième cycle de la réutilisation successive de la solution de la régénération

La figure 3.19 montre que l'azote ammoniacal (exprimé en mg N-NH_4^+ pour 2 L) apparaît en solution entre $t = 4 \text{ min}$ et $t = 6 \text{ min}$. La concentration demeure ensuite croissante jusqu'à $t = 60 \text{ min}$. Les concentrations obtenues pour l'eau potable et la solution NaCl sont

respectivement de 347 et 263 mg N-NH₄⁺. Au cours de la deuxième heure de l'essai, les concentrations diminuent jusqu'à l'atteinte de valeurs respectives de l'ordre de 285 et 235 mg N-NH₄⁺ pour l'eau potable et la solution de NaCl. L'échange cationique débute toujours dans les mêmes délais (à t = 4 min). Ainsi, des variations au niveau de la quantité d'azote ammoniacal produite sont indiquées. La quantité d'azote produite dans la solution au dernier cycle de la régénération successive de la chabazite après 32 min d'électro-conversion est égale à 30 mg N-NH₄⁺ (figure 3.10). Or, la figure 3.19 montre une quantité d'environ trois et quatre fois plus importante produite dans la même durée respectivement avec l'eau potable et la solution NaCl. La quantité d'azote produite atteint un seuil après 60 min de l'essai, suivie d'une diminution au cours de la deuxième heure.

3.4.4 Rendement d'électro-conversion

La figure 3.20 présente les taux d'enlèvement d'azote obtenus durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération.

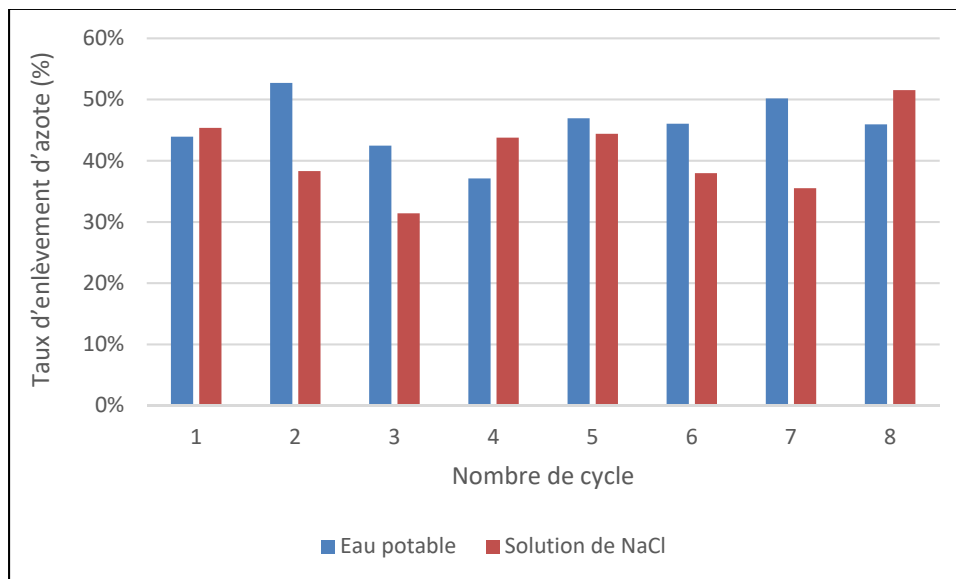


Figure 3.20 : Variation du taux d'enlèvement d'azote ammoniacal durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite

La figure 3.20 indique que les taux d'enlèvement d'azote ammoniacal de la chabazite pour la solution de l'eau potable varient entre 37 % et 53 % avec une moyenne s'établissant à près de 40 %. La solution de NaCl présente quant à elle des rendements d'enlèvement qui varient entre 31 % et 52 % avec une moyenne de près de 35 %. Les résultats associés à la solution de l'eau potable sont légèrement supérieurs à ceux obtenus pour la solution de NaCl. Cependant, ces résultats observés pour la solution NaCl dans cette série sont plus élevés de près de 8 % par rapport à ceux obtenus pour la régénération successive de la chabazite. Les résultats de la figure 3.20 montrent que la réutilisation successive de la solution de régénération n'entrave pas les rendements d'enlèvement d'azote ammoniacal.

Les figures 3.21 et 3.22 présentent le devenir de l'azote ammoniacal (exprimé en mg N d'azote pour 2 L) pour chaque essai réalisé respectivement avec l'eau potable et la solution NaCl.

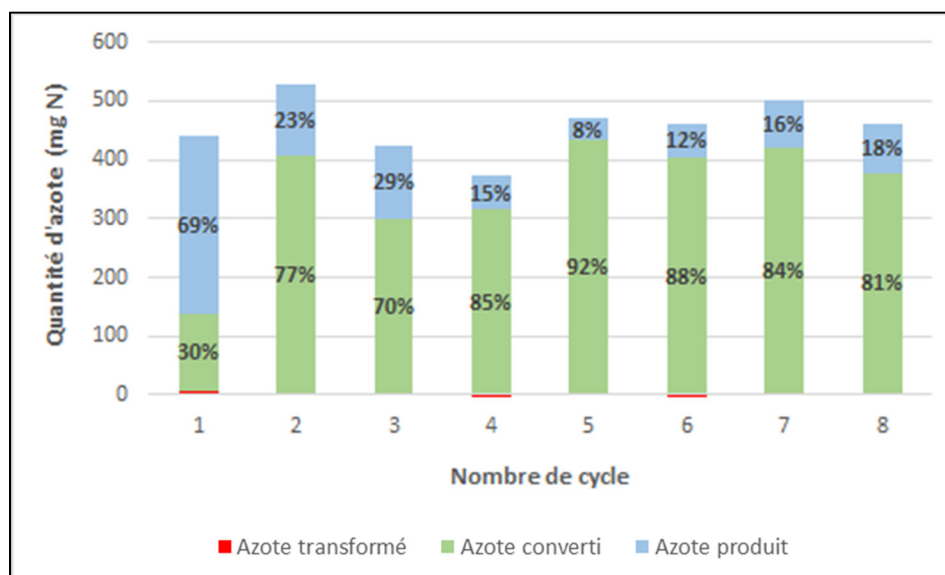


Figure 3.21 : Devenir de l'azote ammoniacal durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite avec l'eau potable

Vu la présence initiale des différentes formes d'azote dans la solution au démarrage d'un essai, les résultats présentés aux figures 3.21 et 3.22 (exprimés en mg N d'azote pour 2 L) ont pris en compte les variations des concentrations lors de chaque cycle de telle sorte que le bilan représente la solution et la zéolite comme une seule entité.

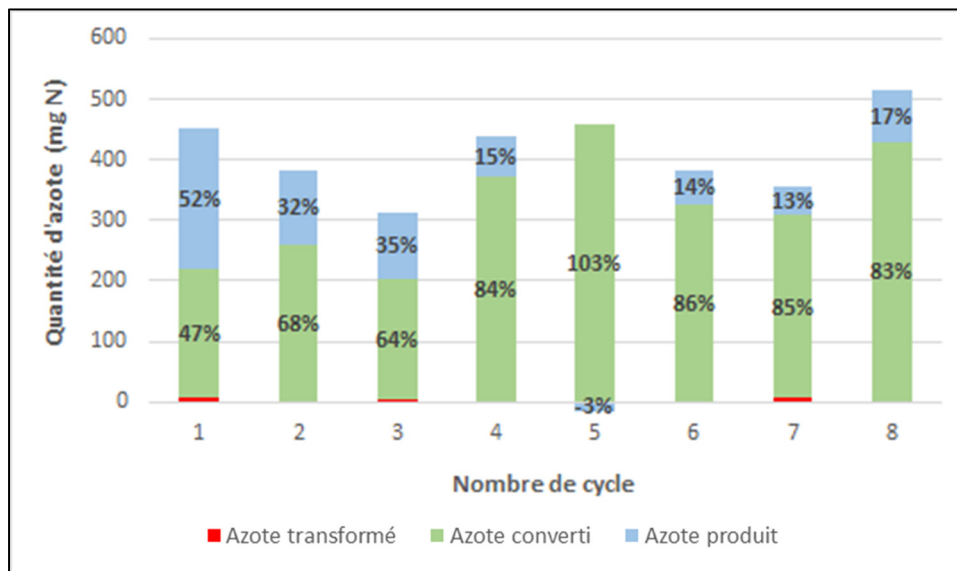


Figure 3.22 : Devenir de l'azote ammoniacal durant les huit cycles de réutilisation successive de la solution de régénération de la chabazite avec la solution de NaCl

Le premier cycle réalisé avec l'eau potable a présenté des taux de production et de conversion respectifs de 69 % et 30 %. À partir du deuxième cycle, le taux de conversion atteint 77 % pour ensuite varier entre 70 % et 92 % au fil des cycles. Le taux de production présente un comportement complémentaire où il diminue de 69 % (premier cycle) jusqu'à 8 % au cinquième cycle pour se maintenir autour de 15 % lors des trois derniers cycles (alors que le taux de conversion s'établit à près de 85 %). Le taux de transformation de l'azote ammoniacal (en nitrites et nitrates) reste toujours faible en présentant un taux qui varie entre 1 % et 2 % selon les essais. La stabilité de la concentration d'azote ammoniacal dans la solution à un certain seuil est favorable à un faible taux de production d'azote au cours des cycles. La figure 3.21 confirme ainsi que la quantité produite dans la solution est convertit en azote gazeux permettant un taux de conversion avantageux de l'ordre 86 % de l'azote ammoniacal à partir du quatrième cycle. Elle met également en évidence que le recyclage de l'eau participe positivement au devenir de l'azote ammoniacal favorisant alors une augmentation significative de la quantité d'azote converti en azote gazeux en comparaison aux essais de régénération successive de la zéolite (figure 3.12).

La figure 3.22, qui présente le devenir de l'azote ammoniacal pour des cycles réalisés avec la solution de NaCl, montre le même type tendance dans les résultats que ceux obtenus pour l'eau potable. Le taux de conversion évolue de 47 % lors du premier cycle jusqu'à le seuil de près de 100 % au cinquième cycle, pour ensuite se stabiliser au voisinage de 85 % lors des trois derniers cycles (avec en complément un taux de transformation de près de 15 %). Ce taux de conversion pour les trois derniers cycles est près de 18 % supérieur à celui obtenu lors des régénérations successives de la chabazite (figure 3.13). Un taux de transformation négatif a été observé en raison de l'incertitude des différentes mesures analytiques réalisées. À la lumière de ces résultats, tout comme pour les essais réalisés avec l'eau potable, le recyclage de la solution de NaCl de régénération s'avère favorable à la conversion d'azote l'azote ammoniacal en azote gazeux.

CHAPITRE 4

DISCUSSION

Ce chapitre discute des principaux résultats obtenus lors de cette étude et les compare avec ceux issus de travaux études antérieurs présentés au Chapitre 1. Il comporte aussi une discussion des différents résultats des travaux d'électro-conversion, en précisant les limites envisagées au cours de la présente étude, et indiquant certaines recommandations pour les futurs travaux afin de contribuer à l'avancement des connaissances en lien avec la présente approche de traitement.

4.1 Évaluation de l'apport de NaOCl au processus d'électro-conversion

Cette étude a montré que le mélange de NaCl et de NaOCl conduit à une dégradation de rendement d'électro-conversion. En effet, une solution mixte de (10 mL/L de NaOCl + 2,09 g NaCl/L) équivalente à une concentration en ions chlorures de 1400 mg Cl⁻/L a montré un taux d'enlèvement d'azote ammoniacal de la chabazite de seulement 16 %. Pourtant, les solutions de NaCl de concentrations respectives de 1400 mg Cl⁻/L et 140 mg Cl⁻/L ont montré des taux d'enlèvement supérieurs de 30 % et 37 %. D'une part, le chlorure de sodium a été fréquemment utilisé dans l'électro-conversion comme un apport supplémentaire en ions chlorures qui, sous l'effet de réaction électrochimique, se transforment en chlore libre HOCl ou OCl⁻ qui permet par la suite à la conversion l'azote ammoniacal en azote gazeux (Li *et al.*, 2009; Amor, 2018; Cissé, 2020). D'autre part, le NaOCl contient le chlore libre déjà sous sa forme active sans faire appel à l'électrochimie. L'utilisation de NaOCl dans la solution de régénération permet normalement la conversion de l'azote ammoniacal en N₂ par un contact direct entre la zéolite et la solution (Zhang *et al.*, 2017). La solution de NaCl préparée en laboratoire présente un pH initial d'environ 8,0 unités qui évolue ensuite jusqu'à une valeur près de 11,0 pendant le processus d'électro-conversion de deux heures. D'autre côté, le pH de la solution de NaOCl, initialement compris entre 11,0 et 12,0, diminue jusqu'à 4,0 unités durant la régénération de la zéolite d'une durée de deux heures. Les deux solutions réagissent ainsi de manière opposée en termes de pH lors de l'enlèvement de l'azote ammoniacal. Pendant l'essai

de l'électro-conversion de la solution mixte, le pH n'a pas indiqué des variations entre $t = 0$ h et $t = 1$ h. L'essai a toutefois montré une consommation de 77 % de l'alcalinité initialement présente dans la solution, ce qui démontre qu'il s'agit d'une réaction parasite entre le NaCl et le NaOCl qui conduit à un rendement d'enlèvement d'azote faible par rapport à la quantité d'ions chlorures apportée.

4.2 Mise en contexte de l'électro-conversion

Un dispositif monopolaire parcouru par une intensité surfacique de courant de $3,68 \text{ mA/cm}^2$, équivalent à une intensité totale de 2,6 A (avec tension ajustée à 8 V), a montré un taux d'enlèvement d'azote de la chabazite de 30 % au cours d'un essai d'électro-conversion de deux heures en utilisant une solution de régénération de deux litres et de concentration en ions chlorures égale à $1400 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$. Ce taux d'enlèvement est plus faible par rapport aux résultats obtenus par Li & Liu (2009), Li *et al.* (2010) et Huang *et al.* (2014) qui avaient obtenus des enlèvements respectifs de 88 %, 97 % et 80 % avec des anodes en RuO_2/Ti , en $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Pt}$ et en RuO_2/Ti et des cathodes en acier, en Fe et en acier inoxydable. Ces résultats ont été générés à partir des tests de régénérations de zéolites chargées initialement en azote ammoniacal avec une concentration variant entre 28 et $100 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$, comparativement à $1000 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$ dans les cadres des présents travaux. Les résultats des essais réalisés ont montré des enlèvements de quantité d'azote ammoniacal (en masse) se situant entre 4 et 12 fois plus élevés, malgré un taux d'enlèvement de près de tiers des travaux antérieurs, démontrant alors l'intérêt de la présente approche. De plus, les résultats préliminaires ont montré que l'emploi de titane en tant qu'anode ne constituait pas un choix économique en raison de sa consommation électrique élevée. Le coût d'enlèvement de l'azote ammoniacal n'est pas indiqué dans les travaux de Li & Liu (2009), Li *et al.* (2010) et Huang *et al.* (2014) ce qui rend difficile la comparaison avec les présents travaux. L'emploi de titane en tant qu'anode limite la surface des électrodes utilisée dans l'électro-conversion (vu que l'utilisation d'une grande surface d'électrode active demande une grande intensité électrique élevée et conduit à un coût d'enlèvement d'azote élevé) et, par conséquent, limite la quantité de la zéolite à régénérer (vu que l'électro-conversion favorise la mise en contact entre la zéolite et les électrodes). Le

montage élaboré par Li *et al.* (2010) comportait une surface d'électrodes actives équivalente à 100 cm^2 , utilisait une intensité de courant de 8 A, et permettait de mettre à l'essai (traité) une quantité de zéolite équivalente à 100 g. Le montage utilisé dans le cadre de la présente étude présentait 1178 cm^2 de surface d'électrode active (surface environ 12 fois plus grande) et utilisait une intensité de courant de 2,6 A, ce qui a permis de traiter 200 g de zéolite (une quantité deux fois plus grande) en favorisant une distance inter-électrode plus faible [6 mm au lieu 8 mm Li *et al.* (2010)]. Le dispositif de la présente étude montre un taux d'enlèvement plus faible par rapport aux résultats présentés par les travaux antérieurs, mais il offre la possibilité d'enlèvement d'une quantité plus grande d'azote ammoniacal.

Les travaux de Lahav *et al.* (2013) ont également montré un taux d'enlèvement d'azote supérieur à 90 % en utilisant deux électrodes de RuO_2/Ti , tout en assurant un coût d'enlèvement de 2,71 \$/kg, malgré l'utilisation d'une intensité de courant relativement élevée de 36 mA/cm^2 et une tension de courant de 2,3 V. Cette étude abordait l'application de l'électro-conversion sur une eau usée provenant d'une ferme de bovin. La charge ionique de l'eau mise à l'essai était d'environ 65 000 mg/L, ce qui mène alors à une consommation énergétique faible. La charge ionique élevée de la solution de régénération a aussi permis à Amor (2018) d'atteindre un taux d'enlèvement de 93 % en utilisant une intensité de $17,2 \text{ mA/cm}^2$ grâce à une concentration en ions de chlorures de 50 g/L de la solution de régénération. L'étude de l'électro-conversion avec des eaux usées présente un intérêt en raison de la conductivité électrique naturellement offerte grâce à la forte concentration d'ions en solutions.

Le protocole de régénération employé lors de la présente étude ainsi que le montage expérimental étaient similaires à ceux de Cissé (2020), sauf pour les électrodes. En effet, Cissé (2020) utilise des électrodes en acier doux en tant qu'anode et cathode à la fois et la présente étude utilise l'acier doux comme anode et l'acier inoxydable comme cathode. Les travaux de Cissé (2020) ont montré un taux d'enlèvement d'azote de 49 % pour une durée d'électro-conversion de 3 h en utilisant une solution de régénération composée de chlorure de sodium (de concentration 5 g/L) et une tension électrique de 3 V. Un taux d'enlèvement de 27 % avec une tension de 12 V et une concentration de la solution de 1 g/L en NaCl également été obtenu.

Ce dernier rendement est proche de celui obtenu dans la présente étude, dû au fait de la ressemblance de la tension et de la concentration de NaCl utilisée. Une concentration en ions chlorures de 50 mg Cl⁻/L et de 25 mg Cl⁻/L dans la solution de régénération a permis un taux d'enlèvement de 25 % et 10 % au cours de la présente étude. De plus, les essais de réutilisation successive de la solution de régénération (neuf cycles avec renouvellement de la zéolite à chaque cycle) réalisés avec des concentrations de chlorures entre 250 mg Cl⁻/L et 400 mg Cl⁻/L ont montré un taux d'enlèvement moyen de 45 %. Ces résultats ont ainsi mis en évidence l'effet de la concentration en ions chlorures sur le taux d'enlèvement, soit d'une manière directe (formation de chlore libre) ou d'une manière indirecte (augmentation de la conductivité électrique du milieu). Par ailleurs, la présente étude n'a pas permis de préciser la quantité optimale d'ions chlorures pour assurer un taux d'enlèvement d'azote ammoniacal élevé ni de définir la relation entre ces deux variables, et ce, en raison de la perturbation due à l'apport en ions chlorures suite à l'usage de NH₄Cl pour la recharge de la zéolite. Pour cette raison, l'usage d'un autre sel comme le (NH₄)₂SO₄ dans la procédure de recharge est recommandé dans les futures études d'électro-conversion.

4.3 Évaluation de l'effet de la régénération successive de la chabazite

Le présent travail a étudié la possibilité de régénérer de manière successive la chabazite. Après la réalisation de neuf cycles successifs de régénération de la chabazite, une évaluation de sa capacité de fixation (adsorption) a montré qu'elle conservait pratiquement la même propriété, soit 98,3 % de celle initiale. Ces résultats sont en accord avec l'évaluation de la capacité de fixation de la zéolite après la réalisation d'un cycle de régénération par Huang *et al.* (2014) et cinq cycles de régénération successive par Li *et al.*, (2010) qui ont trouvé des taux de fixation respective de 99 % et 100 %. La présente étude a montré une bonne stabilité au fil des cycles de tous les paramètres qui interviennent dans le processus de l'électro-conversion, soit le pH, l'alcalinité, la conductivité électrique et la concentration en ions chlorures. Il en va de même pour le devenir de l'azote ammoniacal suite à son enlèvement de la chabazite, où une certaine stabilité au fil des cycles a été atteinte en termes de transformation en nitrites et nitrates (qui sont demeurés négligeables), de mise en solution de l'azote ammoniacal ou de sa conversion.

Ces résultats démontrent que la régénération successive de la chabazite ne présente pas d'interférence significative sur le processus d'électro-conversion et que la réutilisation de la chabazite plusieurs fois (plus que neuf cycles) est possible, ce qui s'avère important en vue d'une éventuelle application industrielle. Les essais réalisés avec une solution de régénération à base de NaCl à une concentration en ions de chlorures de 14 mg Cl⁻/L ont en effet montré un taux d'enlèvement moyen de 26 % ± 6 % sans indiquer aucun changement significatif durant les neuf cycles. Les résultats obtenus dans la présente étude sont supérieurs à ceux obtenus par Cissé (2020) où deux solutions de chlorures de concentrations respectives de 1830 et 370 mg Cl⁻/L ont conduit à une dégradation du taux d'enlèvement d'environ 34 % et 9 % au fil des trois cycles de régénération.

4.4 Évaluation de la réutilisation successive de la solution de régénération

Les présents travaux ont montré que la réutilisation successive (huit cycles) de la solution de régénération est possible et favorable à l'obtention de bons rendements de traitement de la chabazite ou à la conversion de l'azote ammoniacal. En effet, le taux d'enlèvement de l'azote ammoniacal s'est avéré plus élevé par rapport à la régénération successive de la chabazite, avec l'obtention d'une valeur moyenne de 40 % (variation de 31 à 53 % selon la solution), tandis que le taux de conversion a atteint une valeur de l'ordre de 85 % lors des derniers cycles. Les concentrations en nitrites, en nitrates et en azote ammoniacal dans la solution de régénération n'ont pas dépassé les valeurs respectives de 2,7 mg N-NO₂⁻/L, 1,6 mg N-NO₃⁻/L et 180 mg N-NH₄⁺/L avec une intensité de courant de 2,6 A et une tension de 13 V. Des variations de concentrations ont été observées au fil des cycles pour les nitrites et nitrates, mais elles sont demeurées négligeables par rapport au bilan global de l'azote. La concentration d'azote ammoniacal a montré des variations significatives, entre 80 et 180 mg N-NH₄⁺/L, mais cela n'a pas limité son taux de conversion. Ces résultats sont associés aux caractéristiques chimiques particulières de la solution engendrée par la réutilisation successive, avec des valeurs de pH se maintenant entre 11,5 et 12 unités et d'alcalinités hydroxyles résultantes variant entre 1500 et 2700 mg CaCO₃/L. Les résultats obtenus de nitrates diffèrent de ceux de Li *et al.* (2010) qui ont obtenu une concentration seuil (constante) de près de

10,5 mg N- NO_3^- /L pendant cinq cycles de réutilisation de la solution. Cette variation de concentrations en nitrates est due à la variation de protocole de régénération de la zéolite puisque Li *et al.* (2010) atteint cette concentration à la fin du premier cycle. Le neuvième cycle de la réutilisation successive de la solution de la régénération (avec l'eau potable) a présenté un taux d'enlèvement d'azote ammoniacal de la zéolite de 46 %, dont 18 % sont produits dans l'eau et 71 % converti, tandis que 1 % a été transformé en nitrites et nitrate (total de 90 %). Un essai complémentaire (résultats non présentés) a par ailleurs démontré que le 10 % de l'azote ammoniacal manquant au bilan a été évaporé dans l'air sous forme de NH_3 par processus de strippage. L'effet de strippage est non seulement occasionné par le pH élevé de la solution, favorable à la formation de NH_3 , mais également par le contact de la solution de régénération avec un volume d'air présent dans le réacteur et son agitation sous l'effet du refoulement du débit. Ce facteur constitue une limite dans la présente étude, ce qui mène à recommander l'élaboration d'un éventuel réacteur minimisant le contact des deux phases.

4.5 Corrélation entre les paramètres électriques et l'émission d'azote dans la solution

Une certaine corrélation entre la concentration de l'azote ammoniacal dans la solution et la tension de courant a été mise en évidence pendant les expériences de régénération successive de la chabazite où une augmentation de tension électrique de 13 V jusqu'à 20 V s'est traduite par une diminution de 40 mg N- NH_4^+ /L de production d'azote dans l'eau. Cet aspect a été également relevé dans le travail de Cissé (2020). La présente étude n'a pas permis d'établir la relation entre les paramètres de courant électrique et les quantités produites de nitrites et de nitrates en raison des faibles concentrations présentes dans la solution de régénération.

4.6 Considérations environnementales

Les concentrations de nitrates mesurées dans la solution de régénération au cours des différents essais d'électro-conversion ont été d'environ 1,2 mg N- NO_3^- /L, représentant près de 0,12 % de la quantité d'azote ammoniacal initialement fixé dans la chabazite. Les quantités de nitrates obtenues sont plus faibles que ceux de Li *et al.* (2009, 2010), Huang *et al.* (2014), Amor (2018)

et Cissé (2020) qui ont obtenu des valeurs respectives de 2 %, 3 %, 14 %, 1 % et 1 %. Concernant les nitrites, leur concentration a été inférieure à 0,75 mg N-NO₂⁻/L, ce qui est pratiquement identique aux résultats trouvés par les autres études d'électro-conversion. Ces résultats prouvent que la présente approche de traitement, par la limitation des formes nitrites et nitrates de l'azote généré, est respectueuse de l'environnement.

4.7 Considérations économiques

Cette partie est élaborée en considérant des eaux usées affluentes chargées moyennement de 25 mg N-NH₄⁺/L et traitées par un échange cationique avec de la chabazite jusqu'à l'atteinte d'une valeur de 5 mg N-NH₄⁺/L à l'effluent de la station de traitement par électro-conversion. La construction d'une unité d'électro-conversion en station en se basant sur les résultats obtenus au cours de la présente étude comporterait deux réacteurs utilisés en alternance, l'un utilisé en mode « fixation » de l'azote ammoniacal au passage de l'eau usée, l'autre utilisé en mode « régénération » et isolé du flux d'eau usée. Le passage de l'eau usée dans le premier réacteur permet ainsi la fixation (échange cationique) de l'azote ammoniacal par la chabazite. Suite à la saturation de la chabazite (durée prévue de deux heures), le réacteur est isolé, puis les électrodes au sein du lit granulaire sont mises sous tension afin d'assurer l'électro-conversion de l'azote ammoniacal et la régénération de la chabazite. Durant ce temps, le deuxième réacteur se trouve en mode « fixation » au fil de l'eau. Après deux heures, la tension électrique du premier réacteur est coupée et l'eau usée reprend son passage à travers le premier réacteur tandis que le deuxième réacteur entre en mode « régénération ». Cette configuration permet de réaliser 12 cycles de fixation et de régénération par jour. Le tableau 4.1 propose des hypothèses sur les différents éléments du système d'électro-conversion avec une solution de régénération de concentration 0,02 g/L de NaCl et un taux d'enlèvement d'azote ammoniacal présenté de 40 % (régénération) avec de la chabazite et une solution de régénération réutilisable.

Tableau 4.1 : Hypothèses d'évaluation économique (basée sur les conditions de laboratoire) pour le traitement proposé

Hypothèses sur les électrodes	
Nombre des électrodes	6 acier doux et 6 acier inoxydable, soit 6 par réacteur
Masse d'une électrode	300 g
Coût de l'acier doux	0,5 \$/kg
Coût de l'acier inoxydable	0,85 \$/kg
Fréquence de Changement des électrodes	Acier doux (1 an) pour chaque réacteur
	Acier inoxydable (2 ans) pour chaque réacteur
Coût total	1,66 \$
Hypothèses sur la chabazite	
Fréquence de changement	1 fois/an pour chaque réacteur
Consommation annuelle de la chabazite	0,4 kg
Coût unitaire	0,16 \$/kg
Coût total	0,06 \$
Hypothèses sur le NaCl	
Fréquence de changement	1 fois/12 cycle pour chaque réacteur
Consommation annuelle de NaCl	14,6 g
Coût unitaire en \$/kg	0,1 \$/kg
Coût total en \$	Négligeable
Hypothèses générales	
Durée de chaque cycle	2 h
Volume d'eau usée traitée	87,6 m ³ /an
Nombre de cycle journalier	12
Quantité d'azote traitée (kg N-NH ₄ ⁺)	1,75

Tableau 4.1 (suite)

Hypothèses énergétiques	
Tension électrique	8 V
Intensité électrique	2,6 A
Consommation électrique annuelle en kWh	182 kWh
Coût unitaire en \$/kWh*	0,032 \$/kWh
Coût total en \$	5,83 \$
Bilan final en \$	7,55 \$

*Tarif d'Hydro-Québec : www.hydroquebec.com

Le système proposé offre un coût d'enlèvement total de 4,31 \$CAN/kg N-NH₄⁺, dont 77 % présentent des frais de consommation électrique et 22 % des frais de changement des électrodes. Ce coût est plus élevé par rapport à ceux de Seed *et al.* (2003) et Lahav *et al.* (2013) qui ont obtenu respectivement 2,4 \$CAN/kg N-NH₄⁺ et 3,06 \$/kg N-NH₄⁺. Ainsi, il est plus économique par rapport au coût d'enlèvement total obtenu par Cissé (2020) de 5,6 \$CAN/kg N-NH₄⁺. Les frais d'enlèvement pourraient être abaissés encore en utilisant l'eau usée comme solution de régénération pour raison de sa conductivité électrique offerte naturellement comme dans le cas de l'étude de Lahav *et al.* (2013).

CONCLUSION

L'intensité actuelle des activités anthropiques fait en sorte d'émettre de forte quantité d'azote dans l'environnement, engendrant alors différents problèmes environnementaux comme l'eutrophisation des cours d'eau ou des lacs ainsi que de différents problèmes au niveau de la santé de l'être humain. Vu les limites actuelles des techniques de traitement proposées pour le traitement de l'azote ammoniacal (longue durée de traitement; coût de maintenance significatif; efficacité limitée en eau froide, etc.), la présente étude visait à tester une approche hybride combinant la fixation sur zéolite (chabazite) de l'azote ammoniacal et son électro-conversion, et ce, en s'appuyant sur la réutilisation du média zéolitique utilisé ainsi que sur recyclage de la solution de régénération nécessaire au processus électrochimique. De plus, elle visait également à évaluer l'effet de différents paramètres chimiques (sels) et électriques qui interviennent dans l'efficacité de l'électro-conversion pour une meilleure compréhension de cette technique.

Un couple d'électrodes et des solutions électrolytiques ont d'abord été sélectionnés en fonction de leurs consommations électriques. Ensuite, des essais d'électro-conversion ont été réalisés avec les différentes solutions électrolytiques choisies. En fonction des résultats d'enlèvement d'azote ammoniacal obtenus et les différentes formes d'azotes produites dans la solution de régénération, deux solutions ont été choisies pour l'étude de la régénération de la zéolite et le recyclage de la solution. Dans cette partie, un même échantillon de la chabazite a été employé suivant différents essais d'électro-conversion, tout en renouvelant la solution de la régénération suite à un essai. Puis, une série d'essais similaires a été réalisée en conservant la même solution de régénération, mais en remplaçant après chaque essai la quantité de chabazite utilisée.

Les expériences de l'électro-conversion réalisées dans le cadre de la présente étude ont conduit aux conclusions suivantes :

- le taux de désorption de la chabazite-Na dans l'eau potable ou dans une solution de chlorures de sodium de concentrations de 1400 mg Cl⁻/L sont du même ordre de grandeur au cours d'un essai d'électro-conversion d'une durée de deux heures;
- une intensité de courant de 2,6 A (tension de 13 V) appliquée dans une solution de chlorure de sodium de 140 mg Cl⁻/L permet un taux d'enlèvement d'azote ammoniacal par électro-conversion de 37 % en deux heures d'essai;
- dans les mêmes conditions expérimentales, l'eau potable, sans l'apport supplémentaire d'ions chlorures, permet à un taux d'enlèvement d'azote ammoniacal de 10 % de moyenne;
- un mélange composé de NaOCl et de NaCl perturbe l'électro-conversion et ne permet pas d'atteindre un taux d'enlèvement élevé de l'azote ammoniacal. Une solution de (10 mL/L de NaOCl + 2,09 g NaCl/L) et une solution de (0,23 g NaCl/L) ont montré des taux d'enlèvement respectifs d'azote ammoniacal de 16 % et 30 % avec une intensité et une tension de 2,6 A et 13 V respectivement;
- la régénération successive de la chabazite est possible et elle ne présente aucune interférence au déroulement du processus d'électro-conversion. Après neuf cycles de régénération successive de la chabazite, celle-ci conserve toujours sa capacité de fixation de l'azote ammoniacal avec un taux de 98,3 % en comparaison avec un nouvel échantillon;
- la solution de régénération peut être recyclée sans créer un impact négatif sur l'électro-conversion et les concentrations de nitrates, de nitrites et d'azote ammoniacal dans la solution de régénération recyclée ne dépassent pas les valeurs seuils respectives de 1,58 mg N-NO₃⁻/L, de 2,74 mg N-NO₂⁻/L et de 180 mg N-NH₄⁺/L dans la solution réutilisée. La réutilisation successive de la solution de régénération permet à un taux d'enlèvement d'azote ammoniacal de 40 % de moyenne et l'amélioration de taux de transformation d'azote ammoniacal en azote gazeux de 30 % jusqu'à 92 %, dont 10 % seraient associés à un processus de strippage de l'azote ammoniacal présent sous forme de NH₃ à pH basique;

- la réutilisation successive de la solution de régénération et de la chabazite permet à atteindre un coût d'enlèvement d'azote estimé à 4,31 \$/kg N-NH₄⁺, et 77 % de ce coût est associé la consommation électrique.

L'électro-conversion est un procédé électrochimique qui permet la régénération de la zéolite par la transformation de l'azote ammoniacal qui le contient en azote inerte N₂. La régénération est réalisée grâce à un courant d'intensité 2,6 A et de tension 13 V. Cette technique demande un apport en ions chlorures dans la solution de régénération afin de produire le chlore libre et par la suite, convertir l'azote ammoniacal. Une concentration de chlorures de 140 mg Cl⁻/L a montré un taux d'enlèvement d'azote de 37 % et une production respective de nitrates et de l'azote ammoniacal dans la solution de régénération de concentration respective de 1,2 mg N- NO₃⁻/L et 88 mg N-NH₄⁺/L.

Par ailleurs, l'eau potable a permis un taux d'enlèvement de 10 % sans aucun apport supplémentaire en ions chlorures. Au cours de l'électro-conversion, la chabazite désorbe l'azote ammoniacal dans la solution dans un premier temps, puis ce dernier réagit avec le chlore libre dans la solution. La désorption demanderait la présence de cations Na⁺ dans la solution pour permettre cet échange cationique. Ainsi, l'eau potable a montré sa capacité de désorption avec les mêmes proportions qu'une solution de NaCl de concentration 1400 mg Cl⁻/L. Cette capacité serait obtenue grâce au teneur en cations Ca²⁺ dans l'eau potable de concentration moyenne 31 mg/L.

L'étude de la possibilité de la réutilisation de la chabazite ainsi que la solution de la régénération plusieurs fois constituait l'objectif principal des présents travaux. Une série de neuf cycles de régénérations successives de la chabazite a montré qu'elle conserve toujours sa capacité de fixation de l'azote ammoniacal avec un taux de 98,3 % sans interférer au processus de l'électro-conversion. Une série de huit cycles consécutifs de la solution de la régénération a indiqué que la production de nitrites, de nitrates et d'azote ammoniacal ne dépasse pas les concentrations 1,58 mg N-NO₃⁻/L, 2,74 mg N-NO₂⁻/L et 180 mg N-NH₄⁺/L et que l'azote

ammoniacal produit est converti en partie sous forme de N_2 . Cela a fait en sorte que le taux de conversion a augmenté au cours de ce processus de 30 % jusqu'à 92 %.

Un nombre de huit cycles est suffisant pour vérifier la stabilité de tous les paramètres d'électro-conversion sans détecter de changement significatif.

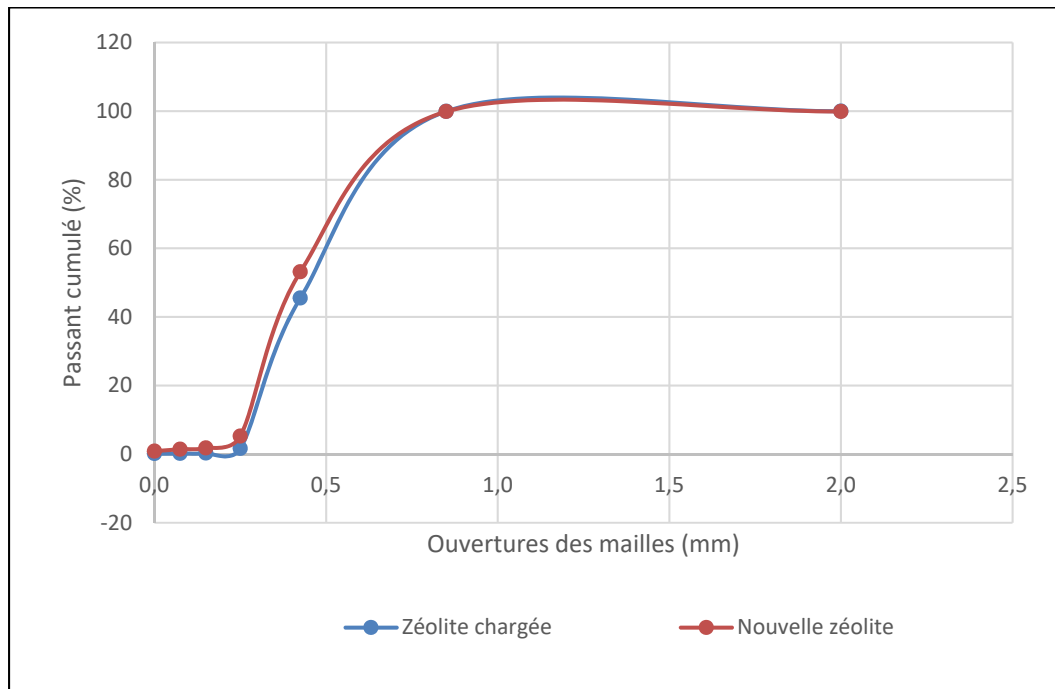
RECOMMANDATIONS

La présente étude comportait certaines limites quant aux expériences réalisées. Certaines recommandations sont à considérer dans le cadre de futurs travaux de recherche. Il est ainsi recommandé :

- de tester la chabazite régénérée avec la solution de la régénération réutilisée;
- de tester l'utilisation d'un sel qui ne contient pas d'ions chlorures [exemple : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] dans le protocole de recharge de la chabazite afin de pouvoir contrôler la quantité d'ions chlorures apportés au processus d'électro-conversion;
- d'étudier l'effet de la concentration en ions chlorures pour l'électro-conversion de l'azote ammoniacal de manière à déterminer une valeur optimale qui assure un taux d'enlèvement d'azote continu de 40 % en utilisant le protocole actuel;
- de tester le processus d'électro-conversion sur des eaux usées contenant de l'azote ammoniacal;
- d'étudier le processus d'électro-conversion au moyen d'un réacteur qui assure mieux la séparation entre les deux phases liquide et gazeuse afin d'éviter tout phénomène de strippage à l'air de l'azote ammoniacal sous forme de NH_3 (à pH basique);
- d'élaborer un dispositif d'électro-conversion qui permet l'analyse de la quantité d'azote ammoniacal présent dans la chabazite sans interrompre la procédure d'électro-conversion afin de pouvoir mieux étudier l'évolution du taux d'enlèvement de l'azote au cours du temps.

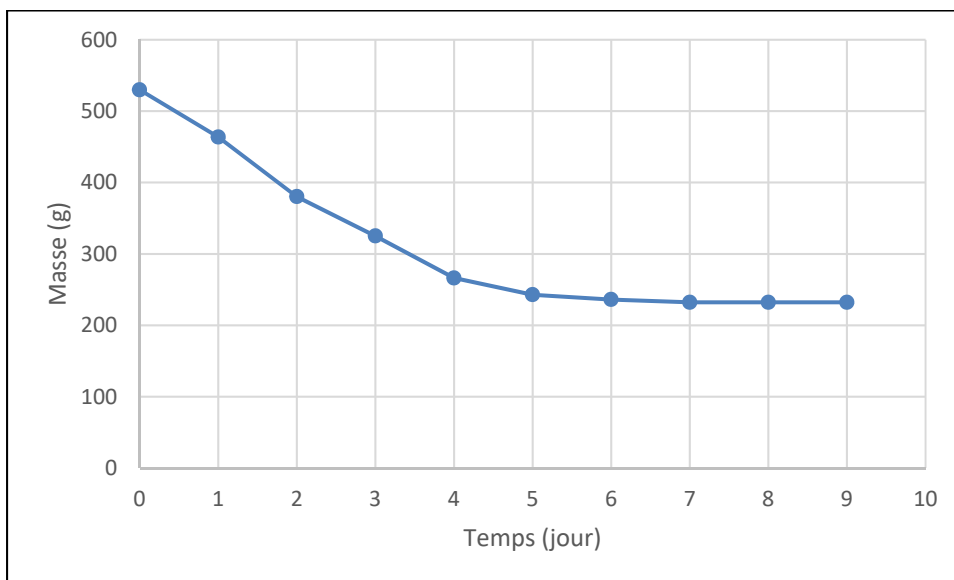
ANNEXE I

COURBE GRANULOMÉTRIQUE DE ZÉOLITE CHARGÉE ET DE NOUVELLE ZÉOLITE



ANNEXE II

COURBE DE SÉCHAGE DE LA ZÉOLITE À L'AIR LIBRE



LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abarnou, A. (1981). Aspects chimiques de la chloration de l'eau de mer, 93.
- Abukhadra, M. R., & Merna, M. (2019). Effective decontamination of phosphate and ammonium utilizing novel muscovite/phillipsite composite; equilibrium investigation and realistic application. *Science of The Total Environment*, 667, 101-111. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.362>
- Abuzaid, N. S., Al-Hamouz, Z., Bukhari, A. A., & Essa, M. H. (1999). Electrochemical Treatment of Nitrite Using Stainless Steel Electrodes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 109(1), 429-442. <https://doi.org/10.1023/A:1005024012610>
- Allani, M. (1993). *Epuration des eaux residuaires urbaines par lagunage aere et desinfection par rayonnement ultraviolets*. thesis. <http://www.theses.fr>. Paris 7. Repéré à <http://www.theses.fr/1993PA077112>
- Aloui, F., Fki, F., Loukil, S., & Sayadi, S. (2009). Application of combined membrane biological reactor and electro-oxidation processes for the treatment of landfill leachates. *Water Science and Technology*, 60(3), 605-614. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.377>
- Amor, M. (2018). *Étude de l'électro-conversion d'azote ammoniacal par voie électrochimique* (masters). École de technologie supérieure.
- APHA. (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd edition edited by E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton and L. S. Clesceri. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF), Washington, D.C., USA.
- Arvand, M., Sohrabnezhad, Sh., Mousavi, M. F., Shamsipur, M., & Zanjanchi, M. A. (2003). Electrochemical study of methylene blue incorporated into mordenite type zeolite and its application for amperometric determination of ascorbic acid in real samples. *Analytica Chimica Acta*, 491(2), 193-201. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00790-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00790-6)
- ASTM. (2014). : ASTM international.. Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates. Norme ASTM C136/ C136M. American Society for Testing and Materials (ASTM)Pennsylvania, West Conshohocken.
- Atmaca, E. (2009). Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 109-114. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.067>
- Aubry, G. (2003). Enlèvement de l'azote des eaux usées par un procédé à culture fixée immergée. Repéré à <https://corpus.ulaval.ca/jspui/handle/20.500.11794/17858>

- AZOMaterials. (2020). Stainless Steel - Grade 321 (UNS S32100). *AZoM.com*. Repéré à <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=967>
- Bagnan, K. O., Padonou, N., Kodjoh, N., & Houansou, T. (1994). Le cancer de l'estomac. A propos de 51 cas observés au CNHU de Cotonou. *Médecine d'Afrique Noire*, 5.
- B.C.MOELP. (1998). British Columbia Water Quality Guidelines (Criteria) 1998 Edition - Water Quality Section, Water Management Branch, Environment and Resource Management Department, 30 p.
- B.C.WLAP. (2001). British Columbia Approved Water Quality Guidelines (Criteria), 1998 Edition, updated August 24, 2001 - Ministry of WLAP, Water Protection Branch.
- Bódalo, A., Gómez, J.-L., Gómez, E., León, G., & Tejera, M. (2005). Ammonium removal from aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes. *Desalination*, 184(1), 149-155. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.03.062>
- Cabeza, A., Urtiaga, A., Rivero, M.-J., & Ortiz, I. (2007). Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 144(3), 715-719. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.106>
- Camus, G. (2014). L'eutrophisation. *Planet-Vie*. Repéré à <https://planet-vie.ens.fr/thematiques/ecologie/gestion-de-l-environnement-pollution/l-eutrophisation>
- CCME. (1995). Protection de l'approvisionnement des communautés en eau potable (Révision décembre 1995) - Préparé par le Sous-comité fédéral-provincial sur l'eau potable.
- CCME. (2012). Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection de la vie aquatique - l'ion nitrate, Winnipeg - Le Conseil, 18.
- CCMRE. (1987). Recommandations pour la qualité des eaux au Canada - Préparé par le Groupe de travail sur les recommandations pour la qualité des eaux du Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement, 1717.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2016). MA. 303 – Anions 1.1. Repéré à http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/methode_para.htm
- Chakrabarti, M. H., Saleem, M., Irfan, M. F., Raza, S., & Hasan, D. B. (2011). Application of Waste Derived Activated Carbon Felt Electrodes in Minimizing NaCl Use for Electrochemical Disinfection of Water. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 11.
- Chen, X., Chen, G., & Yue, P. L. (2000). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 19(1), 65-76. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00072-6)

- Chiang, L.-C., Chang, J.-E., & Wen, T.-C. (1995). Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research*, 29(2), 671-678. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00146-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00146-X)
- Cissé, M. (2020). *Analyse multivariée et optimisation par la méthode des surfaces de réponses (MSR) de l'électro-conversion de l'azote ammoniacal en condition saline*. masters. École de technologie supérieure. Repéré à <https://espace.etsmtl.ca/id/eprint/2489/>
- Cisse, M. (2020). *Analyse multivariée et optimisation par la méthode des surfaces de réponses (MSR) de l'électro-conversion de l'azote ammoniacal en condition saline*. masters. École de technologie supérieure. Repéré à <https://espace.etsmtl.ca/id/eprint/2489/>
- Commandre, J.-M. (2002). *Formation des oxydes d'azote lors de la combustion de cokes de pétrole dans des conditions de précalcinateur de cimenterie*. phdthesis. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT. Repéré à <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00443942>
- Deronzier, G., Schétrite, S., Racault, Y., Canler, J.-P., Liénard, A., Héduit, A., & Duchène, P. (2002). *Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités*. Paris]; Antony : Ministère de l'agriculture et de la pêche ; CEMAGREF.
- Environnement Canada. (2001). *Ammoniac dans le milieu aquatique*. Ottawa : Environnement Canada.
- Environnement Canada. (2003). *Treatment processes for the removal of Ammonia from municipal wastewater*.
- Ferguson, S. J., Richardson, D. J., & van Spanning, R. J. M. (2007). Biochemistry and Molecular Biology of Nitrification. Dans H. Bothe, S. J. Ferguson, & W. E. Newton (Éds), *Biology of the Nitrogen Cycle* (pp. 209-222). Amsterdam : Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044452857-5.50015-1>
- Gendel, Y., & Lahav, O. (2012). Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 63, 209-219. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.092>
- Gherrou, A. (2012). L'azote ammoniacal, nouvelle cible de la réglementation sur les rejets industriels. Repéré à <https://ocq.qc.ca/wpcontent/uploads/2015/03/chimistevol27no12012webl.pdf>
- Gigou, J., & Chabalier, P. (1987). L'utilisation de l'engrais azoté par les cultures annuelles en Côte d'Ivoire. *L'Agronomie Tropicale* (1975). Repéré à <https://agritrop.cirad.fr/450634/>

- Gouvernement du Canada. (2010, 18 février). Ligne directrice sur le rejet d'ammoniac dans les effluents d'eaux usées : guide. *aem*. [lignes directrices]. Repéré à <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/registre-environnemental-loi-canadienne-protection/publications/ligne-directrice-rejet-ammoniac-eaux-usees/guide.html#s3>
- Gouvernement du Québec. (2014). La qualité de l'eau - Quelle est la situation et quelles sont les causes? - La qualité de l'eau des lacs. Repéré à http://www.environnement.gouv.qc.ca/rapportsurleau/Etat-eau-ecosysteme-aquatique-qualite-eau-Quelle-situation_lacs.htm
- Gouvernement du Québec. (2019). L'état de l'eau et des écosystèmes aquatiques. Repéré à <http://www.environnement.gouv.qc.ca/rapportsurleau/Etat-eau-ecosysteme-aquatique.htm>
- Gouvernement du Québec. (2020a). Glossaire. Repéré à <http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/sys-image/glossaire1.htm>
- Gouvernement du Québec. (2020b). MELCC - Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Repéré à <http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/domestique/Chap6.pdf>
- Guergeb, S. (2016). Etude des niveaux de concentration de l'azote et du phosphore minéraux et leur incidence d'eutrophisation à l'embouchure de l'Oued El-Kébir Est (Wilaya d'El-Tarf). UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA. Repéré à <https://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2017/11/These-Guergueb-Salha.pdf>
- Haralambous, A., Maliou, E., & Malamis, M. (1992). The Use of Zeolite for Ammonium Uptake. *Water Science and Technology*, 25(1), 139-145. <https://doi.org/10.2166/wst.1992.0021>
- Hébert, S., & Légaré, S. (2000). Suivi de la qualité de l'eau des rivières et des petits cours d'eau.
- Huang, Y., Song, C., Li, L., & Zhou, Y. (2014). The Mechanism and Performance of Zeolites for Ammonia Removal in the Zeolite Packed Electrolysis Reactor. *Electrochemistry*, 82(7), 557-560. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.82.557>
- Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., & Gonullu, M. T. (2008). Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1), 381-389. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.035>
- Inglezakis, V. J., & Zorpas, A. A. (2012). *Handbook of Natural Zeolites*. (S.l.) : Bentham Science Publishers. (Google-Books-ID: p88zmymzTMUC).

- INRP. (2016, 23 novembre). Inventaire national des rejets de polluants du Canada : points saillants des données de 2017. *aem*. [résultats de programmes; descriptions de services]. Repéré à <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/inventaire-national-rejets-polluants/outils-ressources-donnees/fiche-information.html>
- Jermakka, J., Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H., & Vikman, M. (2014). Potential Technologies for the Removal and Recovery of Nitrogen Compounds From Mine and Quarry Waters in Subarctic Conditions. Repéré à https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10643389.2014.900238?casa_token=HGjRY6QCJ3IAAAAA%3AhrSu9washH-q7emmHmfD0BR-uOFOFcdhANEU7woJgLEy7888VbVtBx2m0vTZ1qRgIzpzY_PhV3Blajc
- Jermakka, J., Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H., & Vikman, M. (2015). Potential Technologies for the Removal and Recovery of Nitrogen Compounds From Mine and Quarry Waters in Subarctic Conditions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(7), 703-748. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.900238>
- Jestin. (2006). La production et le traitement des eaux destinées à l'alimentation et à la préparation de denrées alimentaires. AESN Rivières de Basse-Normandie-Agence de l'Eau Seine-Normandie Direction Territoriale et Maritime des Rivières de BasseNormandie-Hérouville-Saint-Clair.
- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M., & Armagan, B. (2006). Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 604-609. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.042>
- Kazemian, H., Gedik, K., & İmamoğlu, İ. (2012). Environmental Applications of Natural Zeolites. *Handbook of Natural Zeolites*, 2012, 473-508.
- Kim, K.-W., Kim, Y.-J., Kim, I.-T., Park, G.-I., & Lee, E.-H. (2005). The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. *Electrochimica Acta*, 50(22), 4356-4364. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.046>
- Kutty, S. R. M., Isa, M. H., Nasiru, A., Salihi, I. U., & Ezerie, H. (2014). Potential of the compact extended aeration reactor (CEAR) as an integrated system to biologically degrade municipal sewage according to Malaysian regulatory limits: design, process and performance. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 186, 269-279.
- Lahav, O., & Green, M. (1998). Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration. *Water Research*, 32(7), 2019-2028. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00453-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00453-3)

- Lahav, O., Schwartz, Y., Nativ, P., & Gendel, Y. (2013). Sustainable removal of ammonia from anaerobic-lagoon swine waste effluents using an electrochemically-regenerated ion exchange process. *Chemical Engineering Journal*, 218, 214-222. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.043>
- Lallemant-Barres, A. (1992). Possibilités d'utilisation des zeolites dans le domaine de l'environnement, 29.
- Lebedynets, M., Sprynskyy, M., Sakhnyuk, I., Zbytniewski, R., Golembiewski, R., & Buszewski, B. (2004). Adsorption of Ammonium Ions onto a Natural Zeolite: Transcarpathian Clinoptilolite. *Adsorption Science & Technology*, 22(9), 731-741. <https://doi.org/10.1260/0263617043026541>
- Lei, X., Li, M., Zhang, Z., Feng, C., Bai, W., & Sugiura, N. (2009). Electrochemical regeneration of zeolites and the removal of ammonia. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1), 746-750. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.012>
- Lenntech. (2020). Azote, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement. Repéré à <https://www.lenntech.fr/periodique/elements/n.htm>
- Li, L., & Liu, Y. (2009). Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2), 1010-1016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.047>
- Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Lei, X., Chen, N., & Sugiura, N. (2010a). Simultaneous regeneration of zeolites and removal of ammonia using an electrochemical method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(3), 161-166. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.07.009>
- Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Lei, X., Chen, N., & Sugiura, N. (2010b). Simultaneous regeneration of zeolites and removal of ammonia using an electrochemical method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(3), 161-166. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.07.009>
- Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Zhao, R., Lei, X., Chen, R., & Sugiura, N. (2009). Application of an electrochemical-ion exchange reactor for ammonia removal. *Electrochimica Acta*, 55(1), 159-164. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.08.027>
- Li, M., Feng, C., Zhao, R., Zhang, Z., Liu, X., Xue, Q., ... Sugiura, N. (2011). Efficient removal of nitrate using electrochemical-ion exchange method and pretreatment of straw with by-products for biological fermentation. *Desalination*, 278(1), 275-280. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.036>
- Li, X., Song, J., Guo, J., Wang, Z., & Feng, Q. (2011). Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environmental Sciences*, 10, 1159-1164. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.185>

- Lin, S. H., & Wu, C. L. (1996). Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture. *Water Research*, 30(3), 715-721. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00208-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00208-1)
- Mahvi, A. H., Ebrahimi, S. J. A., Mesdaghinia, A., Gharibi, H., & Sowlat, M. H. (2011). Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation–electroflotation (ECEO–EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1267-1274. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.041>
- MAMOT. (2014). Évaluation de performance des ouvrages municipaux d’assainissement des eaux pour l’année 2013. Repéré à <http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/ouvrages-municipaux/omaeu-mamot/2013.pdf>
- Mariotti, A., & Létolle, R. (1977). Application de l’étude isotopique de l’azote en hydrologie et en hydrogéologie — Analyse des résultats obtenus sur un exemple précis: Le Bassin de Mélarchez (Seine-et-Marne, France). *Journal of Hydrology*, 33(1), 157-172. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(77\)90105-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(77)90105-6)
- Matmatch. (2020). ASTM A29 Grade 1018 - Low Carbon Steel - Matmatch. Repéré à <https://matmatch.com/materials/minfc273-astm-a29-grade-1018>
- MDDELCC. (2018). Installation d’équipements de traitement supplémentaires pour la réduction de l’azote ammoniacal dans les stations d’épuration de petite et de très petite taille. Repéré à <http://www.environnement.gouv.qc.ca/publications/note-instructions/18-03.htm>
- MDDELCC. (2019). *Guide pour l’établissement des normes de rejet à une station d’épuration*. (S.l.) : (s.n.). Repéré à <http://collections.banq.qc.ca/ark:/52327/3650244>
- MDDELCC. (2020). Fiche d’information - Toxicité aiguë des effluents municipaux : relation entre les concentrations en azote ammoniacal et la toxicité des effluents municipaux pour la truite, 7.
- MDDEP. (2008). Lignes directrices pour l’utilisation des objectifs environnementaux de rejet relatifs aux rejets industriels dans le milieu aquatique, 143.
- Mirvish, S. S. (1991). The Significance for Human Health of Nitrate, Nitrite and N-Nitroso Compounds. Dans I. Bogárdi, R. D. Kuzelka, & W. G. Ennenga (Éds), *Nitrate Contamination* (pp. 253-266). Berlin, Heidelberg : Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-76040-2_18
- Mook, W. T., Chakrabarti, M. H., Aroua, M. K., Khan, G. M. A., Ali, B. S., Islam, M. S., & Abu Hassan, M. A. (2012). Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. *Desalination*, 285, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.029>

- Nguyen, M. L., & Tanner, C. C. (1998). Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 41(3), 427-446. <https://doi.org/10.1080/00288233.1998.9513328>
- Ning, P., Bart, H.-J., Li, B., Lu, X., & Zhang, Y. (2008). Phosphate removal from wastewater by model-La(III) zeolite adsorbents. *Journal of Environmental Sciences*, 20(6), 670-674. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62111-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62111-7)
- Nordin, R. N., & Pommen, L. W. (1986). Water Quality Criteria for Nitrogen (nitrate, nitrite and ammonia). Resource Quality Section, Water Management Branch, Ministry of Environment and Parks, Victoria, British Columbia. Repéré à <https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/water/waterquality/water-quality-guidelines/approved-wqgs/nitrogen-amonia-or.pdf>
- Nunes Do Prado, I., Toullec, R., Guilloteau, P., Guéguen, J., Beaufils, M., Boussion, S., ... Manis, Y. (1989). Digestion des protéines de pois et de soja chez le veau préruminant. II. Digestibilité apparente à la fin de l'iléon et du tube digestif. *Reproduction Nutrition Développement*, 29(4), 425-239. <https://doi.org/10.1051/rnd:19890404>
- OMS. (1994). Directives de qualité pour l'eau de boisson, Deuxième édition, volume 1: Recommandations - Organisation mondiale de la Santé, Genève. Repéré à <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/258887/9789242549959-fre.pdf;jsessionid=B8D8FF8F920FF00FAEBB7811637E0672?sequence=1>
- OMS. (2020). WHO | Publications on water sanitation and health. WHO. World Health Organization. Repéré à http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/en/
- Özpinar, Y. (2008). The Mineralogic, Petrographic and Ion Exchange Capacity Features Of Tuffs Containing Chabazite and Phillipsite Minerals In Sandıklı (Afyon) Region and Their Usage In Agriculture (Southwest Anatolia, Turkey). *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 137(137), 29-48.
- Paugam, L., Taha, S., Cabon, J., Gondrexon, N., & Dorange, G. (2001). Nanofiltration de solutions de nitrate d'ammonium. Etude des paramètres influents. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 14(4), 511-523. <https://doi.org/10.7202/705430ar>
- Polat, E., Karaca, M., Demir, H., & Onus, A. N. (2004). Use of Natural Zeolite (Clinoptilolite) in Agriculture. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 12, 183-189.
- Qiaosi, deng. (2014). Ammonia Removal and Recovery from Wastewater Using Natural Zeolite: An Integrated System for Regeneration by Air Stripping Followed Ion Exchange. Repéré à <https://uwspace.uwaterloo.ca/handle/10012/8191>

- Rada, E. C., Istrate, I. A., Ragazzi, M., Andreottola, G., & Torretta, V. (2013). Analysis of Electro-Oxidation Suitability for Landfill Leachate Treatment through an Experimental Study. *Sustainability*, 5(9), 3960-3975. <https://doi.org/10.3390/su5093960>
- Raven, P. H., Hassenzahl, D. M., & Berg, L. R. (2009). *Environnement*. Bruxelles : De Boeck.
- Raymond, S., Guesdon, G., De Santiago Martin, A., & Galvez, R. (2014). Diagnostic environnemental du Lac Sergent: caractérisation des sédiments et qualité de l'eau de surface – année 2014. Université Laval. Repéré à <http://www.appels.ca/wp-content/uploads/2016/09/Rapport-Final-Lac-Sergent-V2.pdf>
- RMP. (2020). Stainless Steel Type 321. *Rolled Metal Products | Stainless, Aluminum & Specialty Alloys*. Repéré à <https://rolledmetalproducts.com/stainless-steel-type-321/>
- Rocher, p. (1995). Mémento roches et minéraux industriels. Zéolites naturelles. Rapport BRGM R 38759, 72 p., 4fig., 10 tabl. Repéré à <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RR-38759-FR.pdf>
- Rodier, J., & Legube, B. (2009). L'analyse de l'eau. *CERN Document Server*. Dunod. Repéré à <https://cds.cern.ch/record/1694324>
- ROMAEU. *Règlement sur les ouvrages municipaux d'assainissement des eaux usées* (RLRQ c Q-2, r. 34.1) (2020). Repéré à <http://legisquebec.gouv.qc.ca/fr/ShowDoc/cr/Q-2,%20r.%2034.1>
- Rosca, V., Duca, M., de Groot, M. T., & Koper, M. T. M. (2009). Nitrogen Cycle Electrocatalysis. *Chemical Reviews*, 109(6), 2209-2244. <https://doi.org/10.1021/cr8003696>
- Roy, L.-A., Julie Brodeur, Jocelyn Lavigne, & Luc F. Lefebvre. (2004). Guide toxicologique pour les urgences en sante environnementale. Repéré à <http://numerique.banq.qc.ca/>
- Ryskie, S. (2017). Traitement de l'azote ammoniacal dans les effluents miniers contaminés au moyen de procédés d'oxydation avancée, 130.
- Santé Canada. (1997, 29 août). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada: Document technique - Le nitrate et le nitrite. *aem*. [recherche;lignes directrices]. Repéré à <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/publications/vie-saine/recommandations-pour-qualite-eau-potable-canada-document-technique-nitrate-et-nitrite/page-4-recommandations-pour-qualite-eau-potable-canada-document-technique-nitrate-et-nitrite.html>
- Santé Canada. (2013a). *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada: document technique: l'ammoniac*. (S.l.): (s.n.). Repéré à <https://central.bac-lac.gc.ca/.item?id=H144-13-5-2013-fra&op=pdf&app=Library>

- Santé Canada. (2013b, 1 juin). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique – l'ammoniac. *aem*. [recherche;lignes directrices]. Repéré à <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/publications/vie-saine/recommandations-pour-qualite-eau-potable-canada-document-technique-ammoniac/page-8-recommandations-pour-qualite-eau-potable-canada-document-technique-ammoniac.html>
- Santé Canada. (2018, 22 novembre). Les chloramines dans l'eau potable - Document technique pour consultation publique. *aem*. Repéré à <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/programmes/consultation-chloramines-eau-potable/document.html>
- SBSC. (1987). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada - Préparé par le Sous-comité fédéral-provincial sur l'eau potable du Comité consultatif fédéral-provincial de l'hygiène du milieu et du travail, Approvisionnement et Services Canada.
- Schio. (2013). les aciers inoxydables et leur corrosion. Raumer. Repéré à https://www.raumerclimbing.com/fra/download_video.asp
- Schoeman, J. J. (1986). Evaluation of a South African clinoptilolite for ammonia-nitrogen removal from an underground mine water. *Water S. A.*, 12(2), 73–82.
- Seed, L. P., Yetman, D. D., & Shelp, G. S. (2003). *The AmmEl Process for the Treatment of Ammonia in Wastewater*. (S.l.) : (s.n.).
- Shelp, G. S., Seed, L. P., Yetman, D. D., & Motto, J. M. (2011). Patented AmmEl process for the treatment of ammonia in low temperature mine wastewater; Ammonia converted to environmentally friendly nitrogen gas. Cleanmining 2011. 9th International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry. April 10–12 2011, Santiago, Chile.
- SOMEZ. (2010). Les zéolithes. *Zeolites*. Repéré à <https://www.zeolitestore.com/les-zeolithes>
- St.Cloud Mining. (2014). Bowie Chabazite | St. Cloud Mining. Repéré à <https://www.stcloudmining.com/operations-products/bowie-chabazite/bowie-chabazite/>
- Thalineau, E. (2017). Effet de la nutrition azotée sur la résistance de la légumineuse *Medicago truncatula* à *Aphanomyces euteiches*, 260.
- Tsai, C. T., Lin, S. T., Shue, Y. C., & Su, P. L. (1997). Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Water Research*, 31(12), 3073-3081. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00297-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00297-7)
- Ulmanu, M. (2012). Mineralogy of Natural Zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 78(23), 5963-5972. <https://doi.org/10.1021/ja01604a001>

- Ulmanu, M., & Ildiko, A. (2012). Physical and Chemical Properties, 70-102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.035>
- U.S.EPA. (1991). National Primary Drinking Water Regulations - Synthetic Organic Chemicals and Inorganic Chemicals; Monitoring for Unregulated Contaminants; National Primary Drinking Water Regulations Implementation; National Secondary Drinking Water Regulation.
- Vannereux, S. P. (2019). *Étude expérimentale et simulation de procédés hybrides intégrant des membranes zéolites et polymères pour la purification d'hydrocarbures gazeux biosourcés par perméation de vapeurs*. phdthesis. Université de Lorraine. Repéré à <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02332211>
- Vermeiren, W., & Gilson, J.-P. (2009). Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Topics in Catalysis*, 52(9), 1131-1161. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9271-8>
- Ville de Montréal. (2020). Ville de Montréal - L'eau de Montréal - Production de l'eau potable. [Web page], Ville de Montréal. Repéré à http://ville.montreal.qc.ca/portal/page?_pageid=6497%2C54223577&_dad=portal&_schema=PORTAL
- Vlyssides, A. G., Karlis, P. K., & Mahnken, G. (2003). Influence of various parameters on the electrochemical treatment of landfill leachates. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(2), 155-159. <https://doi.org/10.1023/A:1024049324967>
- Weatherley, L. R., & Miladinovic, N. D. (2004). Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite. *Water Research*, 38(20), 4305-4312. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.026>
- Zhang, H., Ran, X., Wu, X., & Zhang, D. (2011). Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1), 261-268. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.097>
- Zhang, W., Zhou, Z., An, Y., Du, S., Ruan, D., Zhao, C., ... Tian, X. (2017). Optimization for zeolite regeneration and nitrogen removal performance of a hypochlorite-chloride regenerant. *Chemosphere*, 178, 565-572. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.091>