

PROGRAMME DE RECHERCHE TR-86 0047

"Extraction des métaux lourds en vue de la valorisation des boues d'épuration"

Présenté au C.Q.V.B.

par le groupe de recherche en
Assainissement des eaux de l'INRS-Eau

Couillard, Denis
Tran, Francis
Tyagi, R.D.

(période du 1er juillet - 30 décembre 1987)*

INRS-Eau, rapport scientifique no ~~221~~ 227

Contenu

1. Objectifs trimestriels des activités prévues au plan de travail

Pourcentage des objectifs atteint

2. Résumé des travaux selon le plan semestriel et justification des modifications.

3. Résultats mensuels: Septembre

Octobre

Novembre

Décembre

4. Orientation des travaux pour le trimestre suivant

* Le projet a débuté précisément le premier juillet 1987 où les chercheurs principaux ont exécuté un travail de planification du projet, de choix et de commande des premiers équipements. Les stagiaires C. Belouadi et B. Martineau ont débuté, comme techniciens, les travaux de montage des équipements. Un survol de la littérature a été aussi effectué pendant ces deux premiers mois. Cependant, les premiers résultats intéressants ont été obtenus en septembre. C'est pourquoi, ce rapport décrit les premiers résultats obtenus à partir du mois de septembre 1987.

TABLE DES MATIERES

Lexique des termes et abbréviations	i
Liste des tableaux	ii
Liste des figures	iii
1. Objectifs trimestriels prévus et atteints	1
2. Résumé des travaux selon le plan trimestriel	3
Justification des modifications	3
3. Méthodologie-Problématique et Résultats	6
3.1. Mois de septembre	
3.1.1. Matériel et équipements	6
3.1.2. Problématique: formation des complexes	8
3.1.3. Résultats	10
3.2. Mois d'octobre	20
3.2.1. Méthodologie et montage	20
3.2.2. Problématique: solubilisation du Pb	20
3.2.3. Résultats	25
3.3. Mois de novembre	27
3.3.1. Méthodologie	27
3.3.2. Problématique: ORP du Cu	28
3.3.3. Résultats	28
3.4. Mois de décembre	35
Calendrier pour le trimestre III	38
Orientation des travaux et justification des ajouts	39
Bibliographie	40

Lexique des termes et abréviations

ATCC	: American Culture Type Collection: institut d'où viennent nos souches bactériennes
IAF	: Institut Armand Frappier
ORP (mV)	: Oxydo-Reduction Potentiel
Pourcentage de solubilisation:	Rapport entre la quantité solubilisée et la quantité initiale, traduit en pourcentage
Taux de dilution (j ⁻¹)	: Inverse du temps de séjour ou de rétention hydraulique
Taux de solubilisation (mg/L/j)	: Quantité solubilisée par litre de bioréacteur par jour
T. ferrooxidans	: Thiobacillus ferrooxidans

Liste des tableaux

Tableau 1: Composition des métaux dans la boue et leur seuil recommandé	7
Tableau 2: Variation en sulfate pendant la lixiviation microbienne	17
Tableau 3: Taux global de solubilisation métallique en culture mixte	18
Tableau 4: Taux global de solubilisation des métaux (continu)	24
Tableau 5: Effets du FeSO_4 sur le pH	29
Tableau 6: Effets du FeSO_4 sur les valeurs d'ORP	29
Tableau 7: Effets du FeSO_4 sur le % de Cu solubilisé	30
Tableau 8: Effets de la pyrite sur la population bactérienne	30
Tableau 9: Effets du FeSO_4 sur le % de Zn solubilisé	32
Tableau 10: Effets du FeSO_4 sur les valeurs d'ORP	32
Tableau 11: Effets de la pyrite sur le pH	33
Tableau 12: Effets de la pyrite sur la solubilisation du Cu	33
Tableau 13: Effets de la pyrite sur la solubilisation du Pb	34
Tableau 14: Effets de la pyrite sur la solubilisation du Cr	34
Tableau 15: Effets de la pyrite sur la solubilisation du Ni	35

Liste des figures

Figure 1: Procédé en cuvée	9
Figure 2: Besoins en acide pour l'ajustement du pH des boues anaérobies digérées	11
Figure 3: Variation du pH dans le procédé en cuvée	12
Figure 4: Solubilisation du plomb	13
Figure 5: Solubilisation du cuivre	14
Figure 6: Solubilisation du cadmium	15
Figure 7: Solubilisation du zinc	16
Figure 8: Taux de solubilisation dans le procédé en cuvée	22
Figure 9: Procédé en continu sans recyclage	23
Figure 10: Métal solubilisé en continu	21
Figure 11: Variation du taux de solubilisation dans le procédé en continu	26

1.. Objectifs trimestriels prévus et atteints

Le plan de travail prévoit pour le premier trimestre de la phase I, l'étude des paramètres mécaniques physico-chimique et biologique en vue de déterminer par opération en cuvette la plage optimale pour chaque paramètre opérationnel. Le tableau ci-dessous donne les étapes des travaux effectués ainsi que le pourcentage atteint des objectifs. Les détails relatifs à l'estimation du pourcentage atteint donnent les précisions sur les items en question. On retrouvera une description spécifique des travaux dans les rapport mensuels concernés. Les modification par rapport au plan de travail initial (voir contrat TR-86-0047) sont justifiées dans la section suivante.

Phase I: Procédé d'extraction

Opération en cuvette

	<u>% Atteint</u>	<u>Commentaires</u>	Mois	Trimestre I et II						
				0	1	2	3	4	5	6
• Revue de littérature et montage des premiers équipements										
• Paramètres mécaniques (agitation, aération et concentrations en solides)	75%	(1) (4) et (5)								
• Paramètres physico-chimiques:										
- pH	75%	(2)								
- température	75%	(3)								
- matières nutritives: boue, FeSO ₄	75%									
• Paramètres biologiques:										
- acclimatation aux boues	50%	Voir justifi-								
- pH naturel des boues	35%	cation des								
- substrats économiques	35%	modifications								

	<u>% Atteint</u>	<u>Commentaires</u>	Mois	Trimestre I et II						
				0	1	2	3	4	5	6
<u>Opération en continu</u>										
• Temps de résidence	25%	Voir justifi-					-----			
		cation								
• Taux de recyclage des	25%	des modifica-					-----			
cellules		tions								
• Adaptation aux substrats	25%						-----			
économiques ou aux boues										

Commentaires

(1) Nous nous sommes rendus compte (1) que les paramètres tels que le pH, la température et le degré d'aération ont été déjà cernés et partiellement optimisés par le groupe de chercheurs Wong et Henry (2).

(2) pH

La gamme optimale de pH est de 1.5 à 4, la meilleure croissance se faisant à pH aux alentours de 2. En dessous de 1.5 et au dessus de 4, le taux de lixiviation est nul.

(3) Température

La gamme optimale de température est entre 25 et 35°C. Au-dessus de 40°C, le taux de lixiviation tombe drastiquement pour s'arrêter à 50°C. La gamme des températures à étudier se rétrécit entre 25 et 35°C. Les extrêmes (25 et 35°C) n'étant certainement pas optimales, l'étude peut se limiter à T = 27°C, 30° et 33°C.

(4) Aération

Comme le T. ferrooxidans est strictement aérobic, une quantité d'oxygène dissout équivalente à celle d'un procédé de boues activées est indispensable, soit un minimum de 2 ppm d'O₂ dissous. Le CO₂ contenu dans l'air diffusé sert aussi comme source de carbone. Il est prévu des tests d'alimentation de CO₂ en excès pour le ^{mois} deuxième trimestre.

(5) Concentration en solides

Une forte dépendance de la concentration en solides a été présentée par Wong et Henry (2). L'effet de ce paramètre sur la performance en lixiviation sera rapporté dans le prochain rapport. Les concentrations suivantes en solides ont été étudiées: 1.0, 1.5 et 2% en solides totaux à des pH de 1.5 et 2.0.

2. Résumé des travaux selon le plan semestriel. Justification des modifications

Les travaux ont consisté d'abord à mettre sur pied l'équipement commandé deux mois à l'avance pour les expériences en cuvée, à ensemercer les souches bactériennes obtenues de l'American Type of Culture Collection, à savoir les Thiobacillus ferrooxidans (ATCC-19859) et Thiobacillus thiooxidans (ATCC-19377), à essayer les milieux de culture servant d'inoculum, à la préparation et à l'adaptation des cultures aux boues municipales, aux substrats (FeSO₄ et pyrite) et à finaliser les méthodes analytiques des échantillons. Les résultats de ces essais en cuvée ont permis d'identifier deux facteurs importants dont l'étude est absolument indispensable à l'économie du procédé:

- l'adaptation au pH naturel des boues permettait l'économie de la quantité d'acide utilisée pour amener le pH à 4.
- l'adaptation aux substrats plus économiques tels que la pyrite permettant de réduire par un facteur de 4 à 10 le coût des matières premières.

Ces deux nouvelles étapes sont justifiées principalement pour réduire au minimum les coûts en matières premières et donc à minimiser les coûts d'opération du procédé à grande échelle.

Aussi, l'analyse des premiers résultats obtenus a semblé confirmer le temps très long (jusqu'à 10 jours) pris par les cultures avant de parvenir à un bon pourcentage de solubilisation des métaux. De là l'urgence à savoir si la tendance se confirme dans des cultures en semi-continu et continu, car la mise à l'échelle n'est vraiment économiquement viable qu'en procédé continu. Ainsi deux autres étapes prévues pour plus tard (5 et 6ième trimestre) ont été abordées d'urgence: effets du temps de séjour et du taux de recyclage des cellules en opération continu.

Ainsi en ce qui concerne les travaux des deux premiers trimestres, la plupart des objectifs fixés pour les six premiers mois du contrat ont été réalisés, à l'exception des effets d'inhibition des métaux lourds et les effets de la concentration en CO_2 . Deux étapes additionnelles prévues pour plus tard ont été abordées à 25% à cause de l'urgence de savoir les effets sur le potentiel économique du procédé. Déjà, les résultats ont permis d'entrevoir la possibilité de réduire le temps de rétention à quatre jours et moins avec l'introduction du recyclage des cellules. Ces résultats en cuvée vont occasionner les changements pour l'opération en continu prévue au 3e trimestre tel que planifié à la section 4 du présent rapport.

3. Méthodologie - Problématique rencontrée et résultats

Pour chaque mois, le plan de présentation adoptée va aborder successivement la méthodologie (comprenant la description du montage ainsi que celle des manipulations) la problématique rencontrée (où l'on résume les problèmes auxquels on a fait face) et les résultats sous forme de tableaux et de figures.

3.1 Mois de septembre

3.1.1 Méthodologie des essais en cuvés

3.1.2 Problématique rencontrée: formation des complexes pour le cas du Pb

3.1.3 Résultats

3.2 Mois d'octobre

3.2.1 Méthodologie et montage des essais en continu

3.2.2 Problématique rencontrée: solubilisation du Pb comparé aux autres métaux

3.2.3 Résultats

3.3 Mois de novembre

3.3.1 Méthodologie

3.3.1.1 Acclimatation de l'inoculum

3.3.1.2 Échantillonnage et analyse

3.3.1.3 Évaluation de la population bactérienne

3.3.2 Problématique rencontrée: le cas de solubilisation du Cu à des valeurs d'ORP spécifiques

3.3.3 Résultats

3.3.3.1 Effets du FeSO_4 sur le pH, l'ORP et le % de solubilisation des métaux

3.3.3.2 Effets de la pyrite sur l'ORP, le pH et la population bactérienne

3.4 Mois de décembre

3.1 Mois de Septembre 1987

3.1.1 Méthodologie - Matériel et équipement

3.1.1.1 Souches bactériennes

Les microorganismes, Thiobacillus ferrooxidans (ATCC-19859) et Thiobacillus thiooxidans (ATCC-19377), utilisés dans les travaux à l'INRS-Eau proviennent de l'American Type of Culture Collection. Les conditions optimales de croissance rapportées par Henry et Wong (2) sont les suivantes:

pH : entre 1.5 et 4

T° : entre 25 et 35°C

aération: entre 50 et 100 cm³ d'air par litre de culture par minute.

3.1.1.2 Milieux de culture

Les milieux de cultures servant d'inoculum sont principalement ceux de Silverman et Lindgren (3) ou 9k avec l'addition de 14.74% de FeSO₄·7H₂O comme source d'énergie pour le cas des T. ferrooxidans et 5g/l de Na₂S₂O₃ pour le cas des T. thiooxidans. Les deux cultures sont maintenues en giration constante à 125 tours par minute. Deux fois par semaine, les cellules sont transférées dans un milieu fraîchement préparé et le comptage cellulaire normal doit donner des valeurs entre 10⁵ et 10⁶ par ml.

La culture est alors prête pour l'adaptation aux boues de digesteur anaérobie. Elle s'effectue en additionnant 5 ml de boues à 500 ml de culture bactérienne, pendant une période de 20 jours. Les boues proviennent de l'usine d'épuration des eaux de Valcartier (Québec) dont la composition est donnée au Tableau 1.

3.1.1.3 Préparation de l'inoculum

L'inoculum est préparé à partir des cellules adaptées dans des erlenmeyers contenant 100 ml à pH 3.0 et à 28°C. Les flacons sont aérés et agités à 250 tours/min. dans un "Gyrotary Incubator Shaker" modèle 26 de New Brunswick Scientific Co, inc. Un inoculum de 10% en volume est requis. Pour les

Tableau 1

Composition des métaux dans la boue et leur seuil recommandé

MÉTAL	COMPOSITION MG/KG DE BOUE SÈCHE	CONC. RECOMMANDÉE EN BOUE (MG/KG DE BOUE SÈCHE)	RÉDUCTION REQUISE (%)	MAXIMUM RECOMMANDÉ CONC. SUR SOLS (KG/HA)
Al	9682	---	---	---
As	2.0	10 (20)	---	15.0
Ba	340	---	---	---
B	110	100 (200)	---	5.0
Co	---	---	---	30.0
Cd	10	10 (15)	---	3.0
Hg	7.3	5 (10)	34 (-)	1.0
Mo	13.6	20 (25)	---	4.0
Ni	221	100 (180)	---	70.0
Pb	465	300 (500)	93.5 (89)	90.0
K	1770	---	---	---
Na	1740	---	---	---
Ca	22000	---	---	---
Cr	73	500 (1000)	---	200
Cu	2300	600 (1000)	74 (57)	200
Fe	9000	---	---	---
Mg	1950	---	---	---
Mn	280	500 (1000)	---	70
Zn	640	1750 (2500)	---	300
Se	1.0	14 (25)	---	2.8

Les chiffres entre parenthèses représentent la limite maximale ou la réduction minimale requise.

expériences mettant en jeu les cultures mixtes, les Thiobacilles thiooxidans et ferrooxidans sont cultivés séparément dans des flacons de 500 ml et sont mélangés ensuite à volume égal. Le mélange est alors utilisé pour inoculer le bioréacteur dans une proportion de 10% en volume.

3.1.1.4 Méthodes analytiques

Les échantillons sont passés à la centrifugeuse à 10 000 tours/min pendant 20 minutes. La teneur en métaux lourds dans le surnageant est déterminée par spectrophotomètre d'absorption atomique selon les méthodes standard et analyse (4). Les concentrations en soufre et en sulfate dans les boues sont aussi déterminées par méthode turbidimétrique.

3.1.1.5 Description du procédé en cuvée (Figure 1)

Les expériences ont été effectuées à la température de la salle (entre 23 et 25°C) dans des réacteurs de laboratoires de 5L munis d'un diffuseur d'air en verre fritté. Le taux d'aération est de 0.5 vvm.

Le pH est initialement ajusté à 4.0 avec du H_2SO_4 (à 1N). À l'exception des substances organiques déjà présentes dans les boues et les ingrédients de l'inoculum, aucune autre matière nutritive n'a été additionnée. Le contenu des réacteurs est bien mélangé par un agitateur mécanique. Des essais de contrôle ont été effectués sans la présence des Thiobacillus. Dix millimètres d'échantillon sont retirés chaque jour pour analyse de la teneur en métaux solubilisés. Des échantillons sont aussi analysés sur les boues juste après l'acidification.

3.1.2 Problématique rencontrée: formation des complexes pour le cas du Pb

On note que le pH descend beaucoup plus rapidement dans le bioréacteur inoculé avec le T. ferrooxidans seul que dans les bioréacteurs de contrôle (témoin), car les sulfures ont été oxydés plus rapidement en présence de ces bactéries. Le taux de décroissance de pH est plus rapide dans le cas des cultures mixtes; le pH est descendu à 3.0 en 9 jours comparé à un pH de 3.1 en 10 jours pour la monoculture. Le fait que le pH s'est maintenu constant au début des

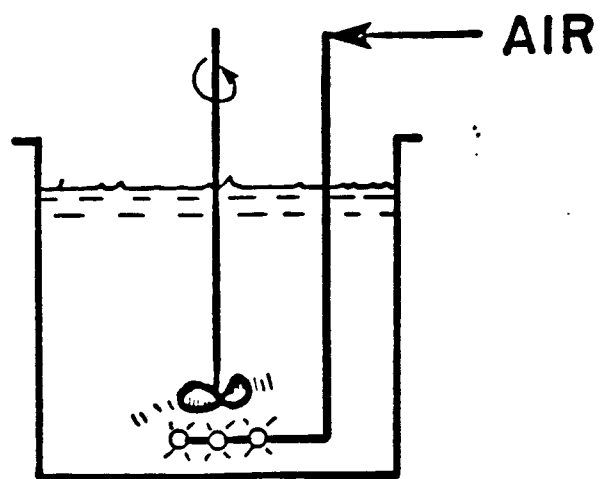


FIG. I : PROCEDE EN CUVEE

expériences explique le phénomène contraire soit l'augmentation initiale de pH suivie d'une diminution progressive rapportée par Wong et Henry (2).

Le taux de solubilisation dans la lixiviation biologique peut être dépendant de la concentration initiale des métaux dans les boues avec le cas du Pb comme une exception. Plus la concentration initiale est forte, plus élevé sera le taux de dissolution. Dans le cas du Pb, on observe que malgré une forte concentration initiale (4.65 mg/kg de boue), le taux de solubilisation est inférieur à celui du Cu. Ceci peut s'expliquer d'une part par la constante de solubilité inférieure du Pb, et par la tendance à la complexation du Pb avec les matières organiques pour former des complexes organométalliques telle que rapporté par Scott (5). Ainsi la formation préférentielle de ces complexes réduit considérablement la disponibilité du Pb pour la lixiviation bactérienne.

Globalement, on observe la gradation pour le maximum de % de solubilisation: Pb moins soluble que Cu moins soluble que Zn, laquelle a été aussi rapportée par Scott (5) et Wozniak (6). Les efficacités de solubilisation métallique obtenue ici sont comparables à celles obtenues avec les procédés d'acidification chimique. Les procédés d'acidification chimique se font à pH variant de 1.5 à 4.0: ils seront rapportés dans le prochain rapport trimestriel. Le besoin en acide dans ces derniers varie de 0.3 à 0.7 g d'acide par gramme de boues sèches (4). Ainsi le besoin en acide dans la lixiviation biologique est trois fois moindre. Similairement, les besoins en chaux pour la neutralisation subséquente sont aussi réduits.

3.1.3 Résultats: Figures 2 à 8 - Tableau 2 et 3

- Effets du pH

Les besoins en H_2SO_4 pour ajuster le pH des boues de pH = 7.2 à pH = 4.0 sont montrés à la figure 2. La quantité est de 0.145 g par g de poids sec de boues.

Les variations du pH pendant les expériences en cuvée sont montrées à la figure 3. Le pH tend à diminuer graduellement. Ceci peut s'expliquer par l'oxydation des sulfures en sulfates. Le tableau 2 montre une nette augmentation de la concentration en sulfate.

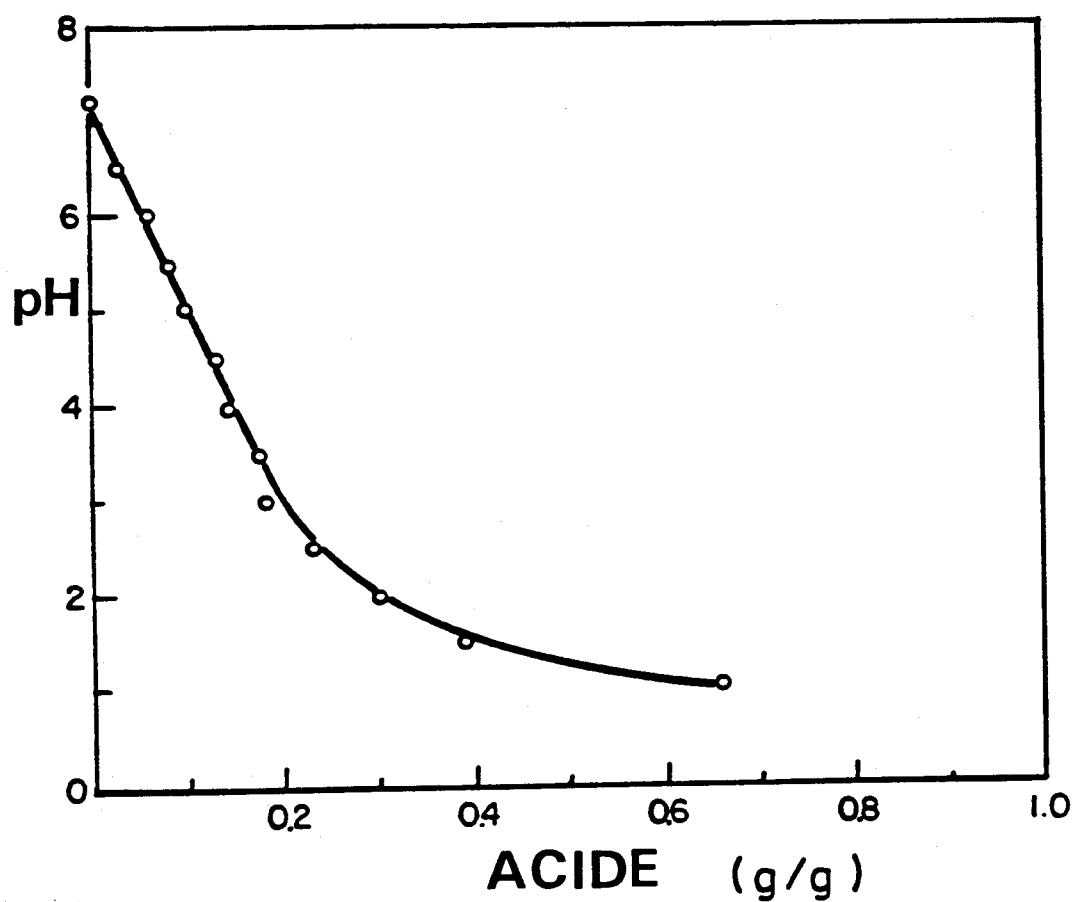


FIG.2 :BESOINS EN ACIDE POUR L'AJUSTEMENT DU PH
DES BOUES ANAEROBIES DIGEREES

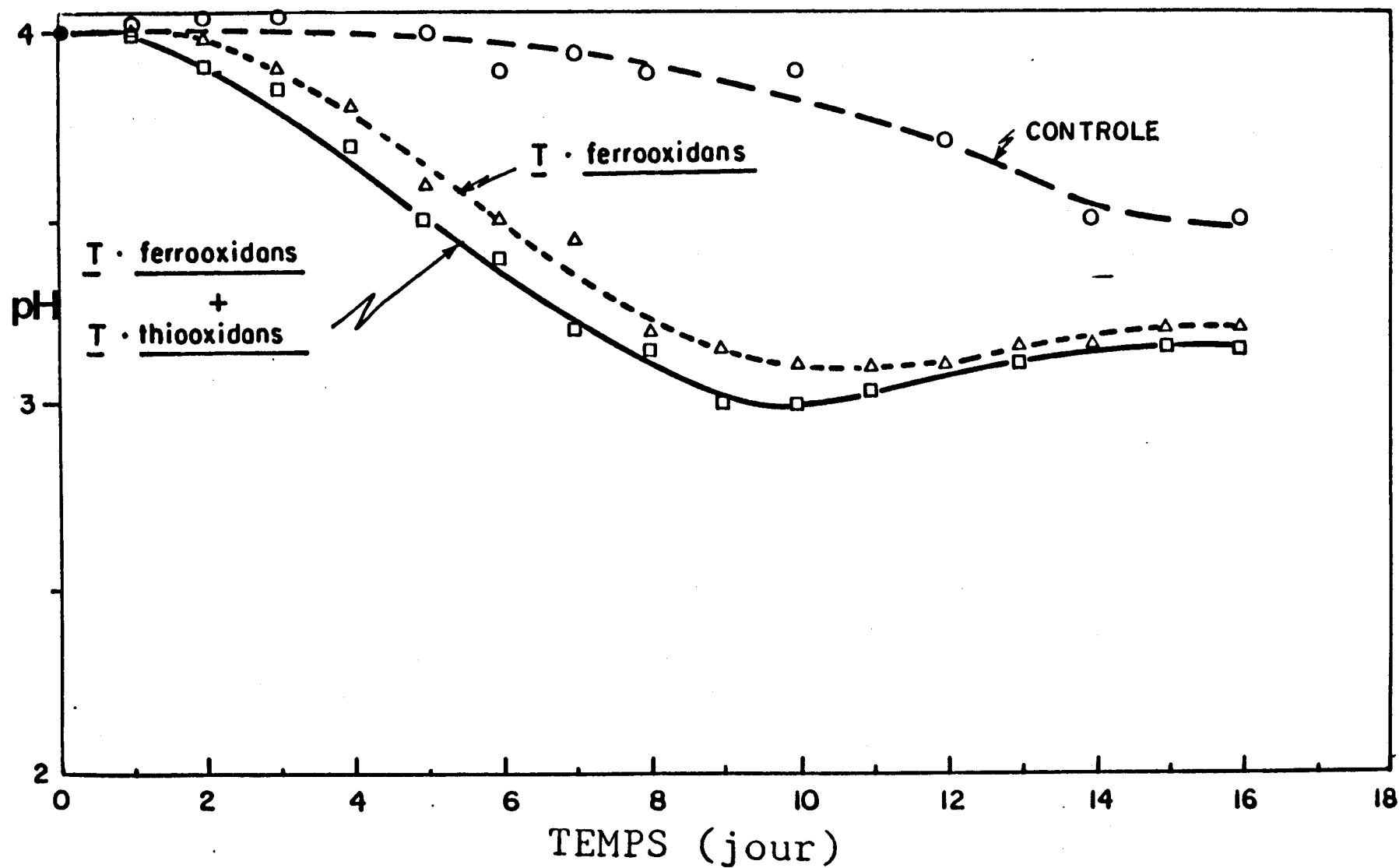


FIG.3: VARIATION DU PH DANS LE PROCEDE EN CUVEE

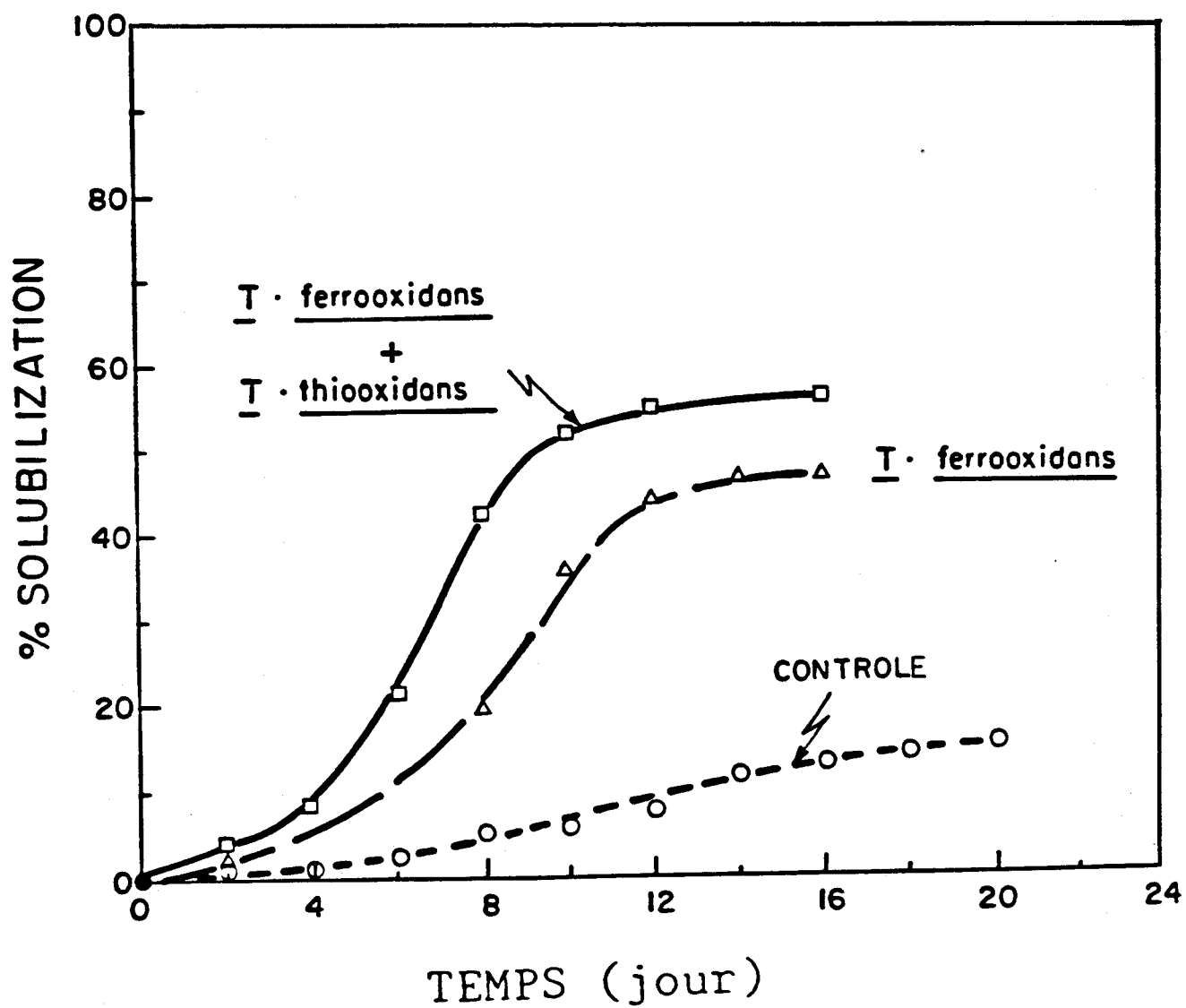


FIG.4: SOLUBILISATION DU PLOMB

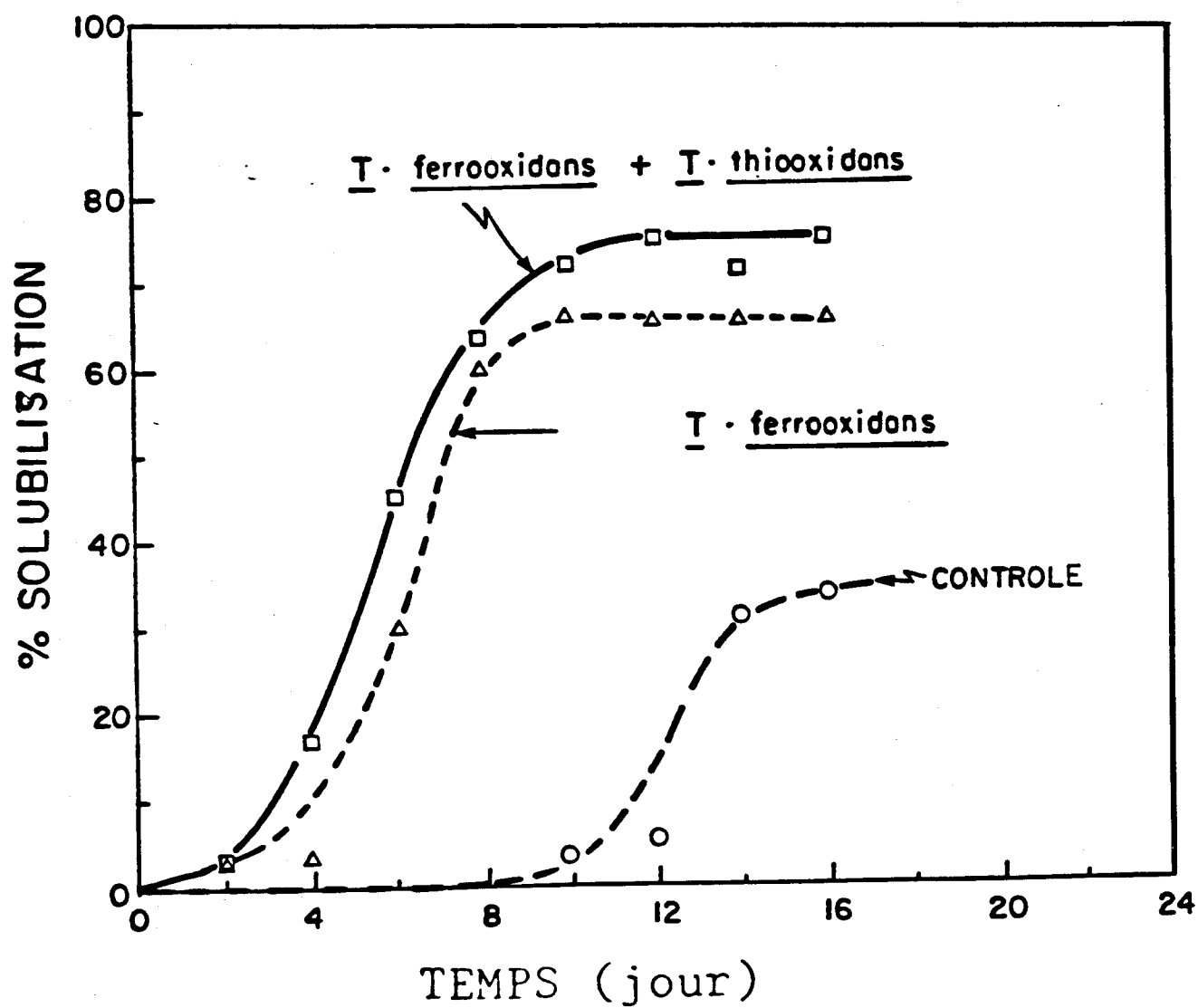


FIG.5 : SOLUBILISATION DU CUIVRE

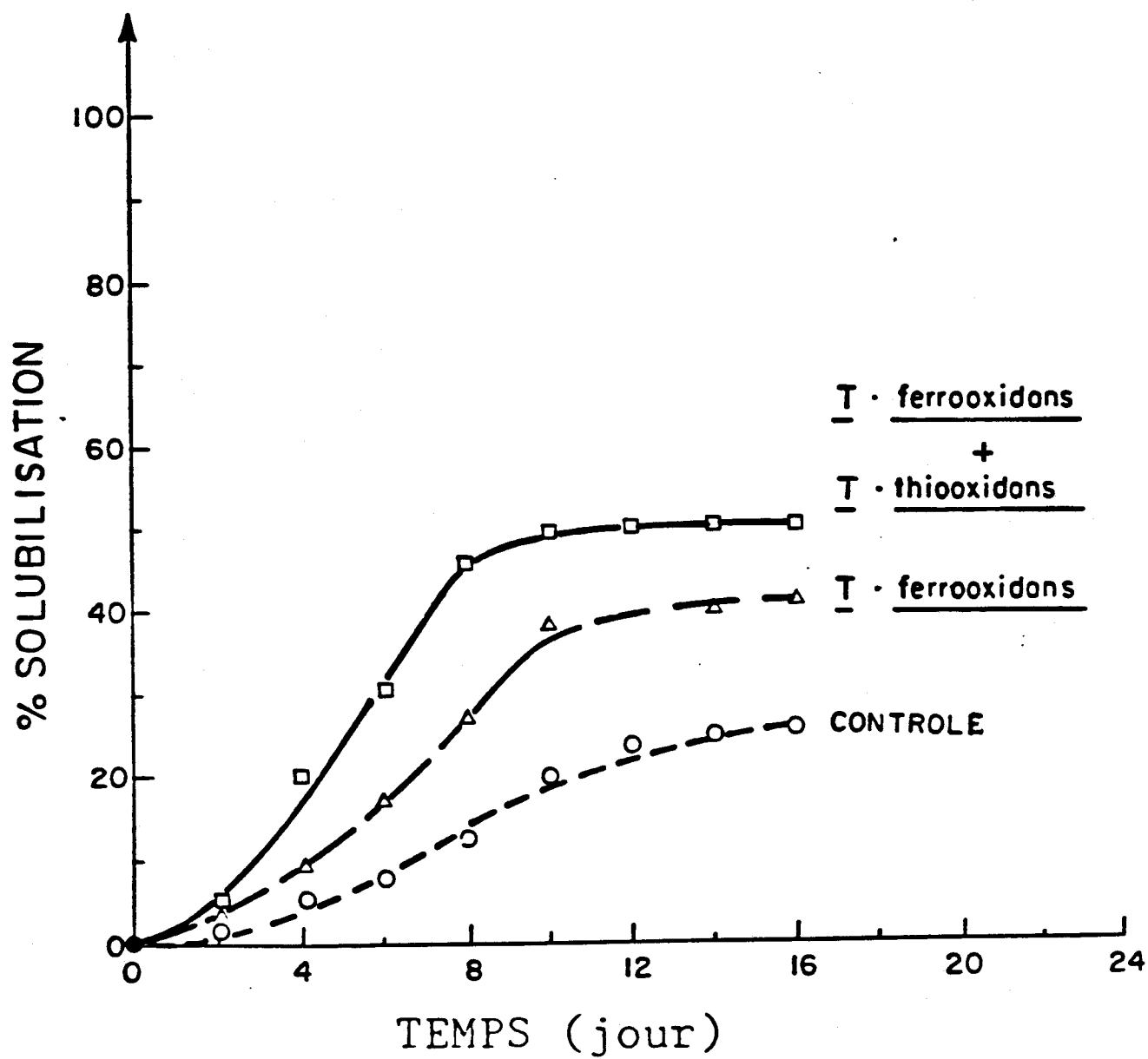


FIG.6:SOLUBILISATION DU CADMIUM

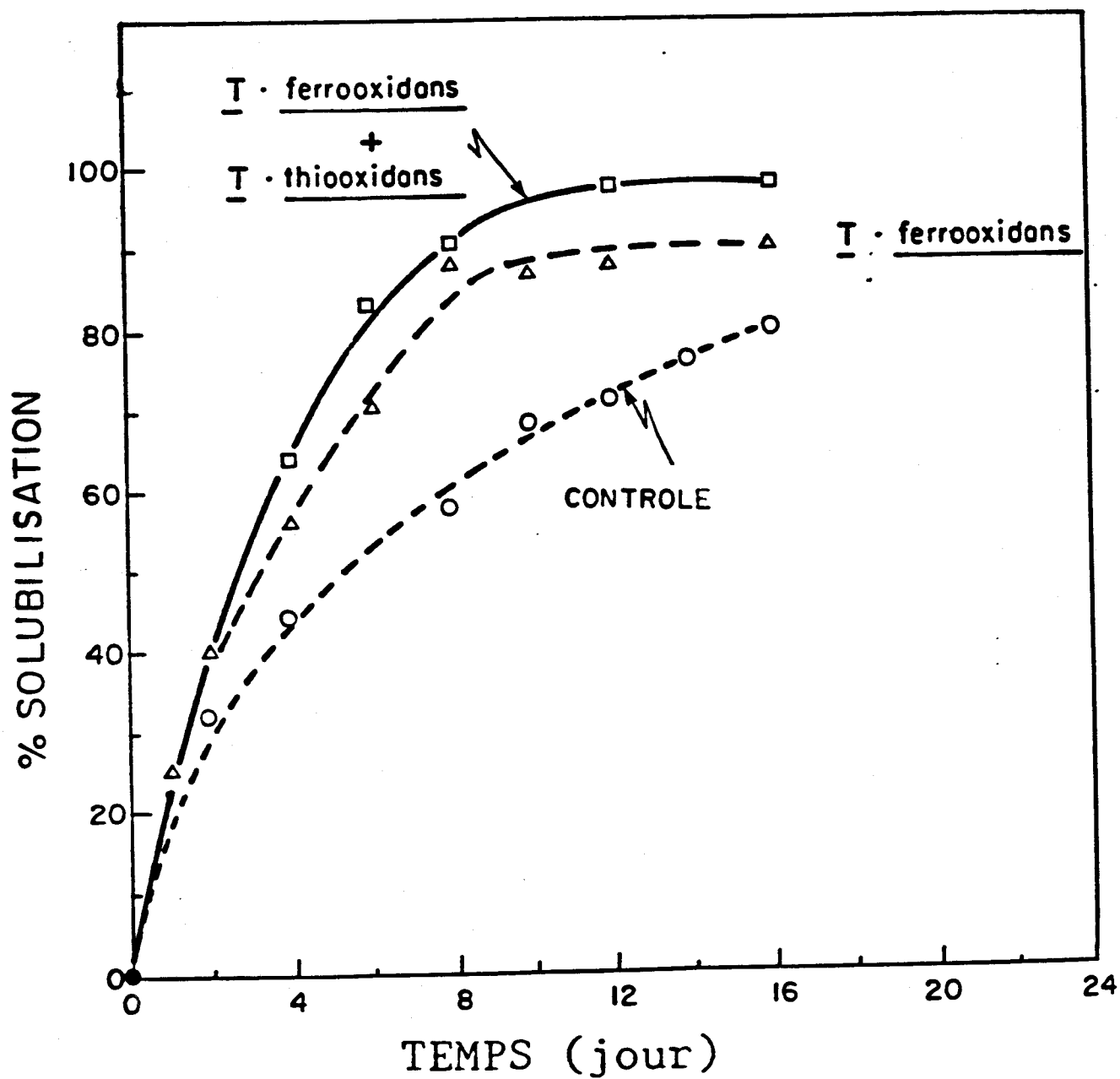


FIG.7:SOLUBILISATION DU ZINC

Tableau 2

Variation en sulfate pendant la lixiviation microbienne

CONC. EN SULFATE DANS LE SURNAGEANT (Mg/l)	AVANT AJUSTEMENT DE pH	APRÈS AJUSTEMENT DE pH à 4 avec H_2SO_4	À LA FIN DE L'ESSAI	pH FINAL
Contrôle	53.38	4200.0	4860	3.5
<u>T. Ferrooxidans</u>	53.38	4361.2	5400	3.1
<u>T. Ferrooxidans</u>	53.8	4250.4	5700	3.0
+ <u>T. Thiooxidans</u>				

Tableau 3

Taux global de solubilisation métallique en culture mixte (résultats en cuvée)

MÉTAUX	TAUX DE SOLUBILISATION (MG L ⁻¹ · day ⁻¹)		
	CONTRÔLE	<u>T. ferrooxidans</u>	CULTURE MIXTE
Cu	1.34	4.48	5.37
Zn	0.96	1.08	1.55
Pb	1.216	3.04	3.91
Cd	0.0072	0.0118	0.0151

- Le temps requis de solubilisation

Le pourcentage de solubilisation (rapport entre les quantités finale et initiale) des divers métaux dans les boues (Pb, Cu, Cd et Zn) est présenté aux figures 4 à 7, en comparaison avec le contrôle. L'augmentation de la solubilisation suit la diminution du pH dans le milieu de culture. Le maximum de solubilisation est observé entre le 10^e et 12^e jour de l'opération en cuvée. Les résultats de solubilisation sont de 10% supérieurs dans le cas de la culture mixte comparée à la culture de T. ferrooxidans seule. Les maxima atteints sont de 96%, 75%, 55% et 50% respectivement pour Zn, Cu, Pb et Cd pour la culture mixte.

Le taux de solubilisation est calculé en différenciant la concentration en métal par rapport au temps (Figure 9). Le taux global s'obtient en divisant la concentration finale en métal par le temps total requis (Tableau 3). Le taux maximum a été obtenu dans le cas du Cu dans les cultures mixtes, suivi par ceux du Pb et du Zn. Le minimum est observé dans le cas du Cd.

3.2 Mois d'octobre 1987

3.2.1 Méthodologie et montage (Figure 9)

Un premier montage simple en continu a été mis sur pied au début du mois d'octobre 1987 pour expérimenter le procédé de lixiviation biologique en opération continue. Avec les premiers résultats obtenus, les paramètres à optimiser ainsi que leur gamme optimale d'opération ont pu être identifiés; et un système en continu à recyclage a été conceptualisé à la fin du mois.

Les expériences sont effectuées dans un bioréacteur de 5L. Les boues d'alimentation sont gardées dans un réservoir agité pour éviter la sédimentation. L'opération en continu consiste à retirer une quantité déterminée de boues traitées et à alimenter la même quantité en boues fraîches à des intervalles de temps prédéterminées dans une journée. Le rapport entre le volume total du bioréacteur par la quantité journalière donne le temps de rétention hydraulique du procédé en continu. Ainsi, si la quantité journalière est de 1L retirée et alimentée, le temps de rétention sera de $5L/1L/jour = 5$ jours. Le volume opérationnel du bioréacteur est gardé constant grâce à un trop-plein pour le débordement. L'état permanent est considéré comme atteint quand la concentration de métal en solution se stabilise aux alentours d'une valeur constante. Les échantillons sont pris à 12 heures d'intervalle. Les gammes de température et de pH sont celles cernées dans les essais en cuvée, soient: T à 30°C et pH à 4.0 au début des essais. L'aération est maintenue pour fournir de l'oxygène dissout en excès à 2 ppm.

3.2.2 Problématique rencontrée: solubilisation du Pb comparée aux autres métaux

Le taux de solubilisation du Pb commence par augmenter et décroît par la suite avec un taux maximum de dilution de 0,20 à 0,30 j^{-1} , tandis que pour le Cu et le Zn, le temps de solubilisation augmente avec le taux de dilution. Le taux maximum de 7,2 mg/L/j est obtenu pour le cas du Pb lequel est de 2,4 supérieur au taux global de solubilisation dans l'opération en cuvée. La figure 10 montre qu'à des taux de dilution croissants, l'ordre décroissant de solubilisation est le suivant: Cd, Zn, Pb et Cu.

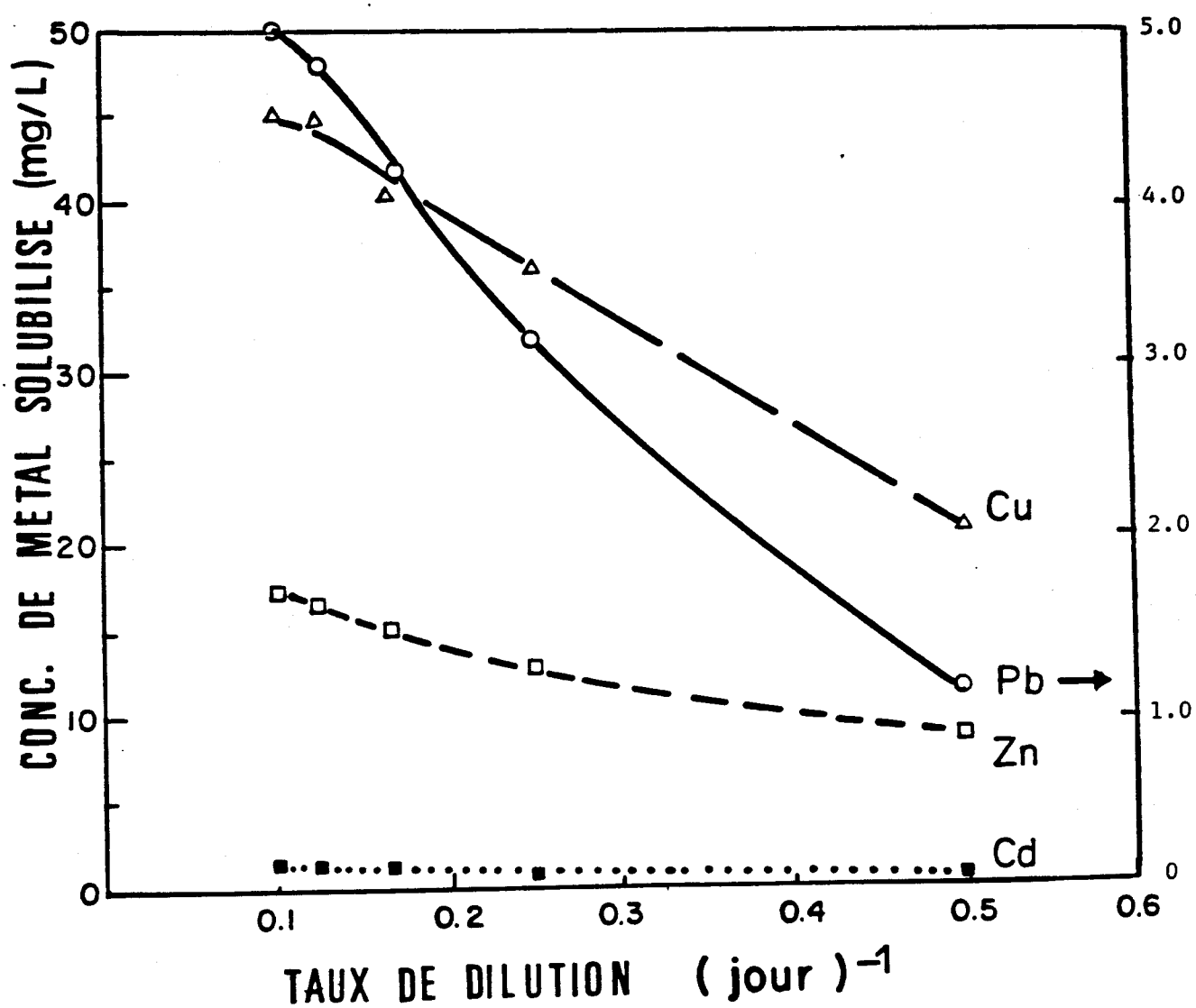


FIG. 10 : METAL SOLUBILISE EN CONTINU

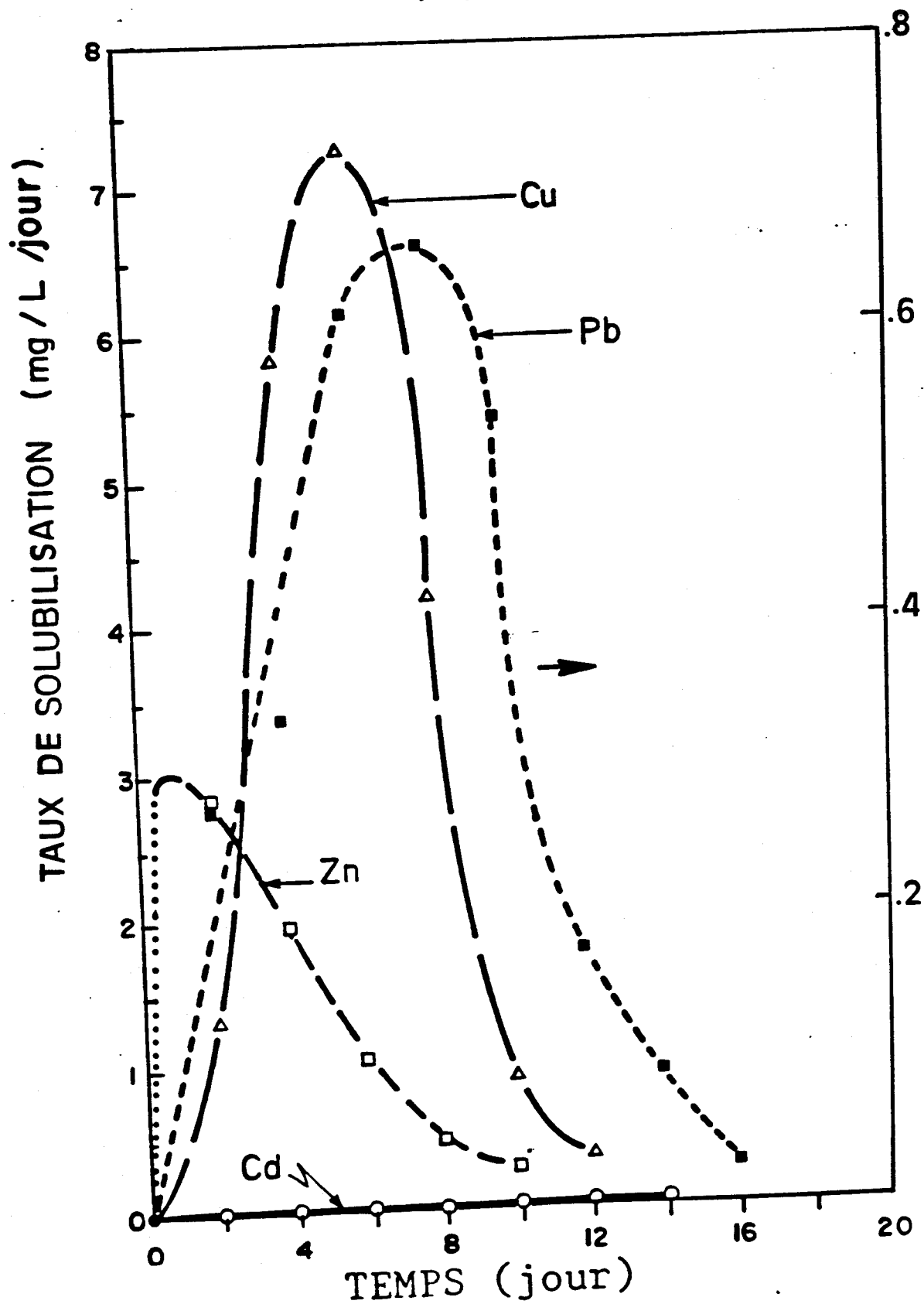


FIG 8:TAUX DE SOLUBILISATION DANS LE PROCEDE EN CUVÉE

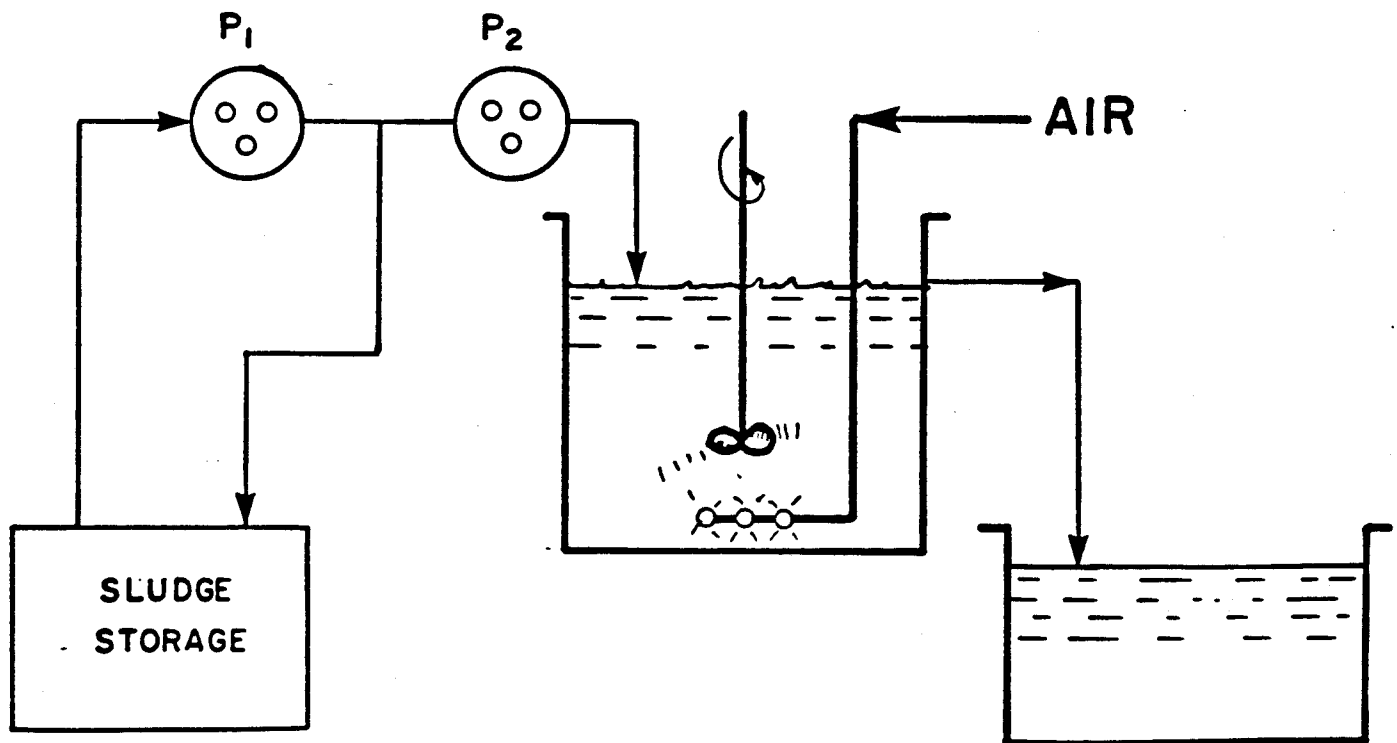


FIG.9 : PROCEDE EN CONTINU SANS RECYCLAGE

Tableau 4

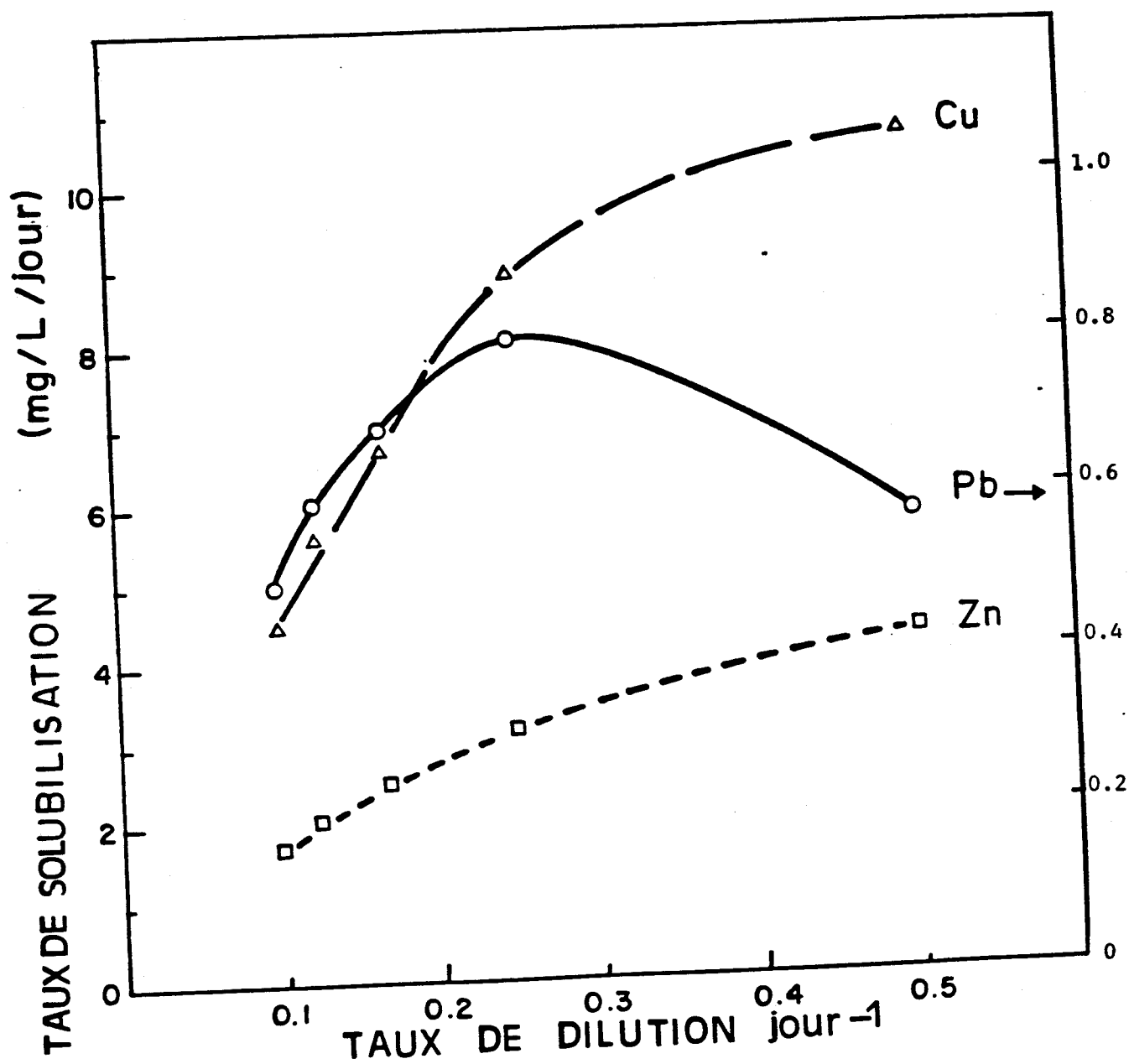
Taux global de solubilisation des métaux en culture T. ferrooxidans
(résultats en continu)

MÉTAUX	TAUX DE SOLUBILISATION (MG L ⁻¹ j ⁻¹) <u>T. FERROOXIDANS</u>
Cu	16.0
Pb	0.8
Zn	4.0

Ainsi, on a démontré dans un montage succinct d'opération en continu que des concentrations élevées de métaux peuvent être lixiviées en un temps plus court comparé à celui en cuvée. Les tableau 4 et figure 11 montrent aussi que pour les autres métaux, l'opération en continu est plus performante. Il est déjà possible d'extrapoler qu'avec un système de recyclage des cellules, le système en continu peut réduire le temps de rétention à moins de cinq jours.

3.2.3 Résultats

Les résultats en opération continue avec la culture de T. ferrooxidans sont montrés à la Figure 10, où la variation de la concentration en métaux dans la solution est portée en fonction du taux de dilution (l'inverse du temps de rétention hydraulique). Comme le taux de dilution passe de 0.1 à 0.5 j⁻¹, la concentration en métal soluble décroît continuellement. La concentration à un taux de dilution donné dépend de la concentration initiale de métaux dans les boues. La concentration maximale de Pb (51 mg/L) a été observée à un temps de rétention de 10 jours (taux de dilution 0.1 j⁻¹). Cependant, la diminution de la concentration en plomb avec des taux de dilution croissants est beaucoup plus rapide comparée à celle en Cu, Zn et Cd (Figure 10). Les taux de dissolution des métaux, obtenus en multipliant la concentration en métaux par le taux de dilution sont présentés à la Figure 11.



**FIG.II: VARIATION DU TAUX DE SOLUBILISATION
DANS LE PROCÉDE EN CONTINU**

3.3 Mois de novembre 1987

3.3.1 Méthodologie

Les premiers résultats en cuvée et en continu du procédé de lixiviation des métaux lourds des boues d'épuration pour le Thiobacillus ferrooxidans ont permis d'identifier les substrats limitants pouvant influencer sur la cinétique et par ricochet l'économie du procédé, à savoir le sulfate ferreux et autres substrats contenant les ions sulfate et ferreux tels que: la pyrite.

Les essais en cuvée présentés dans ce rapport permettent de cerner les effets de la variation du FeSO_4 et de la pyrite sur les paramètres-clés du procédé: le pH et le pourcentage de solubilisation des métaux lourds.

Acclimatation de l'inoculum aux boues et au substrat étudié

Dans un erlenmayer de 500 ml, on ajoute 135 ml de boues acidifiées à pH 4 avec 15 ml d'inoculum de T. ferrooxidans acclimaté. À chaque jour, on ajoute 2 ml de boue et 0.2 g de substrat (FeSO_4 ou pyrite selon le cas). Après plusieurs semaines, on augmente la dose à 5-10 ml de boues par jour et de 1 g de substrat par semaine pour maintenir les cultures adaptées en vie.

Au début (temps = 0) de l'opération en cuvée, on prend l'erlenmayer correspondant auquel on additionne la quantité prédéterminée de substrat à l'étude (FeSO_4 ou pyrite). Le contenant est ensuite fermé avec un bouchon d'ouate et placé dans l'incubateur-agitateur à une température de 30°C et à 200 RPM d'agitation, pour toute la durée de l'expérience.

Échantillonnage et analyse

Des échantillons de 10 ml de boues sont prélevés de chaque erlenmayer. Il sont ensuite centrifugés à 12 000 tours à la minute. Le surnageant est alors récupéré et mis en réfrigération à 4°C. Les lectures de pH et du potentiel d'oxydo-réduction (ORP) sont prises après compensation de perte d'eau par évaporation. Une partie est diluée 5 fois et est effectuée avant l'analyse du Cu et du Zn. La partie concentrée sert à l'évaluation des métaux Pb, Cr, Cd et Ni. L'analyse de la teneur en métaux lourds se fait par absorption atomique.

Estimation de la population bactérienne

À une fréquence d'une fois tous les deux jours, un comptage de la population bactérienne est effectué au microscope à l'aide de la lamelle Petroff-Hausser, selon la méthode de MPN (moyenne probable en nombre).

3.3.2 Problématique rencontrée: le cas de solubilisation du Cu à des valeurs d'ORP spécifiques

On note sur la première colonne du tableau 5 que le sulfate de fer est absolument indispensable à la croissance des Thiobacillus ferrooxidans; en l'absence du FeSO_4 , le pH remonte et dénote la destruction de la culture dès la deuxième journée. À partir de 1 g de FeSO_4 par litre, le pH amorce une décroissance rapide. L'augmentation jusqu'à une dose double accélère peu l'acidification progressive.

La même tendance s'observe sur les valeurs d'ORP qui sont surtout significatives pour le Cu. Le rapprochement des tableaux 6 et 7 permet de réaliser que le Cu ne commence à se solubiliser substantiellement qu'à des valeurs d'ORP supérieurs à 400.

Pour les cas d'utilisation de la pyrite, on observe que son addition fait déjà baisser le pH dès le temps 0 des essais. À faible dose, la pyrite ne semble pas fournir assez de substrat pour débiter le procédé biologique. À partir des doses plus fortes, au-dessus de 1.6 g par 100 ml, la population bactérienne (confirmée au tableau 8) semble se multiplier et accuse des valeurs d'ORP assez fortes (au-dessus de 500). Les résultats sur le pourcentage de solubilisation des métaux, bientôt disponibles viendront continuer ces diagnostics partiels.

3.3.3 Résultats

3.3.3.1 Effets de variation de la concentration en FeSO_4

Une série de huit erlenmeyers avec diverses concentrations en FeSO_4 (0, 0.6, 1.0, 1.1, 1.8, 2.0, 2.4 et 2.8 g/L) a étéensemencée telle que sus-décrite. L'évolution du pH, de l'ORP et du pourcentage de solubilisation du Cu et du Zn a été suivi en fonction du temps.

Tableau 5: Effets du FeSO_4 sur le pH

FeSO ₄ (g/100 mL)								
Temps(hr)	0	0.6	1.0	1.4	1.8	2.0	2.4	2.8
0	4.0	4.00	3.96	4.01	4.08	4.02	4.00	3.99
16.3	5.87	4.54	4.26	4.21	4.65	4.63	4.54	4.50
25	5.58	4.48	4.20	4.62	4.56	4.51	4.44	3.78
32	5.62	4.17	3.83	3.79	3.63	3.69	3.62	3.49
55.4	5.53	3.47	3.11	2.97	2.97	2.78	2.79	2.88
65.3	5.99	3.20	2.66	2.53	2.41	2.34	2.24	2.17
99.3	6.23	3.39	2.70	2.61	2.52	2.49	2.49	2.37
115.3	6.71	3.48	2.82	2.70	2.60	2.57	2.50	2.43
138.3	6.81	3.50	2.72	2.58	2.53	2.46	2.41	2.34
168	6.95	3.57	2.62	2.58	2.46	2.32	2.20	2.13
186.3	6.56	3.62	2.67	2.44	2.37	2.35	2.25	2.16
210.3	6.01	3.66	2.66	2.48	2.38	2.34	2.24	2.17

Tableau 6: Effets du FeSO_4 sur les valeurs de l'ORP

FeSO ₄ (g/100 mL)								
Temps (hr)	0	0.6 g	1.0	1.4	1.8	2.0	2.4	2.8
0	—	—	—	[ORP]				
16.3	211	210	221	241	226	227	228	235
25	240	215	230	224	241	236	242	246
32	246	250	270	264	281	265	270	375
55.4	237	356	370	385	377	397	393	282
65.3	215	385	424	452	479	507	513	522
99.3	338	346	398	413	435	445	460	470
115.3	270	325	379	417	445	454	460	476
138.3	234	319	401	456	470	475	492	499
168	252	330	451	—	473	474	517	526
186.3	237	325	473	502	519	528	541	549
210.3	271	317	447	497	512	525	537	546

Tableau 7: Effets du FeSO_4 sur le % de Cu solubilisé

Temps(hr)	FeSO_4 (g/100 mL)							
	0	0.6 g	1.0	1.4	1.8	2.0	2.4	2.8
0	0	0	0	0	0	0	0	0
16.3	0.7	0.6	0.8	1.4	1.5	1.9	2.6	3.1
25	1.5	1.0	1.6	3.4	4.6	3.4	4.7	20.3
32	1.8	3.5	8.1	10.2	15.0	10.9	18.8	7.8
55.4	2.9	26.9	36.8	39.5	39.5	43.6	43.1	46.4
65.3	2.2	47.6	52.6	56.2	55.4	57.1	56.7	60.4
99.3	0.6	44.6	53.6	56.3	57.3	58.9	56.1	62
115.3	0.3	44.4	56	58.2	58.3	61.5	57	62
138.3	0.7	43.5	57.1	60.3	60.5	63.4	61.3	64.5
168	0.95	42.4	58.7	60.6	58.8	62.1	60.2	63.9
186.3	1.1	42.6	57.4	60.2	59.6	61.2	59	64.8
210.3	1.3	42.3	56.5	60.8	59.2	61.6	59.7	64.1

Tableau 8: Effets de la pyrite sur la population bactérienne

Pyrite (global)		Population x 10 ⁸						
Temps(hr)	0	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2	
0								
24	1.95	—	—	2.08	—	1.40	—	
41	—	4.24	4.92	—	3.15	—	4.03	
65.3	4.04	—	—	4.76	—	5.48	3.88	
90	—	5.16	5.72	—	5.2	—	—	
1163	—	—	—	—	—	—	—	
137	—	—	—	—	—	—	—	
160.3	6.27	4.68	3.90	5.91	5.4	4.74	4.92	
192	5.19	—	—	5.07	4.82	5.08	—	
209	—	4.41	7.05	—	—	—	6.93	
233	6.00	—	—	5.85	6.66	6.18	—	
306	5.88	5.04	5.79	4.83	6.24	6.41	6.84	

Sur le pH

Les effets du FeSO_4 sur le pH sont présentés au tableau 5 et aux figures 12 et 13.

Sur l'ORP

Les effets du FeSO_4 sur le potentiel d'oxydo-réduction (ORP) sont montrés au tableau 6 et à la figure 14.

Sur le pourcentage de solubilisation du Cu et du Zn

Les effets du FeSO_4 sur le pourcentage de solubilisation du Cu et du Zn sont présentés aux tableaux 7 et 9. Le cas du Cu est illustré à la figure 15.

3.3.3.2 Effets de la pyrite comme substrat en remplacement au FeSO_4

Une série de erlenmeyers contenant des boues activées à pH 4 a été inoculée avec une souche acclimaté à la pyrite (25% d'inoculum). La pyrite est finement broyée (moins que $53 \mu\text{m}$). La pyrite est ensuite additionnée à des concentrations de 0, 0.6, 1.0, 1.6, 2.0, 2.8 et 3.2 g par 100 ml de volume.

Effets de la pyrite sur la population bactérienne

Les valeurs sont compilées au tableau 8

Effets de la pyrite sur l'ORP

Les valeurs sont rapportées au tableau 10.

Effets de la pyrite sur le pH

Les valeurs sont montrées au tableau 11

Tableau 9: Effets du FeSO_4 sur le % de Zn solubilisé

Temps (hr)	FeSO_4 (g/100 mL)							
	0	0.6 g	1.0	1.4	1.8	2.0	2.4	2.8
0	0	1.3	2.4	1.9	3.6	2.2	2.5	3.7
16.3	0.6	30.1	32.4	35.2	37.5	37.8	37.7	40.2
25	1.7	34.7	36.5	39.5	40.3	37.2	39.9	44.2
32	4.1	40.6	41.5	44.3	46.2	45.1	54.1	50.3
55.4	7.1	48.5	51.3	52.8	50.6	53.4	53.3	57.6
65.3	2.3	53.9	54.1	55.9	56.7	57.6	57.1	63.6
99.3	0.3	51.6	52.4	54.1	56.4	56.4	54.0	60.4
115.3	0.3	52.0	53.3	55.1	55	57.4	54.1	61.5
138.3	0.1	52.0	56.8	57.8	59	61.0	59.7	64.5
168	0.3	57.0	60.7	64.1	61	63.6	63.6	70.1
186.3	0.7	57.8	60	62.2	61.7	63.2	60.9	69.9
210.3	1.8	57.7	58	62.9	62.8	63.9	62.3	68.9

Tableau 10: Effets de la pyrite sur les valeurs d'ORP

Pyrite (global) hr)	ORP						
	0	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2
	229	226	219	231	251	254	236
	352	382	409	411	420	432	432
	347	380	398	282	427	443	444
	335	373	415	415	465	469	468
90	329	368	424	478	492	489	487
1163	332	367	479	514	518	510	505
137	334	367	467	526	525	516	510
160.3	318	370	493	503	513	512	508
192	366	367	512	533	529	522	522
209	369	394	523	542	534	530	528
233	368	397	528	543	536	528	542
306	357	390	541	553	559	548	537

Tableau 11: Effets de la pyrite sur le pH

Pyrite (global)	pH						
Temps(hr)	0	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2
0	3.14	2.87	2.80	2.95	2.52	2.70	2.55
24	3.33	3.06	2.96	2.87	2.65	2.55	2.48
41	3.58	3.22	3.08	2.96	2.58	2.42	2.39
65.3	3.82	3.38	3.14	2.89	2.44	2.32	2.29
90	4.05	3.39	3.10	2.59	2.26	2.17	2.11
116.3	4.20	3.50	2.98	2.45	2.19	2.09	2.01
137	4.40	3.51	2.89	2.30	2.08	1.98	1.93
160.3	4.50	3.54	2.80	2.30	2.09	1.97	1.92
192	4.67	3.54	2.56	2.15	1.97	1.85	1.79
209	4.25	3.51	2.49	2.14	1.97	1.86	1.79
233	4.33	3.52	2.40	2.09	1.91	1.77	1.71
306	3.98	3.49	2.23	2.00	1.82	1.71	1.64

Tableau 12: Effets de la pyrite sur la solubilisation du Cu

Pyrite (global)	Cu solubilisé						
Temps(hr)	0	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2
0	0	0	0	0	0	0	0
24	32.5	46.7	49.5	54.6	70.3	70.3	72.3
41	34.1	49.5	70.3	70.3	99	99	99
65.3	33.9	50.6	69.9	71.6	99	99	99
90	21.9	47.1	98.9	99.0	99	99	99
116.3	21.2	49.5	70.3	97.4	99	99	99
137	9.9	49.5	70.3	99	99	99	99
160.3	9.9	51.8	70.3	99	99	99	99
192.0	9.9	49.5	80.0	99	99	99	99
209	21.1	49.5	79.0	99	99	99	99
233	9.9	49.5	70.3	99	99	99	99
306	21.3	49.5	99	99	99	99	99

Tableau 13: Effets de la pyrite sur la solubilisation du Pb

Pyrite (global)	Pb solubilisé						
	0	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2
Temps(hr)							
0	0	0	0	0	0	0	0
24	0	0	0	0	0	0	0
41	0	0	0	1.9	3.1	11.0	10.0
65.3	0	0	0	5.0	13.8	16.4	18.1
90	0	0	0	6.4	14.3	16.4	18.6
116.3	0	0	0	12.1	14.3	17.6	14.5
137	0	0	0	14.7	10.7	11.0	21.0
160.3	0	0	3.8	12.9	13.6	52.4	30.5
192	0	0	6.4	15.2	15.5	26.9	39.5
209	0	3.1	7.1	14.1	18.3	26.7	31.7
233	0	0	5.7	13.3	15.0	17.9	14.8
306	0	2.0	13.3	13.6	20.7	16.2	15.9

Tableau 14: Effets de la pyrite sur la solubilisation du Cr

Pyrite (global)	% Cr solubilisé						
	0	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2
Temps(hr)							
0	0	0	0.0	0.0	0	0	0
24	0	0	5.6	17.8	53.3	56.7	56.7
41	0	0	6.7	14.4	55.6	56.7	56.7
65.3	0	0	1.1	17.8	55.6	56.7	56.7
90	0	0	1.1	18.9	55.6	56.7	56.7
116.3	0	0	0	20.0	55.6	55.6	55.6
137	0	0	0	17.8	55.6	55.6	55.6
160.3	0	0	0	26.4	55.6	55.6	55.6
192.0	0	0	0	34.4	55.6	55.6	55.6
209	0	0	2.2	34.4	55.6	55.6	55.6
233	0	0	1.1	30.0	55.6	55.6	55.6
306	0	0	0	33.3	55.6	55.6	55.6

Tableau 15: Effets de la pyrite sur la solubilisation du Ni

Pyrite (global)	% Ni solubilisé						
	0	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2
Temps(hr)							
0	0	0	0	0	0	0	0
24	0	10.9	11.4	11.4	11.0	38.2	34.5
41	14.5	23.6	-	14.5	30.9	29.1	47.3
65.3	47.3	16.4	14.5	20	38.2	54.5	72.7
90	18.0	-	-	-	-	27.3	58.2
116.3	20	-	25.4	18.2	27.3	45.4	27.3
137	-	3.6	3.6	18.2	34.6	43.6	36.4
160.3	-	7.3	5.4	25.4	60	56.4	-
192	-	-	10.4	16.4	78	69.1	-
209	7.3	2.8	32.7	41.8	49	-	-
233	0	-	25.4	-	60	78.2	85.4
306	14.5	-	-	43.6	65	74.6	70.9

3.4 Mois de décembre 1987

Les tableaux sur le pH, l'ORP et la population bactérienne ont été complétés par ceux sur l'analyse des métaux: tableaux 12 à 15. Une interprétation globale de tous ces résultats avec la pyrite a mené aux observations suivantes:

- Les pH obtenus juste après ajout de la pyrite correspondent aux chiffres de la première rangée au temps 0 (Tableau 11) ou la population bactérienne n'agit pas encore. Ils sont dus à l'acidification par ajout de la pyrite et sont à l'intérieur de la gamme d'opération des Thiobacillus. L'évolution des paramètres de mesure doit se vérifier sur tous les paramètres disponibles simultanément. Par exemple, l'ajout de 1.0 g/100 ml de pyrite à la troisième colonne du tableau 6 se traduit par une décroissance du pH de 2.80 à 2.23 (il est à noter que le pH a une échelle logarithmique). Cette décroissance se traduit par une importante lixiviation du Cu par exemple (tableau 12).
- Au tableau 8, la croissance supérieure des bactéries (1ère colonne), sans ajout de pyrite, n'est pas nécessairement une anomalie, puisque l'on s'aperçoit que la pyrite ne fournit pas assez de substrat (Fe^+ et SO_4^{2-}) à petites doses. Celles-ci peuvent même s'avérer anti-performantes et partiellement inhibitrices. Ainsi, les croissances bactériennes sont moins prononcées comparées au cas où il n'y a pas de pyrite ajoutée.
- Les valeurs rapportées sur l'analyse des métaux vont permettre (rapport de janvier 1988) de raffiner l'analyse globale de tous les paramètres. Il est à noter qu'étant donné le procédé de dénombrement de la population microbienne, les valeurs du Tableau 8 ne doivent pas être interprétées seules, mais en concomitance avec les autres tableaux. Même là, le comptage bactérien ne donne qu'une confirmation qualitative assez grossière. D'autres essais en opération batch et semi-continu sont indispensables pour reconfirmer le potentiel de la pyrite et s'assurer que l'inhibition causée par l'ajout de la pyrite se limite à certaines concentrations. Une analyse sur les constituants de la pyrite révélera si certains ne s'avèrent pas être des poisons pour le procédé bactérien.

4. Orientation des travaux pour le prochain trimestre et justification des ajouts

En vue d'orienter les essais vers un procédé opérationnel et économiquement justifiable pour la mise à l'échelle, la planification du contenu des travaux pour le prochain trimestre vise à l'acclimatation des cultures à divers substrats économiques autres que le FeSO_4 pur et la pyrite à l'adaptation au pH naturel des boues (sans acidification préalable à pH 4). Ces étapes concernent à la fois les opérations en cuvée et en continu.

En même temps, les étapes déjà prévues telles que l'effet de la variation de la température dans la gamme (25 à 35°) ainsi que l'effet de l'introduction d'une source supplémentaire de CO_2 à part celle de l'air seront abordées dans les essais en cuvée. Pour les essais en continu, outre l'adaptation à un substrat économique et au pH naturel des boues, les deux autres étapes importantes concernent les effets de variation du temps de séjour et du taux de recyclage des cellules. Le procédé de recyclage ainsi que le design du décanteur de recyclage seront aussi étudiés et optimisés.

Nous avons pu assurer le concours du Pr. Chahal de l'I.A.F. pour l'isolement de souches bactériennes plus performantes que les Thiobacillus ferrooxidans pour la lixiviation biologique. Ces essais se feront aux laboratoires de Chahal à l'I.A.F. et ont été prévus sur le schéma global de travail, bien qu'ils n'apparaissent pas spécifiquement sur le calendrier prévu. À ce moment là, l'entente avec l'I.A.F. était encore à l'état embryonnaire.

En résumé, les ajouts apportés au plan initial permettent de mettre le focus vers la réalisation d'un procédé semi-pilote économiquement viable. Ainsi le plan de travail pour le trimestre III se présentera tel que montré dans la page suivante, en référence avec le calendrier prévu dans le contrat.

Une discussion préliminaire avec le Pr. Jaouich du département des sols de l'UQAM nous assure sa collaboration en ce qui concerne la sélection des types de sols à tester dans la deuxième partie du contrat.

Calendrier pour le trimestre III (en-tiré)

Calendrier prévu au contrat [en trait plein et notes (1) et (2)]

Opération en cuvée

Trimestre III

- Paramètres mécaniques:
concentrations en solides, O₂, CO₂
- Paramètres physico-chimiques: T°, pH
- Paramètres biologiques
 - pH naturel des boues (ensemencement)
 - substrats économiques

--	--	--

•—————•

•—————•

Opération en continu

- Temps de résidence
- Recyclage des cellules
- Substrat économique

(1)

(2)

(3)

Isolement des souches performantes

- Essais à l'Institut Armand-Frappier
- Consultation UQAM

(3) -----

(3)

Notes

- (1) prévu dans le contrat pour le trimestre V
- (2) prévu dans le contrat pour le trimestre VI
- (3) ajouts selon dernières modifications

Bibliographie

- (1) R.D. Tyagi and D. Couillard. "Bacterial leaching of metals from sludge".
soumis pour publication (mai 1987) dans "Sewage and Wastewater
Treatment".
- (2) L. Wong et J.G. Henry (1983)
Water Pollut. Res. J., 18
- (3) T. Mizoguchi, T. Sato et T. Okabe (1976)
J. Ferment. Technol., 54: 181
- (4) Standard methods for examination of water and wastewater - 15th Edition.
(1980)
- (5) D.S. Scott. (1975).
Environ. Sc. and Tech., 9: 849.
- (6) D.J. Wozniak (1982)
J. Water Pollut. Control Fed., 54: 1574.