

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE.....	5
1.1 Azote ammoniacal	5
1.1.1 Problématique des rejets d'azote ammoniacal	5
1.1.2 Exigences de rejets réglementaires pour l'azote ammoniacal	8
1.2 Technologies potentielles pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal.....	9
1.2.1 Traitement biologique.....	10
1.2.2 Traitements physico-chimiques	10
1.2.2.1 Stripping à l'air	10
1.2.2.2 Procédés membranaires	11
1.2.2.3 Enlèvement de l'azote ammoniacal par les algues	12
1.2.2.4 Échange ionique avec résine.....	13
1.2.2.5 Chloration au point critique	13
1.2.2.6 Ozonation.....	15
1.3 Électro-conversion de l'azote ammoniacal.....	16
1.3.1 Principe	16
1.3.2 Paramètres influençant l'électro-conversion de l'azote ammoniacal	17
1.3.3 Principaux travaux effectués sur l'électro-conversion d'ammonium.....	18
1.3.4 Problématique de l'électro-conversion de l'azote ammoniacal	20
1.4 Zéolites.....	20
1.4.1 Structure.....	21
1.4.2 Capacité d'échange cationique (CEC).....	21
1.4.3 Application de la zéolite dans la réduction de l'azote ammoniacal.....	23
CHAPITRE 2 MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	25
2.1 Description du montage	25
2.2 Caractéristiques de la zéolite utilisée.....	26
2.3 Électrodes utilisées.....	27
2.4 Mode opératoire	28
2.5 Paramètres analysés et réactifs employés	29
2.6 Rendement de la réduction d'azote ammoniacal	30
2.7 Énergie consommée.....	31
CHAPITRE 3 RÉSULTATS	33
3.1 Expériences préliminaires.....	33
3.1.1 Réaction avec l'électrode de nickel-cuivre.....	33
3.1.1.1 Évaluation du rendement	33
3.1.1.2 Variation de la vitesse de conversion.....	34
3.1.1.3 Variation de la concentration de l'azote ammoniacal dans le mélange réactionnel	35
3.1.1.4 Dosage des nitrates	36

3.1.2	Électrode en acier.....	37
3.1.2.1	Évaluation du rendement	37
3.1.2.2	Variation de la vitesse de conversion.....	39
3.1.2.3	Ordre de réaction de conversion	40
3.1.2.4	Dosage des nitrates	41
3.1.2.5	Évolution du pH dans le temps	43
3.1.2.6	Évolution de l'alcalinité et pH	43
3.1.2.7	Énergie consommée au cours de la réaction.....	45
3.1.2.8	Comparaison entre le chlorure d'ammonium et le sulfate d'ammonium.....	46
3.1.2.9	Perte en masse des électrodes	50
CHAPITRE 4 DISCUSSION		53
4.1	Effet de l'ajout de clinoptilolite	53
4.2	Comparaison des résultats entre les deux électrodes	53
4.3	Variation de la concentration en nitrates au cours de temps.....	54
4.4	Perspectives d'essais complémentaires.....	55
CONCLUSION		57
ANNEXE		62
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		63

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1 : Matériaux et potentiels utilisés	19
Tableau 1.2 : Caractéristiques physiques de certaines zéolites naturelles.....	22
Tableau 1.3 : Caractérisation des canaux de référence dans la clinoptilolite	23
Tableau 1.4 : Rayon moyen hydraté des cations avec l'échange ionique de zéolite.....	24
Tableau 2.1 : Caractéristiques de la zéolite clinoptilolite	26
Tableau 2.2 : Caractéristiques d'électrodes	27
Tableau 2.3 : Paramètres analysés, méthodes et matériel.....	29
Tableau 3.1 : Variation des pentes K et des coefficients de détermination R^2 en fonction du potentiel imposé.....	41
Tableau 3.2 : Variation de pH, d'alcalinité finale et d'alcalinité après 30 min pour des potentiels imposés allant de 1,0 à 5,0 V dans les mêmes conditions opératoires que précédentes	44

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1 : Cycle de l'azote.....	6
Figure 1.2 : Seuil de concentration de létalité aiguë de l'ammoniac en fonction du pH Source : (Gouvernement du Canada, 2015).....	6
Figure 1.3 : Proportion respective de NH_4^+ et NH_3 en fonction du pH	7
Figure 1.4 : La méthode de break-point.....	14
Figure 1.5 : Schéma du réacteur Source : inspiré (Yang, Uesugi et Myoga, 1999)	15
Figure 1.6 : Cellule électrochimique.....	16
Figure 1.7 : Structure 3D d'une zéolite	21
Figure 2.1 : Montage expérimental des électrodes en acier.....	25
Figure 2.2 : Dispositif expérimental	26
Figure 2.3 : Zéolite clinoptilolite	27
Figure 3.1 : Variation de rendement d'électro-conversion de NH_4^+ au cours du temps en l'absence (a) et en présence (b) de clinoptilolite saturée d'azote ammoniacal. $V = 1 \text{ L}$; masse de zéolite = 150 g (dans le cas b); $[\text{NH}_4^+]_0 =$ 700 mg-N/L; pH initial = 7,5; $D = 4 \text{ mm}$; 6 électrodes en cuivre-nickel (70%-30 %): 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U : 1,0 \text{ à } 5,0 \text{ V}$; densité de courant : 1,72 à 17,2 mA/cm ²	34
Figure 3.2 : Variation de la vitesse d'électro-conversion de l'azote ammoniacal au cours du temps. $V = 1 \text{ L}$; masse de zéolite = 150 g (dans le cas b); $[\text{NH}_4^+]_0 = 700$ mg-N/L; pH initial = 7,5; $D = 4 \text{ mm}$; 6 électrodes en cuivre-nickel (70 %- 30 %): 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U : 1,0 \text{ à } 5,0 \text{ V}$; densité courant : 1,72 à 17,2 mA/cm ²	35
Figure 3.3 : Variation de concentration de NH_4^+ dans l'eau au cours de temps. $V = 1 \text{ L}$; masse de zéolite = 150 g; $[\text{NH}_4^+]_0 = 700 \text{ mg-N/L}$; pH initial = 7,5; $D = 4 \text{ mm}$; 6 électrodes en cuivre-nickel (70 %-30 %): 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U : 5,0 \text{ V}$; densité de courant : 17,2 mA/cm ²	36
Figure 3.4 : Variation des nitrates au cours du temps. $V = 1 \text{ L}$; masse de zéolite = 150 g; $[\text{NH}_4^+]_0 = 700 \text{ mg-N/L}$; pH initial = 7,5; $D = 4 \text{ mm}$; 6 électrodes en cuivre-	

nickel (70 %-30 %): 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; U = 5,0 V; densité de courant : 17,2 mA/cm².....37

Figure 3.5 : Variation de rendement d'électro-conversion de NH₄⁺ au cours du temps en l'absence (a) et en présence (b) de clinoptilolite saturée d'azote ammoniacal. V = 1 L; masse de zéolite = 150 g (dans le cas b); [NH₄⁺]₀ = 700 mg-N/L; pH initial = 7,5; D = 4 mm; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; U : 1,0 à 5,0 V; densité de courant : 1,72 à 17,2 mA/cm².....38

Figure 3.6 : Variation de vitesse d'électro-conversion de NH₄⁺ au cours du temps. V= 1 L; masse de zéolite = 150 g; [NH₄⁺]₀ = 700 mg-N/L; pH initial = 7,5; D = 4 mm; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; U : 1,0 à 5,0 V; densité de courant : 1,72 à 17,2 mA/cm².....39

Figure 3.7 : Évolution du 1^{er} ordre de la réaction d'électro-conversion de NH₄⁺ au cours du temps. V = 1 L; masse de zéolite = 150 g; [NH₄⁺]₀ = 700 mg-N/L; pH initial = 7,5; D = 4 mm; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; U : 1,0 à 5,0 V; densité de courant : 1,72 à 17,2 mA/cm².....40

Figure 3.8 : Variation des nitrates au cours de temps pour des potentiels imposés allant de 1,0 à 5,0 V dans les mêmes conditions opératoires que précédentes.....42

Figure 3.9 : Variation de pH au cours de temps pour des potentiels imposés allant de 1,0 à 5,0 V dans les mêmes conditions opératoires que précédentes.43

Figure 3.10 : Énergie consommée en fonction des potentiels imposés allant de 1 à 5 V au cours de temps dans les mêmes conditions opératoires que précédentes. .45

Figure 3.11 : Évolution dans le temps du rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal. V = 1 L; masse de zéolite = 150 g; [NH₄⁺]₀ = 700 mg-N/L; pH initial = 7,5; D = 4 mm; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; U = 5,0 V; densité de courant : 17,2 mA/cm².....46

Figure 3.12 : Variation de la concentration d'hypochlorite (HOCl + OCl⁻) au cours de temps. V = 1 L; masse de zéolite = 150 g; [NH₄⁺]₀ = 700 mg-N/L; pH initial = 7,5; D = 4 mm; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; U = 5,0 V; densité de courant : 17,2 mA/cm².....48

Figure 3.13 : Variation du pH pour les deux sources d'ammonium au cours de temps. V = 1 L; masse de zéolite = 150 g; [NH₄⁺]₀ = 700 mg-N/L; pH initial = 7,5; D = 4 mm; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; U = 5,0 V; densité de courant : 17,2 mA/cm².....49

Figure 3.14 : Variation de l'alcalinité pour les deux sources d'ammonium au cours de temps. V = 1 L; masse de zéolite = 150 g; [NH₄⁺]₀ = 700 mg-N/L; pH initial =

7,5; D = 4 mm; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; U = 5,0 V; densité de courant : 17,2 mA/cm².....50

Figure 3.15 : Pertes en masse des électrodes en fonction du potentiel imposé après 150 min. V = 1 L; masse de zéolite = 150 g; [NH₄⁺]₀ = 700 mg-N/L; pH initial = 7,5; D = 4 mm; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; U = 1,0 à 5,0 V; densité de courant : 1,72 à 17,2 mA/cm².51

Figure 3.16 : Pertes en masse des électrodes en fonction du potentiel imposé après 150 min.51

Figure 4.1 : Comparaison des rendements d'électro-conversion de l'azote ammoniacal obtenus pour les deux types d'électrodes étudiées. V = 1 L; masse de zéolite = 150 g; [NH₄⁺]₀ = 700 mg-N/L; pH initial = 7,5; D = 4 mm; 6 électrodes métalliques : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; U = 1,0 à 5,0 V; densité de courant : 1,72 à 17,2 mA/cm².54

Figure 4.2 Variation concentration des nitrates pour les deux sources d'ammonium au cours de temps. V = 1 L; masse de zéolite = 150 g; [NH₄⁺]₀ = 700 mg-N/L; pH initial = 7,5; D = 4 mm; 6 électrodes métalliques : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; U = 5,0 V; densité de courant : 17,2 mA/cm².....55

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ClNH_4 : chlorure ammonium

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: sulfate ammonium

NO : oxyde d'azote

NH_3 : ammoniac

NH_4^+ : ion ammonium

NH_4OH : l'ammoniaque

NO_3^- : ion nitrate

NO_2^- : ion nitrite

CaCO_3 : carbonate de Calcium

CEC : capacité d'échange cationique

CO_2 : dioxyde de carbone

Cu : cuivre

Ni : nickel

H_2O : eau

OH^- : ion hydroxyde

O_2 : dioxygène

HOCl : acide hypochloreux

H_2SO_4 : acide sulfurique

HCl : acide chlorhydrique

NaOH : hydroxyde de Sodium

MDDELCC : Ministère du développement durable, de l'environnement et de la

lutte

Clicours.COM

XX

contre les changements climatiques

OMS : Organisation mondiale de la santé

SMEWW : *Standard methods for the examination of water and wastewater*

AISI : *American iron and steel institute*

CMA : concentration maximale acceptable

N₂ : azote gazeux

Na⁺ : ion sodium

UV : ultra-violet

L : longueur

l : largeur

H : hauteur

VAF : valeur aigüe finale

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Mesure de distance, de surface et du volume

D : distance entre les électrodes (mm)

S : surface (cm²)

V : volume (mL)

Mesures électriques

U : tension (potentiel) en volt (V) et en millivolt (mV)

I : intensité du courant en ampère (A)

E : énergie consommée par gramme de N-NH₄⁺ réduit en N₂ (kWh/g-N réduit)

Mesure de la masse

m : masse (gramme)

M : masse moléculaire du produit (g/mole)

Nb : nombre de moles

C_i : concentration initiale (mg-N/L)

C_f : concentration finale (mg-N/L)

g-N : gramme d'azote

[NH₄⁺]₀ : concentration initiale d'azote ammoniacal adsorbé par la zéolite (mg-N/L)

D'autres mesures

t : temps en minutes (min) et en heures (h)

°C : degré Celsius

ρ : rendement (%)

pH : potentiel hydrogène

INTRODUCTION

Le développement économique et la croissance de la population dans le monde ont contribué à la détérioration de la qualité de l'eau. Ceci est principalement dû aux rejets d'effluents industriels et domestiques ainsi qu'aux apports agricoles contenant des charges polluantes de nature organique ou inorganique dans l'environnement. Parmi les polluants transportés par ces rejets, une place privilégiée revient à l'azote ammoniacal. Ce dernier peut se trouver sous deux formes, l'une non ionisée (NH_3) et l'autre ionisée (NH_4^+). Les deux formes sont considérées comme étant polluantes à cause de leurs impacts négatifs directs et indirects sur la faune et la flore aquatique ainsi que sur la santé humaine. La présence d'azote ammoniacal dans les eaux peut conduire à la production de nitrites et de nitrates grâce à une oxydation par voie biologique. Ce processus appelé nitrification entraîne une consommation de l'oxygène dans le plan ou le cours d'eau, au détriment des espèces présentes et de la biodiversité.

Le développement de procédés de traitement est nécessaire pour réduire la présence en excès d'azote ammoniacal dans les eaux usées. Plusieurs procédés peuvent être utilisés pour réduire la teneur en azote ammoniacal des eaux, et le choix d'un procédé spécifique dépend, entre autres, des conditions environnementales, de la sensibilité du milieu où est rejeté l'effluent et des contraintes technico-économiques. Ces procédés peuvent être classés en deux catégories ou voies de traitement : physico-chimiques et biologiques. Le principal inconvénient de ces procédés réside soit de leurs faibles efficacités et rentabilité ou de leur forte sensibilité à plusieurs paramètres physico-chimiques. La lenteur du processus de traitement (notamment en eau froide), le transfert de polluant dans d'autres cas ou le coût élevé d'opération constituent souvent un frein à l'utilisation d'une voie ou l'autre de traitement. Ceci impose la conception de voies plus judicieuses pour assurer un enlèvement efficace de l'azote ammoniacal, et ce, à moindre coût.

Dans ce cadre, le présent projet de recherche vise à développer et tester une approche novatrice d'enlèvement de l'azote ammoniacal, soit l'électro-conversion en présence de catalyseurs. À cet égard, le projet est orienté vers l'utilisation d'aluminosilicates comme catalyseurs, et plus particulièrement la zéolite clinoptilolite en raison de ses caractéristiques

physicochimiques particulières. L'une de ces caractéristiques est la capacité d'échange cationique, qui va permettre à la zéolite de concentrer l'azote ammoniacal à sa surface pour son traitement ultérieur à l'aide d'un processus électrochimique. En d'autres mots, la zéolite joue le rôle de « réservoir » de cations ammoniums, qui, une fois placé entre deux plaques-électrodes, va offrir la force motrice en gradient de concentration d'azote ammoniacal en milieu aqueux indispensable pour améliorer l'efficacité du processus d'électro-conversion en azote gazeux. L'approche vise une sélectivité maximale pour ce processus au détriment de la formation indésirable de nitrites et nitrates.

Pour atteindre cet objectif, des tests de conversion électrochimique ont été réalisés avec des échantillons de clinoptilolite préalablement saturés d'ions ammonium par imprégnation dans des solutions de chlorure d'ammonium (NH_4Cl). Les échantillons imprégnés servant de réservoir de cations ammonium ont ensuite été incorporés entre deux ensembles de plaques métalliques en acier, chacune séparée par une distance de 4 mm afin d'assurer la conversion de l'azote ammoniacal en milieu aqueux (en équilibre avec la phase adsorbée). Le choix d'un tel matériau d'électrodes est justifié par sa disponibilité, sa résistance à la corrosion et le faible courant transpassif aux pH compris entre 5 et 10 ainsi que par sa bonne conductivité électrique. En raison de leurs performances relatées dans la littérature, des plaques en alliage cuivre-nickel ont été également testées comme second type de matériaux à des fins de comparaison d'efficacité et de sélectivité. Les résultats obtenus ont été examinés et discutés en termes de rendement d'enlèvement de l'azote ammoniacal, de sélectivité par rapport à la réaction principale d'électro-conversion en azote gazeux et de consommation d'énergie.

Le présent mémoire se divise en quatre chapitres. Le premier chapitre porte sur la revue de la documentation scientifique sur le sujet. Le deuxième chapitre décrit le matériel et les méthodes expérimentales utilisés pendant les expériences d'électro-conversion ainsi que les conditions opératoires et les différentes techniques d'analyse utilisées. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus lors des différentes expériences réalisées. Le quatrième chapitre comporte une discussion des résultats obtenus, mis en contexte avec ceux existants dans la

littérature. Finalement, la conclusion synthétise les résultats et avancées scientifiques obtenus et formule des recommandations pour une possible technologie.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE

Ce chapitre regroupe une recherche bibliographique du sujet du présent mémoire, et ce, par la mise en évidence des informations de base concernant la présence de l'azote ammoniacal dans l'eau usée et son traitement.

1.1 Azote ammoniacal

L'azote ammoniacal se retrouve dans les eaux principalement sous deux formes qui sont en équilibre chimique : l'ammoniac (NH_3), qui est la forme non-ionisée et l'ion ammonium (NH_4^+) qui constitue l'ammoniaque (NH_4OH). Dans la nature, l'azote ammoniacal est principalement produit par la dégradation bactérienne de l'azote organique. D'autres formes d'azote peuvent être présentes dans l'eau sous forme de nitrates et nitrites, qui contribuent aussi à ce que l'on appelle communément l'azote total (N_T).

Dans l'environnement, il est important de connaître la part d'azote ammoniacal non ionisé puisque plusieurs espèces aquatiques comme les poissons y sont sensibles (Person-Le Ruyet et Bœuf, 1998). Les différentes études rendent aussi compte de la difficulté de quantifier séparément les formes ionisées et non ionisées. Ainsi, l'azote ammoniacal peut s'exprimer en concentration totale d'ion (NH_4^+). La concentration de la forme non ionisée peut être obtenue par calcul (l'équation 1.1) en tenant compte de la température et du pH (Chen, Ling et Blancheton, 2006). La concentration moyenne en azote total dans les eaux usées domestiques est d'environ 45 mg/L (Gálvez et al., 2003).

1.1.1 Problématique des rejets d'azote ammoniacal

L'intensification continue de l'utilisation des engrais dans l'agriculture moderne, les rejets industriels agroalimentaires et les industries chimiques (détergents) résultent d'un ensemble d'activités humaines qui entraînent la pollution des eaux souterraines et de surface par les

composés azotés. La Figure 1.1 schématise les différentes voies d'entrée des formes d'azote dans l'environnement terrestre et aquatique à travers le cycle de l'azote.

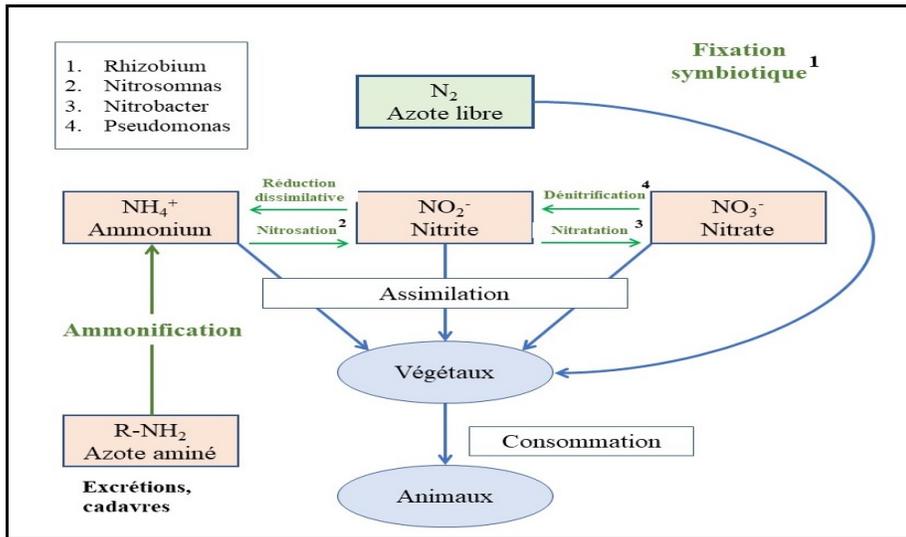


Figure 1.1 : Cycle de l'azote
Source : (Faculté des Sciences Maroc, 2017)

Au niveau environnemental, l'augmentation de la concentration d'azote et de phosphore dans les écosystèmes aquatiques contribue au développement du processus d'eutrophisation (Arai et Sparks, 2001). La forme non ionisée d'azote ammoniacal, soit le NH_3 , est reconnue pour être toxique au-delà d'un seuil de concentration déterminé suivant la Figure 1.2.

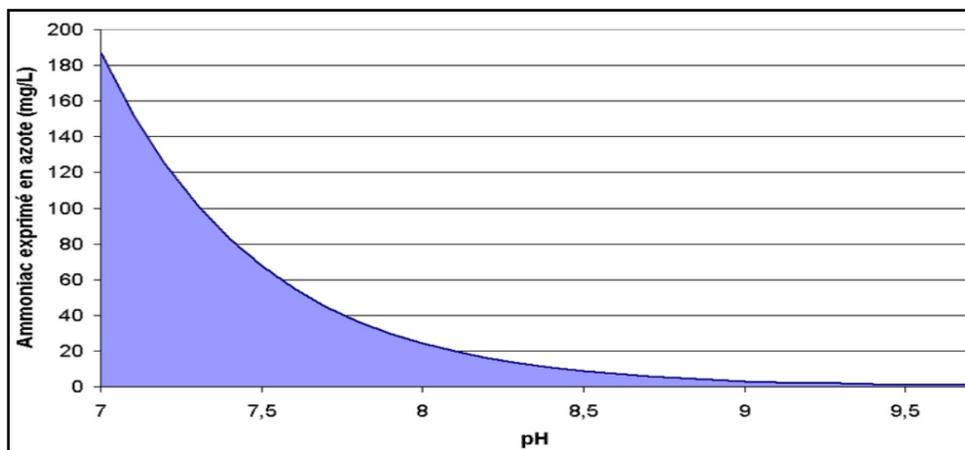


Figure 1.2 : Seuil de concentration de létalité aiguë de l'ammoniac en fonction du pH Source : (Gouvernement du Canada, 2015)

La proportion d'une forme par rapport l'autre dépend essentiellement de la concentration totale de l'azote ammoniacal dans l'eau, de la température et du pH. Ainsi, une augmentation de la température et du pH engendre une augmentation systématique de la fraction d'azote non ionisé NH_3 qui est la plus nocive. La Figure 1.3 représente les proportions des deux formes d'azote en fonction du pH. Les eaux usées riches en azote ammoniacal inhibent la nitrification naturelle, provoquent une hypoxie de l'eau, entraînent une intoxication de la faune et de la flore et causent de grands dommages aux milieux aquatiques et aux sols (Garrido et al., 1998).

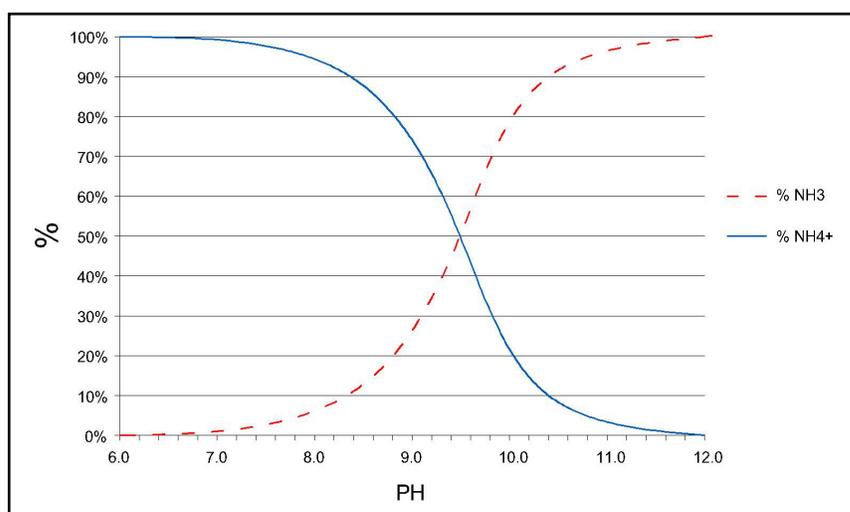


Figure 1.3 : Proportion respective de NH_4^+ et NH_3 en fonction du pH

L'azote peut diffuser à travers les membranes épithéliales des organismes aquatiques beaucoup plus facilement que l'ion ammonium. L'excès de l'ammoniac bloque le transfert de l'oxygène dans les branchies des poissons. Les poissons qui souffrent d'un empoisonnement à l'ammoniac deviennent faibles et se déplacent à la surface de l'eau pour s'oxygéner. Dans les espaces marins, le niveau d'ammoniac est inférieur à 1 mg/L (Udeh, 2004).

La détermination de la concentration d'azote ammoniacal non ionisé est importante, puisque cette forme d'azote est responsable des problèmes de toxicité de la vie aquatique. La toxicité globale d'azote ammoniacal dans un milieu se définit sous deux formes, soit la toxicité aigüe et la toxicité chronique. Des concentrations au-dessus de valeurs seuils chroniques peuvent

causer une diminution de la capacité de diffusion de l'oxygène du système respiratoire des poissons. Au-dessus de valeurs seuils aigües, des troubles neurologiques et un épaissement de la membrane des branchies peuvent être constatés (Environnement Canada, 2003).

L'un des aspects majeurs de la problématique d'azote ammoniacal est sa transformation dans la nature en nitrite et en nitrate sous l'effet de processus oxydatifs divers. Cet aspect une contribution significative à la problématique de l'eutrophisation de l'eau. Celle-ci est devenue un problème environnemental mondial au cours des dernières décennies. La présence dans la nature des minéraux tels les aluminosilicates est probablement la principale cause de ces processus oxydatifs. Une étude littérature de spécialité a déjà montré que les argiles des sols ou en turbidité dans les eaux peuvent catalyser l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrite et nitrates, parmi les principaux agents eutrophiant. L'excès d'azote en présence de phosphore peut provoquer une suralimentation de la croissance des plantes aquatiques et des algues (Bergeron, Corbeil et Arsenault, 2002). La croissance excessive de ces organismes, à son tour, peut obstruer les prises d'eau, consommer l'oxygène dissous et affecter la vie aquatique.

1.1.2 Exigences de rejets réglementaires pour l'azote ammoniacal

Au Canada, Environnement Canada a fixé la valeur de concentration maximale d'azote ammoniacal non ionisé dans les effluents à 0,016 mg N-NH₃/L dans un rayon de 100 mètres autour du point d'entrée de l'effluent (Gazette du Canada, 2010). La réaction 1.1 définit l'équilibre entre deux formes d'azote tandis que l'équation 1 permet de déterminer la fraction d'azote ammoniacal non ionisé en fonction du pH à une température de 15°C ± 1°C.



Équation :

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]}{1 + 10^{(9,57 - \text{pH})}} \quad (1)$$

Au Québec, il n'existe aucune exigence de rejet aux stations d'épuration municipales concernant l'azote ammoniacal. Cependant, des essais de toxicité devront être effectués si les concentrations en azote ammoniacal dans les rejets sont élevées. Toutefois, afin de

déterminer le potentiel toxique sur un milieu, le MDDELCC (2015) utilise la mesure de la valeur aigüe finale (VAF) à l'effluent de la station avant dilution. Celle-ci correspond à la concentration d'azote ammoniacal causant la mortalité de 50 % des organismes sensibles selon la variation de pH et de température de l'eau. De plus, au Québec, les exigences de rejets aux stations ne tiennent toujours pas compte de l'interférence entre la présence de l'azote ammoniacal dans les eaux avec des paramètres conventionnels d'évaluation des effluents tels que la demande biochimique en oxygène, les matières en suspension, le phosphore, les coliformes fécaux, etc. L'encadrement actuel des rejets municipaux ne permet pas facilement d'ajuster les exigences ou le suivi en fonction des nouvelles connaissances sur l'impact d'azote ammoniacal sur la santé humaine ou les écosystèmes aquatiques. Des tentatives semblent être en cours pour remédier à cette situation.

1.2 Technologies potentielles pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal

Plusieurs méthodes biologiques et physico-chimiques ont été utilisées pour éliminer l'azote ammoniacal dans les eaux usées. Le choix d'un procédé ou l'autre dépend de plusieurs facteurs, notamment (Ordre des chimistes du Québec, 2012) :

- la composition chimique de l'effluent;
- la concentration d'azote ammoniacal;
- la nature et la concentration des autres contaminants;
- la quantité d'effluent à traiter;
- le milieu de déversement.

Parmi les méthodes développées en ce sens, certaines retiennent particulièrement l'attention en raison de leurs potentiels d'application et d'amélioration significative de la qualité des effluents. Les suivantes peuvent être citées : les méthodes biologiques et les procédés physico-chimiques tels l'échange d'ions et les contacteurs à membranes.

1.2.1 Traitement biologique

Les méthodes biologiques par voie de nitrification-dénitrification naturelle par les microorganismes sont couramment utilisées pour éliminer ce polluant. Ce type d'approche implique la dénitrification biologique des eaux usées pour convertir les nitrates produits en azote gazeux avec l'utilisation de bactéries (Crab et al., 2009). Les technologies sont généralement les moins coûteuses et sont variées. On peut citer comme exemples les procédés à cultures libres (boues activées) ou à cultures fixées (biofiltration et disques rotatifs).

Les procédés biologiques (hors nitrification-dénitrification) sont considérés parmi les traitements les plus répandus au Québec et sont utilisés dans près de 90 % des stations d'épurations municipales (Deronzier et al., 2001). L'efficacité d'un procédé de nitrification-dénitrification reste limitée par un processus de bioconversion lent à cause de plusieurs facteurs, dont des conditions climatiques particulières à chaque région, le pH, la présence de composés traces, de l'oxygène dissous et surtout aux fluctuations significatives de teneurs en azote ammoniacal dans le temps et l'espace (Wett et Rauch, 2003).

1.2.2 Traitements physico-chimiques

Il existe plusieurs types de traitements physicochimiques visant à éliminer l'azote ammoniacal ou bien à en réduire la concentration dans les effluents. Ces traitements impliquent soit des processus purement physiques tel le stripping à l'air ou l'utilisation des contacteurs à membranes, soit des processus chimiques comme l'échange d'ion, l'oxydation en nitrates, la dénitrification catalytique ou non.

1.2.2.1 Stripping à l'air

Le « stripping » d'azote ammoniacal dans l'eau se base sur la conversion de l'ammoniac non ionisée NH_3 à l'aide de colonnes à garnissage. Ceci implique le barbotage de l'air plus ou

moins chauffé (30 - 60°C) dans un effluent aqueux riche en ammoniac, ce qui produit un dégagement de NH_3 sous forme de gaz devant récupérer par absorption dans une autre solution aqueuse (neutre ou légèrement acide) pour éviter des émanations dans l'atmosphère (Debuchy, 2011). Ce genre de solution peut être valorisée, par exemple, pour la production de compost, en faisant capturer l'ammoniac par des amas de résidus de biomasse. Ce phénomène est contrôlé par plusieurs facteurs physicochimiques et hydrodynamiques (Nacir et al., 2010). Des pH alcalins ($\text{pH} \geq 11$) sont nécessaires pour faciliter la formation de l'ammoniac. De plus, la présence d'une agitation mécanique par le barbotage de l'air favorise l'évacuation de NH_3 de la solution aqueuse. Ce type de procédé présente l'inconvénient d'une faible efficacité pour de basses températures. Ceci représente une contrainte majeure dans le cas du Canada où les températures hivernales des eaux usées sont généralement basses.

1.2.2.2 Procédés membranaires

Ce type de procédés inclut les techniques par contacteurs membranaires, qui impliquent un transfert membranaire par convection de NH_3 vers un milieu acide, qui le convertit en azote ammoniacal et les méthodes conventionnelles de séparation membranaire à transfert frontal ou oblique comme la filtration (ultra, nano, ...) et l'osmose.

Les contacteurs à membranes fonctionnent par une conversion préalable d'azote ammoniacal en ammoniac par élévation du pH et le transfert de NH_3 (de taille plus petite) à travers une membrane vers une eau acide circulant à contre-courant qui le retransforme en retour en azote ammoniacal. L'élimination ultérieure de ce dernier peut s'effectuer soit par échange d'ions, par distillation ou par élévation de pH. Les processus d'échange d'ions à membrane hydrophobes ont été utilisés pour convertir l'ammoniac de l'eau en azote ammoniacal en présence d'acide sulfurique diluée comme solution de décapage (Klaassen, Feron et Jansen, 2005). Cette méthode est plus efficace à un pH plus élevé (> 10) où l'ammoniac non ionisé est majoritaire. Ainsi, le pH de l'eau est souvent ajusté en utilisant des solutions alcalines pour améliorer l'efficacité de l'élimination de l'ammoniac et, finalement, réajusté à la neutralité après l'élimination de l'ammoniac (Zhu et al., 2005).

Cependant, cela nécessite des équipements et des produits chimiques supplémentaires avec un coût d'exploitation élevé. L'inconvénient majeur de cette technologie repose sur le risque élevé de colmatage ainsi que les coûts élevés liés au traitement à l'acide.

Ces dernières années, les procédés membranaires sont devenus compétitifs dans l'élimination de l'azote ammoniacal à partir d'effluents résiduels par rapport aux techniques conventionnelles. Parmi les procédés membranaires contrôlés par la pression, l'osmose inverse est traditionnellement considérée comme un bon moyen d'éliminer de l'azote ammoniacal de l'eau, en utilisant plusieurs types de membranes synthétiques (Bódalo et al., 2005). L'ion ammonium est efficacement éliminé par les membranes d'osmose inverse. L'efficacité d'élimination de ce dernier à partir d'une solution contenant un ion ammonium qui n'est pas complexé varie dans la gamme 5 – 60 %. La présence de cations métalliques dans l'eau peut contribuer à améliorer les rendements d'élimination de l'azote ammoniacal par complexation, atteignant parfois des valeurs de 99 % (Koyuncu et al., 2001).

Le système de membrane d'ultrafiltration avec une zéolite naturelle a offert une élimination élevée de l'azote ammoniacal de plus de 90 % dans une solution de concentration en azote ammoniacal de 10 mg/L (Imamura et al., 1996).

1.2.2.3 Enlèvement de l'azote ammoniacal par les algues

Dans ce type de procédés, des algues sont utilisées pour l'élimination de l'azote ammoniacal. Ce dernier est principalement converti en biomasse par photosynthèse grâce à des microorganismes à croissance rapide. L'utilisation d'algues dans l'élimination de l'azote ammoniacal présente un triple avantage : elle permet l'élimination de l'azote inorganique, la séquestration du CO₂ et la production de biomasse potentiellement intéressante pour la production d'aliments pour les animaux ou de biodiesel (Park et al., 2010). Le troisième point est souvent débattu en raison des sources de carburant alternatives actuellement disponibles et de la rentabilité de la production de masse de biodiesel (Liu, Clarens et Colosi, 2012).

1.2.2.4 Échange ionique avec résine

Les procédés à résines échangeuses de cations ont été utilisés pour le traitement de l'azote ammoniacal dans les eaux usées, mais à condition que leur teneur en cations alcalins soit faible. La technique d'échange d'ions est également utilisée dans le traitement des eaux usées des activités agricoles. Dans ce cas, des zéolites ont été utilisées (Perrin et al., 1998). L'adsorbant saturé peut ensuite être appliqué sur des champs agricoles comme engrais. Cependant, cette technique peut, à long terme, produire un accroissement de la teneur en aluminosilicate dans les sols et les rendre plus acides, ce qui est impropre à l'agriculture. Une meilleure solution consiste à utiliser la capacité d'échange d'ions naturelle du sol même.

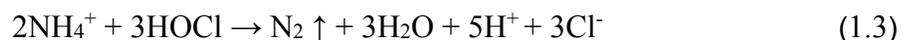
Le matériau d'échange d'ions et le type de régénérant doivent être choisis en fonction de la technologie utilisée pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal des eaux usées. La struvite est une substance cristalline blanche, composée de magnésium, d'ammonium et de phosphate dans des concentrations molaires égales ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La réaction globale (1.2) de formation est la suivante (Bouropoulos et Koutsoukos, 2000) :



Il est préférable d'utiliser de la zéolite naturelle comme matériau échangeur d'ions, car elle permet d'éliminer sélectivement l'ammonium des eaux usées et d'éviter les précipitations de calcium et de magnésium à pH élevé (Malovanyy et al., 2013).

1.2.2.5 Chloration au point critique

Dans ce genre de procédé, l'élimination d'azote ammoniacal est assurée par l'ajout de chlore gazeux dans l'eau à traiter (qui se transforme alors en HOCl ou OCl⁻) visant à produire une oxydation en azote gazeux N₂. Ce processus présente la réaction générale suivante (réaction 1.3) :



L'inconvénient principal de ce procédé réside dans une consommation élevée en chlore, qui représente en pratique environ 8 à 10 fois la quantité d'azote ammoniacal à oxyder. Pour cela, il est fortement recommandé d'abaisser préalablement la teneur en azote ammoniacal avec des filtres biologiques (CIFEC, 1998). De plus, la chloration de solutions de l'azote ammoniacal génère des produits secondaires indésirables telles les chloramines (réaction 1.4) qui affectent le goût et la qualité de l'eau (De Laat et al., 2009).



La Figure 1.4 illustre la relation entre la concentration totale de chlorure résiduelle et la concentration d'azote ammoniacal par rapport à la concentration de chlore appliquée. Dans un premier temps, le monochloramine (NH_2Cl) puis le dichloramine sont formées, tandis que la concentration d'azote ammoniacal diminue, et le chlore libre apparaît dans l'eau.

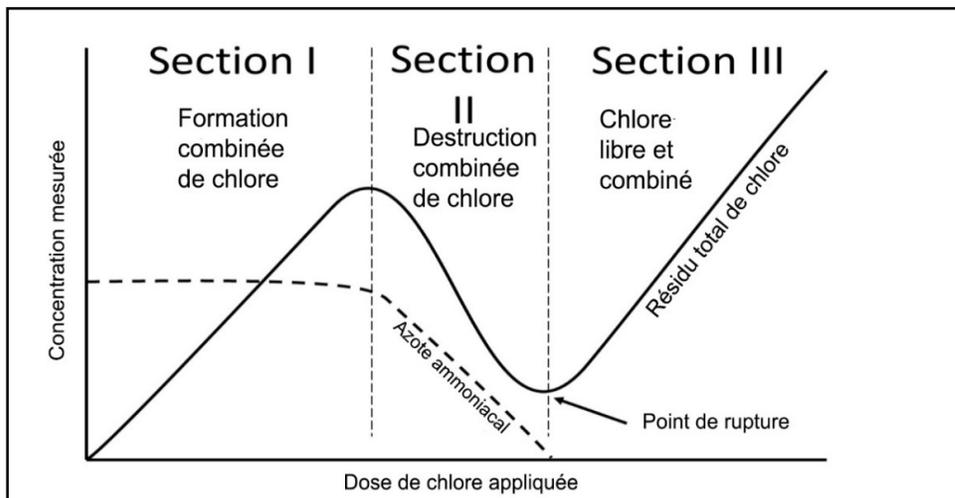
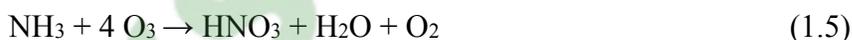


Figure 1.4 : La méthode de break-point
Source : inspiré (Lee et Lin, 2007)

Lorsque le point de rupture est atteint, tout l'ammonium est converti en trichloramine (NCl_3) et l'azote ammoniacal disparaît totalement. Les composés trichloro-aminés sont instables et se décomposent en azote gazeux (N_2). Les chloramines formées donnent une odeur désagréable à l'eau traitée.

1.2.2.6 Ozonation

Le processus d'élimination d'azote ammoniacal par ozonisation implique une oxydation en nitrate et nitrite, tel que la montre la réaction 1.5. Selon cette réaction, la présence de protons comme produit d'oxydation peut défavoriser le processus. Ainsi, il est permis d'affirmer qu'un tel procédé est défavorisé par des pH acides. Le principal inconvénient de ce type de procédé réside dans la formation de nitrates, dont l'élimination requiert une réduction supplémentaire en azote gazeux. Des études approfondies sur les réactions de la matière organique avec les oxydants d'ozone et les halogènes, en particulier la cinétique de la réaction, devraient également être envisagées.



La production d'ozone est généralement effectuée grâce à la production de décharges à haut voltage dans un air sec ou de l'oxygène pur. Le principe repose sur le passage du fluide gazeux entre deux surfaces parallèles où une différence de potentiel électrique est appliquée. Ce procédé est le plus intéressant pour des applications environnementales. La Figure 1.5 montre le schéma d'un type de réacteur expérimental utilisé en ce sens (Yang, Uesugi et Myoga, 1999). Des eaux usées synthétiques sont alors introduites en continu dans le réacteur par le haut et l'ozone (O_3) est injecté par le bas de la colonne.

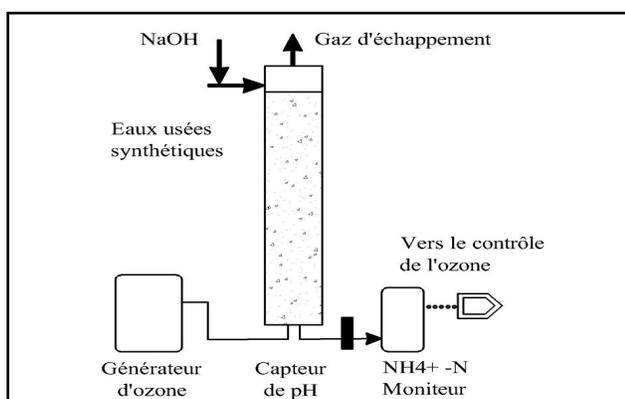


Figure 1.5 : Schéma du réacteur
Source : inspiré (Yang, Uesugi et Myoga, 1999)

Le pH de l'effluent est ajusté automatiquement à une valeur de consigne en pompant une solution de NaOH 1 M à partir du sommet du réacteur. La décomposition d'azote ammoniacal en N_2 dans les eaux usées est réalisée par ozonation en présence de bromures avec une efficacité élevée. L'ajustement du rapport Br/N, du pH et de la concentration initiale d'ammoniac permet d'obtenir la condition optimale pour l'élimination de l'azote ammoniacal.

1.3 Électro-conversion de l'azote ammoniacal

Parmi les méthodes de traitement d'azote ammoniacal, le procédé électro-conversion est l'une des plus prometteuses, puisqu'elle produit deux gaz totalement inoffensifs, soit l'azote N_2 et l'oxygène moléculaire O_2 . Cette technique fait l'objet d'un intérêt croissant en recherche en raison de son rendement élevé, des conditions de fonctionnement ambiantes, des petites tailles d'équipement, une production minimale de boues, un démarrage rapide et son caractère écologique (Mook et al., 2012).

1.3.1 Principe

Le principe de l'électro-conversion de l'azote ammoniacal est basé sur la réduction de ce dernier en azote gazeux à la cathode et l'oxydation de l'eau en oxygène gazeux à l'anode en appliquant un courant électrique à travers une solution aqueuse. Selon les conditions opératoires adoptées, la réaction de réduction peut être plus ou moins complète et peut donner naissance à des espèces intermédiaires tels les nitrites, les nitrates ou l'azote gazeux. La Figure 1.6 montre un exemple d'une cellule électrochimique.

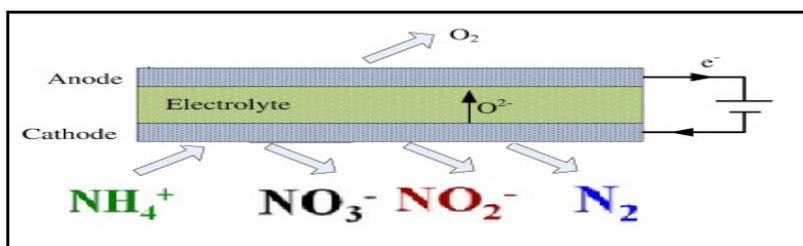
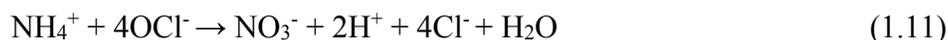
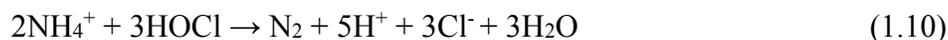


Figure 1.6 : Cellule électrochimique

Les principales réactions (ou demi-réactions) électrochimiques d'azote ammoniacal sont les suivantes (Torgal et Jalali, 2011) :



Si les ions nitrates se forment lors de l'oxydation de l'ammoniac, ils peuvent être réduits en nitrites, en azote et même en ammoniac à la cathode. Toutefois, en raison de la présence d'acide hypochloreux HOCl et d'ions hypochlorites OCl⁻, le nitrite ou l'ammoniaque pourraient être rapidement oxydé à nouveau (Li et al., 2009a).

Une réaction (demi-réaction) à l'anode implique la formation d'hydrogène par électrolyse de l'eau :



1.3.2 Paramètres influençant l'électro-conversion de l'azote ammoniacal

L'efficacité globale de réduction dépend de nombreux facteurs clés tels que : la composition des électrodes, la densité de courant, la concentration d'ions halogènes et le pH (Li et Liu, 2009). Ces facteurs se conjuguent pour déterminer si l'électro-conversion se produira et dans quelle mesure celle-ci se produit (c'est-à-dire en azote gazeux, en nitrites ou en nitrates). D'après Ding et al. (2010), la méthode électrochimique pourrait éliminer efficacement l'azote ammoniacal. Pour une densité de courant 10 mA/cm², l'efficacité d'élimination de ce dernier dans une solution contenant 0,3 g/L de NaCl atteint 90 %. Cette efficacité augmente avec la densité de courant et la concentration en Cl⁻ en raison de leur fort effet de coopération avec la densité de courant.

Les matériaux des anodes les plus courants utilisés dans ces procédés sont le platine et d'autres métaux et alliages nobles (Bunce et Bejan, 2011). Bunce et Bejan (2011) ont testé l'anode Pt, Ti/RuO₂ DSA (anode dimensionnellement stable), le nickel, l'aluminium et les anodes en graphite et ont conclu que les électrodes d'aluminium et de nickel n'avaient pas une résistance à la corrosion suffisante pour l'électro-conversion de l'azote ammoniacal.

Différents types d'électrolyte, y compris l'électrolyte liquide, les sels fondus, la membrane composite et l'électrolyte à l'état solide ont été testés pour le traitement de l'azote ammoniacal. Les électrolytes liquides sont effectivement actifs à plus basse température par rapport aux autres électrolytes (Giddey, Badwal et Kulkarni, 2013).

1.3.3 Principaux travaux effectués sur l'électro-conversion d'ammonium

Le système AmmEl a fait l'objet d'essais pilotes à l'usine de traitement des eaux usées de la ville de Guelph. Le système utilise une approche en deux étapes pour traiter l'ammoniac; la première étape utilise l'échange d'ions, suivie par l'oxydation électrochimique de l'ammoniac capturé directement au gaz N₂. Ce procédé a été capable d'éliminer plus de 93 % de l'ammoniac de l'effluent avec des concentrations d'ammoniac d'entrée comprises entre 200 et 1000 mg/L. Les coûts d'exploitation du système AmmEl se situent entre 2,20 \$ et 2,40 \$ par kg N enlevé (Seed et al., 2003).

Le Tableau 1.1 résume quelques études effectuées pour l'électro-conversion de l'azote ammoniacal pour différents matériaux d'électrodes ainsi que les rendements obtenus.

Tableau 1.1 : Matériaux et potentiels utilisés

Matériel de l'électrode	Dimensions (mm)	Conditions	Rendement	Référence
<u>Cathode</u> Acier <u>Anode</u> RuO ₂ /Ti	176 × 38 × 1	<ul style="list-style-type: none"> • V réacteur = 350 mL • [NH₄⁺] = 27,8 mg-N/L • V solution = 4 L • Débit = 150 mL/min • Temps = 1,5 h • Densité de courant = 13,8 mA/cm² • Zéolite : clinoptilolite • [Cl⁻] = 330 mg/L 	80 %	(Huang et al., 2014)
<u>Cathode</u> Cu : 62,2 % (M/M) Zn : 37,8 % (M/M) <u>Anode</u> RuO ₂ /Ti	150 × 50	<ul style="list-style-type: none"> • V réacteur = 225 mL • Masse zéolite sythetique = 200 g • Densité de courant = 40 mA/cm² • pH = 7,0-8,0 • V solution = 150 ml • Temps = 3h • [NH₄⁺] = 25 mg N/L; • [NaCl] = 544 mg/L; • [NaOH] = 1,0 mol/L; • [H₂SO₄] = 0,5 mol/L 	98 %	(Li et al., 2009b)
<u>Cathode</u> Acier <u>Anode</u> RuO ₂ /Ti	172 × 38 × 1	<ul style="list-style-type: none"> • D = 10 mm • V réacteur = 225 mL • V solution = 4 L • Débit = 150 mL/min • [NH₄⁺] = 32 mg-N/L • Densité de courant = 15,4mA/cm² • pH = 7,0 • [Cl⁻] = 300 mg/L • V solution = 150 mL • Temps = 2,5 h 	88 %	(Li et Liu, 2009)

1.3.4 Problématique de l'électro-conversion de l'azote ammoniacal

En dépit des applications prometteuses qu'offre la réduction électrochimique d'azote ammoniacal, encore aujourd'hui, ce procédé montre des limitations qui réduisent beaucoup son efficacité. Le platine est l'un des matériaux les plus performants pour catalyser la réaction. Malgré tout, la réduction d'électro-conversion d'azote ammoniacal sur le Pt s'effectue avec une faible cinétique qui nécessite une surtension d'oxydation élevée et, conséquemment, implique une consommation d'énergie significative. En plus, les performances électrocatalytiques tendent à se dégrader rapidement en raison de l'empoisonnement du catalyseur. Une électrode pour ce type de réaction nécessite donc une surface active élevée, ce qui se traduit par un contenu important de Pt. L'amélioration de l'activité de l'électro-conversion est difficile, car l'électro-conversion d'azote ammoniacal est une réaction complexe et sensible à de nombreux facteurs au niveau de l'électrode et de l'électrolyte. Jusqu'à ce jour, des progrès limités ont été rapportés.

1.4 Zéolites

En 1756, le minéralogiste Baron Crönstedt découvre la Stilbite (type de zéolite). Ce minéral dégage une grande quantité d'eau sous l'effet de la chaleur et donnait l'impression de bouillir à chaud. Crönsted le baptisa « zéolithe », du grec « zeo », qui veut dire « bouillir » et « lithos » qui signifie « pierre ». Les zéolites et les aluminosilicates en général comptent parmi les minéraux les plus abondants sur la Terre. Les zéolites sont des aluminosilicates comportant une matrice cristalline globalement chargée négativement permettant ainsi l'échange cationique. En effet, le cation NH_4^+ peut être capté par les sites actifs de la zéolite qui, selon leur espèce (plus de 150 variétés), possède des cations échangeables de différentes familles (p. ex. : K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) (Inglezakis et Zorpas, 2012).

1.4.1 Structure

Au cours des dernières décennies, l'intérêt a été renouvelé pour les zéolites ce qui a conduit à la détermination des structures cristallines. Il existe près de 150 types de zéolites, telles que la clinoptilolite, la chabazite, la phillipsite, la mordénite, etc.(Lenntech, 2017).

Les zéolites sont des solides cristallins tridimensionnels et microporeux avec une structure de type tétraèdre SiO_4 et AlO_4 lié par des ponts oxygène et disposé en feuillets tout comme les argiles (Rehakova et al., 2004). La Figure 1.6 illustre la structure 3D d'une zéolite.

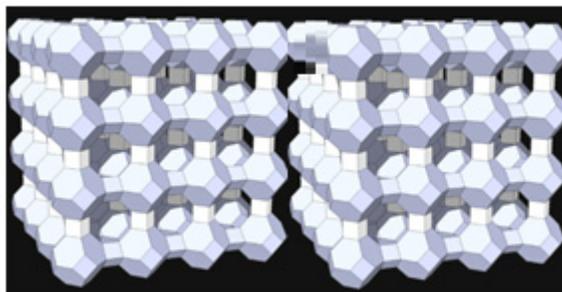


Figure 1.7 : Structure 3D d'une zéolite inspiré (Wikiwand, 2016)

Chacun des quatre sommets du tétraèdre est occupé par un anion d'oxygène O^- , et chaque anion d'oxygène est partagé par deux tétraèdres. De ce fait, le squelette d'une zéolite a toujours deux atomes d'oxygène pour un atome métallique. La proportion Al/Si d'aluminium par rapport au silicium peut théoriquement varier entre 0 et 1. Cette proportion ne peut pas dépasser 1/2, du fait de la répulsion électrostatique entre les tétraèdres d'alumine qui ne favorise pas l'assemblage pour des proportions plus importantes (Auerbach, Carrado et Dutta, 2003).

1.4.2 Capacité d'échange cationique (CEC)

La zéolite possède une charge négative qui fournit un piège idéal pour les cations positifs tels que l'azote ammoniacal, le sodium, le potassium, le baryum et le calcium. Les ions carbonates et nitrates sont attirés par la charge négative dans les zéolites. Par conséquent, les cations métalliques alcalins et alcalins sont attirés de la même manière et l'eau peut être

absorbée par les zéolites (Mumpton, 1999). Les cations adsorbés sont relativement mobiles en raison de leur faible attraction et peuvent être remplacés en utilisant les techniques d'échange d'ions standard, ce qui rend les bons échangeurs d'ions de zéolites. La capacité d'échange cationique (CEC) varie selon la masse d'une résine, la concentration du polluant à adsorber et la température. Plusieurs modèles ont été présentés pour décrire le processus mis en jeu. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est l'un des plus validés par la littérature (Karadag et al., 2006). Le Tableau 1.2 illustre les caractéristiques physiques de certaines zéolites naturelles.

Tableau 1.2 : Caractéristiques physiques de certaines zéolites naturelles.

Source : (Polat et al., 2004)

Zéolite	Porosité [%]	Stabilité à la chaleur	Capacité d'échange d'ions [meq/g]	Densité volumique [g/cm³]	Densité granulométrique [g/cm³]
Analcime	18	Haute	4,54	2,24-2,29	1,85
Chabazite	47	Haute	3,84	2,05-2,10	1,45
Clinoptilolite	34	Haute	2,16	2,15-2,25	1,15
Erionite	35	Haute	3,12	2,02-2,08	1,51
Heulandite	39	Faible	2,91	2,18-2,20	1,69
Mordenite	28	Haute	4,29	2,12-2,15	1,70
Phillipsite	31	Moyenne	3,31	2,15-2,20	1,58

La clinoptilolite, l'une des zéolites naturelles les plus utilisées, est appliquée en tant que tamis chimique, l'échange d'ions, la filtration, l'élimination des odeurs, l'adoucissement de l'eau ainsi que l'absorbant de gaz et d'odeurs. L'adéquation à de telles applications est due à sa grande quantité d'espaces poreux, à une résistance élevée aux températures extrêmes et à une structure basique chimiquement neutre. La clinoptilolite peut facilement absorber l'ammoniac

et d'autres gaz toxiques de l'air et de l'eau et peut donc être utilisée dans des filtres, tant pour des raisons de santé que pour l'élimination des odeurs (Polat et al., 2004).

1.4.3 Application de la zéolite dans la réduction de l'azote ammoniacal

La zéolite est considérée parmi les meilleurs adsorbants d'ammonium dans le domaine de traitement des eaux usées grâce de leur structure poreuse hautement développée, sa grande surface spécifique et sa capacité d'échange considérable en vers l'ammonium. Il existe de nombreux types de zéolite, mais la clinoptilolite est la zéolite la plus couramment utilisée pour l'élimination de l'azote ammoniacal en raison de son abondance et de sa sélectivité pour ce dernier (Wen, Ho et Tang, 2006).

Les configurations de canal pour la clinoptilolite sont listées au Tableau 1.3. Les rayons hydratés moyens pour les cations communément échangés dans l'eau traitée pour l'élimination de l'ammoniac sont énumérés au Tableau 1.4. Lors de la comparaison des dimensions des canaux de la clinoptilolite avec les rayons hydratés moyens, on remarque que la diffusivité de l'ammonium et du potassium doivent être plus élevés que le magnésium et le calcium en raison de l'exclusion de la taille.

Tableau 1.3 : Caractérisation des canaux de référence dans la clinoptilolite
Source : (Inglezakis et Zorpas, 2012)

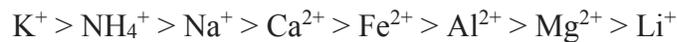
Dimensions du canal (Å)	Type du canal	Orientation axiale du canal
7,5 x 3,1	10	1
4,7 x 2,8	8	1
4,6 x 3,6	8	100

Tableau 1.4 : Rayon moyen hydraté des cations avec l'échange ionique de zéolite.

Source : (Conway, 1981)

Cations	Rayon hydraté (Å)
NH ₄ ⁺	3,31
Ca ²⁺	4,12
Mg ²⁺	4,28
Na ⁺	3,57
K ⁺	3,31

Voici les classements par sélectivité ionique de la clinoptilolite pour différents ions selon (Ames Jr, 1960) :



Sur la base de la sélectivité, la présence de cations de potassium sera une considération importante dans l'élimination de l'ammonium avec la clinoptilolite. L'efficacité de l'échange d'ions diminuera à des valeurs de pH plus élevées. Cependant, à faible pH, les ions hydrogène chargés positivement concourent pour les sites d'échange sur la zéolite (Koon et Kaufman, 1975). Le pH optimal pour l'échange d'ions avec de la zéolite a été démontré pour une valeur de 6 (Du et al., 2005). Selon (Koon et Kaufman, 1975), la zéolite fonctionne bien même à basse température, les quantités adsorbées totales et les pourcentages d'élimination totale de l'ion ammonium varient légèrement en fonction de différentes températures (Zheng et al., 2008).

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le présent chapitre détaille le dispositif expérimental, les caractéristiques des matériaux, les différentes méthodes suivies et les équipements analytiques employés ainsi que les caractéristiques des réactifs utilisés pendant l'étude du procédé d'électro-conversion de l'azote ammoniacal dans un milieu aqueux en présence de zéolite.

2.1 Description du montage

Les expériences électrochimiques de réduction de l'azote ammoniacal ont été réalisées à l'échelle de laboratoire avec une cellule composée d'un ensemble de six électrodes en cuivre-nickel (30%-70% MM) ou en acier. Le jeu d'électrodes a été agencé de telle sorte à créer une alternance entre les anodes et les cathodes. La distance entre les électrodes a été fixée à 4 mm à l'aide d'espaceurs en PVC. Chacune des électrodes présentait des dimensions identiques (longueur : 153 mm ; largeur : 77 mm ; épaisseur : 3 mm). Le jeu d'électrodes (anodes et cathodes) a été immergé dans une cellule rectangulaire d'un volume liquide de 1 L en PVC. Chaque groupe de trois anodes/cathodes a été connecté au générateur du courant (+/-). La Figure 2.1 montre le montage expérimental des électrodes en acier tandis que la Figure 2.2 schématise le dispositif expérimental.

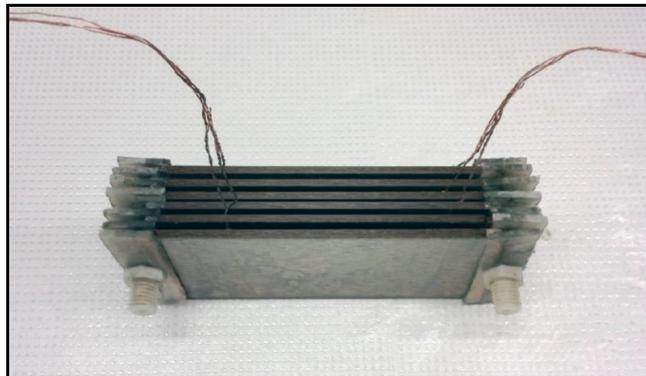


Figure 2.1 : Montage expérimental des électrodes en acier

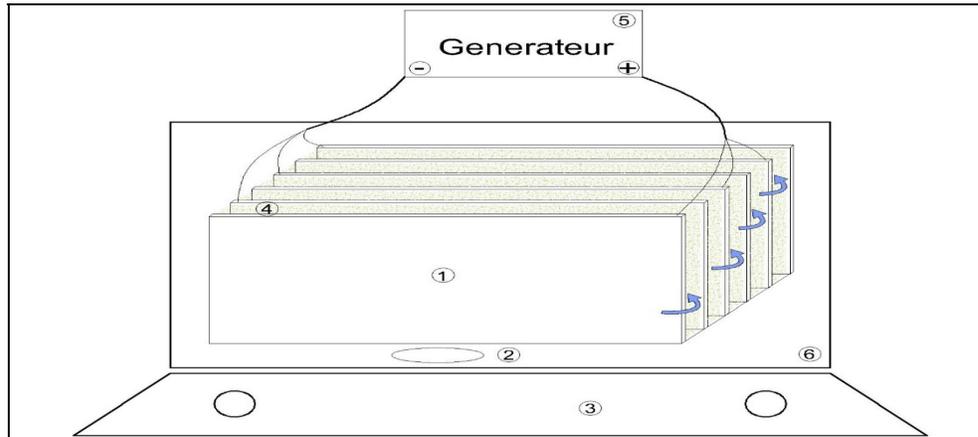


Figure 2.2 : Dispositif expérimental

[1 : électrodes; 2 : barreau magnétique; 3 : agitateur magnétique; 4 : électrodes, avec la zéolite imprégnée d'azote ammoniacal située entre les électrodes; 5 : générateur de courant; 6 : Volume liquide (1 L)]

2.2 Caractéristiques de la zéolite utilisée

La zéolite utilisée lors des essais est de type clinoptilolite (Figure 2.3). Cette zéolite est l'une de celles les plus utilisées dans le domaine de traitement des eaux grâce à ses propriétés physico-chimiques avantageuses telles que sa capacité d'échange cation (CEC) appréciable et sa stabilité chimique aux éventuelles fluctuations de pH. Le Tableau 2.1 présente les principales caractéristiques de ce matériau. La clinoptilolite utilisée dans le cadre de cette étude possède une CEC en azote ammoniacal de 25,2 à 29,7 mg-NH₄⁺/g de zéolite (1,40 à 1,65 meq/g) (Wang et Peng, 2010).

Tableau 2.1 : Caractéristiques de la zéolite clinoptilolite
Source : (BRZ, 2017)

Formule moléculaire	(Na, K, Ca) ₂₋₃ Al ₃ (Al, Si) ₂ Si ₁₃ O·12H ₂ O
Capacité d'échange cationique (CEC) théorique (meq/g)	1,40 à 1,65
Surface spécifique (m ² /g)	24,9
Masse volumique apparente (kg/m ³)	880-960
Dureté (Mohs)	4
Couleur	Verte pâle

La masse théorique de la clinoptilolite nécessaire pour capter 1000 mg-NH₄⁺ dans un volume d'un litre est de 39,7 g de zéolite. Les expériences ont toutefois impliqué une masse initiale de 150 g de zéolite pour garantir la fixation de la totalité de l'azote ammoniacal.

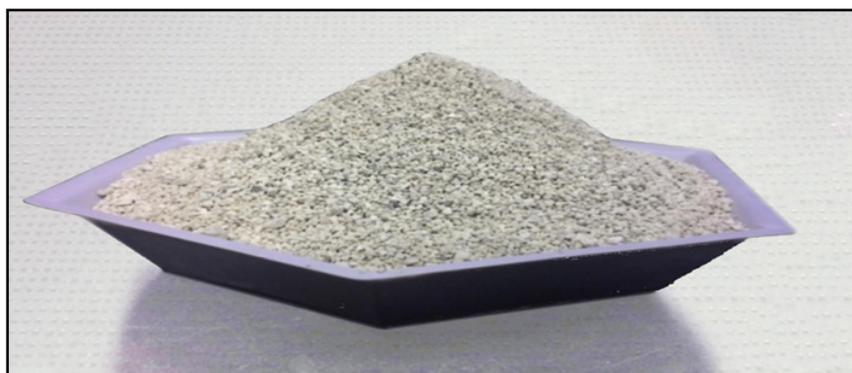


Figure 2.3 : Zéolite clinoptilolite

2.3 Électrodes utilisées

Deux matériaux d'électrodes ont été choisis dans cette étude pour leur bonne conductibilité électrique, à savoir le cuivre-nickel (30-70 % M/M) et l'acier. Leurs caractéristiques spécifiques sont fournies au tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Caractéristiques d'électrodes

Cuivre-nickel		Acier	
Type	--	Type	AISI 1018
Cu	30 %	Fe	98,8 – 99,3 %
Ni	70 %	C	0,14 %
-	-	Mn	0,60 – 0,90 %
-	-	P	≤ 0,04 %
-	-	S	≤ 0,05 %

- cuivre-nickel : ce matériau est caractérisé par son excellente résistance à l'usure et ses propriétés anticorrosives. Sa résistance chimique n'est pas négligeable, surtout à la corrosion à l'eau de mer. Son potentiel d'électrode est adapté aux eaux marines. Il résiste bien à l'encrassement biologique;
- acier : il s'agit d'un alliage à base de fer, caractérisé par une bonne conductibilité électrique et une résistance élevée à la corrosion chimique à des bas pH et des potentiels élevés. L'acier utilisé a été de type AISI 1018. Il est caractérisé par sa faible teneur en carbone (C : 0,14 %).

2.4 Mode opératoire

Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante, soit $22 \pm 3^\circ\text{C}$. Chacune des expériences d'électro-réduction de l'azote ammoniacal (préalablement fixé sur la zéolite ou en solution sans présence de zéolite) a été conduite sur une durée de 150 minutes. La concentration initiale des solutions a été contrôlée par l'analyse d'un échantillon d'eau prélevé avant le démarrage de la réaction ($t = 0$). Durant chacune des expériences, des échantillons de 5 g de zéolite ont été prélevés périodiquement toutes les 30 minutes pour les fins de dosage de l'azote ammoniacal (NH_4^+). Chacun des échantillons de 5 g de zéolite prélevé a été imprégné durant 24 h, sous agitation continue, à température ambiante, par une solution de NaCl de 50 g/L (volume de 50 mL) de manière à désorber par échange d'ions l'azote ammoniacal fixé. Après 24 h, la solution a été séparée à l'aide un filtre en fibre de verre d'une porosité de 1,2-1,5 μm , puis récupérée pour le dosage de l'azote ammoniacal libéré par échange cationique dans la solution. Des échantillons d'eau ont quant à eux été prélevés toutes les 30 minutes pour les fins d'analyses des nitrates (NO_3^-), du pH, de l'alcalinité ou encore du chlore actif libre ($\text{HOCl} + \text{OCl}^-$).

Lors des expériences impliquant la zéolite, dans une première étape, 150 g de zéolite ont été introduits uniformément en « sandwich » entre les électrodes. Le jeu d'électrodes a ensuite été introduit dans la cellule contenant la solution préparée d'azote ammoniacal [NH_4Cl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ préparée avec de l'eau du robinet de la Ville de Montréal], puis agité pendant

24 h afin de fixer le maximum d'azote ammoniacal. Toutes les expériences ont été réalisées avec une solution d'imprégnation initiale de 776 mg-N-NH₄⁺/L. La solution résiduelle a ensuite été retirée. Ensuite, approximativement 5 g de zéolite ont été prélevés afin d'estimer la quantité d'azote ammoniacal fixée sur la zéolite. Dans une seconde étape, une nouvelle phase aqueuse de 1 L d'eau de robinet [exempte d'azote ammoniacal lorsque celui-ci a été fixé sur la zéolite; ou en présence d'azote ammoniacal en solution en cas d'absence de zéolite (témoin)] a été introduite dans le réacteur en vue de réaliser l'essai d'électro-conversion.

2.5 Paramètres analysés et réactifs employés

Le Tableau 2.3 présente les paramètres analysés, les méthodes correspondantes ainsi que le matériel spécifique employé. Les analyses d'azote ammoniacal, de nitrates/nitrites et d'alcalinité ont été réalisées en accord avec les méthodes tirées du manuel *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA et WEF, 1995). L'analyse du chlore actif (HOCl + OCl⁻) a été réalisée en accord avec la méthode HACH 8021.

Tableau 2.3 : Paramètres analysés, méthodes et matériel

Paramètre mesuré	Méthode	Matériel
NH ₄ ⁺	SMEWW ^[A] Méthode 4500 NH ₃ C	Distillateur <i>P Selectra Pro-Nitrous</i> (titrage manuel)
NO ₂ ⁻ / NO ₃ ⁻	-	Spectrophotomètre UV-Visible <i>Cary 300 Bio MB100</i> . FTIR
Chlore actif (HOCl + OCl ⁻)	HACH WAH Méthode 8021 (HR)	Spectrophotomètre <i>HACH DR-2700</i> Cellule en verre de 10 mL
Alcalinité	SMEWW ^[A] Méthode 2320 B	<i>OAKTON OH/Con 510 série</i>
pH	SMEWW ^[A] Méthode 4500-H+ pH	<i>OAKTON OH/Con 510 série</i>
Température	---	Thermomètre gradué
Perte de masse (électrodes)	Gravimétrique	Modèle : balance Canada Résolution : ± 0,01 g

^[A] SMEWW : *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

Concernant la préparation des solutions enrichies en azote ammoniacal, elles ont été préparées en utilisant des cristaux de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) de la compagnie Anachemia ou sulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ de la compagnie A&C American Chemicals Ltd.

En ce qui concerne la perte en masse des électrodes, la procédure suivante a été respectée. Les électrodes ont d'abord été polies avec un papier abrasif (Gator power, P80), puis immergées dans une solution basique de NaOH (0,01 M) pendant quelques minutes. Elles ont ensuite été trempées dans une solution acide composée de HCl (0,01M), puis rincées à l'eau et séchées sous un flux d'air ambiant. Les électrodes ont été finalement pesées une à une à l'aide d'une balance analytique.

2.6 Rendement de la réduction d'azote ammoniacal

Le rendement de réduction est déterminé par la mesure de la concentration d'azote ammoniacal dans la zéolite au début et à la fin de chaque essai expérimental. Le volume de la solution réactionnelle et la masse de zéolite étant considérés pratiquement constants compte tenu des faibles quantités prélevées, l'expression du rendement est donnée par l'équation 2.1.

$$\rho = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad (2.1)$$

où :

- ρ : rendement (%);
- C_i : concentration initiale (mg-N/L);
- C_f : concentration finale (mg-N/L).

2.7 Énergie consommée

La quantité d'énergie consommée lors du traitement électrochimique pour la réduction d'azote ammoniacal a été déterminée selon l'équation 2.2.

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t}{m} \quad (2.2)$$

où :

- E : énergie consommée (kWh/g-N);
- U : potentiel (V);
- I : intensité du courant (A);
- t : temps (h);
- m : masse d'azote ammoniacal électro-convertit (g-N).

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

Le présent chapitre présente les résultats découlant des différentes expériences électrochimiques visant l'enlèvement de l'azote ammoniacal. Les résultats sont comparés entre eux sur la base des rendements d'élimination de l'azote ammoniacal, de la variation de pH ou d'alcalinité, de la perte de masse en niveau des électrodes, etc.

3.1 Expériences préliminaires

Les résultats expérimentaux ont été obtenus avec deux types de matériaux d'électrode (nickel-cuivre et acier), en présence de clinoptilolite ou non, selon différentes durées et potentiels électriques imposés. En absence de clinoptilolite, la concentration d'azote ammoniacal a été fixée à 776 mg-N/L (volume de 1 L d'eau du robinet) ; en présence de zéolite, une concentration équivalente à 600 mg-N/L a été préalablement fixé sur la masse de 150 g de zéolite intercalée entre les électrodes, et ce, dans un volume d'eau du robinet de 1 L (exempte d'azote ammoniacal).

3.1.1 Réaction avec l'électrode de nickel-cuivre

3.1.1.1 Évaluation du rendement

La Figure 3.1 illustre la variation du rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal dans l'intervalle de potentiel allant de 0 à 5 V et pour une durée d'essai de 150 minutes, et ce, pour deux conditions expérimentales : (a) azote ammoniacal libre dans la solution (témoin) et (b) azote ammoniacal fixé sur la zéolite. Les résultats montrent que le rendement d'enlèvement de l'azote libre en solution est inférieur à celui où l'azote est fixé sur la zéolite. Le rendement de conversion de l'azote ammoniacal fixé sur la zéolite est supérieur à 76 % pour 150 min de réaction et un potentiel de 5 V (Fig. 3.1.b), mais de seulement 40 % lorsque l'azote ammoniacal est dispersé dans la solution (Fig. 3.1.a). De manière générale, un

ralentissement considérable de l'accroissement du rendement dans le temps est constaté pour le cas de l'azote ammoniacal fixé sur la zéolite à partir de 60 min lorsque le potentiel appliqué augmente.

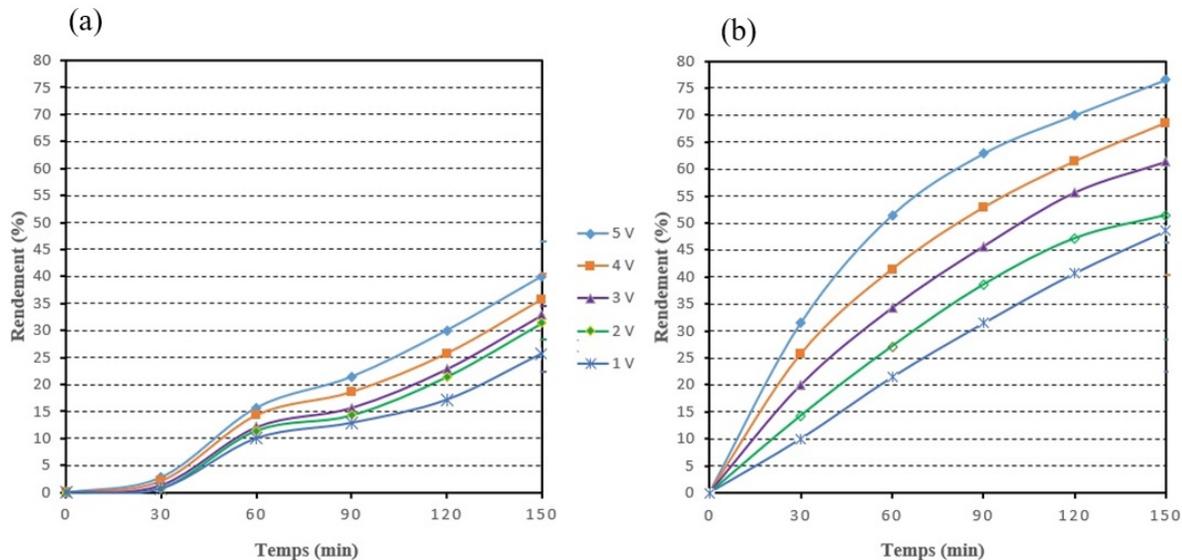


Figure 3.1 : Variation de rendement d'électro-conversion de NH_4^+ au cours du temps en l'absence (a) et en présence (b) de clinoptilolite saturée d'azote ammoniacal. $V = 1 \text{ L}$; masse de zéolite = 150 g (dans le cas b); $[\text{NH}_4^+]_0 = 700 \text{ mg-N/L}$; pH initial = 7,5; $D = 4 \text{ mm}$; 6 électrodes en cuivre-nickel (70%-30 %): 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U : 1,0 \text{ à } 5,0 \text{ V}$; densité de courant : 1,72 à 17,2 mA/cm^2 .

3.1.1.2 Variation de la vitesse de conversion

La vitesse de conversion de l'azote ammoniacal est donnée par l'équation 3.1.

$$d[\text{NH}_4^+]/dt \text{ (mg N} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (3.1)$$

Comme tendance générale, une variation de la vitesse d'électro-conversion de l'azote ammoniacal a été observée en fonction de temps, et passe par une valeur maximale (Fig. 3.2). L'intensité du maximum semble croître avec le potentiel, la valeur la plus élevée (9 mg N- $\text{NH}_4^+/\text{L}/\text{min}$) étant obtenue pour une valeur de 5 V. Le temps nécessaire pour atteindre ce

maximum est inversement proportionnel au potentiel, c'est-à-dire que 30-35 min sont nécessaires pour un voltage de 5 V et environ 60-65 min sont requises lorsque le potentiel est de 1 V. Si on suppose que ce maximum équivaut à un seuil où les réactions secondaires et apparaissent, alors il est possible de conclure que la sélectivité dure plus longtemps pour les faibles potentiels, ce qui est en concordance avec les résultats obtenus.

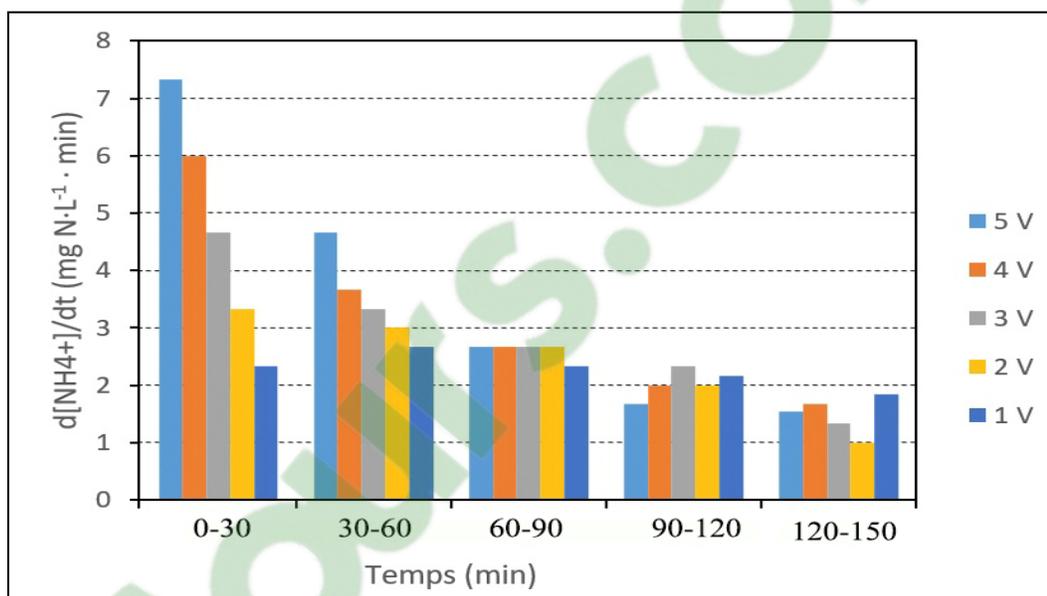


Figure 3.2 : Variation de la vitesse d'électro-conversion de l'azote ammoniacal au cours du temps. $V = 1 \text{ L}$; masse de zéolite = 150 g (dans le cas b); $[\text{NH}_4^+]_0 = 700 \text{ mg-N/L}$; pH initial = 7,5; $D = 4 \text{ mm}$; 6 électrodes en cuivre-nickel (70 %-30 %): $15,2 \text{ cm} \times 7,62 \text{ cm} \times 0,03 \text{ cm}$; $U : 1,0 \text{ à } 5,0 \text{ V}$; densité courant : 1,72 à $17,2 \text{ mA/cm}^2$.

3.1.1.3 Variation de la concentration de l'azote ammoniacal dans le mélange réactionnel

La variation de la concentration de l'azote ammoniacal dans l'eau du réacteur a été suivie au cours de temps (Figure 3.3) pour un potentiel imposé de 5 V. Les résultats montrent que la réaction de fixation de l'azote ammoniacal par la zéolite est non réversible, car la concentration d'ammonium libérée atteint une valeur maximale et reste constante.

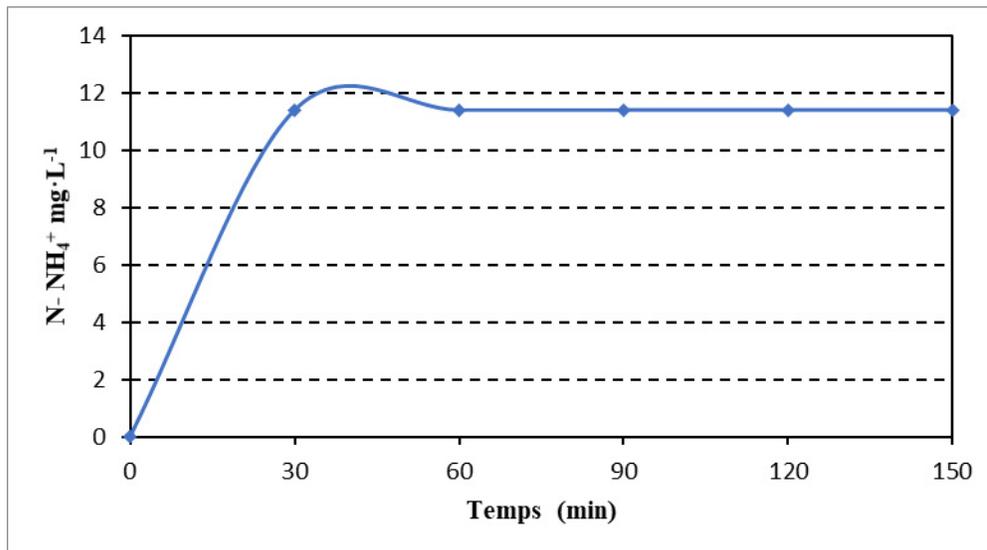


Figure 3.3 : Variation de concentration de NH_4^+ dans l'eau au cours de temps. $V = 1 \text{ L}$; masse de zéolite = 150 g; $[\text{NH}_4^+]_0 = 700 \text{ mg-N/L}$; pH initial = 7,5; $D = 4 \text{ mm}$; 6 électrodes en cuivre-nickel (70 %-30 %): 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U : 5,0 \text{ V}$; densité de courant : 17,2 mA/cm².

La Figure 3.3 montre une libération d'une quantité d'azote ammoniacal de l'ordre de 11,5 mg·L⁻¹ à 30 minutes, ce qui est négligeable par rapport à quantité initiale contenue dans la zéolite (700 mg·L⁻¹). Il apparaît ainsi clairement que la fixation de l'azote ammoniacal par la zéolite est quasi irréversible.

3.1.1.4 Dosage des nitrates

Le dosage des sous-produits réactionnels présent dans l'eau fait apparaître une faible proportion en ions nitrates (Figure 3.4) au potentiel imposé de 5 V. L'augmentation de la teneur en nitrates par rapport à celle initiale, indique une conversion de celui-ci en nitrates, du moins en partie. Cette proportion de nitrates atteint à peine 5 mg N·L⁻¹ à 30 min, ce qui représente moins de 7 % de la quantité initiale d'ions ammonium préalablement fixés sur la zéolite. Il faudrait mentionner qu'au-delà de 30 min de réaction, la formation de nitrates commence à décroître. Ceci confirme le fait que ce produit secondaire est un intermédiaire de réaction, les nitrates étant probablement convertis, à leur tour, en azote gazeux. Ce résultat est très intéressant, sachant que l'électro-conversion de l'ion ammonium pour 180 min de

temps de réaction atteint un rendement de 77 %. Cela signifie que la conversion de l'ion ammonium implique une sélectivité plus grande de près de $77\% - 7\% = 70\%$ pour la formation d'azote, sous forme gazeuse.

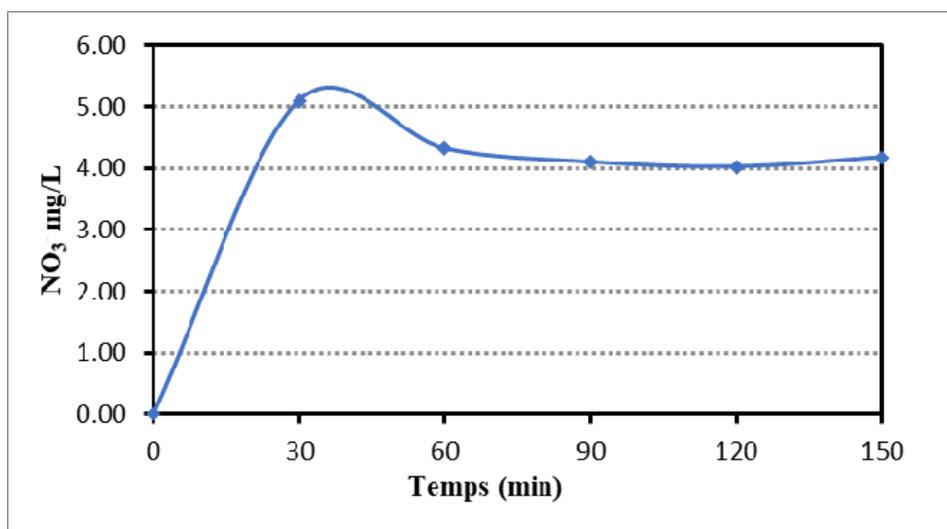


Figure 3.4 : Variation des nitrates au cours du temps. $V = 1$ L; masse de zéolite = 150 g; $[\text{NH}_4^+]_0 = 700$ mg-N/L; pH initial = 7,5; $D = 4$ mm; 6 électrodes en cuivre-nickel (70 %-30 %): 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U = 5,0$ V; densité de courant : 17,2 mA/cm².

3.1.2 Électrode en acier

Les conditions opératoires des expériences effectuées avec des électrodes en acier sont semblables à celles réalisées avec les électrodes en cuivre-nickel.

3.1.2.1 Évaluation du rendement

La Figure 3.5 illustre la variation de rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal pour une électrode en acier dans l'intervalle de potentiel allant de 1 à 5 V. Le rendement de la conversion de l'azote ammoniacal a atteint une valeur de 93 % après 150 min de réaction pour un potentiel de 5 V. Ce rendement représente un peu plus que le double de celui obtenu

sous un potentiel de 1 V. Également, il ressort que plus le temps de réaction est plus long, lorsque le degré de conversion de l'azote ammoniacal est élevé.

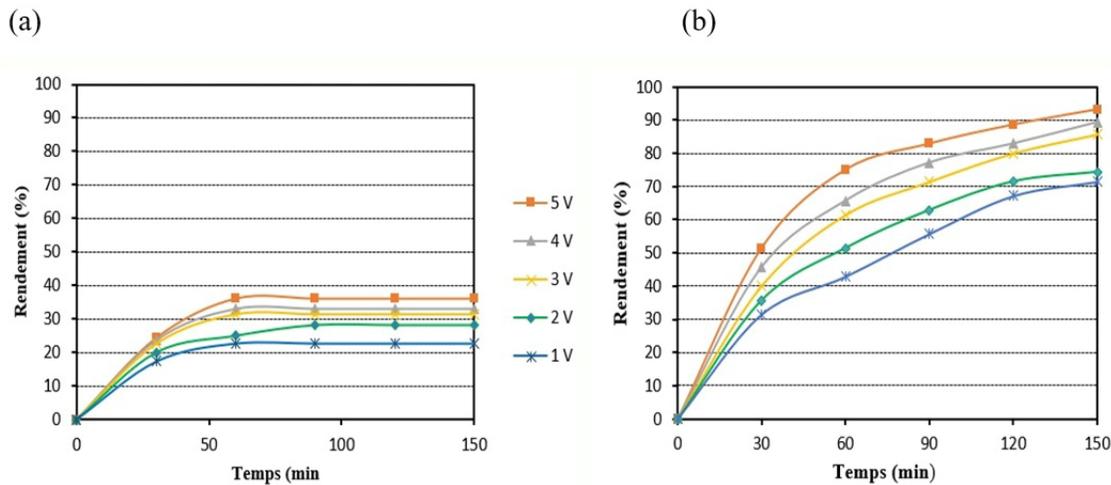


Figure 3.5 : Variation de rendement d'électro-conversion de NH_4^+ au cours du temps en l'absence (a) et en présence (b) de clinoptilolite saturée d'azote ammoniacal. $V = 1 \text{ L}$; masse de zéolite = 150 g (dans le cas b); $[\text{NH}_4^+]_0 = 700 \text{ mg-N/L}$; pH initial = 7,5; $D = 4 \text{ mm}$; 6 électrodes en acier : $15,2 \text{ cm} \times 7,62 \text{ cm} \times 0,03 \text{ cm}$; $U : 1,0 \text{ à } 5,0 \text{ V}$; densité de courant : $1,72 \text{ à } 17,2 \text{ mA/cm}^2$.

En l'absence de catalyseur (Fig. 3.5-a), le rendement atteint un palier au bout de 60-70 minutes d'électro-conversion de l'azote ammoniacal, correspondant à l'atteinte de l'équilibre réactionnel. Ce dernier peut être déplacé par l'accroissement du potentiel appliqué. En présence de catalyseur, cet équilibre est continuellement déplacé par la libération progressive de l'azote ammoniacal fixé par la zéolite, au fur et à mesure de sa consommation. La Figure 3.5-b montre un changement de pente à partir de 30 minutes pour toutes les courbes, quel que soit le potentiel imposé (1 à 5 V). Ce résultat présente une grande importance, puisqu'il permet de démontrer que ce changement de pente correspond à un changement de mécanisme. Si l'on suppose que l'étape initiale d'électro-conversion de NH_4^+ implique principalement la conversion en nitrates puis en azote, ce changement de mécanisme indique qu'après 30 min la conversion direction de l'azote ammoniacal en azote se déclenche plus tôt, et cela même à des faibles potentiels, permettant des économies d'énergie accompagnées d'un gain en sélectivité.

3.1.2.2 Variation de la vitesse de conversion

Les mesures expérimentales de la vitesse de réaction de conversion est proportionnelle au produit de concentrations d'azote ammoniacal affectée d'un exposant. La constante de proportionnalité K est appelée constante de vitesse. La Figure 3.6 présente la variation de vitesse de conversion de l'azote ammoniacal au cours du temps dans un intervalle de potentiel entre 1,0 et 5,0 V pour les électrodes en acier.

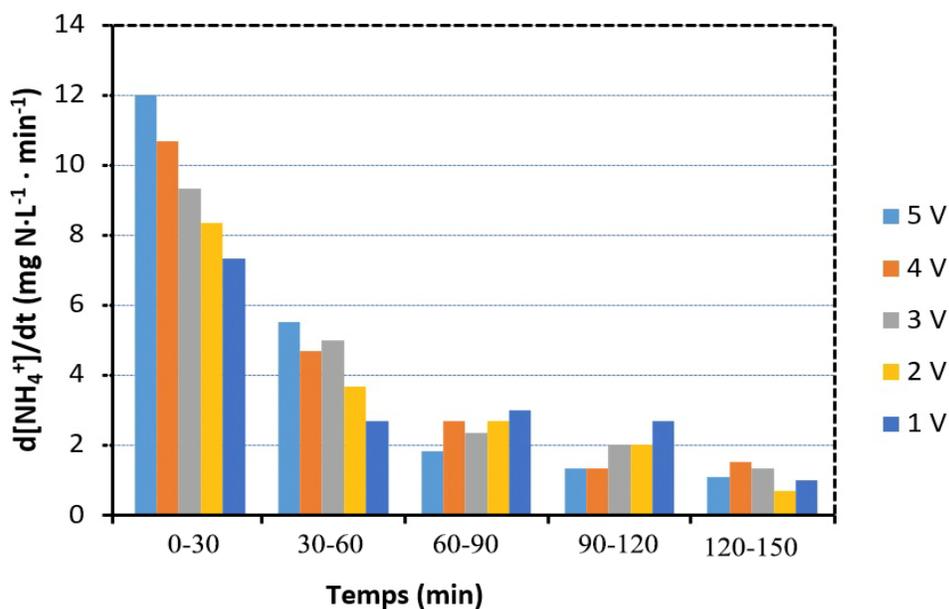


Figure 3.6 : Variation de vitesse d'électro-conversion de NH_4^+ au cours du temps. $V = 1 \text{ L}$; masse de zéolite = 150 g; $[\text{NH}_4^+]_0 = 700 \text{ mg-N/L}$; pH initial = 7,5; $D = 4 \text{ mm}$; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; U : 1,0 à 5,0 V; densité de courant : 1,72 à 17,2 mA/cm^2 .

Pour un intervalle de temps entre 0 et 150 min (Figure 3.6), les résultats obtenus pour le potentiel imposé de 5 V sont supérieurs à ceux des autres potentiels testés. La vitesse de réaction est proportionnelle à la valeur de potentiel imposé. Cependant, les résultats (courbes) évoluent à des vitesses différentes. La vitesse de conversion de l'azote ammoniacal est maximale dans l'intervalle de temps de 0 à 30 min quelle que soit la valeur de potentiel imposé. Ces vitesses diminuent au cours du temps.

3.1.2.3 Ordre de réaction de conversion

La Figure 3.7 montre que le processus de conversion de l'azote ammoniacal respecte une cinétique de premier ordre. En effet, une évolution linéaire de $\ln [\text{NH}_4^+]$ en fonction du temps. La constante K , estimée en min^{-1} pour chacun des potentiels étudiés et correspondant aux pentes de la Figure 3.7 ainsi que les coefficients de détermination (R^2) correspondants sont présentés au Tableau 3.1.

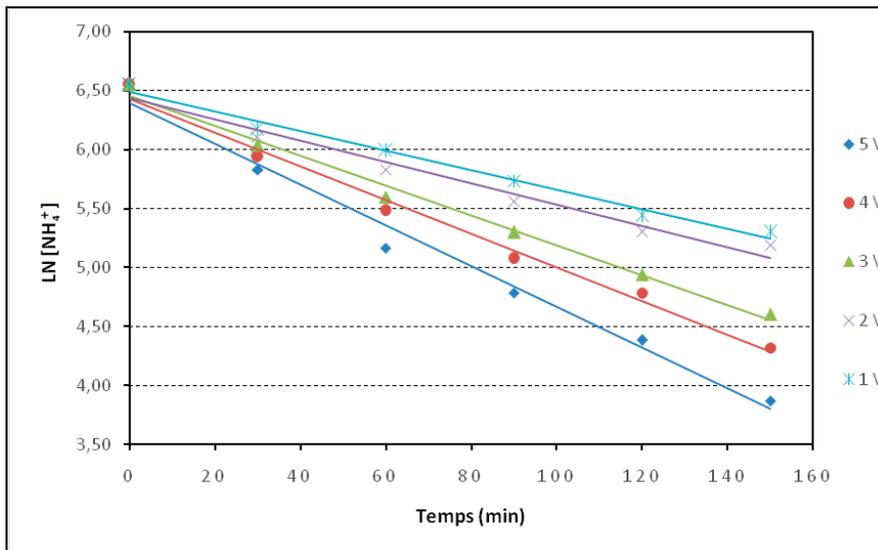


Figure 3.7 : Évolution du 1^{er} ordre de la réaction d'électro-conversion de NH_4^+ au cours du temps. $V = 1 \text{ L}$; masse de zéolite = 150 g; $[\text{NH}_4^+]_0 = 700 \text{ mg-N/L}$; pH initial = 7,5; $D = 4 \text{ mm}$; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U : 1,0 \text{ à } 5,0 \text{ V}$; densité de courant : 1,72 à 17,2 mA/cm^2 .

Tableau 3.1 : Variation des pentes K et des coefficients de détermination R^2 en fonction du potentiel imposé

Potentiel (V)	1	2	3	4	5
K (min^{-1})	0,008	0,009	0,013	0,014	0,017
R^2	0,987	0,970	0,990	0,988	0,984

Les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) sont relativement proches de 0,97- 0,99 ce qui est acceptable pour confirmer l'ordre unitaire du processus. Cette valeur entière de l'ordre de la réaction indique que la conversion de l'azote ammoniacal n'est pas un processus de surface impliquant des cinétiques supplémentaires de diffusion et d'adsorption. Ce résultat est très important, car il démontre clairement que la zéolite joue le rôle de réservoir de l'azote ammoniacal et de concentrateur du réactif au voisinage de sa surface et que la présence d'un champ électrique induit les transferts de charges nécessaires à cette réaction.

3.1.2.4 Dosage des nitrates

La Figure 3.8 résume la variation de la concentration des nitrates dans l'eau pendant le traitement électrochimique. Dans l'intervalle 0 à 150 minutes et pour un potentiel imposé allant de 1 à 5 V, les concentrations varient légèrement, avec une variation maximale ne dépassant pas $4 \text{ mg N}\cdot\text{L}^{-1}$. Les valeurs de concentrations sont relativement rapprochées entre elles malgré la variation de potentiel électrique imposé.

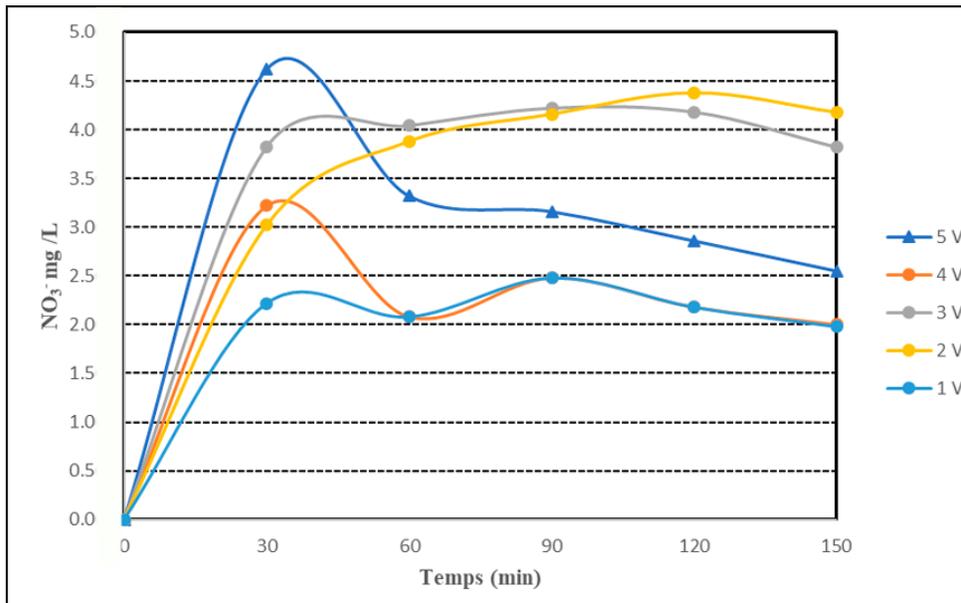


Figure 3.8 : Variation des nitrates au cours de temps pour des potentiels imposés allant de 1,0 à 5,0 V dans les mêmes conditions opératoires que précédentes.

Le dosage des nitrates durant l'électro-conversion de l'azote ammoniacal fait apparaître une faible diminution continue de ce produit secondaire dans le temps. Cette diminution de la teneur en nitrates contenue comme impureté de l'azote ammoniacal de départ suggère que l'électro-conversion du NH_4^+ n'implique pas forcément la formation de nitrates. Un autre fait important consiste dans l'accélération de la conversion des nitrates avec l'accroissement du potentiel imposé. Ainsi, la conversion de NH_4^+ produit peu ou pas de nitrates, et même en cas de formation de nitrates, la proportion de ce produit semble rester bien inférieure à sa consommation. Cela démontre que ce processus est plus sélectif pour une oxydation directe en azote en présence d'électrodes en acier. Il est permis de conclure que ce type de matériaux d'électrode implique un mécanisme différent de celui en présence d'électrodes Cu-Ni. Cet avantage majeur de l'acier s'ajoute aux rendements plus élevés obtenus en électro-conversion globale de l'azote ammoniacal.

3.1.2.5 Évolution du pH dans le temps

Le pH représente un bon indicateur du degré d'avancement d'une réaction électrochimique de la conversion de l'azote ammoniacal puisque le mécanisme dépend du pH (Ohmori, El-Deab et Osawa, 1999). Le pH a augmenté au cours du temps, mais d'une façon variable suivant le potentiel imposé (Figure 3.9).

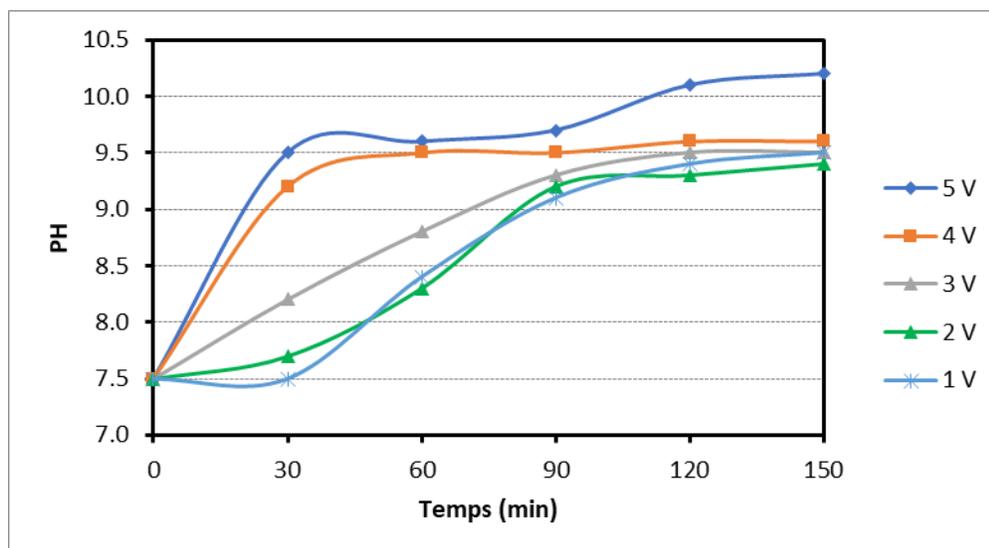


Figure 3.9 : Variation de pH au cours de temps pour des potentiels imposés allant de 1,0 à 5,0 V dans les mêmes conditions opératoires que précédentes.

Le pH mesuré est proportionnel à la conversion théorique de l'azote ammoniacal sur la base du bilan des réactions cathodique et anodique. La conversion de ce composé entraîne une consommation en protons par la réaction d'oxydation de l'eau. Plus la réaction d'oxydation est majoritaire, plus le bilan en protons sera déficitaire, ce qui entraîne une augmentation du pH du milieu d'électrolyse.

3.1.2.6 Évolution de l'alcalinité et pH

Le Tableau 3.2 résume les valeurs de pH et d'alcalinité finale après 30 min de réaction électrochimique à différents potentiels imposés. Des mesures du pH et d'alcalinité peuvent

donner quelques indications sur le degré d'avancement et la sélectivité de la réaction principale désirée. Ces données montrent que l'élévation du potentiel électrique de 1 à 5 V entraîne une augmentation du pH de 7,5 à 9,6 ainsi que l'alcalinité de 80 à 88 mg-CaCO₃/L. Comparativement à l'alcalinité intrinsèque de l'eau, il s'en suit une croissance de l'alcalinité produite de 0 à 22 mg-CaCO₃/g N éliminé. Ceci est dû à l'apparition de réactions secondaires de formation des nitrates dont l'électro-réduction génère des hydroxydes, comme rapporté dans des travaux antérieurs (Enmili, Monette et Azzouz, 2016) .



Tableau 3.2 : Variation de pH, d'alcalinité finale et d'alcalinité après 30 min pour des potentiels imposés allant de 1,0 à 5,0 V dans les mêmes conditions opératoires que précédentes

Paramètre	Temps = 30 min				
	Potentiel imposé				
	1,0 V	2,0 V	3,0 V	4,0 V	5,0 V
pH	7,5	7,7	8,2	9,2	9,6
Alcalinité (mg-CaCO ₃ /L)	80	82	84	86	88
Alcalinité produite (mg-CaCO ₃ /L)	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Alcalinité produite par azote enlevé (mg-CaCO ₃ /g N)	0,00	11,7	18,2	24,2	22,4

Ce phénomène était quelque peu attendu, et n'apparaît que pour des potentiels élevés qui sont censés être moins sélectifs vis-à-vis de la réaction principale d'électro-conversion de l'azote ammoniacal en azote gazeux N₂. Ce résultat est d'une grande importance, car il démontre que l'alcalinité est un bon indice de l'apparition de réaction secondaire de conversion de l'azote ammoniacal en nitrates et nitrites. Une confirmation dans ce sens réside dans le fait que l'alcalinité du milieu réactionnel soumis à un potentiel de 1 V présente une alcalinité similaire à celle de l'eau (80 mg-CaCO₃/L). Ceci démontre clairement l'absence totale de nitrates et nitrites pour un faible potentiel et, conséquemment, que seule la réaction d'électro-conversion de l'azote ammoniacal en azote N₂ a lieu.

3.1.2.7 Énergie consommée au cours de la réaction

L'énergie nécessaire pour réduire un gramme d'azote ammoniacal peut être exprimée en kWh/g-N suivant la relation 2.2 présentée au Chapitre 2. L'énergie consommée est proportionnelle au potentiel imposé et l'ampérage correspondant. Les expériences montrent d'après la Figure 3.10 que plus le taux de conversion de l'azote ammoniacal est élevé, plus la consommation d'énergie augmente.

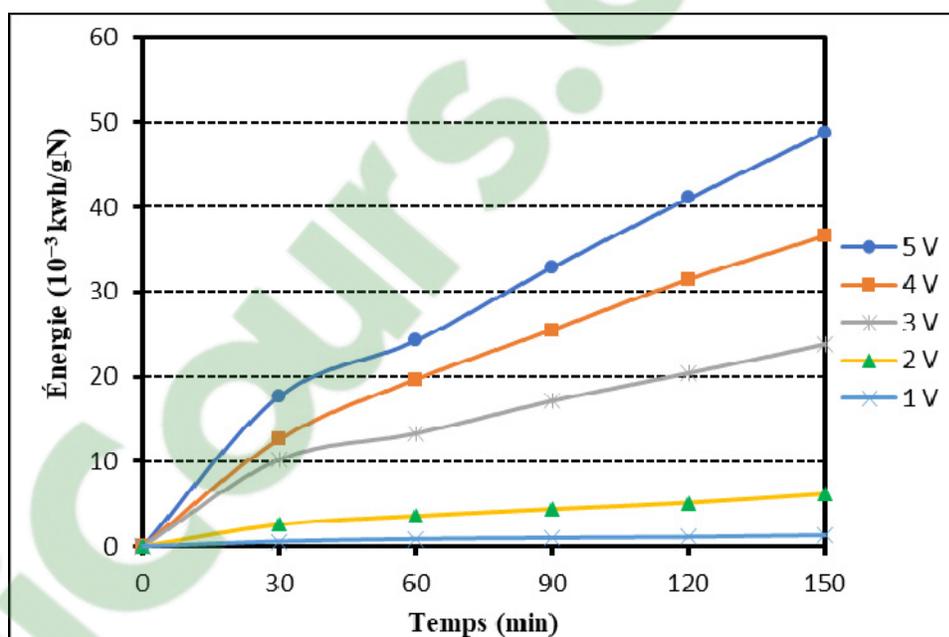


Figure 3.10 : Énergie consommée en fonction des potentiels imposés allant de 1 à 5 V au cours de temps dans les mêmes conditions opératoires que précédentes.

Les énergies consommées pour les différents potentiels pendant la première demi-heure sont voisines, mais commencent à diverger pour des temps plus longs. L'utilisation de potentiels faibles permet une économie en consommation d'énergie pour l'électro-conversion de l'azote ammoniacal, certes avec des rendements plus faibles, mais avec une plus grande sélectivité. Cela constitue un double avantage.

3.1.2.8 Comparaison entre le chlorure d'ammonium et le sulfate d'ammonium

Évolution des rendements

L'effet de l'anion chlorure a été confirmé par le remplacement du chlorure d'ammonium par le sulfate d'ammonium dans la réaction électrochimique. Ceci a également pour but de démontrer le rôle majeur de l'acide hypochlorique (HOCl) dans l'électro-conversion de l'azote ammoniacal en azote. Le sulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ a été utilisé de manière analogue à celle du chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans une série d'expériences pour saturer la zéolite. Le pH et l'alcalinité ont été mesurés à chaque 30 min pour les différents essais menés à un potentiel de 5,0 V. La Figure 3.11 présente une comparaison des rendements d'électro-conversion de l'azote ammoniacal obtenue par l'ajout de chlorure d'ammonium et de sulfate d'ammonium au cours de temps.

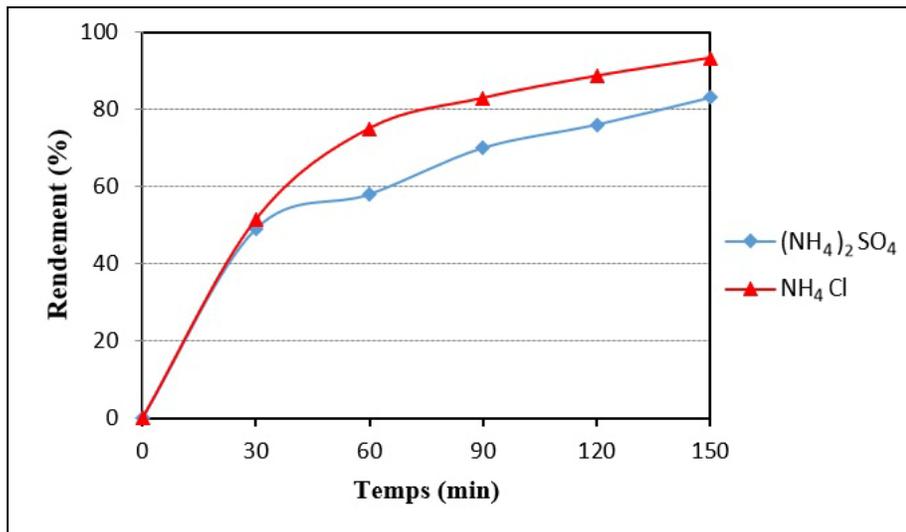


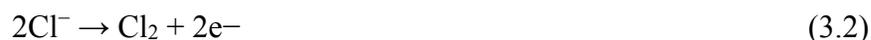
Figure 3.11 : Évolution dans le temps du rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal. $V = 1$ L; masse de zéolite = 150 g; $[\text{NH}_4^+]_0 = 700$ mg-N/L; pH initial = 7,5; $D = 4$ mm; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U = 5,0$ V; densité de courant : 17,2 mA/cm².

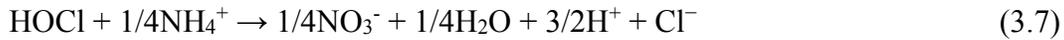
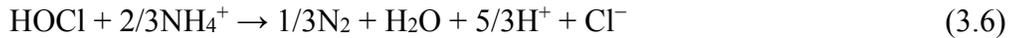
Les résultats montrent que l'apport de chlorures (Cl^-) contribue à un enlèvement supplémentaire du NH_4^+ présent. En effet, l'utilisation du NH_4Cl a permis des gains d'enlèvement de +2 % après un temps de réaction de 30 min et de +10 % après 150 min.

L'ammoniac pourrait être complètement oxydé et la majorité de celui-ci a été transformée en azote N_2 . Il est important de souligner que l'évolution de rendement jusqu'à 30 min de réaction est similaire pour les deux sels. Après 30 min, les rendements sont supérieurs en présence de chlorure d'ammonium, ce qui prouve la contribution avantageuse de l'ion chlorure à la réaction d'électro-conversion de l'azote ammoniacal pour des temps supérieurs à 30 min. Ceci est probablement dû à une électrolyse excessive de l'ion chlorure en chlore gazeux à l'anode (Réaction 3.2), au détriment de sa réaction avec l'eau pour générer l'acide hypochlorique (Réaction 3.3). De plus, la dissociation de ce dernier (Réaction 3.4) a un impact négatif sur les réactions de conversion de l'azote ammoniacal (Réactions 3.5 à 3.7), car elle réduit la concentration d'un réactif important, soit l'acide hypochlorique lui-même. Par ailleurs, l'élévation du rendement est inévitable à un potentiel de 5 V à cause de la présence de réactions secondaires de formation des nitrates et nitrites qui mène à une consommation excessive des protons. Ceci a pour effet de déplacer désavantageusement l'équilibre vers la dissociation de l'acide hypochlorique.

Paradoxalement, l'élévation du pH a un effet positif sur les réactions de conversion de l'azote ammoniacal (Réactions 3.5 à 3.7). Un effet compensation est possible entre les deux rôles opposés de l'élévation du pH durant les 30 premières minutes. Après 30 min, les Réactions 3.6 à 3.8 sont accentuées, produisant un équilibrage entre la production et la consommation de l'alcalinité, ce qui explique le palier de pH constant après ce temps de réaction. Ces conditions accentuent la formation de $\text{HOCl} + \text{OCl}^-$, expliquant par la même l'intention de son rôle dans les réactions.

Les gains obtenus découleraient des réactions résultantes de l'oxydation indirecte par le HOCl ou le OCl^- selon les équations suivantes (Li et Liu, 2009) :





Variation de la concentration de chlore actif (HOCl + OCl)

Les solutions enrichies en azote ammoniacal ont été préparées à partir de cristaux de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ou de sulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ dans les mêmes conditions opératoires. La Figure 3.12 montre la variation de la concentration en chlore actif ($\text{HOCl} + \text{OCl}^-$) en solution pour les deux cas en fonction de la durée d'électro-conversion de l'ion ammonium.

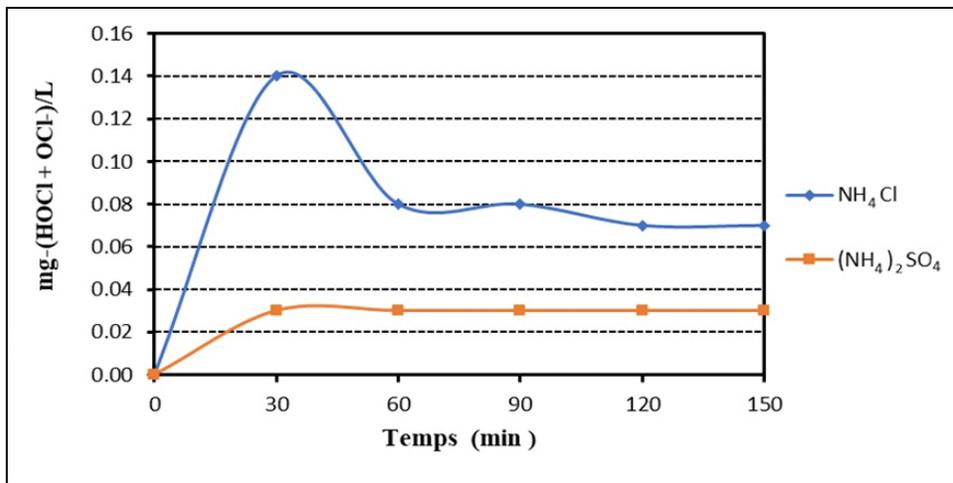


Figure 3.12 : Variation de la concentration d'hypochlorite ($\text{HOCl} + \text{OCl}^-$) au cours de temps. $V = 1 \text{ L}$; masse de zéolite = 150 g; $[\text{NH}_4^+]_0 = 700 \text{ mg-N/L}$; pH initial = 7,5; $D = 4 \text{ mm}$; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U = 5,0 \text{ V}$; densité de courant : 17,2 mA/cm².

Pour le cas du NH_4Cl , le chlore actif a augmenté de 0,00 (origine) à 0,14 mg- Cl_2/L à 60 min pour se stabiliser à près de 0,08 mg- Cl_2/L pour le reste de l'expérience. Au début, l'ion Cl^- a dû perdre des électrons pour se transformer en Cl_2 à l'anode, pour ensuite former du chlore actif ($\text{HOCl} + \text{OCl}^-$) dont la forme dépend du pH. Le chlore actif a ensuite réagi avec NH_3 ou NH_4^+ (chloration au point critique) pour régénérer le Cl^- , et ce, comme indiqué aux réactions (1) à (8). Par conséquent, en théorie, la quantité de Cl^- est restée inchangée suite

aux réactions ne servant que de catalyseur. La concentration de chlore libre est demeurée faible et inférieure à 0,2 mg-Cl₂/L durant toute l'expérience.

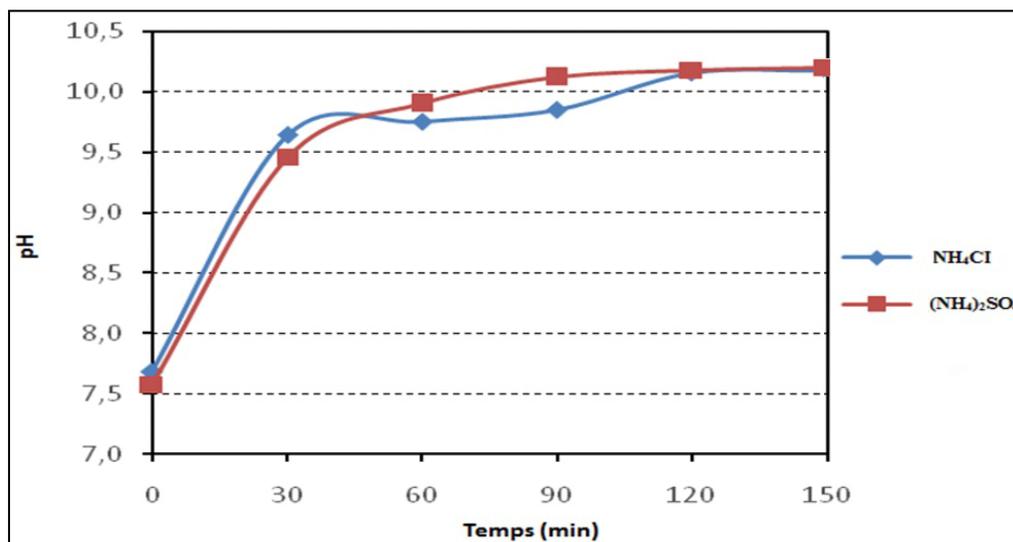


Figure 3.13 : Variation du pH pour les deux sources d'ammonium au cours de temps. $V = 1$ L; masse de zéolite = 150 g; $[\text{NH}_4^+]_0 = 700$ mg-N/L; pH initial = 7,5; $D = 4$ mm; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U = 5,0$ V; densité de courant : 17,2 mA/cm².

Dans le cas du (NH₄)₂SO₄, la concentration de chlore libre est demeurée faible avec une valeur de 0,03 mg-Cl₂/L durant toute l'expérience. La principale source de chlore libre est l'eau potable de Montréal, sa concentration moyenne en chlorures pour année 2016 étant de près de 27 mg-Cl₂/L (Joseph, 2016).

Variation du pH et de l'alcalinité au cours l'électro-conversion de l'azote ammoniacal

Les Figures 3.13 et 3.14 présentent respectivement la variation du pH et de l'alcalinité au cours l'électro-conversion de l'azote ammoniacal pour un potentiel imposé de 5V, en présence de sulfate d'ammonium [(NH₄)₂SO₄] et de chlorure d'ammonium (NH₄Cl) comme source d'azote. On remarque que les valeurs de pH et d'alcalinité finale augmentent avec la diminution des concentrations de l'azote ammoniacal au cours du temps. Ces résultats sont mis en évidence le rôle bénéfique de la présence de l'ion chlorure.

Comme montré précédemment, la présence de chlorures (issus du NH_4Cl) augmente le rendement en conversion de l'ion ammonium par rapport à la présence des sulfates [issu du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]. Ceci signifie que davantage d'ammonium est converti par unité de temps grâce à la présence de chlore actif. Ceci a pour effet de déplacer l'équilibre chimique des réactions (3) à (5), contribuant alors à la formation de protons H^+ et, conséquemment, à l'augmentation moins importante de l'alcalinité présente (Figure 3.14).

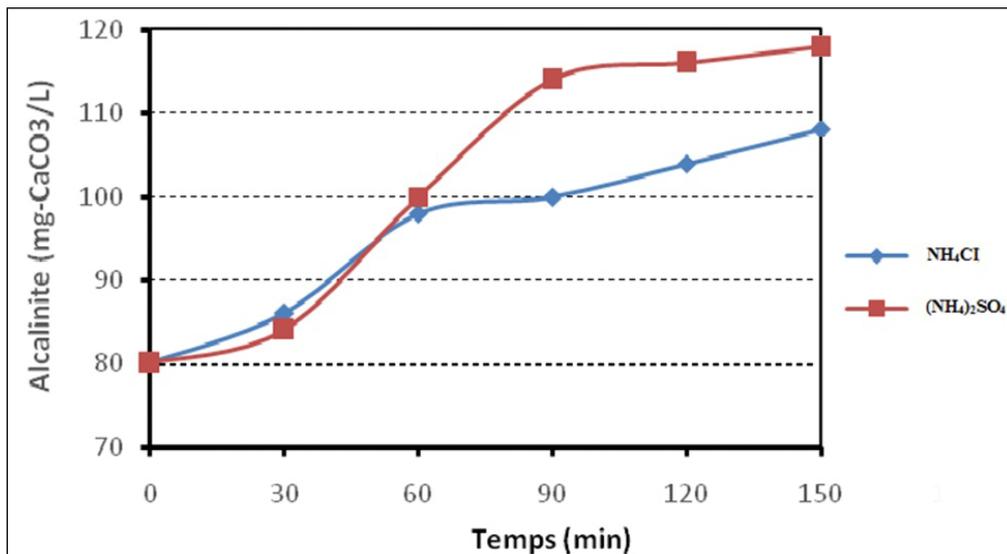


Figure 3.14 : Variation de l'alcalinité pour les deux sources d'ammonium au cours de temps. $V = 1 \text{ L}$; masse de zéolite = 150 g; $[\text{NH}_4^+]_0 = 700 \text{ mg-N/L}$; pH initial = 7,5; $D = 4 \text{ mm}$; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U = 5,0 \text{ V}$; densité de courant : 17,2 mA/cm².

3.1.2.9 Perte en masse des électrodes

La variation de masse des électrodes en acier a été suivie par des pesées des six électrodes (3 cathodes et 3 anodes) avant et après l'expérience ($t = 150 \text{ min}$) pour un potentiel variant de 1 à 5 V. La Figure 3.15 présente la variation de masse après chaque réaction électrochimique.

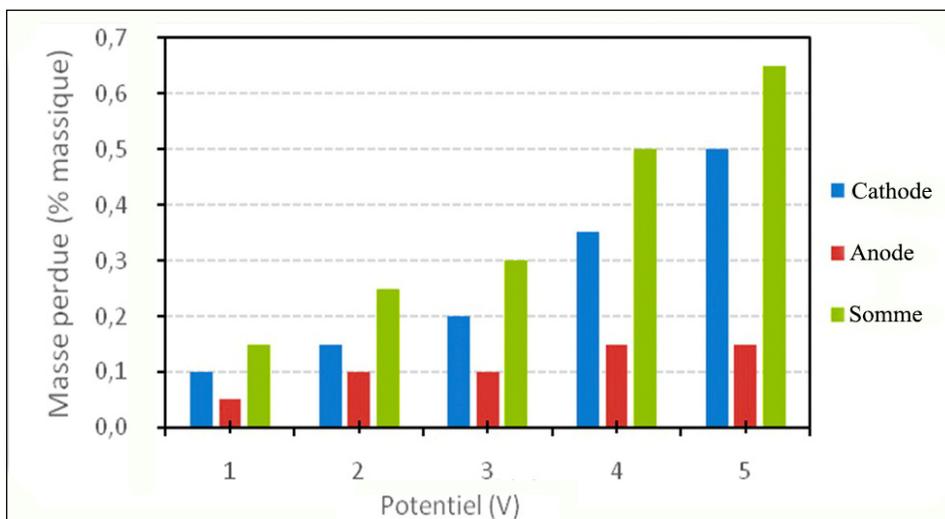


Figure 3.15 : Pertes en masse des électrodes en fonction du potentiel imposé après 150 min. $V = 1$ L; masse de zéolite = 150 g; $[\text{NH}_4^+]_0 = 700$ mg-N/L; pH initial = 7,5; $D = 4$ mm; 6 électrodes en acier : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U = 1,0$ à 5,0 V; densité de courant : 1,72 à 17,2 mA/cm².

La perte de masse maximale pour une électrode (cathode) a été de 0,50 % pour une masse initiale de 170 g (masse d'une seule électrode). Une perte en masse maximale de 0,63 % a été observée pour les électrodes (anodes + cathodes), toujours pour un potentiel 5 V. Par ailleurs, l'analyse des masses totales perdues des deux jeux de plaques d'électrodes (cathodes et anodes) en fonction des différents potentiels imposés montre que la perte en masse s'avère proportionnelle au potentiel imposé (Figure 3.16).

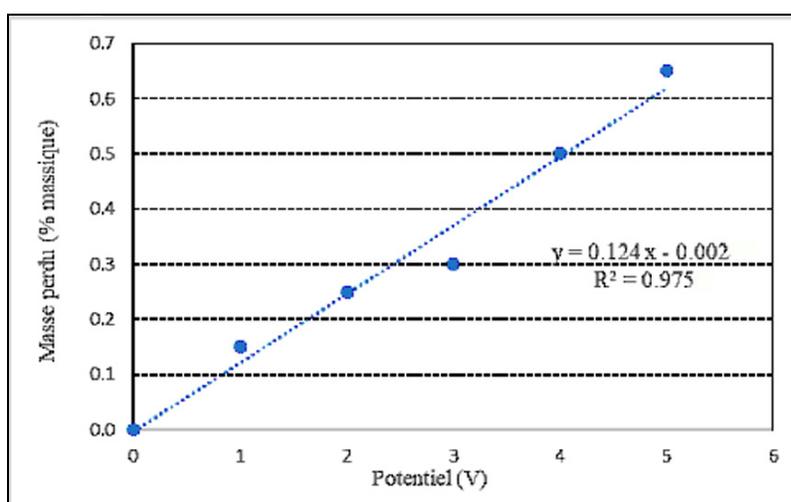


Figure 3.16 : Pertes en masse des électrodes en fonction du potentiel imposé après 150 min.

En supposant les mêmes pertes de masses pour les autres électrodes, une perte totale de 3,21 g ($0.63 \% \cdot 170 \cdot 3$ électrodes) a été obtenue. Cette valeur est comparable à celle des précipités présents dans l'eau du réacteur et retenus sur les filtres (3,0 g).

CHAPITRE 4

DISCUSSION

Les différentes étapes de la recherche entreprise visant à développer et tester une approche d'enlèvement de l'azote ammoniacal ont également permis d'établir certains fondements théoriques utiles à l'élaboration d'une éventuelle technologie. Les essais réalisés ont permis de démontrer l'effet de l'ajout de clinoptilolite, le rôle du matériau pour les électrodes, l'évolution dans le temps du processus tant du point du rendement d'électro-conversion de l'ion ammonium, de la variation de l'alcalinité que celui de la sélectivité du processus pour la formation de l'azote gazeux N_2 , ainsi que le rôle des ions chlorures dans l'accélération du processus. L'étude cinétique du processus global d'électro-conversion de NH_4^+ a également pu être réalisée.

4.1 Effet de l'ajout de clinoptilolite

Comme l'illustrent les Figures 3.1 et 3.5, les courbes obtenues par des tests avec l'azote ammoniacal libre en solution montrent des rendements moindres (25-40 % pour des électrodes Cu-Ni et 23-36 % pour des électrodes en acier) par rapport à celles résultant d'expériences similaires, mais en présence de zéolite saturée d'ion ammonium (49-77 % et 71-93 %, respectivement). Ceci démontre le rôle bénéfique de l'utilisation de la zéolite comme support pour l'ion ammonium dans le processus d'électro-conversion. L'efficacité de la zéolite dans le traitement électrochimique de l'azote ammoniacal peut être expliquée par une forte concentration des ions NH_4^+ sur une surface capable de contribuer simultanément au transfert d'électrons nécessaire au processus.

4.2 Comparaison des résultats entre les deux électrodes

La Figure 4.1 présente les résultats obtenus après un temps de réaction 30 min de réaction, temps qui assure l'obtention d'une vitesse élevée d'électro-conversion de l'azote ammoniacal. Quel que soit le potentiel imposé (1 à 5 V), le rendement obtenu avec les

électrodes en acier est plus élevé par rapport à celui obtenu avec des électrodes cuivre-nickel, avec une différence constante de l'ordre de 20 % (20,0 à 21,4 %). Les résultats montrent que, pour une concentration initiale de 700 mg-N/L fixé sur la zéolite, l'augmentation de potentiel jusqu'à 5 V permet d'atteindre le plus grand taux d'élimination de l'azote ammoniacal en présence de zéolite avec plus de 93 % entre des électrodes en acier et plus de 77 % entre des électrodes en cuivre-nickel. Ceci confirme que l'acier est un matériau d'électrodes plus efficace du point de vue des rendements pour ce genre de procédé.

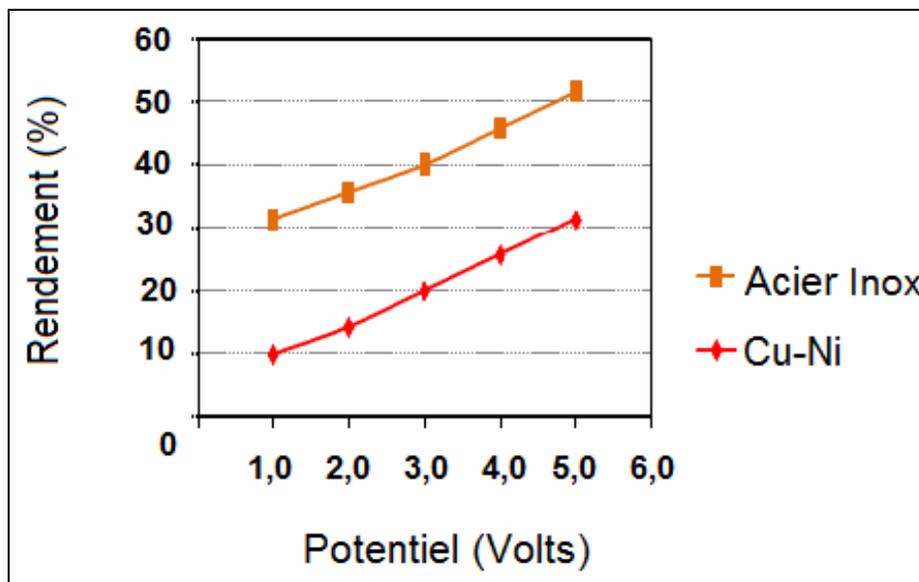


Figure 4.1 : Comparaison des rendements d'électro-conversion de l'azote ammoniacal obtenus pour les deux types d'électrodes étudiées. $V = 1\text{ L}$; masse de zéolite = 150 g; $[\text{NH}_4^+]_0 = 700\text{ mg-N/L}$; pH initial = 7,5; $D = 4\text{ mm}$; 6 électrodes métalliques : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U = 1,0$ à 5,0 V; densité de courant : 1,72 à 17,2 mA/cm².

4.3 Variation de la concentration en nitrates au cours de temps

La Figure 4.2 présente la variation de la concentration en nitrates au cours de la réaction d'électro-conversion de l'ion ammonium pour les deux matériaux d'électrodes étudiés pour un potentiel imposé de 5 V. Ainsi, il est possible d'observer une légère augmentation de la concentration en nitrate durant les 30 premières minutes. Ceci démontre clairement qu'une faible partie de l'azote ammoniacal est convertie en nitrates. Le fait que cette augmentation

soit suivie par une diminution de la teneur en nitrates indique qu'ils sont des intermédiaires de réaction. La formation de nitrates semble suivre des évolutions similaires dans le temps, un peu moindres avec des électrodes en acier. Ceci suggère une meilleure sélectivité de l'acier comme matériau d'électrode pour une électro-conversion direct de l'ion ammonium en azote gazeux N_2 . Ceci est en bonne concordance avec les résultats antérieurs (Tableau 3.2) qui explique l'accroissement de l'alcalinité par la formation probable de nitrates.

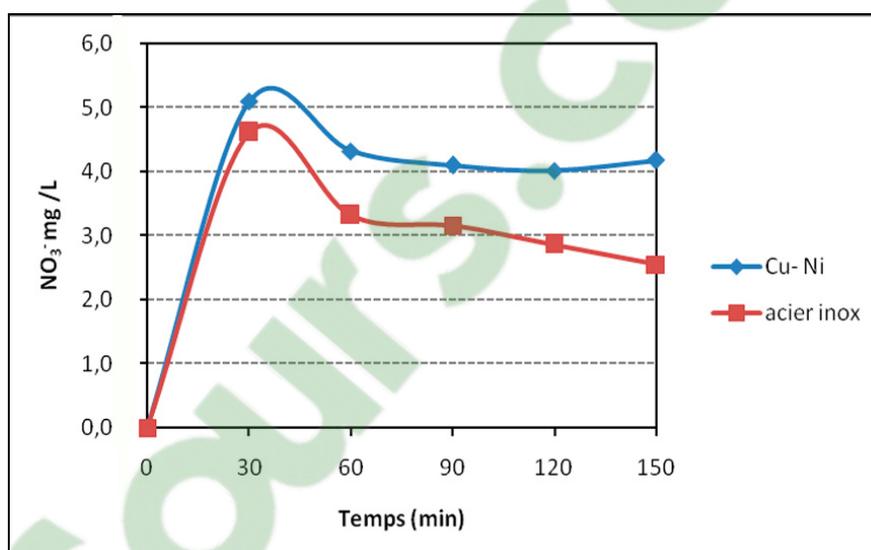


Figure 4.2 Variation concentration des nitrates pour les deux sources d'ammonium au cours de temps. $V = 1$ L; masse de zéolite = 150 g; $[NH_4^+]_0 = 700$ mg-N/L; pH initial = 7,5; $D = 4$ mm; 6 électrodes métalliques : 15,2 cm x 7,62 cm x 0,03 cm; $U = 5,0$ V; densité de courant : 17,2 mA/cm².

4.4 Perspectives d'essais complémentaires

Le présent projet a permis d'étudier le processus d'électro-conversion de l'azote ammoniacal et de démontrer le potentiel de cette approche traitement. La combinaison d'une méthode de fixation de l'azote ammoniacal par la zéolite avec celle électrochimique s'est révélée comme une approche prometteuse. Afin de garantir avec certitude les résultats obtenus, des travaux complémentaires sont nécessaires. Ils consistent à :

- tester ces méthodes en fonction des variations de concentration d'azote ammoniacal dans l'eau;
- à réaliser des essais pilotes afin de confirmer avec plus de précision les résultats de traitement de l'azote ammoniacal;
- à réaliser une étude de faisabilité afin d'évaluer le coût d'implantation et d'opération de ce type de procédé. Cette étude économique permettra également d'établir le retour sur investissement.

CONCLUSION

La présence en excès de l'azote ammoniacal dans les eaux constitue une problématique environnementale de grande importance. Ceci est dû principalement aux rejets agricoles, industriels et domestiques, et cela peut avoir des effets néfastes sur l'environnement (processus d'eutrophisation, toxicité), la biodiversité et la santé humaine. Par conséquent, le traitement des rejets aqueux riches en azote ammoniacal s'avère une priorité majeure comme moyen de dépollution. Dans ce cadre, les présents travaux se sont orientés vers le développement d'une voie de traitement prometteuse permettant de réduire la teneur en azote ammoniacal par électro-conversion de l'ion ammonium préalablement fixé sur la zéolite sans investissement majeur du point de vue des équipements requis. L'objectif du présent projet visait l'étude du processus d'électro-conversion de l'azote ammoniacal en nitrites, nitrates ou idéalement en azote gazeux inoffensif. L'originalité de l'approche réside dans l'utilisation d'un matériau zéolitique inséré entre deux électrodes permettant d'accroître significativement les rendements de conversion de l'azote ammoniacal.

Les résultats ont démontré que la zéolite joue en même temps le rôle de réservoir d'azote ammoniacal et de catalyseur hétérogène. La performance est améliorée par la présence de chlorures comme agent promoteur du processus par la formation de chlore actif ($\text{HOCl} + \text{OCl}^-$) assurant l'électro-conversion de l'ion ammonium. Les résultats ont également démontré que les électrodes de cuivre-nickel pouvaient être remplacées par d'autres matériaux moins coûteux et plus efficaces comme l'acier.

Basés sur les résultats obtenus lors des différentes expériences de traitement d'électro-conversion d'ions ammonium fixés préalablement sur la clinoptilolite, ou encore sous forme d'ions libres en solution, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- l'électro-conversion de l'azote ammoniacal avec des électrodes en acier combiné à la zéolite améliore significativement le taux d'élimination. Le rendement de conversion de l'azote ammoniacal a été supérieur à 93 % en présence de HOCl et OCl^- pour l'acier et

plus de 77 % pour l'alliage cuivre-nickel après 150 min de réaction pour un potentiel de 5 V. Ceci a permis d'opter pour les électrodes en acier;

- le rendement de conversion de l'azote ammoniacal en présence de zéolite a été supérieur à celui obtenu en l'absence de zéolite, qui ne dépasse pas 30 % pour un potentiel de 1 à 3 V;
- les potentiels élevés se sont avérés être moins sélectifs vis-à-vis de la réaction principale d'électro-conversion de l'azote ammoniacal en azote gazeux étant donné l'élévation de l'alcalinité du milieu réactionnel. Ce résultat présente un intérêt marqué d'un point de vue des mécanismes réactionnels puisqu'il démontre que l'alcalinité est un bon indice de l'apparition de réactions secondaires de conversion de l'azote ammoniacal en nitrates et nitrites;
- une confirmation dans ce sens réside dans le fait que l'alcalinité du milieu réactionnel soumis à un potentiel de 1 V présente une alcalinité similaire à celle présente dans l'eau. Ceci démontre l'absence totale de nitrates et nitrites à ce faible potentiel, et que seule la réaction d'électro-conversion de l'azote ammoniacal en azote a lieu;
- la clinoptilolite s'est avérée efficace et pourrait être utilisée dans le traitement électrochimique d'effluents riches en azote ammoniacal. Cette efficacité peut s'expliquer par la grande concentration de l'azote ammoniacal au niveau de la surface de zéolitique;
- quel que soit le potentiel imposé (a à 5 V), le rendement obtenu avec l'électrode d'acier s'avère toujours plus élevé par rapport à l'électrode cuivre-nickel testée dans les mêmes conditions;
- la consommation d'énergie par unité de masse de l'azote ammoniacal éliminée est minimale pour un potentiel de 1 V quelles que soient les conditions de travail (type d'électrodes, présence ou non de HOCl et OCl⁻);
- le taux de conversion de l'azote ammoniacal semble être proportionnel au potentiel imposé dans l'intervalle étudié;
- l'ordre de réaction de conversion de l'azote ammoniacal est de 1 dans l'intervalle 0 à 150 minutes pour des électrodes en acier. Ceci montre que la réaction ne se produit pas forcément en surface où l'azote ammoniacal est en excès, mais plutôt au voisinage de cette surface continuellement alimentée par la désorption de l'azote ammoniacal;

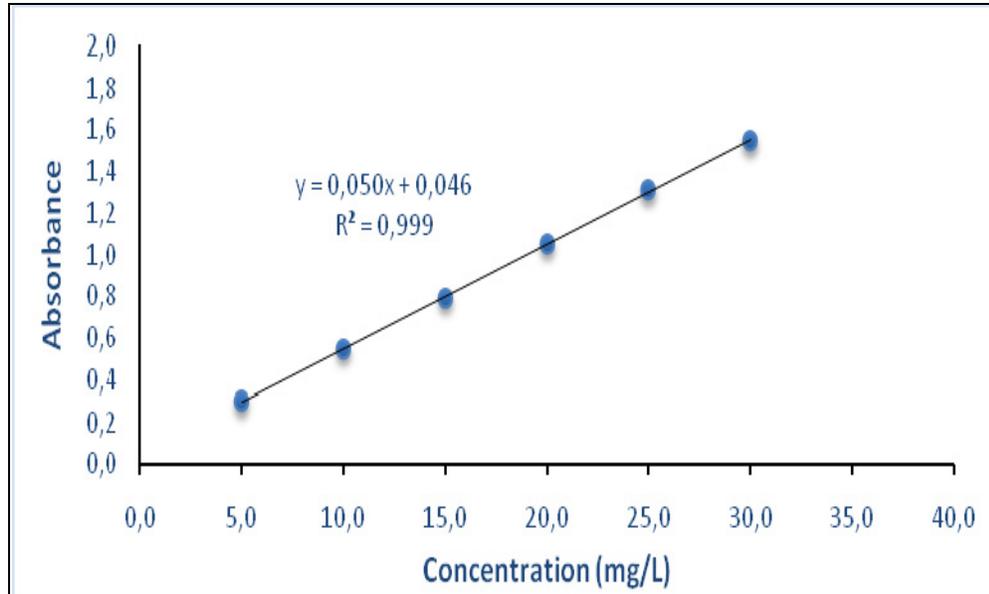
- le rendement d'élimination de l'azote ammoniacal en présence de HOCl et OCl⁻ a atteint 93 %, comparativement à 83 % en l'absence de cet agent promoteur dans les mêmes conditions expérimentales;
- quelles que soient les conditions opératoires, les concentrations en nitrites et nitrates sont négligeables, ce qui démontre la grande sélectivité du processus en présence de clinoptilolite.

Les résultats de ce travail de recherche permettent d'envisager plusieurs directions d'investigations dont :

- l'approfondissement de l'étude des mécanismes d'électro-conversion électrochimique de l'azote ammoniacal à des pH fixes;
- le suivi détaillé des concentrations de nitrites et de nitrates (l'un et l'autre et non la somme), d'azote ammoniacal, de HOCl + OCl⁻, d'alcalinité et de pH;
- la réutilisabilité de la zéolite;
- l'essai d'autres types d'électrodes;
- l'étude de la réaction de conversion en régime continu;
- l'analyse de la quantité de gaz produit (azote et hydrogène);
- la hiérarchisation des effets des principaux paramètres et l'optimisation du processus.

ANNEXE I

COURBE D'ÉTALONNAGE DE L'ABSORBANCE DES NITRATES ($\lambda=220$ nm)



ANNEXE II

**VARIATION D'ÉNERGIE POUR LES ÉLECTRODES EN PRÉSENCE DE
ZÉOLITE**

U (V)	I (A)	t (min)	E (0,001 KW)	R(%)	E/R
1.0	0.20	0	0.00	0.00	0.00
1.0	0.20	30	0.18	31.43	0.58
1.0	0.20	60	0.36	42.86	0.85
1.0	0.20	90	0.55	55.71	0.98
1.0	0.20	120	0.73	67.14	1.08
1.0	0.20	150	0.91	71.43	1.27
2.0	0.50	0	0.00	0.00	0.00
2.0	0.50	30	0.91	35.71	2.55
2.0	0.50	60	1.82	51.43	3.54
2.0	0.50	90	2.73	62.86	4.34
2.0	0.50	120	3.64	71.43	5.09
2.0	0.50	150	4.55	74.29	6.12
3.0	1.50	0	0.00	0.00	0.00
3.0	1.50	30	4.09	40.00	10.23
3.0	1.50	60	8.18	61.43	13.32
3.0	1.50	90	12.27	71.43	17.18
3.0	1.50	120	16.36	80.00	20.45
3.0	1.50	150	20.45	85.71	23.86
4.0	1.80	0	0.00	0.00	0.00
4.0	1.80	30	6.55	52.08	12.57
4.0	1.80	60	13.09	66.67	19.64
4.0	1.80	90	19.64	77.08	25.47
4.0	1.80	120	26.18	83.33	31.42
4.0	1.80	150	32.73	89.58	36.53
5.0	2.00	0	0.00	0.00	0.00
5.0	2.00	30	9.09	51.43	17.68
5.0	2.00	60	18.18	75.00	24.24
5.0	2.00	90	27.27	82.86	32.92
5.0	2.00	120	36.36	88.57	41.06
5.0	2.00	150	45.45	93.14	48.80

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ames Jr, LL. 1960. « The cation sieve properties of clinoptilolite ». *Am. Mineralogist*, vol. 45.
- Arai, Yuji, et Donald L Sparks. 2001. « ATR–FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite–water interface ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 241, n° 2, p. 317-326.
- Auerbach, Scott M, Kathleen A Carrado et Prabir K Dutta. 2003. *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press.
- Bergeron, M, C Corbeil et S Arsenault. 2002. « Diagnose écologique du lac Saint-Augustin ». *Document préparé pour la municipalité de Saint-Augustin-de-Desmaures par EXXEP Environnement, Québec*, vol. 70.
- Bódalo, Antonio, José-Luis Gómez, Elisa Gómez, Gerardo León et María Tejera. 2005. « Ammonium removal from aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes ». *Desalination*, vol. 184, n° 1, p. 149-155.
- Bouropoulos, Nicolaos Ch, et Petros G Koutsoukos. 2000. « Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions ». *Journal of Crystal Growth*, vol. 213, n° 3, p. 381-388.
- BRZ, Bear River Zeolite. 2017. « Clinoptilolite. http://www.bearriverzeolite.com/brz_specifications.htm. Consulté le 25 Sep 2017. ».
- Bunce, Nigel J, et Dorin Bejan. 2011. « Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia ». *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 24, p. 8085-8093.
- Chen, Shulin, Jian Ling et Jean-Paul Blancheton. 2006. « Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors ». *Aquacultural engineering*, vol. 34, n° 3, p. 179-197.
- CIFEC. 1998. « "BREAKPOINT" ou « Chloration au point de rupture ». <http://www.cifec.fr/pdf/no1578.pdf>. ».
- Conway, Brian Evans. 1981. *Ionic hydration in chemistry and biophysics*, 12. Elsevier Science Ltd.
- Crab, Roselien, Malik Kochva, Willy Verstraete et Yoram Avnimelech. 2009. « Bio-flocs technology application in over-wintering of tilapia ». *Aquacultural Engineering*, vol. 40, n° 3, p. 105-112.

- De Laat, Joseph, Florence Berne, Régis Brunet et Cyril Hue. 2009. « Sous-produits de chloration formés lors de la désinfection des eaux de piscines. Etude bibliographique ». *European journal of water quality*, vol. 40, n° 2, p. 109-128.
- Debuchy, Cédric. 2011. « Unité de stripping d'ammoniac à partir de digestat Valorisation en solution fertilisante, http://www.rittmo.com/IMG/pdf/Stripping_azote_Europe_Environnementbd.pdf ».
- Deronzier, Gaëlle, Sylvie Schétrite, Yvan Racault, Jean-Pierre Canler, Alain Liénard, Alain Héduit et Philippe Duchène. 2001. « Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités ». *Document technique FNDAE*, vol. 25, p. 79.
- Du, Qi, Shijun Liu, Zhonghong Cao et Yuqiu Wang. 2005. « Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite ». *Separation and purification technology*, vol. 44, n° 3, p. 229-234.
- Enmili, Ahmed, Frédéric Monette et Abdelkrim Azzouz. 2016. « Enlèvement des nitrates par voie électrochimique: effet d'additifs ».
- Environnement Canada, Service de la protection de l'environnement. 2003. « Procédés de traitement NH₃ pour l'enlèvement de l'ammoniac des eaux usées municipales. ISBN 0-662-88410-8 ». p. 281.
- Faculté des Sciences Maroc, El Jadida. 2017. « Cycle d'azote, <https://microbiosol.fr.gd/Cycle-Azote.htm>, Consulté le 7 OC 2017 ».
- Gálvez, JM, MA Gómez, E Hontoria et J González-López. 2003. « Influence of hydraulic loading and air flowrate on urban wastewater nitrogen removal with a submerged fixed-film reactor ». *Journal of hazardous materials*, vol. 101, n° 2, p. 219-229.
- Garrido, Juan M, Lorna Guerrero, Ramón Méndez et Juan M Lema. 1998. « Nitrification of waste waters from fish-meal factories ». *Water S. A.*, vol. 24, n° 3, p. 245-251.
- Gazette du Canada, GC. 2010. « Autorisation temporaire visant l'ammoniac non ionisé, Gouvernement du Canada, Ottawa. ». vol. Vol. 144, n° 12, p. p. 531-534.
- Giddey, S, SPS Badwal et A Kulkarni. 2013. « Review of electrochemical ammonia production technologies and materials ». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n° 34, p. 14576-14594.
- Gouvernement du Canada, environnement Canada. 2015. « Ligne directrice sur le rejet d'ammoniac dans les effluents d'eaux usées : guide, <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/registre->

environnemental-loi-canadienne-protection/publications/ligne-directrice-rejet-ammoniac-eaux-usees/guide.html#s3, consulté le 04 decembre 2017

».

Huang, Yuanxing, Cuihong Song, Liang Li et Yuemei Zhou. 2014. « The mechanism and performance of zeolites for ammonia removal in the zeolite packed electrolysis reactor ». *Electrochemistry*, vol. 82, n° 7, p. 557-560.

Imamura, Y, N Inaba, H Kanayama et T Yamaguchi. 1996. « Removal of Ammonia Nitrogen by Membrane Process Combined with Powdered Zeolite ». *JOURNAL-JAPAN SOCIETY ON WATER ENVIRONMENT*, vol. 19, p. 473-47.

Inglezakis, Vassilis J, et Antonis A Zorpas. 2012. *Handbook of natural zeolites*. Bentham Science Publishers.

Joseph, Gabriel Castano and Magalie. 2016. « MUNICIPAL DRINKING WATER PRODUCED BY ATWATER AND CHARLES-J. DES BAILLETS DRINKING WATER TREATMENT PLANTS ». p. 6.

Karadag, Doğan, Yunus Koc, Mustafa Turan et Bulent Armagan. 2006. « Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, n° 3, p. 604-609.

Klaassen, R, PHM Feron et AE Jansen. 2005. « Membrane contactors in industrial applications ». *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 83, n° 3, p. 234-246.

Koon, John H, et Warren J Kaufman. 1975. « Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange ». *Journal (Water Pollution Control Federation)*, p. 448-465.

Koyuncu, I, D Topacik, M Turan, MS Celik et HZ Sarikaya. 2001. « Application of the membrane technology to control ammonia in surface water ». *Water science and technology: water supply*, vol. 1, n° 1, p. 117-124.

Lee, CC, et Shun Dar Lin. 2007. *Handbook of environmental engineering calculations*. McGraw Hill.

Lenntech. 2017. « Zeolites structure and types, <https://www.lenntech.pl/zeolites-structure-types.htm>, Consulté le 6 OC 2017 ».

Li, Liang, et Yan Liu. 2009. « Ammonia removal in electrochemical oxidation: mechanism and pseudo-kinetics ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, n° 2, p. 1010-1016.

- Li, Miao, Chuanping Feng, Zhenya Zhang et Norio Sugiura. 2009a. « Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO₂-Pt anode and different cathodes ». *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 20, p. 4600-4606.
- Li, Miao, Chuanping Feng, Zhenya Zhang, Rui Zhao, Xiaohui Lei, Rongzhi Chen et Norio Sugiura. 2009b. « Application of an electrochemical-ion exchange reactor for ammonia removal ». *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 1, p. 159-164.
- Liu, Xiaowei, Andres F Clarens et Lisa M Colosi. 2012. « Algae biodiesel has potential despite inconclusive results to date ». *Bioresource technology*, vol. 104, p. 803-806.
- Malovanyy, Andriy, Halyna Sakalova, Yosyp Yatchyshyn, Elzbieta Plaza et Myroslav Malovanyy. 2013. « Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process ». *Desalination*, vol. 329, p. 93-102.
- Mook, WT, MH Chakrabarti, MK Aroua, GMA Khan, BS Ali, MS Islam et MA Abu Hassan. 2012. « Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review ». *Desalination*, vol. 285, p. 1-13.
- Mumpton, Frederick A. 1999. « La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry ». *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 96, n° 7, p. 3463-3470.
- Nacir, Said, Naila Ouazzani, Jean-Luc Vassel, Hugue Jupsin et Laila Mandi. 2010. « Traitement des eaux usées domestiques par un chenal algal à haut rendement (CAHR) agité par air lift sous climat semi-aride ». *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 23, n° 1, p. 57-72.
- Ohmori, Tadayoshi, Mohamed S El-Deab et Masatoshi Osawa. 1999. « Electroreduction of nitrate ion to nitrite and ammonia on a gold electrode in acidic and basic sodium and cesium nitrate solutions ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 470, n° 1, p. 46-52.
- Ordre des chimistes du Québec, OCQ. 2012. « RÉGLEMENTATION SUR LES REJETS INDUSTRIELS L'azote ammoniacal ». vol. 27, p. 24.
- Park, Jongmin, Hai-Feng Jin, Byung-Ran Lim, Ki-Young Park et Kisay Lee. 2010. « Ammonia removal from anaerobic digestion effluent of livestock waste using green alga *Scenedesmus* sp ». *Bioresource technology*, vol. 101, n° 22, p. 8649-8657.
- Perrin, T Scott, Daniel T Drost, Janis L Boettinger et Jeanette M Norton. 1998. « Ammonium- loaded clinoptilolite: a slow- release nitrogen fertilizer for sweet corn ». *Journal of plant nutrition*, vol. 21, n° 3, p. 515-530.

- Person-Le Ruyet, J, et G Bœuf. 1998. « L'azote ammoniacal, un toxique potentiel en élevage de poissons: le cas du turbot ». *Bulletin Français de la Pêche et de la Pisciculture*, n° 350-351, p. 393-412.
- Polat, Ersin, Mehmet Karaca, Halil Demir et A Naci Onus. 2004. « Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture ». *Journal of fruit and ornamental plant research*, vol. 12, n° 1, p. 183-189.
- Rehakova, M, S Čuvanová, M Dzivak, J Rimár et Z Gaval'Ova. 2004. « Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type ». *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, n° 6, p. 397-404.
- Seed, LP, DD Yetman, SW Key et GS Shelp. 2003. « A Novel Ion-exchange/Electrochemical Technology for the treatment of Ammonia in Wastewater ». In *Proceedings of the 32nd Annual WEAO Technical Symposium and OPCEA Exhibition*.
- Torgal, Fernando Pacheco, et Said Jalali. 2011. *Eco-efficient construction and building materials*. Springer Science & Business Media.
- Udeh, PJ. 2004. « A Guide to Healthy Drinking Water; iUniverse: Bloomington ». *IN, USA*.
- Wang, Shaobin, et Yuelian Peng. 2010. « Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, n° 1, p. 11-24.
- Wen, Donghui, Yuh-Shan Ho et Xiaoyan Tang. 2006. « Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite ». *Journal of hazardous materials*, vol. 133, n° 1-3, p. 252-256.
- Wett, Bernhard, et Wolfgang Rauch. 2003. « The role of inorganic carbon limitation in biological nitrogen removal of extremely ammonia concentrated wastewater ». *Water Research*, vol. 37, n° 5, p. 1100-1110.
- Wikiwand, http://www.wikiwand.com/fr/Zéolithe#/Structure_cristalline, Consulté le 6 OC 2017. 2016. « Zéolithe ».
- Yang, Min, Kazuya Uesugi et Haruki Myoga. 1999. « Ammonia removal in bubble column by ozonation in the presence of bromide ». *Water Research*, vol. 33, n° 8, p. 1911-1917.
- Zheng, Hong, Lijie Han, Hongwen Ma, Yan Zheng, Hongmei Zhang, Donghong Liu et Shuping Liang. 2008. « Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X ». *Journal of hazardous materials*, vol. 158, n° 2-3, p. 577-584.

Zhu, Zhenzhong, Zhuoli Hao, Zhisong Shen et Jian Chen. 2005. « Modified modeling of the effect of pH and viscosity on the mass transfer in hydrophobic hollow fiber membrane contactors ». *Journal of membrane science*, vol. 250, n° 1, p. 269-276.