

**Optimisation de la solubilisation biologique des  
métaux lourds dans les boues aérobies en mode cuvée**

**Couillard, D.  
Chartier, M.  
Mercier, G.**

**Rapport scientifique 348**

**Université du Québec (INRS-Eau)  
2700, rue Einstein  
Sainte-Foy, Québec  
G1V 4C7**

**Mai 1991**

## Remerciements

Les auteurs adressent leurs remerciements au Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et Génie du Canada (subvention CRSNG OGP03711 et CRSNG CR104617) et au ministère de l'Éducation du Québec (subvention FCAR 89EQ3029).

## Table des matières

### CHAPITRE 1 - INTRODUCTION

1.	Introduction .....	3
1.1	But de l'étude .....	3
1.2	Cadre de l'étude .....	3
1.3	Cheminement de l'étude .....	4

### CHAPITRE 2 - REVUE DE LA DOCUMENTATION

2.	Revue de la documentation .....	9
2.1	Problématique .....	9
2.2	Procédé de solubilisation biologique .....	11

### CHAPITRE 3 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.	Matériel et méthodes .....	19
3.1	Choix expérimentaux et objectifs .....	19
3.2	Boues utilisées .....	22
3.3	Souche bactérienne .....	24
3.4	Montages expérimentaux .....	24
3.4.1	Étude de l'effet de la température sur le procédé de solubilisation biologique .....	24
3.4.2	Étude de l'effet du pourcentage d'inoculation sur le procédé de solubilisation biologique .....	26
3.4.3	Étude de l'effet du pourcentage de solides totaux sur le procédé de solubilisation biologique .....	26
3.4.4	Étude de l'effet des thiobacilles et du sulfate ferreux sur le procédé de solubilisation biologique .....	26
3.5	Mesures et échantillonnage .....	27
3.5.1	Potentiel d' <sup>x</sup> oxydo-réduction (POR), pH et oxygène dissous .....	27
3.5.2	Analyse des métaux .....	27
3.5.3	Analyse des solides totaux volatils et inertes .....	28
3.5.4	Coefficient volumétrique du transfert d'oxygène ( $K_L a$ ) et taux de consommation d'oxygène (TCO) .....	28
3.5.5	Essais de filtrabilité .....	29
3.5.6	Essais de centrifugation .....	29
3.5.7	Précipitation des métaux solubilisés .....	30

3.5.7.1	Classification du résidu métallique provenant d'une précipitation combinée des métaux à pH 10 .....	30
3.5.7.2	Précipitation sélective des métaux .....	30

#### CHAPITRE 4 - COMPARAISON ENTRE L'EFFET DES THIOBACILLES (OXYDATION BIOLOGIQUE) ET CELUI DU SULFATE FERREUX (OXYDATION CHIMIQUE) LORS DE LA SOLUBILISATION DES MÉTAUX

4.	Comparaison entre l'effet des thiobacilles (oxydation biologique) et celui du sulfate ferreux (oxydation chimique) lors de la solubilisation des métaux .....	35
4.1	Objectifs .....	35
4.2	Résultats et discussion .....	35
4.2.1	Effet des thiobacilles versus le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur le pH .....	37
4.2.2	Effet des thiobacilles versus le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur le POR .....	40
4.2.3	Effet des thiobacilles versus le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur la solubilisation du cuivre .....	41

#### CHAPITRE 5 - APPLICATION DU PROCÉDÉ DE SOLUBILISATION BIOLOGIQUE LORS DE FONCTIONNEMENT A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES, DIFFÉRENTS POURCENTAGES D'INOCULUM ET DE SOLIDES TOTAUX

5.1	Application du procédé de solubilisation lors de fonctionnement à différentes températures, différents pourcentages d'inoculum et de solides totaux .....	43
5.1	Objectifs .....	45
5.2	Résultats et discussion .....	45
5.2.1	Influence du pourcentage d'inoculation sur le procédé de solubilisation des métaux .....	45
5.2.2	Influence du pourcentage de solides totaux sur le procédé de solubilisation biologique .....	66
5.2.3	Influence de la température sur le procédé de solubilisation biologique .....	81
5.2.4	Détermination du coefficient volumétrique du transfert d'oxygène ( $K_L a$ ) et du taux de consommation d'oxygène des bactéries (TCO) .....	97

#### CHAPITRE 6 - ÉTUDE DES FACTEURS CONTROLANT LA SOLUBILISATION DES MÉTAUX DANS LES BOUES DE LA HAUTE-BÉCANCOUR

6.	Étude des facteurs contrôlant la solubilisation des métaux dans les boues de la Haute-Bécancour .....	107
6.1	Objectifs .....	107
6.2	Résultats et discussions .....	107

6.2.1	Relation entre le pH et le POR .....	109
6.2.2	Le cas du cuivre .....	109
6.2.3	Le cas du Zn .....	123
6.2.4	Le cas du Mn .....	124
6.2.5	Le cas du Ni .....	125
6.2.6	Le cas du Cd .....	126
6.2.7	Le cas du Fe .....	126
6.2.8	Le cas du plomb .....	127
6.2.8.1	Procédés chimiques de solubilisation du plomb .....	135

## CHAPITRE 7 - ÉTUDE DE LA SÉPARATION SOLIDE-LIQUIDE

7.	Étude de la séparation solide-liquide .....	143
7.1	Suivi des métaux lors de la séparation solide-liquide par centrifugation .....	143
7.2	Effet de la température du % de solides totaux et du % d'inoculum sur le coefficient de résistance spécifique à la filtration ( $r_{0.5}$ ) .....	148
7.3	Suivi des métaux lors des tests de filtrabilité .....	151

## CHAPITRE 8 - PRÉCIPITATION DES MÉTAUX

8.	Précipitation des métaux .....	167
8.1	Précipitation combinée des métaux .....	167
8.2	Précipitation sélective des métaux .....	170
8.2.1	Activité réelle des ions .....	170
8.2.2	Prédiction de la précipitation des métaux .....	185
8.2.3	Considérations techniques d'application du procédé de précipitation sélective .....	190
9.	Références .....	197

Annexes

## Liste des tableaux

Tableau 3.1	Teneur en métaux des boues de la Haute-Bécancour en mg kg <sup>-1</sup> boue sèche .....	23
Tableau 5.1	Données et équations servant à l'estimation de K <sub>L</sub> a et du TCO .....	104
Tableau 6.1	Relation entre la solubilisation des métaux Cu, Zn, Mn Ni, Cd, Fe, le POR et le pH .....	108
Tableau 6.2	Solubilisation du plomb selon divers scénarios après solubilisation biologique (pH 2.5) .....	132
Tableau 6.3	Efficacité théorique et coût Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> du procédé de solubilisation des métaux avec Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	136
Tableau 6.4	Efficacité théorique pour la solubilisation du Pb et coût théorique en FeCl <sub>3</sub> du procédé chimique de solubilisation au FeCl <sub>3</sub> (S <sub>T</sub> = 8.2 x 10 <sup>-3</sup> mol/L [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] + [HSO <sub>4</sub> ]) .....	136
Tableau 6.5	Devenir du fer lors du traitement avec le procédé au FeCl <sub>3</sub> et possibilité de précipitation sélective du plomb .....	139
Tableau 6.6	Hypothèses de recherche pour solubiliser le plomb et coûts théoriques estimés .....	140
Tableau 7.1	Teneur en métaux retrouvés dans les boues traitées centrifugées de Black-Lake après traitement dans un CSTR avec t = 1.0 jour .....	144
Tableau 7.2	Teneur en métaux retrouvés dans les boues traitées centrifugées (au jour 1.9) de Black-Lake sans ajout de Percol 757 lors de la solubilisation et étude d'un ajout de Percol 757 lors de la centrifugation à 2000 et 3 000 g .....	145
Tableau 7.3	Teneur en métaux retrouvés dans les boues traitées centrifugées (au jour 1.9) de Black-Lake avec ajout de 3.2 Kg Percol 757/t de boue sèche lors de la solubilisation des métaux et étude d'un ajout de Percol 757 lors de la centrifugation .....	146
Tableau 7.4	Coefficient de résistance spécifique à la filtration (r <sub>0.5</sub> ) en fonction de la température, du pourcentage d'inoculum et du pourcentage de solides totaux avec les boues de la Haute-Bécancour .....	149
Tableau 8.1	Caractéristiques du résidu métallique produit (CSTR à t = 0.75 j sur les boues de Cowansville contenant du FeCl <sub>3</sub> ) .....	168
Tableau 8.2	Teneur en métaux du résidu métallique (précipitation combinée à pH 10) et normes régissant les déchets solides enfouissables et les déchets dangereux pour ce qui est de la teneur en métaux tolérable dans un tampon à pH 4.5 .....	169

Tableau 8.3

Ions majeurs en solution, chaux consommée, forces ioniques et coefficients d'activités des ions ..... 183

## Liste des figures

Figure 2.1	Mécanisme indirect de solubilisation .....	14
Figure 3.1	Divers essais effectués en cuvée (30L) avec les boues aérobies de la Haute-Bécancour pour évaluer l'effet de la température, du pourcentage et es solides totaux sur le procédé .....	21
Figure 3.2	Schéma expérimental suivi .....	25
Figure 4.1	Évolution du pH lors de l'application du procédé en présence et en absence de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur des boues stériles, natures et inoculées .....	36
Figure 4.2	Évolution du POR lors de l'application du procédé en présence et en absence de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur des boues stériles, natures et inoculées .....	38
Figure 4.3	Évolution de la solubilisation du Cu lors de l'application du procédé en présence et en absence de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur des boues stériles, natures et inoculées .....	39
Figure 5.1	Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 20% d'inoculum à 20°C.....	46
Figure 5.2	Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 20% d'inoculum à 20°C .....	47
Figure 5.3	Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 10% d'inoculum à 20°C .....	48
Figure 5.4	Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 10% d'inoculum à 20°C .....	49
Figure 5.5	Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 30% d'inoculum à 20°C .....	50
Figure 5.6	Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 30% d'inoculum à 20°C .....	51
Figure 5.7	Solubilisation du Cu, Zn, Mn et Ni ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), sans inoculation .....	52
Figure 5.8	Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), sans inoculation .....	53
Figure 5.9	Solubilisation du Cu en fonction du temps, en cuvée, à 20°C avec différents pourcentage d'inoculum .....	56
Figure 5.10	Solubilisation du Zn en fonction du temps en cuvée, à 20°C avec différents pourcentages d'inoculum .....	57

Figure 5.11	Solubilisation du Mn en fonction du temps en cuvée, à 20°C avec différents pourcentages d'inoculum .....	58
Figure 5.12	Solubilisation du Ni en fonction du temps en cuvée, à 20°C avec différents pourcentages d'inoculum .....	59
Figure 5.13	Solubilisation du Cd en fonction du temps en cuvée, à 20°C avec différents pourcentages d'inoculum .....	60
Figure 5.14	Solubilisation du Fe en fonction du temps en cuvée, à 20°C avec différents pourcentages d'inoculum .....	61
Figure 5.15	Pourcentage de solubilisation atteint au jour 2 en cuvée par les métaux présents dans les boues lors de l'application de différents pourcentages d'inoculum .....	62
Figure 5.16	Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 1.29% de solides totaux en moyenne à 20°C .....	68
Figure 5.17	Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L) avec 1.29% de solides totaux en moyenne à 20°C .....	69
Figure 5.18	Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 3.21% de solides totaux en moyenne à 20°C .....	70
Figure 5.19	Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L) avec 3.21% de solides totaux en moyenne à 20°C .....	71
Figure 5.20	Solubilisation du Cu en fonction du temps (T = 20°C) selon différents pourcentages de solides totaux dans le réacteur .....	72
Figure 5.21	Solubilisation du Zn en fonction du temps (T = 20°C) selon différents pourcentages de solides totaux dans le réacteur .....	73
Figure 5.22	Solubilisation du Mn en fonction du temps (T = 20°C) selon différents pourcentages de solides totaux dans le réacteur .....	74
Figure 5.23	Solubilisation du Ni en fonction du temps (T = 20°C) selon différents pourcentages de solides totaux dans le réacteur .....	75
Figure 5.24	Solubilisation du Cd en fonction du temps (T = 20°C) selon différents pourcentages de solides totaux dans le réacteur .....	76
Figure 5.25	Solubilisation du Fe en fonction du temps (T = 20°C) selon différents pourcentages de solides totaux dans le réacteur .....	77

Figure 5.26	Pourcentage de solubilisation atteint après 2 jours en cuvée par les métaux présents dans les boues, selon différents pourcentages de solides totaux dans les boues du réacteur .....	78
Figure 5.27	Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 20% d'inoculum à 8°C .....	82
Figure 5.28	Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 20% d'inoculum à 8°C .....	83
Figure 5.29	Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant en cuvée (30L) avec 20% d'inoculum à 14°C .....	84
Figure 5.30	Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 20% d'inoculum à 14°C .....	85
Figure 5.31	Solubilisation du Cu en fonction du temps, en cuvée, selon différentes températures de fonctionnement .....	87
Figure 5.32	Solubilisation du Zn en fonction du temps, en cuvée, selon différentes températures de fonctionnement .....	88
Figure 5.33	Solubilisation du Mn en fonction du temps, en cuvée, selon différentes températures de fonctionnement .....	89
Figure 5.34	Solubilisation du Ni en fonction du temps, en cuvée, selon différentes températures de fonctionnement .....	90
Figure 5.35	Solubilisation du Cd en fonction du temps, en cuvée, selon différentes températures de fonctionnement .....	91
Figure 5.36	Solubilisation du Fe en fonction du temps, en cuvée, selon différentes températures de fonctionnement .....	92
Figure 5.37	Pourcentage de solubilisation atteint après 2 jours en cuvée, par les métaux présents dans les boues selon différentes température de fonctionnement .....	93
Figure 5.38	Augmentation de la concentration en oxygène en fonction du temps lors de la détermination du $K_L a$ avec 0.25 VVM d'aération au jour 3.0 .....	100
Figure 5.39	Augmentation de la concentration en oxygène en fonction du temps lors de la détermination du $K_L a$ avec 0.13 VVM d'aération au jour 2.0 .....	101
Figure 5.40	Augmentation de la concentration en oxygène en fonction du temps lors de la détermination du $K_L a$ avec 0.05 VVM d'aération au jour 2.0 .....	102

Figure 5.41	Graphique de la concentration d'oxygène en fonction du temps (dC/dt) versus la concentration d'oxygène pour les essais à 0.05, 0.13 et 0.25 VVM d'aération .....	103
Figure 6.1	Relation existant entre le POR et le pH lors de l'opération du procédé de solubilisation en cuvée .....	110
Figure 6.2	Relation existant entre le pH et la quantité de Cu solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies pour les valeurs auxquelles $POR \leq 500$ mV .....	111
Figure 6.3	Relation existant entre le POR et la quantité de Cu solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies pour les valeurs auxquelles $POR \leq 500$ mV .....	112
Figure 6.4	Relation existant entre le pH et la quantité de Zn solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies .....	113
Figure 6.5	Relation existant entre le POR et la quantité de Zn solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies .....	114
Figure 6.6	Relation existant entre le pH et la quantité de Mn solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies .....	115
Figure 6.7	Relation existant entre le POR et la quantité de Mn solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boue aérobies .....	116
Figure 6.8	Relation existant entre le pH et la quantité de Ni solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies .....	117
Figure 6.9	Relation existant entre le POR et la quantité de Ni solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies .....	118
Figure 6.10	Relation existant entre le pH et la quantité de Cd solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies .....	119
Figure 6.11	Relation existant entre le POR et la quantité de Cd solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies .....	120
Figure 6.12	Relation existant entre le pH et la quantité de Fe solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies .....	121
Figure 6.13	Relation existant entre le POR et la quantité de Fe solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies .....	122
Figure 6.14	Concentration des ions $SO_4^{2-}$ et $HSO_4^-$ en fonction du pH lorsque $ST = 8.2 \times 10^{-3}$ mol/L .....	129

Figure 6.15	Diagramme de solubilité des composés de plomb susceptibles d'être présents lorsque $ST = 8,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (sur ce diagramme $\log C = \log$ activité car les valeurs expérimentales ont été corrigées en fonction de la force ionique) .....	130
Figure 7.1	Suivi des métaux effectué lors de la cuvée avec 10% d'inoculum au jour 2.7 (20°C, 2%ST) sur les boues de la Haute-Bécancour .....	152
Figure 7.2	Suivi des métaux effectué lors de la cuvée avec 30% d'inoculum au jour 2.7 (20°C, 2%ST) effectuée sur les boues de la Haute-Bécancour .....	153
Figure 7.3	Suivi des métaux effectué lors de la cuvée à 8°C au jour 3.0 (2%ST, 20% inoculum) effectuée sur les boues de la Haute-Bécancour .....	154
Figure 7.4	Suivi des métaux effectué lors de la cuvée à 14°C au jour 4.0 (2% ST, 20% inoculum) effectuée sur les boues de la Haute-Bécancour .....	155
Figure 7.5	Suivi des métaux effectué en cuvée (30L) à 20°C et 20% d'inoculum et 2.38% de ST en moyenne avec les boues de la Haute-Bécancour .....	156
Figure 7.6	Suivi des métaux effectué en cuvée après 2.0 jours avec les boues la Haute-Bécancour et 3.21% de solides totaux en moyenne .....	157
Figure 7.7	Suivi des métaux effectué en cuvée après 2,7 jours avec les boues de la Haute-Bécancour et 3.21% de solides totaux en moyenne .....	158
Figure 7.8	Suivi des métaux effectué en cuvée après 1.2 jours avec les boues de la Haute-Bécancour et 1.29% de solides totaux en moyenne .....	159
Figure 7.9	Suivi des métaux effectué en cuvée après 2 jours avec les boues de la Haute-Bécancour et 1.29% de solides totaux en moyenne .....	160
Figure 8.1	Solubilité du calcium et de ses complexes en fonction du pH ( $\log C = \log$ logarithme de la concentration de l'ion $\text{Ca}^{+2}$ ou d'un complexe soluble de Ca en mol/L pour $I = 0 \text{ mol/L}$ et $\gamma_{\text{Ca}} = 1$ donc $a = C$ ) .....	171
Figure 8.2	Solubilité du magnésium et de ses complexes en fonction du pH ( $\log C = \log$ logarithme de la concentration de l'ion $\text{Mg}^{+2}$ ou d'un complexe soluble de Mg en mol/L pour $I = 0 \text{ mol/L}$ et $\gamma_{\text{Mg}} = 1$ donc $a = C$ ) .....	172

Figure 8.3	Solubilité de Fe et Fe(III) et de ses complexes en fonction du pH (log C = logarithme de la concentration de l'ion ou d'un complexe soluble de Fe en mol/L pour I = 0 mol/L et $\gamma_{Fe} = 1$ donc a = C) .....	173
Figure 8.4	Solubilité de l'aluminium et de ses complexes en fonction du pH (log C = logarithme de la concentration de l'ion $Al^{+3}$ ou d'un complexe soluble de Al en mol/L pour I = 0 mol/L et $\gamma_{Al} = 1$ donc a = C) .....	174
Figure 8.5	Solubilité du cuivre et de ses complexes en fonction du pH (log C = logarithme de la concentration de l'ion $Cu^{+2}$ ou d'un complexe soluble de Cu en mol/L pour I = 0 mol/L et $\gamma_{Cu} = 1$ donc a = C) .....	175
Figure 8.6	Solubilité du zinc et de ses complexes en fonction du pH (log C = logarithme de la concentration de l'ion $Zn^{+2}$ ou d'un complexe soluble de Zn en mol/L pour I = 0 mol/L et $\gamma_{Zn} = 1$ donc a = C) .....	176
Figure 8.7	Solubilité du nickel et de ses complexes en fonction du pH (log C = logarithme de la concentration de l'ion $Ni^{+2}$ ou d'un complexe soluble de Ni en mol/L pour I = 0 mol/L et $\gamma_{Ni} = 1$ donc a = C) .....	177
Figure 8.8	Solubilité du cadmium et de ses complexes en fonction du pH (log C = logarithme de la concentration de l'ion $Cd^{+2}$ ou d'un complexe soluble de Cd en mol/L pour I = 0 mol/L et $\gamma_{Cd} = 1$ donc a = C) .....	178
Figure 8.9	Solubilité du manganèse et de ses complexes en fonction du pH (log C = logarithme de la concentration de l'ion $Mn^{+2}$ ou d'un complexe soluble de Mn en mol/L pour I = 0 mol/L et $\gamma_{Mn} = 1$ donc a = C) .....	178
Figure 8.10	Résultats pour la teneur en métaux des résidus (mg/kg sec) des filtrats et des surnageants (mg/L) ainsi que volume relatif après 30 minutes de décantation (V.R.) et poids sec de résidu produit .....	182

## **CHAPITRE 1**

### **Introduction**

## 1 Introduction

### 1.1 But de l'étude

Le présent rapport porte sur l'optimisation de différents paramètres ( $T^{\circ}$ , % d'inoculum, % de solides totaux) contrôlant la solubilisation biologique des métaux par les thiobacilles en cuvée dans les boues aérobies. Les méthodes de séparation solide-liquide (filtration sous vide et centrifugation) sont vues et une méthode permettant la récupération des métaux (précipitation sélective) en fin de procédé, a été mise au point.

### 1.2 Cadre de l'étude

Plus de 50% des boues produites au Canada (Qué., Ont.) et aux États-Unis suite au traitement des eaux, contiennent trop de métaux lourds pour pouvoir être épandues (St-Yves et Beaulieu, 1988; Wong and Henry, 1984a; Lue Hing et al., 1980; Wozniak and Huang, 1982). Étant donné que la revalorisation agricole des boues est une méthode souvent employée comme mode de disposition des boues (EPA, 1984; Environnement Canada, 1985; Davis, 1987; Calcutt et Moss, 1984) les boues doivent être auparavant décontaminées afin de pouvoir les utiliser en agriculture. Le procédé étudié ici, vise l'enlèvement des métaux des boues aérobies des usines d'épuration par un procédé de solubilisation biologique et fait suite à des travaux antérieurs (Couillard and Mercier, 1991a, 1991b; Couillard et al., 1988a, 1988b, 1988c, 1988d; Mercier, 1988; Tyagi et al., 1988).

La faisabilité économique de ce procédé a été évalué (Couillard et al., 1990a). Selon ces premiers calculs préliminaires, l'épandage des boues décontaminées par le procédé de

solubilisation biologique, est aussi économique que l'enfouissement sanitaire des boues et moins coûteux que la co-incinération des boues avec les déchets domestiques.

Ce procédé à base de micro-organisme, fonctionne dans des réacteurs en cuvette ou en continu. Jusqu'à dernièrement il avait été appliqué à des boues anaérobies (Couillard and Mercier, 1991a, 1991b; Couillard et al., 1988d; Tyagi et al., 1988) mais dans la dernière année son application sur des boues aérobies a été prouvée (Couillard et Chartier, 1991a; Couillard et al., 1990b, 1990c, 1990d). Le but de ce travail vise plus spécifiquement l'étude de certains paramètres afin de compléter l'optimisation du procédé dans des boues aérobies. Certains aspects complémentaires au procédé en vue de son application à l'échelle réelle seront aussi vus.

### **1.3 Cheminement de l'étude**

Les effets de l'ajout de substrat, le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et de l'inoculum, sur la solubilisation biologique des métaux seront vus via l'étude de trois cuvées contrôles de 30 L. Dans la première cuvée ni inoculum et ni sulfate ferreux ne sont ajoutés; dans la seconde seul le sulfate ferreux est ajouté; alors que dans la troisième le sulfate ferreux est ajouté à des boues stériles.

Le procédé de solubilisation a été effectué en cuvette de 30 L à trois différentes températures soit 8°C, 14°C et 20°C afin d'évaluer l'influence de la température à laquelle le procédé se déroule. Différentes cuvées effectuées avec des inoculums de bactéries ajoutés à raison de 10, 20 et 30% ont été accomplis pour trouver la quantité optimale d'inoculum à utiliser. L'influence du pourcentage de solides totaux dans les boues du

réacteur biologique a été évalué par des cuvées de 30 L faites avec 1.29%, 2.38% et 3.21% de solides totaux en moyenne dans les boues du réacteur.

Des régressions entre la quantité de métaux solubilisés et différents facteurs (pH, POR) contrôlant leur solubilisation ont été calculées en vue de compléter l'étude des différents facteurs contrôlant la solubilisation biologique des métaux. Le coefficient volumétrique de transfert d'oxygène ( $K_L a$ ) a été déterminé lors d'essais en cuvée.

En fin de procédé, afin de séparer le surnageant contaminé des boues décontaminées, une séparation solide-liquide des boues devra être faite. Le devenir des métaux dans les boues solides et le surnageant selon deux différents modes de séparation solide-liquide, la filtration sous vide et la centrifugation a été suivi.

Et en dernier lieu, la récupération des métaux à partir du surnageant contaminé a été mise au point via une méthode de précipitation sélective.

## **CHAPITRE 2**

### **Revue de la documentation**

## 2 Revue de la documentation

### 2.1 Problématique

Chaque année un volume de boue égal à 1% du volume des eaux traitées (Davis, 1986; Lester et al., 1983) doit être disposé. Dans la Communauté Économique Européenne, ce volume annuel représente  $6,2 \times 10^6$  tonnes de boue sèche (Calcutt and Moss, 1984). De plus dû au traitement tertiaire, la production de boue ne cessera d'augmenter (Bunch, 1982). Aux États-Unis, 20% des boues produites sont épandues sur des terres agricoles et ces quantités augmenteront puisque le rejet en mer des boues sera interdit d'ici peu dans de nombreux états (Hersch, 1988; Lake et al., 1984; Bunch, 1982). Au Royaume-Uni, en Allemagne Fédérale, en Hollande, au Danemark et en Belgique, le pourcentage de boues d'épuration étendues en agriculture est estimé à plus de 40% (Calcutt and Moss, 1984). Au Luxembourg, c'est plus de 90% des boues qui sont épandues en agriculture (Calcutt and Moss, 1984), alors qu'au Canada ce pourcentage égale 29% (Webber, 1988).

Les différents effets bénéfiques des boues lors de leur application en agriculture ont été revus par Sterritt et Lester (1980). Les boues constituent un excellent engrais (Davis, 1987), et un bon amendeur de sol. Elles permettent une économie d'engrais, puisque selon Environnement Canada (1985), la valeur marchande moyenne de l'azote, du phosphore et du potassium contenue dans les boues est estimée 56.60\$/CAN par tonne métrique de boue sèche. De plus, l'épandage agricole demeure la solution la plus économique comme mode de disposition des boues (Couillard et al., 1987; Davis, 1987, 1986; Environnement Canada, 1984).

Étant donné que 50 à 80% des métaux contenus dans l'effluent sont enlevés lors du traitement des eaux usées, la concentration de métaux contenue dans les boues peut être assez considérable (Lester et al., 1983). Au Royaume-Uni, la quantité de métaux lourds incorporés chaque année dans les boues a été estimée à près de 8000 tonnes (Lester et al., 1983; Rossin et al., 1983). Les métaux seront principalement incorporés dans les boues soit via la précipitation directe des métaux insolubles, soit via l'absorption des fines particules de métaux ou des métaux solubles par les bactéries et micro-organismes (Brown and Lester, 1979; Oliver and Cosgrove, 1974). Et selon plusieurs auteurs (Stephenson and Lester, 1987; Gould and Genetelli, 1975), c'est surtout l'interaction des particules associées aux métaux avec les solides qui interviendrait pour l'enlèvement des métaux lors du traitement biologique d'épuration des eaux usées. Dans les boues, 90% des métaux ont été trouvés dans la fraction particulaire ayant un diamètre de Stokes supérieur à 100  $\mu\text{m}$  (Gould and Genetelli, 1975). La précipitation directe serait donc mineure. Mis à part le nickel qui présente une solubilité importante, très peu de métaux se retrouveront sous forme dissoute dans les boues.

L'accumulation des métaux lourds dans les boues présente des dangers potentiels pour la santé humaine, surtout dans la mesure où l'épandage sur des terres agricoles est favorisé (Fletcher and Beckett, 1987; Hyde, 1976; Scott and Horlings, 1975). La concentration des métaux contenus dans les boues étant plus élevée que celle trouvée dans les sols (Lake, 1987), les métaux dans les boues peuvent parfois atteindre des concentrations plusieurs fois supérieures à celles retrouvées dans le sol (Adamu et al., 1989; Levine et al., 1989, McGrath and Lane, 1989; Chang et al., 1984; Sterrit and Lester, 1980). Ainsi l'application expérimentale selon les normes de l'EPA (États-Unis)

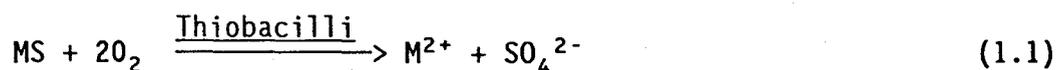
des boues contaminées de Los Angeles sur une période de 6 ans a causé une augmentation par un facteur de 5 à 9 du Cu, du Zn, du Cd, du Pb, du Ni et du Cr retrouvé dans le sol (Chang et al., 1984). Selon cette étude, moins de 1% des métaux se retrouveront dans les plantes, alors que 90% des métaux ont été retrouvés dans l'horizon entre 0 et 15 cm. Selon d'autres travaux (Levine et al., 1989), l'usage de la milorganite (boues digérées aérobies et séchées) utilisée pendant une période de 10 ans, a doublé la concentration de Cu, Zn, Pb et Cd dans le sol, même si la concentration des métaux dans ces boues étaient bien en deçà des normes autorisées pour l'épandage agricole.

## 2.2 Procédé de solubilisation biologique

L'enlèvement des métaux via leur solubilisation reste la seule solution pour permettre l'épandage de boue de bonne qualité pour l'agriculture (Hayes et al., 1980). Cet enlèvement peut se faire via un traitement de solubilisation chimique ou biologique. La solubilisation chimique s'est révélé un procédé difficile d'application et coûteux (Jenkins et al., 1981), alors que la solubilisation biologique est simple et économique (Couillard et Mercier, 1991a, 1991b, 1990; Couillard et al., 1990a; Wong and Henry, 1984a, 1984b).

Les principales bactéries impliquées dans le procédé de solubilisation biologique sont: Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus thiooxidans et Thiobacillus acidophilus. Thiobacillus ferrooxidans est un chemoautotrophe qui tire son énergie de l'oxydation du fer ferreux en ferrique et/ou des composés de soufre réduit en sulfate (Figure 2.1), alors que Thiobacillus thiooxidans et Thiobacillus acidophilus se nourrissent des composés de soufre réduit ( $S^{-2}$ ,  $S^0$ ,  $S_2O_3^{-2}$ ) (Hutchins et al., 1986; Torma, 1986; Lundgren et Silver,

1980; Guay *et al.*, 1976). *Thiobacillus acidophilus* peut aussi se nourrir de certains composés organiques. Les sulfures de métaux peuvent aussi être directement oxydés par les thiobacilles (équation 1.1) (Hutchins *et al.*, 1986; Lundgren et Silver, 1980).



De l'acide sulfurique est formé lors de l'oxydation des sulfures (Figure 2.1), ce qui contribue à abaisser le pH et à augmenter la solubilisation des métaux (Torma, 1986). Le potentiel d'oxydo-réduction est augmenté suite à l'action des bactéries (Couillard et Mercier, 1991a, 1991b, 1990; Couillard *et al.*, 1988d; Wong and Henry, 1983). Ceci est dû à la diminution de la concentration d'électrons libres résultant de l'oxydation du  $\text{Fe}^{+2}$  en  $\text{Fe}^{+3}$  et surtout celle du soufre où plusieurs électrons sont transférés par les thiobacilles, via la chaîne de transport d'électron (Kelly, 1982).

A l'INRS-Eau, le procédé de solubilisation biologique est appliqué depuis quelques années à des boues d'épuration. Plusieurs expériences ont été effectuées en cuvée et en continu avec des boues anaérobies et aérobies (Couillard et Mercier, 1991a, 1991b, 1990; Couillard *et al.*, 1990a, 1990b, 1990c, 1990d, 1988a, 1988b, 1988c, 1988d; Mercier, 1988; Tyagi *et al.*, 1988). Avec les boues anaérobies, dans un simple réacteur en continu de type CSTR, 0,75 jour de temps moyen de résidence hydraulique (20% de recirculation) ont permis la solubilisation de 91% du Cu, 94% du Zn et de 93% du Mn des boues (Couillard et Mercier, 1991a, 1991b; Couillard *et al.*, 1988d). Des résultats d'efficacité égale ont été obtenue avec un réacteur à bioascension pneumatique (BAP) (Couillard and Mercier, 1991a). Les résultats trouvés en continu sont 10 fois plus rapide qu'en cuvée, où alors 8 à 10 jours étaient requis pour obtenir les mêmes pourcentages (Tyagi *et al.*, 1988; Wong and et Henry, 1984a, 1984b). La température à laquelle le

procédé était appliqué est 30°C, soit près de celle d'un digesteur anaérobie (35°C). Les principaux facteurs influençant la solubilisation des métaux étaient le temps de résidence dans le réacteur, le pH et le POR. Le temps de résidence s'est révélé le facteur le plus important pour la solubilisation du Zn, alors que pour le Cu, le premier facteur était le potentiel d'oxydo-réduction (POR) (Couillard et al., 1991).

Les boues aérobies peuvent être traitées avec le procédé d'enlèvement des métaux et requièrent deux jours en cuvée ou 0,75 jour en continu à 20°C (Couillard et al., 1990c). En moyenne les pourcentages de solubilisation atteints dans les réacteurs varient pour le Cu, le Mn et le Ni, de 39 à 80%, de 81 à 94% et de 42 à 60%. Avec ces boues les valeurs seuils de pH permettant la solubilisation du Cu, Zn et Mn, étaient de 4.9, 5.8 et 6.2 respectivement (Couillard et al., 1990b). Le degré de digestion des boues ainsi que l'ajout de polymère (Percol 757) dans les boues ont été trouvés sans influence sur la solubilisation des métaux (Couillard et Chartier, 1991a). Le traitement de déphosphatation appliqué lors de la production des boues semble intervenir pour limiter la solubilisation du cuivre mais le facteur majeur (pour le Cu et le Mn) demeure la teneur en métaux dans les boues à traiter. Plus celle-ci est élevée, plus la solubilisation (%) des métaux étudiée (Cu et Mn) augmente (Couillard et Chartier, 1991a).

La séparation solide liquide subséquente à l'application du procédé s'opère facilement, et aucun ajout de polymère pour faciliter la déshydratation des boues n'est requis (Couillard et Mercier, 1991b, Couillard et al., 1990c, 1988d). Les filtre-presse à plateaux ou la centrifugation peuvent être utilisés pour effectuer cette séparation solide-liquide. Les boues décontaminées produites suite à la séparation solide-liquide seront neutralisées à pH = 7 avec de la chaux. Les métaux dans le surnageant contaminé, seront précipités à pH = 10 avec de la chaux et un résidu métallique sera ainsi produit.

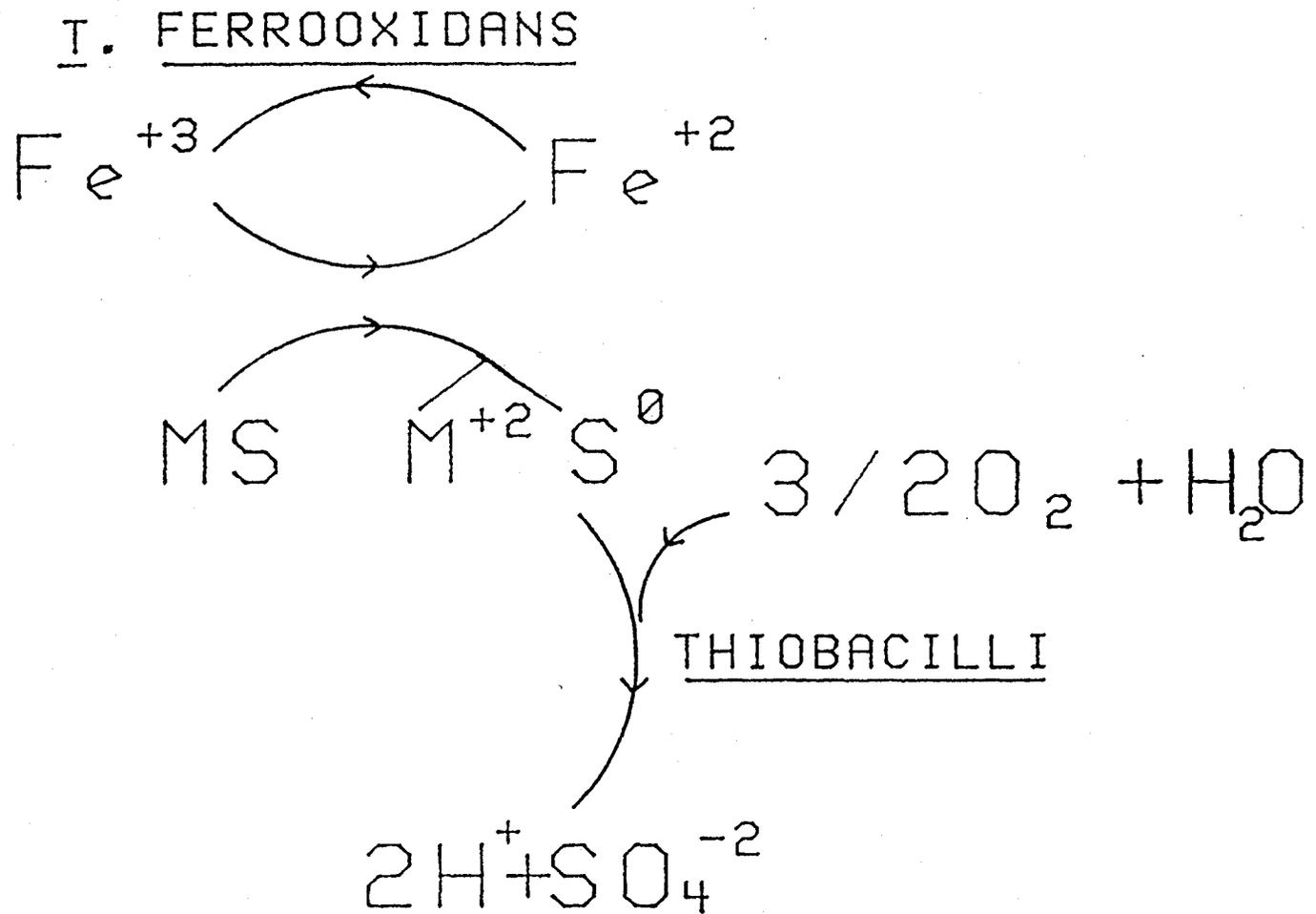


Figure 2.1 Mécanisme indirect de solubilisation.

Le but final de la décontamination des boues étant leur épandage sur des terres agricoles, le devenir des éléments azote et phosphore a été suivi. Suite à l'application du procédé, la quantité d'azote total reste la même dans les boues anaérobies (Couillard et al., 1988d) alors qu'elle semble augmentée quelque peu dans les boues aérobies dû à la fixation de l'azote moléculaire ( $N_2$ ) par Thiobacillus ferrooxidans (Couillard et al., 1990d). La quantité de phosphore dans les deux types de boues demeurent inchangées avant et après traitement (Couillard et al., 1991a, 1988d).

## **CHAPITRE 3**

### **Matériel et méthodes**

### 3 Matériel et méthodes

#### 3.1 Choix expérimentaux et objectifs

La présente étude vise l'optimisation de certains paramètres pour l'application de la solubilisation biologique des métaux dans les boues aérobies. Dans tous les cas, les essais en cuvée (30 L) ont été utilisés, car ils sont plus facile d'opération et requièrent moins de temps que les essais en continu tout en permettant l'atteinte des objectifs visés.

Le sulfate ferreux est ajouté lors du fonctionnement du réacteur afin de favoriser la solubilisation biologique (Couillard et al., 1988c). Sa quantité a été limitée à  $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de boue, afin de ne pas trop augmenter le coût de ce produit dans le procédé. Afin d'isoler l'effet du sulfate de fer sur la solubilisation des métaux versus l'effet des thiobacilles inoculées ou non, des cuvées stériles et non stériles, en présence et en absence de sulfate ferreux ont été effectuées.

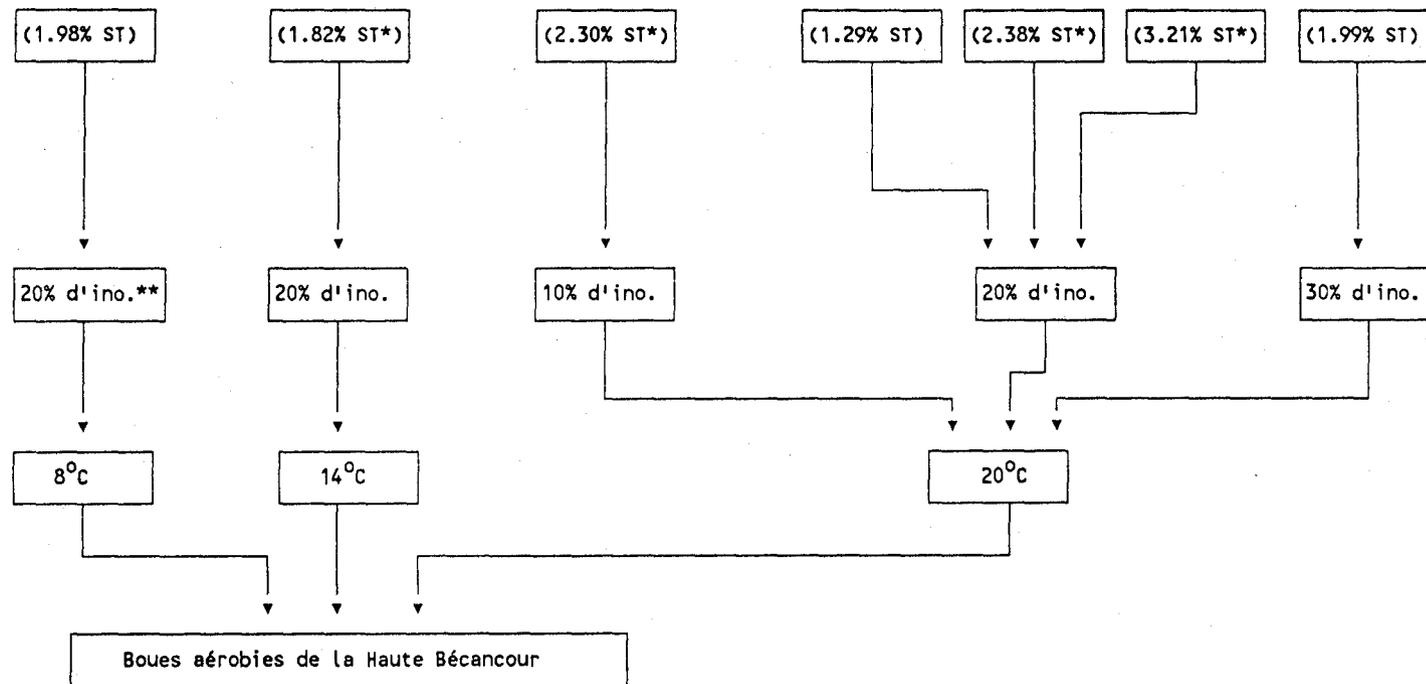
La solubilisation des métaux étant assurées suite à l'action des bactéries, différents pourcentages d'inoculation lors de l'application du procédé ont été testés.

A grande échelle, le pourcentage de solides totaux dans le réacteur limitera le volume de boue pouvant être traité dans un temps donné. C'est dans le but d'optimiser ce paramètre autant pour le fonctionnement du réacteur que pour l'économie du procédé, que trois pourcentages de solides totaux différents ont été expérimentés. Si le design des digesteurs est adéquat, la température à l'intérieur des digesteurs varie de  $13.5^{\circ}\text{C}$  à

25°C (Ahlberg and and Boyko, 1972). Étant donné que les boues à traiter seront prélevées directement à la sortie du digesteur, la température du réacteur du procédé de solubilisation pourra donc varier. L'étude de trois températures différentes de fonctionnement lors de la solubilisation biologique permettra d'évaluer l'effet de la température sur les rendements du procédé de solubilisation biologique. La Figure 3.1 indique les différents essais (% d'inoculum, % de solides totaux et températures variables) effectués dans le cadre de cette étude. La détermination du coefficient volumétrique de transfert d'oxygène ( $K_L a$ ) permet d'évaluer certains paramètres pour le design des aérateurs requis. La récupération des métaux solubilisés lors de l'application du procédé sur les boues d'épuration permettra de diminuer les coûts du procédé. Il sera possible de bénéficier de la valeur économique des métaux recyclés et le coût de disposition du résidu métallique sera réduit. Donc de façon plus spécifique les objectifs du présent travail, via l'étude du pourcentage de solubilisation des métaux atteints dans les réacteurs, sont les suivants:

1. Évaluer l'effet du substrat ajouté le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  versus l'effet des thiobacilles sur la solubilisation des métaux.
2. Évaluer l'influence de la température lors de l'opération du procédé.
3. Évaluer l'effet du pourcentage d'inoculation de thiobacilles ajoutés.
4. Évaluer l'effet du pourcentage de solides totaux dans le réacteur lors du fonctionnement du procédé.

Figure 3.1 Divers essais effectués en cuvée (30L) avec les boues aérobies de la Haute-Bécancour pour évaluer l'effet de la température, du pourcentage d'inoculum et des solides totaux sur le procédé.



\* solides totaux  
 \*\* ino = inoculum

5. Faire le suivi des métaux lors de la séparation solide-liquide par centrifugation afin d'évaluer s'il y a re-précipitation des métaux.
6. Comparer les méthodes de séparation solide-liquide; filtration sous vide et centrifugation.
7. Déterminer les coefficients volumétriques de transfert d'oxygène ( $K_L a$ ) dans les réacteurs.
8. Évaluer le degré de relation existant entre certains paramètres expérimentaux, tels le pH et le POR; et la solubilisation des métaux.
9. Mise au point d'une méthode de précipitation sélective des métaux.
10. Minimiser la quantité d'acide consommée.

### 3.2 Boues utilisées

Les boues utilisées pour les expériences de solubilisation biologique proviennent du digesteur aérobie de l'usine de traitement des eaux usées de la Haute-Bécancour (Québec, Canada). Dans cette usine, le débit moyen journalier est de 20 000 m<sup>3</sup> d'eaux usées. Aucun traitement de déphosphatation n'avait été appliqué au moment du prélèvement des boues. La teneur en métaux des boues utilisées est indiquée au tableau 3.1.

Tableau 3.1: Teneur en métaux des boues de la Haute-Bécancour en mg kg<sup>-1</sup> boue sèche

	Gamme	Moyenne	Ecart type	Valeur <sup>1</sup> obligatoire	Valeur <sup>1</sup> recommandée
Cu	1 402 à 1 594	1 513	± 71	1 000	600
Zn	609 à 843	698	± 85	2 500	1 750
Mn	379 à 543	437	± 51	1 500	800
Ni	113 à 176	145	± 21	180	100
Cd	5.6 à 7.7	6.9	± 0.8	15	10
Pb	165 à 264	207	± 33	500	300
Cr	357 à 1 795	1 213	± 664	1 000	500
Fe	11 750 à 20 350	17 818	± 2 845	-----	-----
Al	15 502 à 26 550	20 583	± 5 500	-----	-----

<sup>1</sup> Selon Flynn et al., 1987

### 3.3 Souche bactérienne

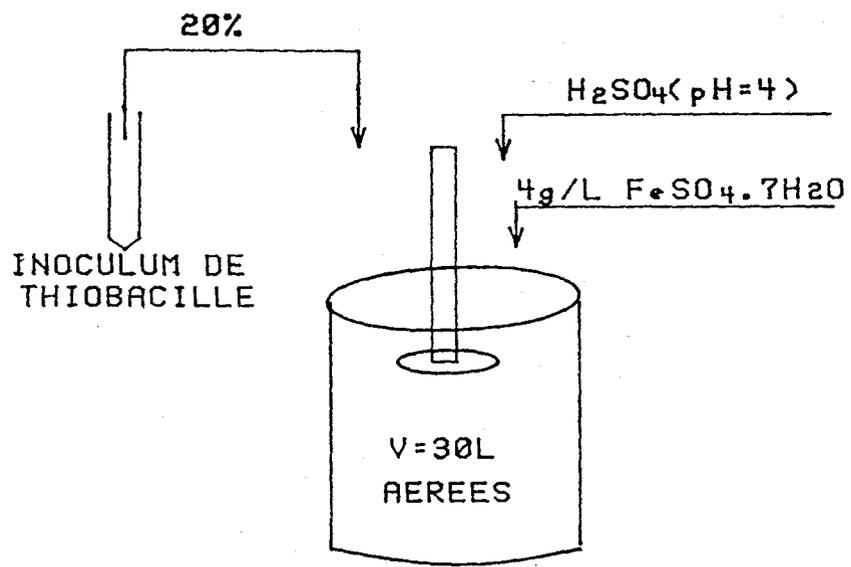
La souche bactérienne utilisée provient à l'origine de la souche Thiobacillus ferrooxidans (ATCC19859). Les bactéries sont acclimatées à la croissance dans des boues aérobies avec ajout de substrat le  $\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Les boues peuvent contenir diverses espèces de thiobacilles, telles Thiobacillus thiooxidans et Thiobacillus acidophilus. Il est, donc, probable qu'une souche mixte de thiobacille se soit développée lors de l'acclimatation des bactéries.

### 3.4 Montages expérimentaux

Les expériences de solubilisation biologique ont été effectuées dans des cuvées de 30 L de volume utile tel qu'indiqué à la figure 3.2. Les boues conservées en aérobiose étaient préalablement acidifiées à  $\text{pH} = 4$  avec du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5%(v/v). Puis l'expérience débute avec l'inoculation dans les boues et ajout de substrat le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à une concentration de  $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'agitation et l'aération dans les réacteurs, sont maintenues à 300 rpm et 0.25 VVM (volume d'air par volume de réacteur par minute). Tous les instruments utilisés sont en plastiques.

#### 3.4.1 Étude de l'effet de la température sur le procédé de solubilisation biologique

Pour étudier l'effet de la température sur les rendements de la solubilisation biologique des métaux, trois cuvées de 30 L ont été effectuées à trois températures différentes:  $8^\circ\text{C}$ ,  $14^\circ\text{C}$  et  $20^\circ\text{C}$ . Des bassins d'eau conservée froide grâce à un système de réfrigération et dans lesquels les réacteurs étaient immergés a permis de maintenir des températures de



---

## ESSAI EN CUVEE

Figure 3.2 Schéma expérimental suivi.

8 et 14°C tout au long de l'expérience. La cuvée à 20°C est effectuée à la température de la pièce. Les autres paramètres sont constants; soit 20% d'inoculation et en moyenne 2% de solides totaux moyens dans le réacteur.

#### 3.4.2 Étude de l'effet du pourcentage d'inoculation sur le procédé de solubilisation biologique

L'influence du pourcentage initial d'inoculation sur la solubilisation biologique a été étudiée via l'étude de cuvée effectuée à 20°C avec trois différents pourcentages d'inoculation soit 10%, 20% et 30% v/v. Ici également les pourcentages de solides totaux dans le réacteur sont près de 2%.

#### 3.4.3 Étude de l'effet du pourcentage de solides totaux sur le procédé de solubilisation biologique

Pour l'étude de l'effet des solides totaux sur le procédé biologique des expériences en cuvée ont été effectuées avec trois pourcentages de solides totaux différents: 1.29%, 2.38% et 3.21%. Les boues du réacteur ont été maintenues au pourcentage voulu soit par dilution avec de l'eau déionisée, soit par épaissement par décantation. Les températures des expériences sont de 20°C et le pourcentage d'inoculum 20% (v/v).

#### 3.4.4 Étude de l'effet des thiobacilles et du sulfate ferreux sur le procédé de solubilisation biologique

Afin d'évaluer l'effet de l'inoculum et du  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  lors de l'application du procédé de solubilisation des métaux, trois cuvées contrôles d'un volume de 30 litres ont été

menées avec les boues de la Haute-Bécancour. Dans les trois essais, les boues étaient préalablement acidifiées à  $\text{pH} = 4$ . Dans la première cuvée, aucune inoculation n'était effectuée et seul le sulfate ferreux est ajouté. Dans la seconde cuvée, ni inoculation et ni sulfate ferreux ne sont ajoutés, alors que dans la troisième, seul le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  était ajouté dans des boues stérilisées. La croissance nulle d'un aliquot de boues stériles dans un milieu de culture pour thiobacilles, a permis de s'assurer que les thiobacilles étaient bien absentes des boues stérilisées.

### 3.5 Mesures et échantillonnage

#### 3.5.1 Potentiel d'oxydo-réduction (POR), pH et oxygène dissous

Les mesures de pH et de POR sont prises deux fois par jour avec un pH mètre Fisher Acumet, modèle 805 MP. Le pH mètre est étalonné quotidiennement à pH 2 et 4 ou 4 et 7 selon les besoins. Et la lecture de l'électrode de POR est régulièrement corrigée à l'aide de l'étalonnage à la quinhydrone Ektachrome Kodak 217 à pH 4 et 7. La concentration en oxygène est mesurée quotidiennement à l'aide d'un oxymètre de Yellow Spring Instruments (YSI) modèle 54.

#### 3.5.2 Analyse des métaux

Des échantillons de boues provenant du réacteur sont prélevés deux fois par jour pour l'analyse des métaux. Ces échantillons sont centrifugés à 12 000 rpm (17 000 g) pendant 10 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Sorvall Superspeed RC 2-B. Le surnageant de la centrifugation (20 mL) est acidifié avec 1 mL de  $\text{HNO}_3$  concentré puis

entreposé à 4°C jusqu'à l'analyse des métaux. Les métaux lourds (Cu, Zn, Mn, Ni, Cd, Pb, Cr, Al, Fe) sont analysés sur un spectrophotomètre d'absorption atomique Varian à la flamme modèle Spectr AA-20. Les métaux totaux dans les boues sont déterminés après avoir digéré 10 mL de boue avec 20 mL de HNO<sub>3</sub>, 10 mL HClO<sub>4</sub> et 10 mL HF (APHA, 1985).

### 3.5.3 Analyse des solides totaux volatils et inertes

Les solides totaux (% ST), les solides volatils (% SV) et les solides inertes (% SI) sont déterminés selon la méthode de l'APHA (1985) no 209F de façon quotidienne. Les solides totaux sont le résidu sec qui résulte du séchage à 103°C dans une étuve. Les solides volatils sont la fraction volatilisée après une heure à 550°C alors que les solides inertes sont la fraction restante. Pour la réduction des solides volatils, la valeur initiale est celle du jour 0.

### 3.5.4 Coefficient volumétrique du transfert d'oxygène ( $K_L a$ ) et taux de consommation d'oxygène (TCO)

Certaines mesures du coefficient volumétrique de transfert d'oxygène ( $K_L a$ ) ont été effectuées pour estimer le taux d'aération requis pour fournir l'oxygène. Le coefficient volumétrique du transfert d'oxygène ( $K_L a$ ) et le taux de consommation d'oxygène (TCO) par les bactéries sont déterminés selon la méthode où l'aération de la boue activée est non uniforme (Ramalho, 1983). Selon cette méthode, l'aération est arrêtée, ce qui diminue la concentration d'oxygène dissous dans le réacteur. Puis l'aération est redémarrée et la concentration d'oxygène (C) qui augmente avec le temps est mesurée.

A partir du graphique de C versus le temps,  $dC/dt$  est estimé. Et le graphique  $dC/dt$  en fonction de C donne une droite de pente  $-K_L a$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $[K_L a C_{sw} - TCO]$  et où  $C_{sw}$  est la concentration d'oxygène à saturation.

### 3.5.5 Essais de filtrabilité

Des essais de filtrabilité ont été faits sur les boues de la Haute-Bécancour lors d'essais en cuvée avec différentes doses de Percol 757 (polyacrylamide cationique) (Méthode no 806, Degrémont, 1978). Ce test permet de trouver le coefficient de résistance spécifique à la filtration sous 0.5 atmosphère ( $r_{0.5}$ ).

$$r_{0.5} = \frac{2a PS^2}{\eta C} \text{ et } r_{0.5} \text{ est exprimé en m/kg.}$$

où a = pente du graphique ayant pour ordonnée,  $T_x/V_x - V_o$  ( $T_x$  et  $V_x$  = temps et volume au temps x) et pour abscisse, le volume filtré ( $V_x$ ). L'unité de a est  $s/m^6$ .

P = pression en Pascal ( $49 \times 10^3$ )

S = surface du filtre en  $m^2$  ( $6,4 \times 10^{-3}$ )

$\eta$  = viscosité dynamique du filtrat ( $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  à  $20^\circ\text{C}$ )

C = concentration en solides en  $kg/m^3$

### 3.5.6 Essais de centrifugation

Des essais de centrifugation ont été faits pendant une période de 10 minutes à 500, 1000, 2000 et 3000 g (constante gravitationnelle terrestre) sur les boues traitées de la

Haute-Bécancour. Certains essais ont été faits avec ajout de polymère lors de la centrifugation pour évaluer l'influence de cet ajout de percol 757.

### 3.5.7 Précipitation des métaux solubilisés

#### 3.5.7.1 Classification du résidu métallique provenant d'une précipitation combinée des métaux à pH 10.

Le précipité métallique (24.16 g) obtenu à pH 10 lors de la précipitation de tous les métaux solubilisés dans les boues de Cowansville (Couillard et al. 1990c) a subi le test de lixiviation dans un tampon d'acide acétique et d'acétate de sodium à pH 4.5 selon le document prescrit par le règlement (MENVIQ, 1988). Deux essais de 10 g sec dans 10 ml ont ainsi été faits, le lixiviat a été analysé pour son contenu en Cu, Zn, Mn, Ni, C, Pb, Fe, Cr, Al et Hg selon les méthodes requises (MENVIQ, 1988). Ces essais permettent de classer le déchet par rapport à son danger pour l'environnement.

#### 3.5.7.2 Précipitation sélective des métaux

Des boues digérées aérobies de la Haute-Bécancour (Québec) ont été traitées en cuvée à 20°C, en 2 jours avec ajout de 4 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  par litre et 20% d'inoculum après pré-acidification des boues à pH 4. Cette boue se caractérise par une contamination constante en cuivre et occasionnelle en chrome. L'étude de la solubilisation dans les réacteurs en cuvée fait l'objet d'une autre étude (Couillard et Chartier, 1991b, Couillard et al., 1990c). Pour chaque essai, 2 L de boues traitées sont filtrées sur filtre de fibre de verre GFC (1.2  $\mu$ , 9 cm). Puis le filtrat est traité avec de la chaux (5% P/v) pour monter le

pH à une première valeur (3.5 ou 4.0 ou 4.5). La formation du premier précipité floconneux est alors observée et 1 000 ml est mis dans un cylindre gradué de 1 000 ml où il décante pendant 30 minutes. Après ces 30 minutes, le volume relatif de la boue est noté (V.R.: x ml/1 000mL) et un échantillon du surnageant est pris. Les 2 litres de liquide sont alors filtrés sur filtre GFC. Le précipité est séché, pesé et conservé pour analyse. Un échantillon du filtrat est aussi conservé pour analyse. Le pH du filtrat de la première précipitation est alors ajusté avec la chaux à une valeur de pH plus élevée (7.0, 8.0 ou 10.0) et le même scénario de décantation, prise d'échantillon, filtration est répété. Dans un des cas, une troisième précipitation fut pratiquée soit à pH = 10 après l'essai à pH 7.0. Tous les échantillons liquides (20 ml) sont acidifiés avec 1 ml HNO<sub>3</sub> conc. pour conserver les métaux en solution. Les valeurs de pH sont mesurées avec un pH mètre Fisher Accumet 805 MP. La digestion des échantillons solides se fait selon Standard methods (APHA, 1985) avec HNO<sub>3</sub> conc., HF conc. et HClO<sub>4</sub> conc., qui est évaporé à sec puis redissous dans HNO<sub>3</sub> 5%. Les éléments Fe, Al, Cu, Zn, Mn, Ni, Cd, Pb et Cr sont analysés sur un Spectrophotomètre d'Adsorption atomique à flamme Spectr AA20, alors que Ca, Mg, Na, K, P et S ont été mesurés avec un spectrophotomètre au plasma Thermo Jarrell Ash Atom. Scan. 25.

## **CHAPITRE 4**

**Comparaison entre l'effet des thiobacilles (oxydation  
biologique) et celui du sulfate ferreux (oxydation  
chimique) lors de la solubilisation des métaux**

## 4 Comparaison entre l'effet des thiobacilles (oxydation biologique) et celui du sulfate ferreux (oxydation chimique) lors de la solubilisation des métaux

### 4.1 Objectifs

Les expériences de solubilisation menées avec des cuvées stériles et non-stériles, inoculées ou pas, en présence ou en absence de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ont pour but d'isoler l'effet de l'oxydation chimique versus l'oxydation biologique. C'est-à-dire la quantité d'ions ferriques ( $\text{Fe}^{+3}$ ) et de sulfure ( $\text{S}^{-2}$ ) provenant d'une oxydation strictement chimique versus une oxydation biologique faite par les thiobacilles. Comme il a été vu dans la revue de la documentation (Figure 2.1), dans le mécanisme indirect de solubilisation, c'est le pouvoir oxydant des ions ferriques qui assure la solubilisation des sulfures de métaux (en plus de l'oxydation directe des sulfures de métaux par les thiobacilles). L'oxydation du soufre produit du  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les effets de l'oxydation chimique versus l'oxydation biologique sont examinés via l'étude dans les divers essais des paramètres expérimentaux pH, POR et de la solubilisation du Cu.

### 4.2 Résultats et discussion

Tous les résultats concernant les cuvées contrôles non-inoculées avec  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , non-inoculées sans  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et stériles avec ajout de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sont présentés aux annexes 1, 2 et 3. L'annexe 4 présente la cuvée standard (inoculée + sulfate ferreux). Les figures 4.1, 4.2 et 4.3 illustrent l'évolution du pH, du potentiel d'oxydo-réduction (POR) et de la solubilisation du Cu respectivement dans les divers essais en cuvée de 30 L effectués; boues natures acidifiées (non inoculées), boues natures

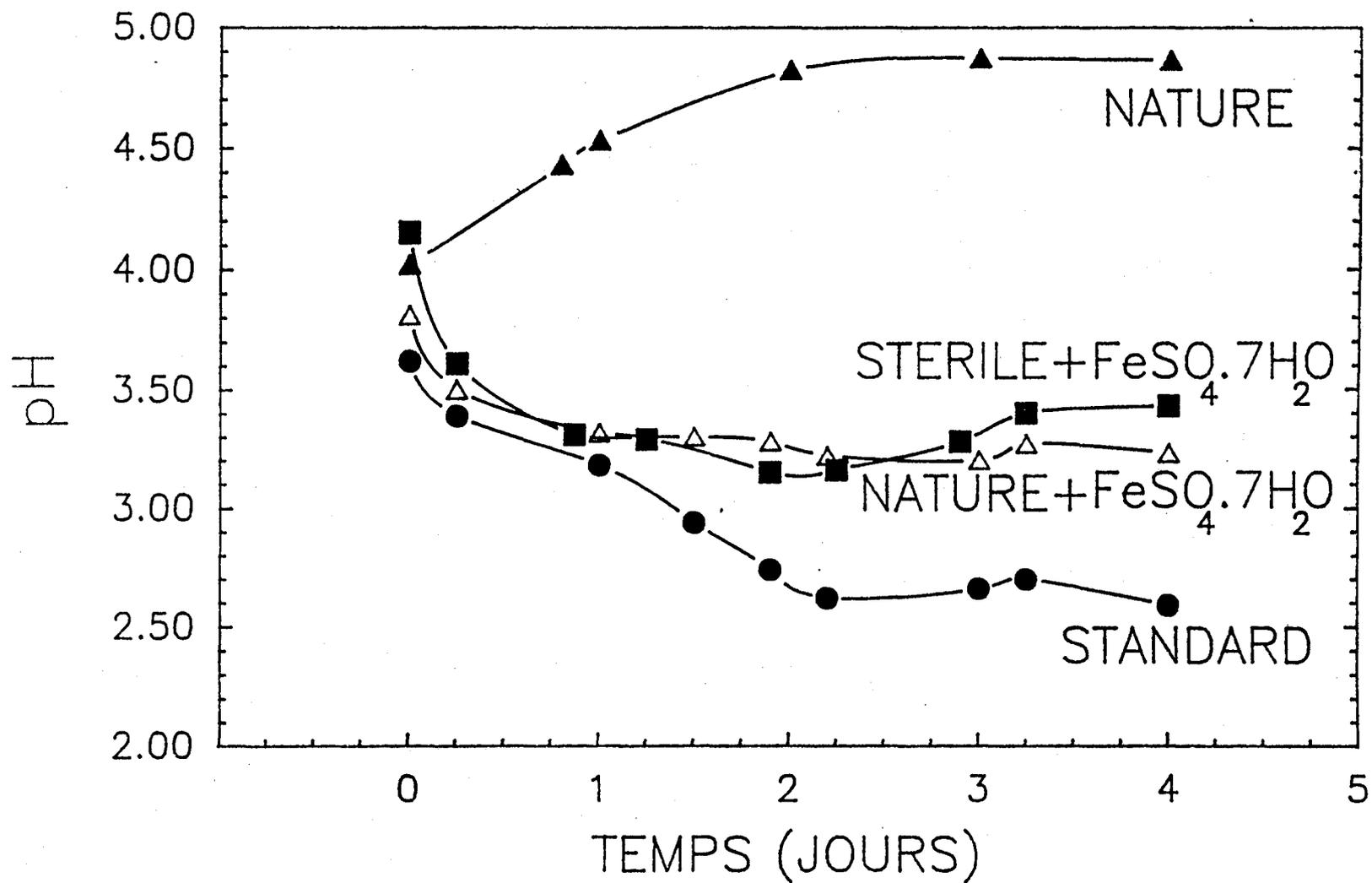


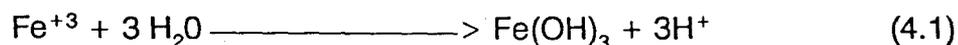
Figure 4.1: Évolution du pH lors de l'application du procédé en présence et en absence de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sur des boues stériles, naturelles et inoculées.

acidifiées + sulfate ferreux (non-inoculées), boues stériles acidifiées + sulfate ferreux et une cuvée standard (i.e. 20% d'inoculation + 4 g/L de sulfate ferreux).

#### 4.2.1 Effet des thiobacilles versus le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur le pH

Les cuvées effectuées en présence de sulfate ferreux non inoculées (stérile et non-stérile) accuse une descente de pH de 4 jusqu'à des valeurs proches de 3.2 alors que dans la cuvée faite sans  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , le pH remonte à des valeurs autour de 4.8 (Figure 4.1). Le sulfate ferreux causerait donc une diminution de 0.8 unités (voir STÉRILES +  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et NATURE +  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  au jour 2, figure 4.1), et en son absence, le pH des boues remonte (NATURE, figure 4.1). Dans la cuvée inoculée le pH descend de 1,4 unités (voir STANDARD au jour 2; figure 4.1), démontrant ainsi une activité acidifiante due aux thiobacilles, qui n'est pas retrouvée dans les cuvées non-inoculées.

Dans le cas des cuvées effectuées sans inoculation de thiobacilles (STÉRILE et NATURE avec sulfate ferreux), la diminution de pH due au sulfate ferreux indique qu'une certaine partie de l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique serait strictement chimique. L'oxydation du sulfate ferreux peut se faire naturellement en présence d'air mais le procédé serait plus lent qu'avec Thiobacillus ferrooxidans (Brierley, 1978). En présence de fer ferrique le pH diminue dû à la production de  $\text{H}^+$  lorsque le  $\text{Fe}^{+3}$  réagit dans l'eau (équation 4.1). (Murr, 1982; Dugan and Apel, 1973; Lacey and Lawson, 1970).



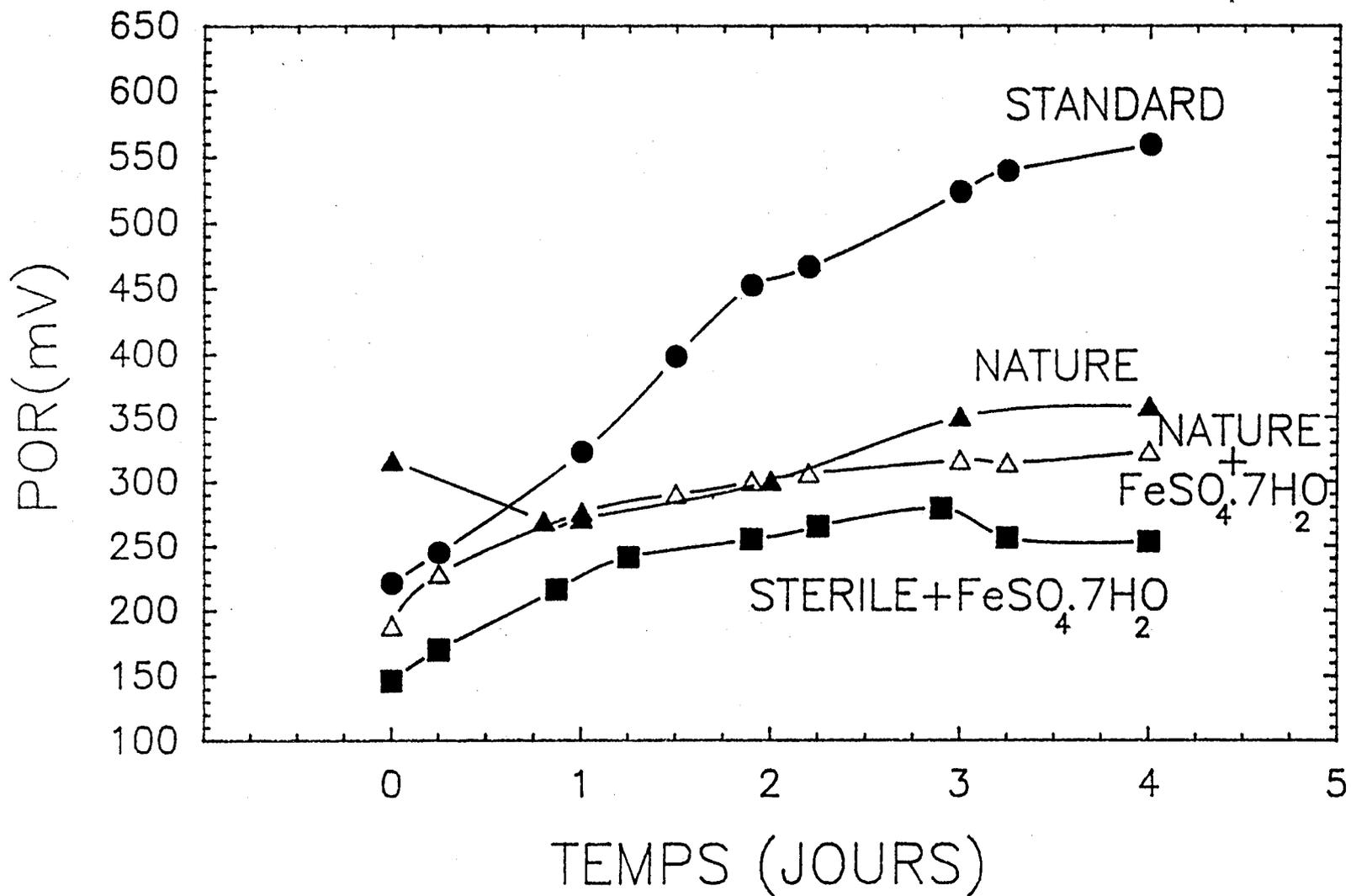


Figure 4.2: Évolution du POR lors de l'application du procédé en présence et en absence de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sur des boues stériles, naturelles et inoculées

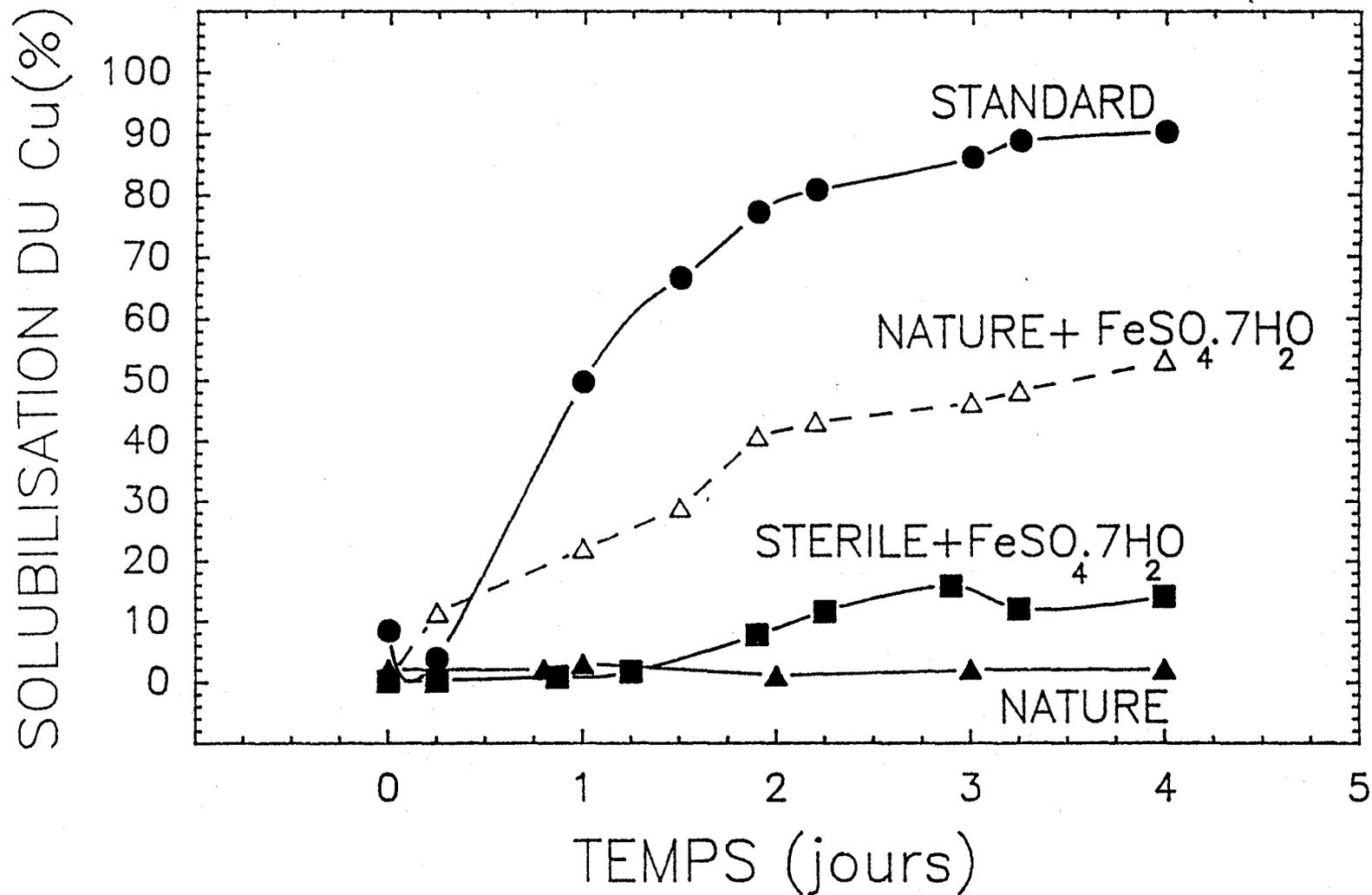


Figure 4.3:

Évolution de la solubilisation du Cu lors de l'application du procédé en présence et en absence de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O sur des boues stériles, naturelles et inoculées

Les anions majoritairement présents sont les sulfates puisque c'est du sulfate ferreux qui est ajouté. Étant donné que l'oxydation chimique du soufre élémentaire est spécialement lente en-dessous du point de fusion du soufre (Kandemir, 1983), la solubilisation des sulfures de métaux en présence de  $\text{Fe}^{+3}$  et en absence des thiobacilles produit surtout du soufre élémentaire et peu de sulfate (Dutrizac and McDonald, 1974). Les capacités des thiobacilles d'oxyder le soufre élémentaire (voir figure 2.1) peuvent donc expliquer la plus grande diminution de pH observée avec la cuvée standard par rapport aux autres cuvées n'ayant subi aucune inoculation.

Pour les boues stériles, le pH tend à remonter après le jour 2 et la valeur prise au jour 6 égale à 3.54 (non-indiqué sur la figure 4.1) confirme cette tendance. Alors qu'avec les boues non stériles (NATURE +  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), le pH tend à diminuer et, après 7 jours, celui-ci est égal à 2.90 (non-indiqué sur la figure 4.1). On peut donc supposer que les boues contiennent naturellement des thiobacilles (absente des boues stériles) qui lors de conditions propices, en présence d'un substrat adéquat par exemple, peuvent se développer.

#### 4.2.2 Effet des thiobacilles versus le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur le POR

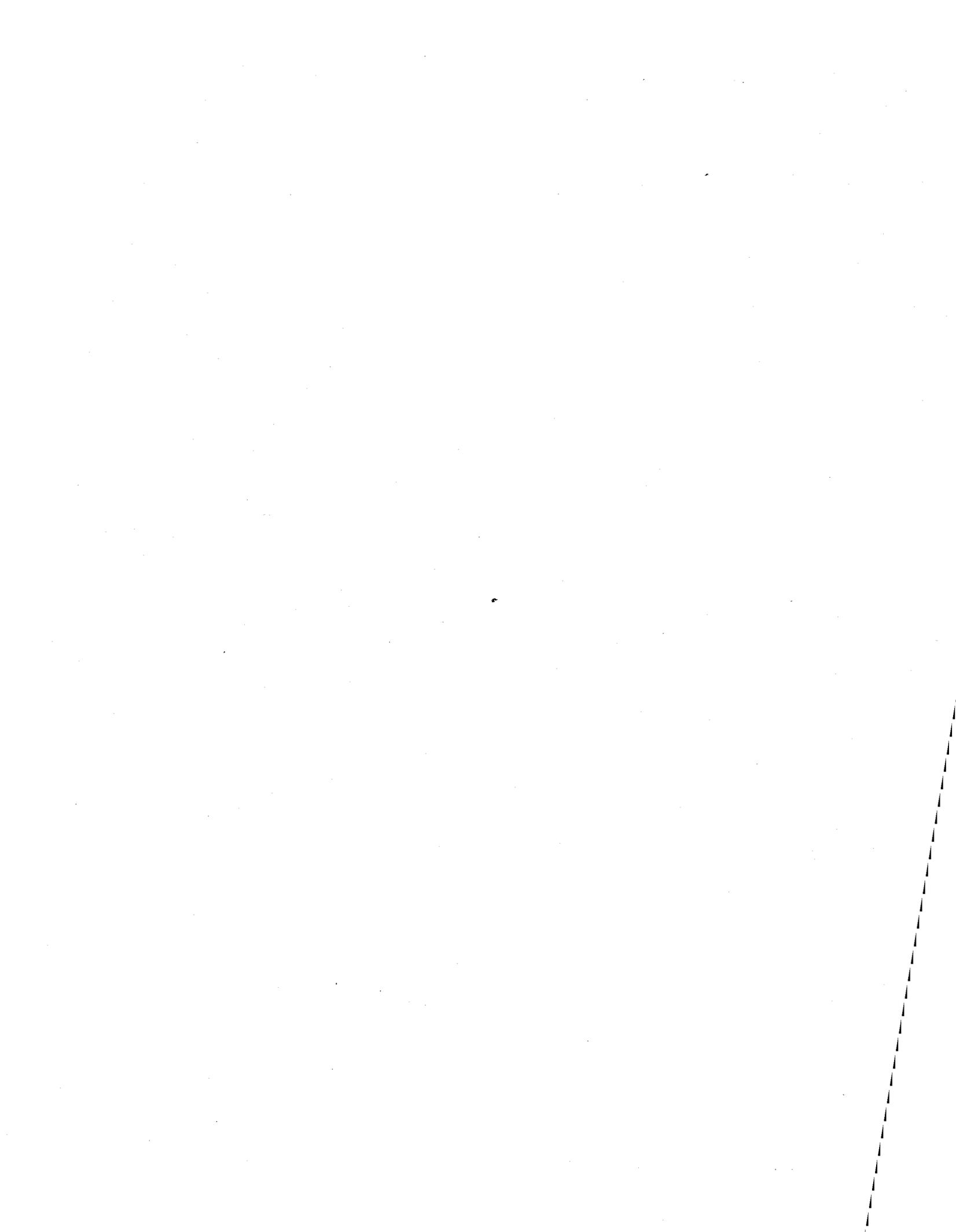
La figure 4.2 illustre bien l'effet des thiobacilles sur le potentiel d'oxydo-réduction (POR), puisque seule la cuvée inoculée (STANDARD) a de hautes valeurs de POR (au-dessus de 450 mV). Pour toutes les autres cuvées non-inoculées, les valeurs de POR sont semblables, se situant entre 250 et 350 mV après 2 jours. Toutefois, la cuvée faite avec des boues stériles (voir NATURE +  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) donnent des valeurs de POR qui demeurent toujours légèrement inférieures à la cuvée non-stérile avec sulfate ferreux

(voir NATURE +  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , figure 4.2), démontrant ainsi un effet possible de l'activité bactérienne des thiobacilles déjà présents dans les boues sur le potentiel d'oxydo-réduction. Le sulfate ferreux ne semble pas avoir d'effet sur le POR, puisque les cuvées effectuées en sa présence et en son absence, sont semblables (voir NATURE avec et sans  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , figure 4.2). Des valeurs de potentiel d'oxydo-réduction élevées, correspondent à une faible concentration en électrons libres et donc à un milieu plus oxydant. L'oxydation du  $\text{Fe}^{+2}$  et spécialement celle du soufre où plusieurs électrons sont transférés par les thiobacilles via leur chaîne de transport d'électron (Kelly, 1982) explique la diminution d'électrons dans le milieu et donc les plus hautes valeurs de POR obtenues.

#### 4.2.3 Effet des thiobacilles versus le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur la solubilisation du cuivre

La figure 4.3 permet de bien dégager l'effet de la solubilisation biologique du cuivre dans ce cas-ci, par rapport à la solubilisation chimique pouvant intervenir lors du mode d'opération du procédé à un  $\text{pH} = 4$  avec ajout de sulfate ferreux. D'après le pourcentage de solubilisation obtenu dans la cuvée stérile (voir STERILE +  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , figure 4.3), 10% de solubilisation du Cu serait expliquée par le sulfate ferreux. Alors que dans les boues non-stériles en présence de sulfate ferreux (voir NATURE +  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , figure 4.3), malgré des valeurs de  $\text{pH}$  semblables à celles des boues stériles, le pourcentage de solubilisation du Cu monte à près de 45%. Dans la cuvée standard (voir STANDARD, figure 4.3), les valeurs de solubilisation du Cu sont au-dessus de 80% après 2 jours. Encore ici le fait que les boues natures contiennent déjà des populations de thiobacilles, peuvent expliquer les différents pourcentages de solubilisation obtenus dans la cuvée non-stérile par rapport à la cuvée stérile. Une

^



## **CHAPITRE 5**

**Application du procédé de solubilisation biologique lors  
de fonctionnement à différentes températures,  
différents pourcentages d'inoculum et de solides totaux**

## **5 Application du procédé de solubilisation biologique lors de fonctionnement à différentes températures, différents pourcentages d'inoculum et de solides totaux**

### **5.1 Objectifs**

L'évaluation des paramètres d'opération pourcentage d'inoculum et pourcentage de solides totaux permettra l'optimisation du procédé de solubilisation autant du point de vue économique que du fonctionnement du réacteur, lors de son application à l'échelle réelle. L'étude des températures permettra d'évaluer l'influence de celles-ci sur les rendements de solubilisation. Comme il a été dit plus haut (voir chapitre 3, section 3.1), le procédé est susceptible de fonctionner à diverses températures lors de son application à longueur d'année, dans des régions tempérées.

### **5.2 Résultats et discussion**

Tous les résultats concernant les essais faits avec les différents pourcentages d'inoculum, de solides totaux et température, sont présentés aux annexes 4 à 10.

#### **5.2.1 Influence du pourcentage d'inoculation sur le procédé de solubilisation des métaux**

La solubilisation des métaux avec 20% d'inoculum correspond aux figures 5.1 et 5.2. Aux figures 5.3 et 5.4 sont présentés les résultats des cuvées complétées avec 10% d'inoculum. Les cuvées faites avec 30% d'inoculum sont indiquées aux figures 5.5 et 5.6. Les figures 5.7 et 5.8 illustrent la solubilisation des métaux de même que le pH et POR correspondant dans des cuvées effectuées sans inoculation.

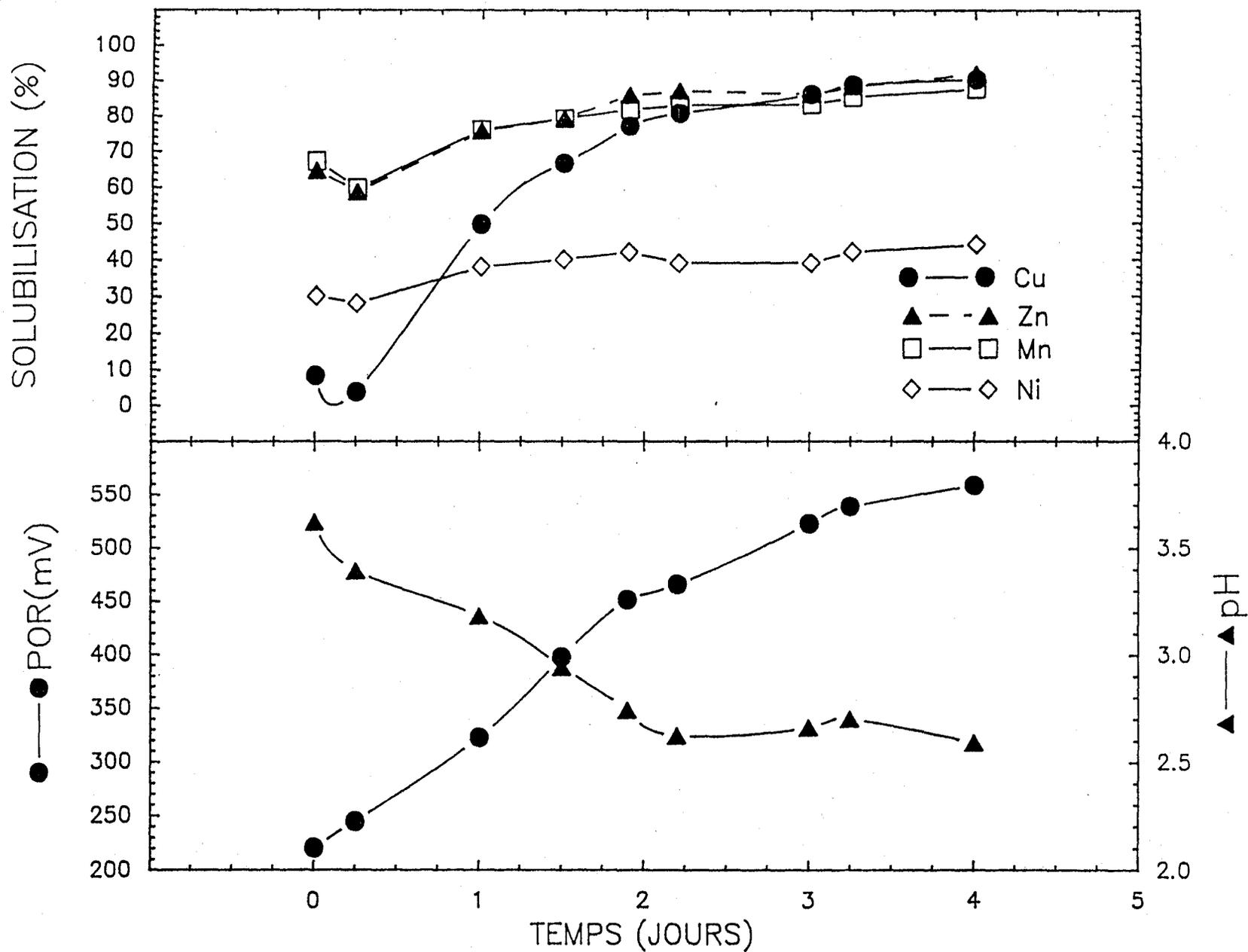


Figure 5.1: Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH pendant la culture (301), avec 20% d'inoculum à 20°C.

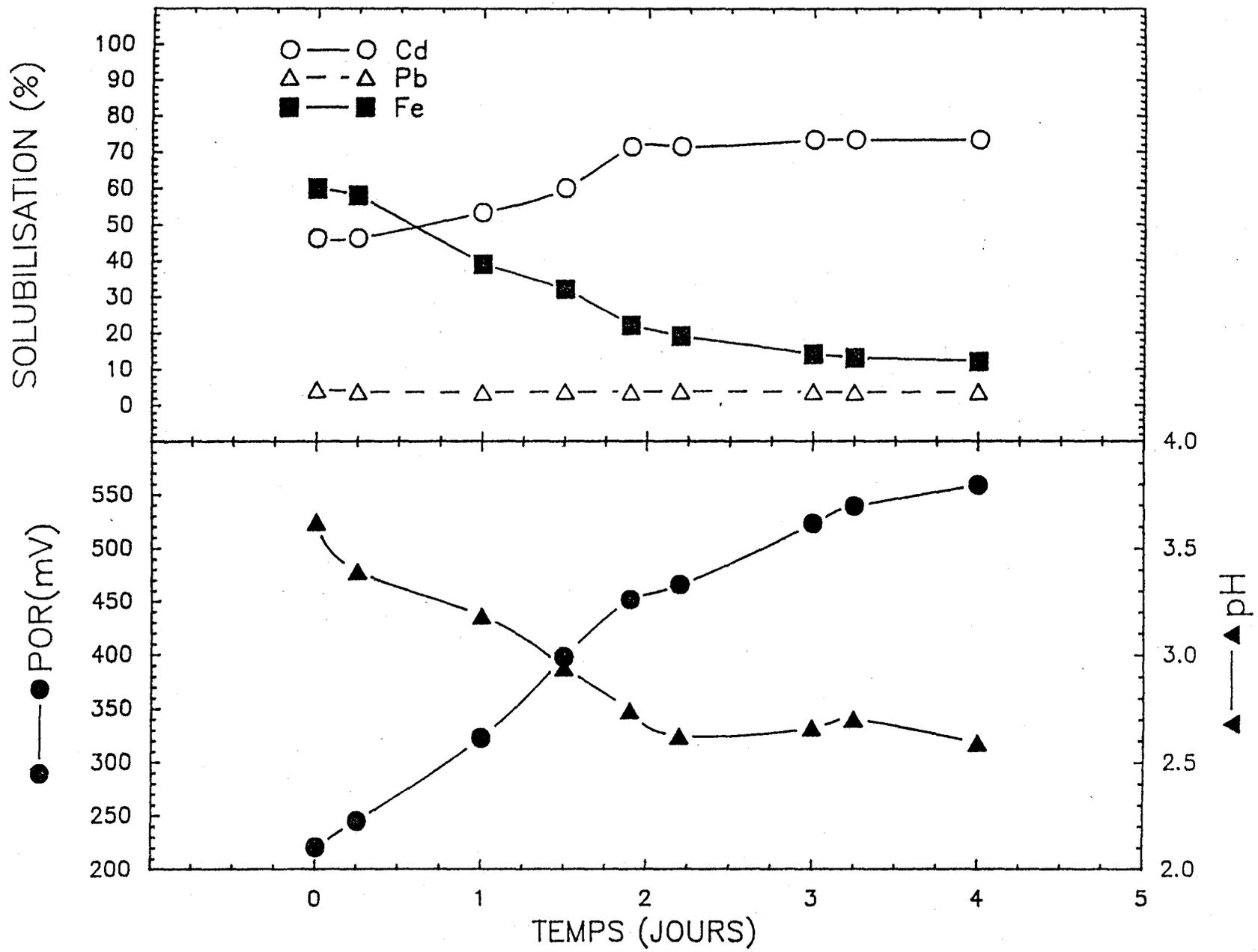


Figure 5.2: Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en culture (20L) avec 20% d'inoculum à 20°C.

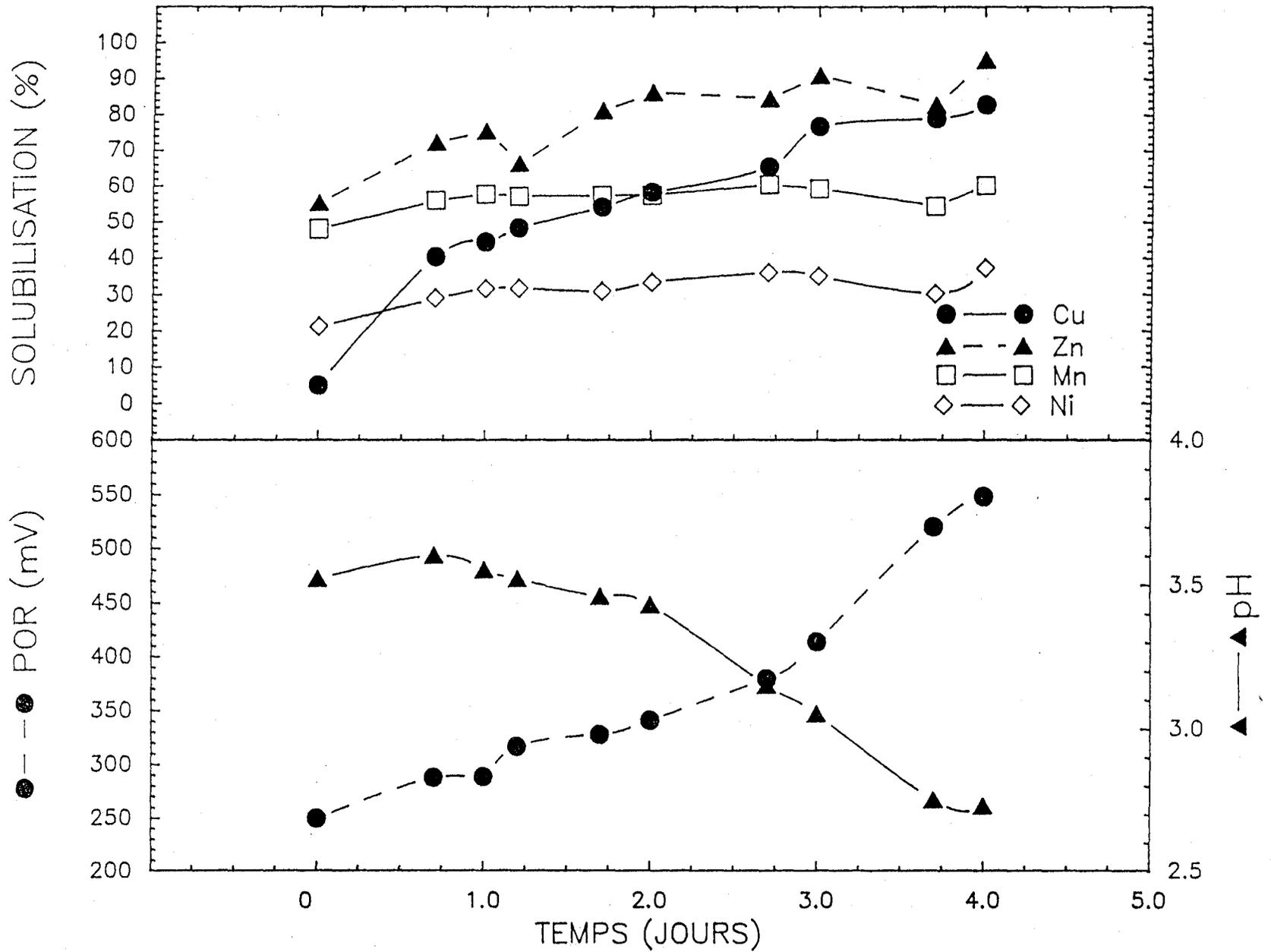


Figure 5.3: Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 10% d'inoculum à 20°C.

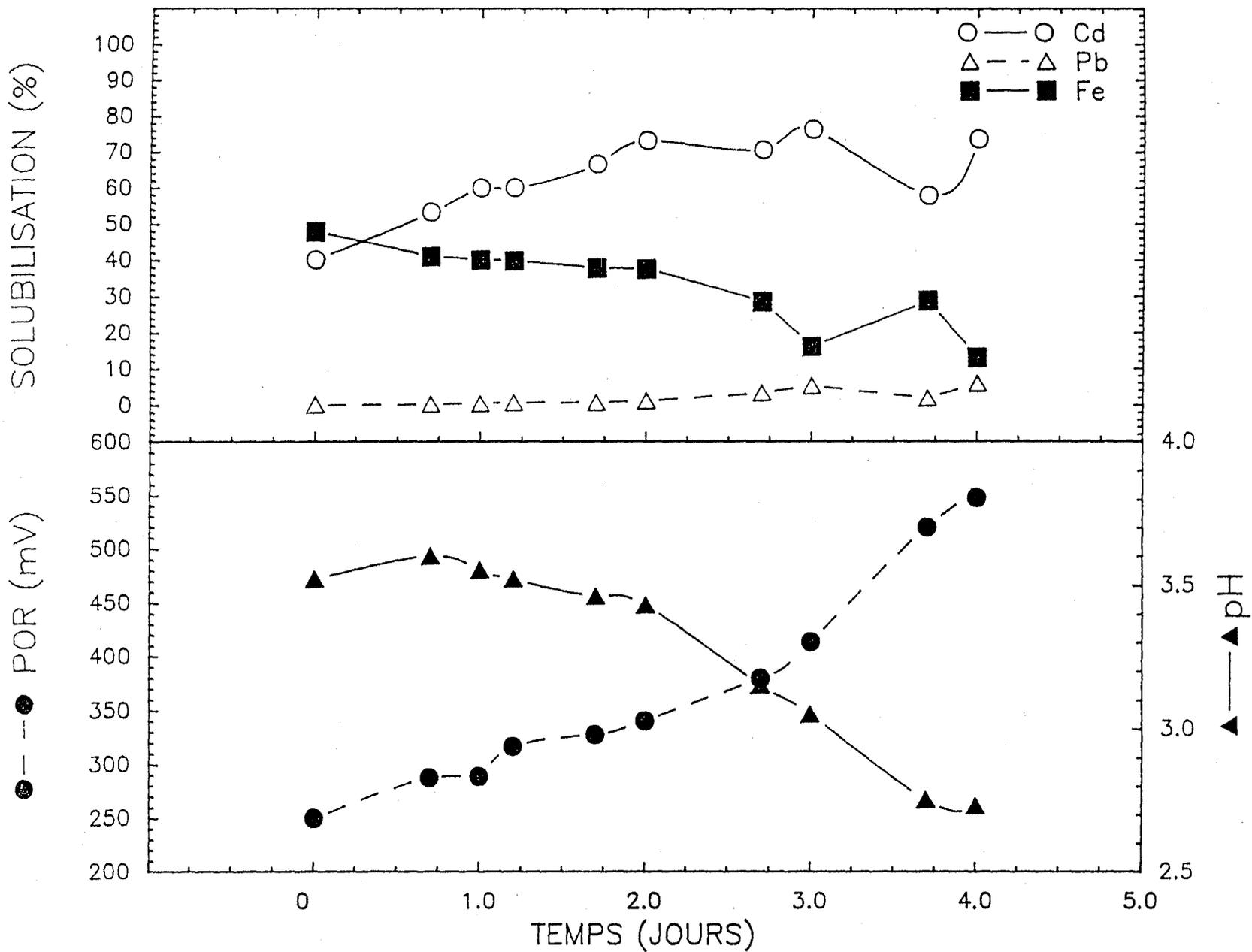


Figure 5.4: Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 10% d'inoculum à 20°C.

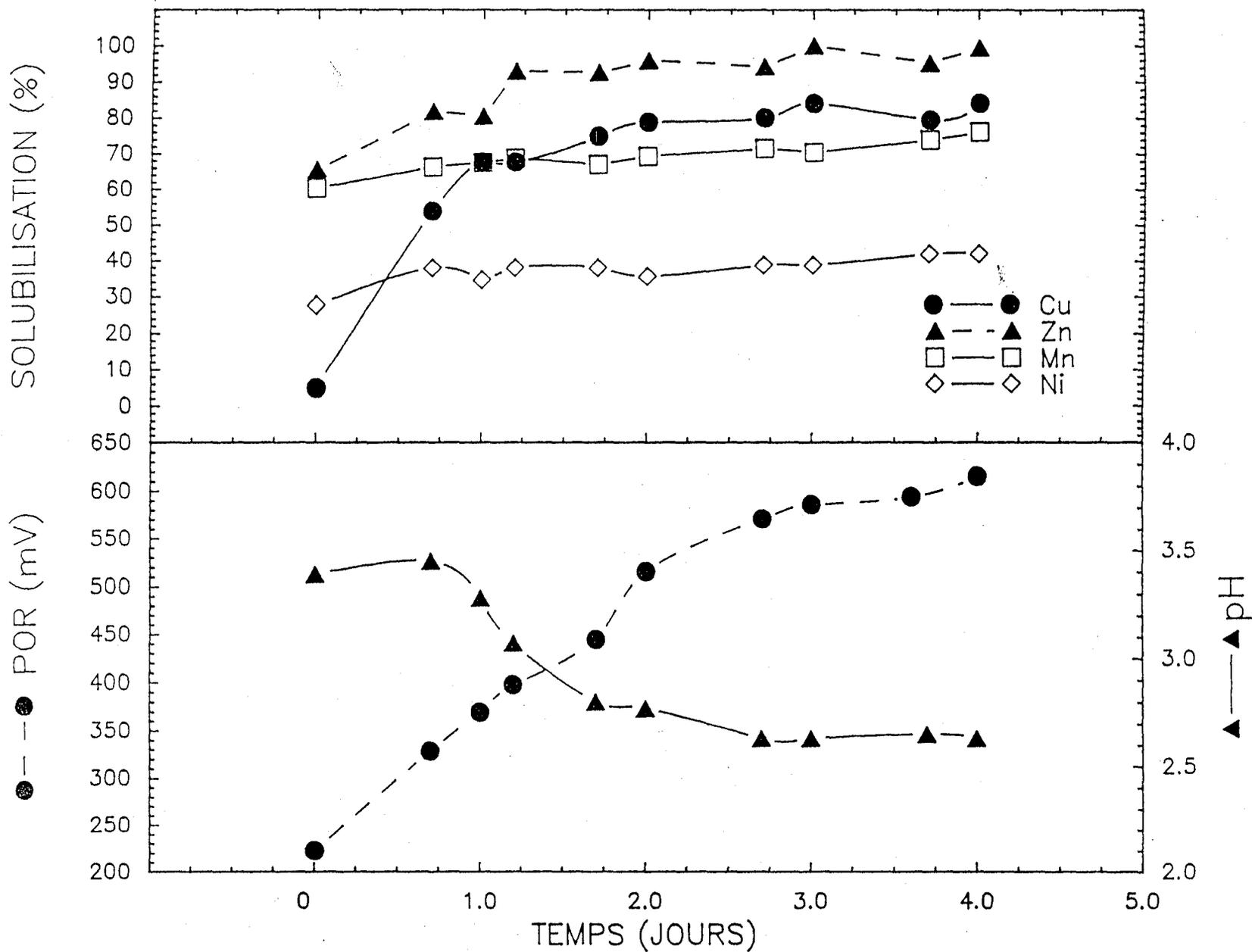


Figure 5.5: Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 30% d'inoculum à 20°C.

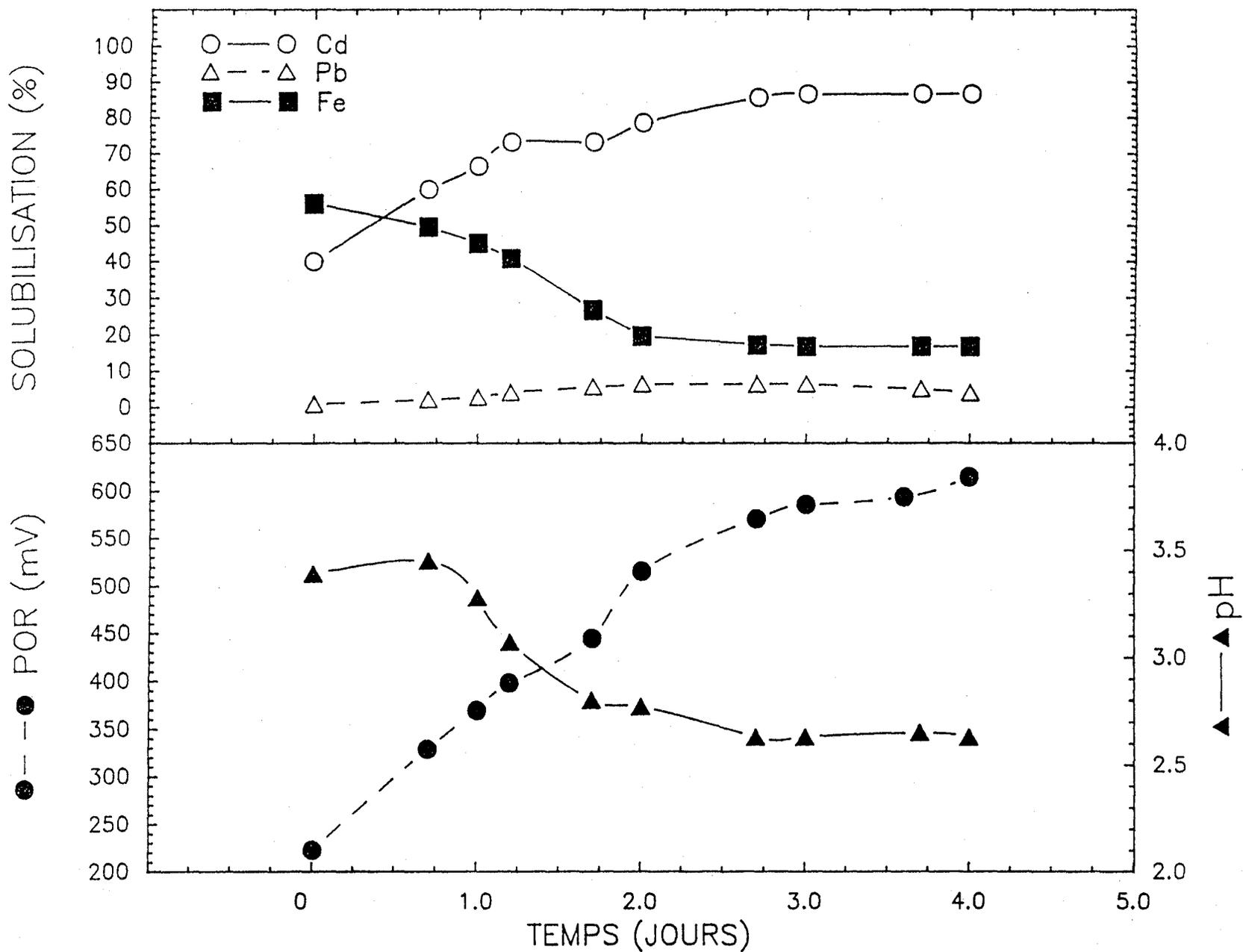


Figure 5.6: Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 30% d'inoculum à 20°C.

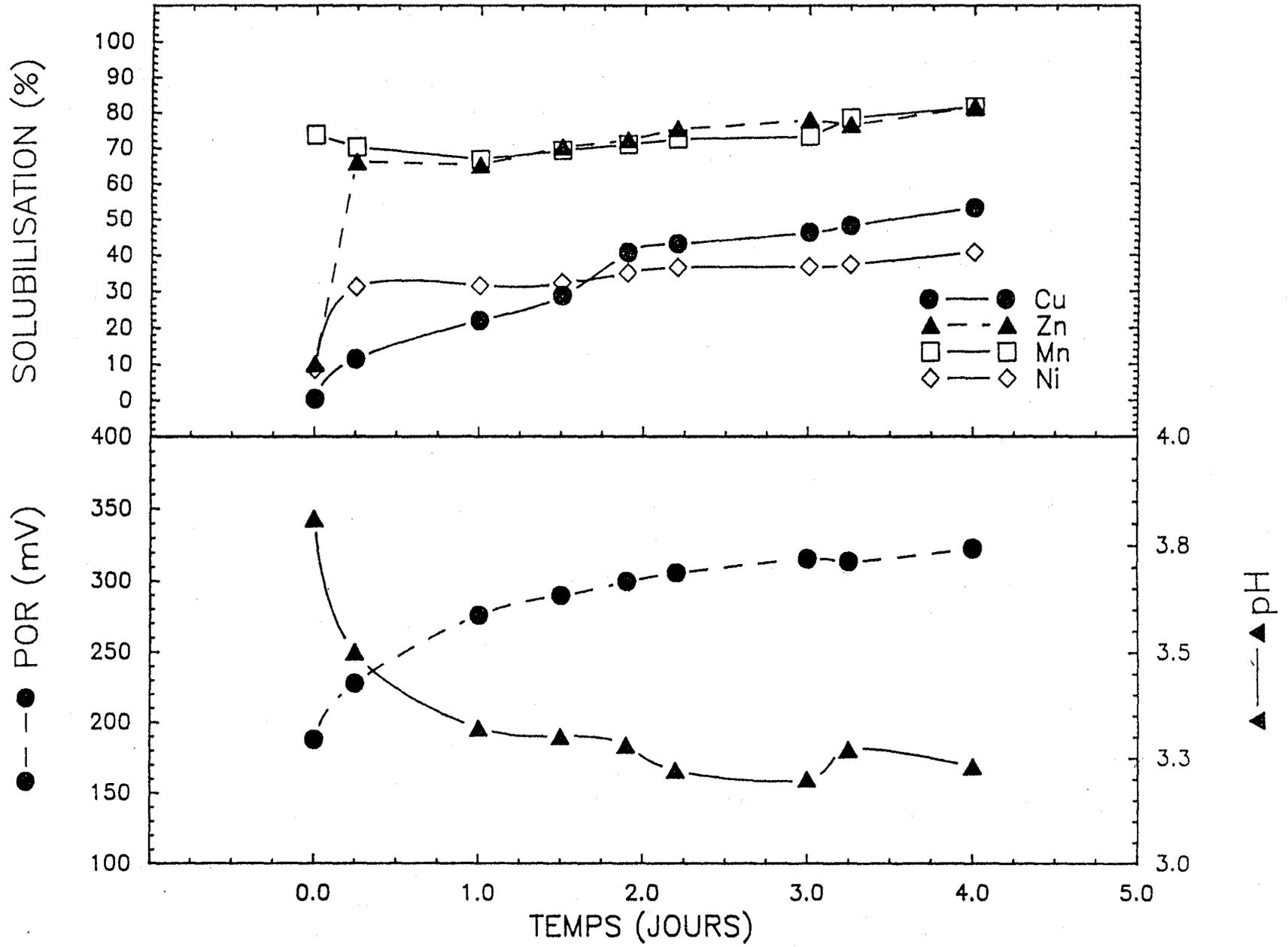


Figure 5.7: Solubilisation du Cu, Zn, Mn et Ni ainsi que le POR et le pH correspondant en cuvette (30l) sans inoculation

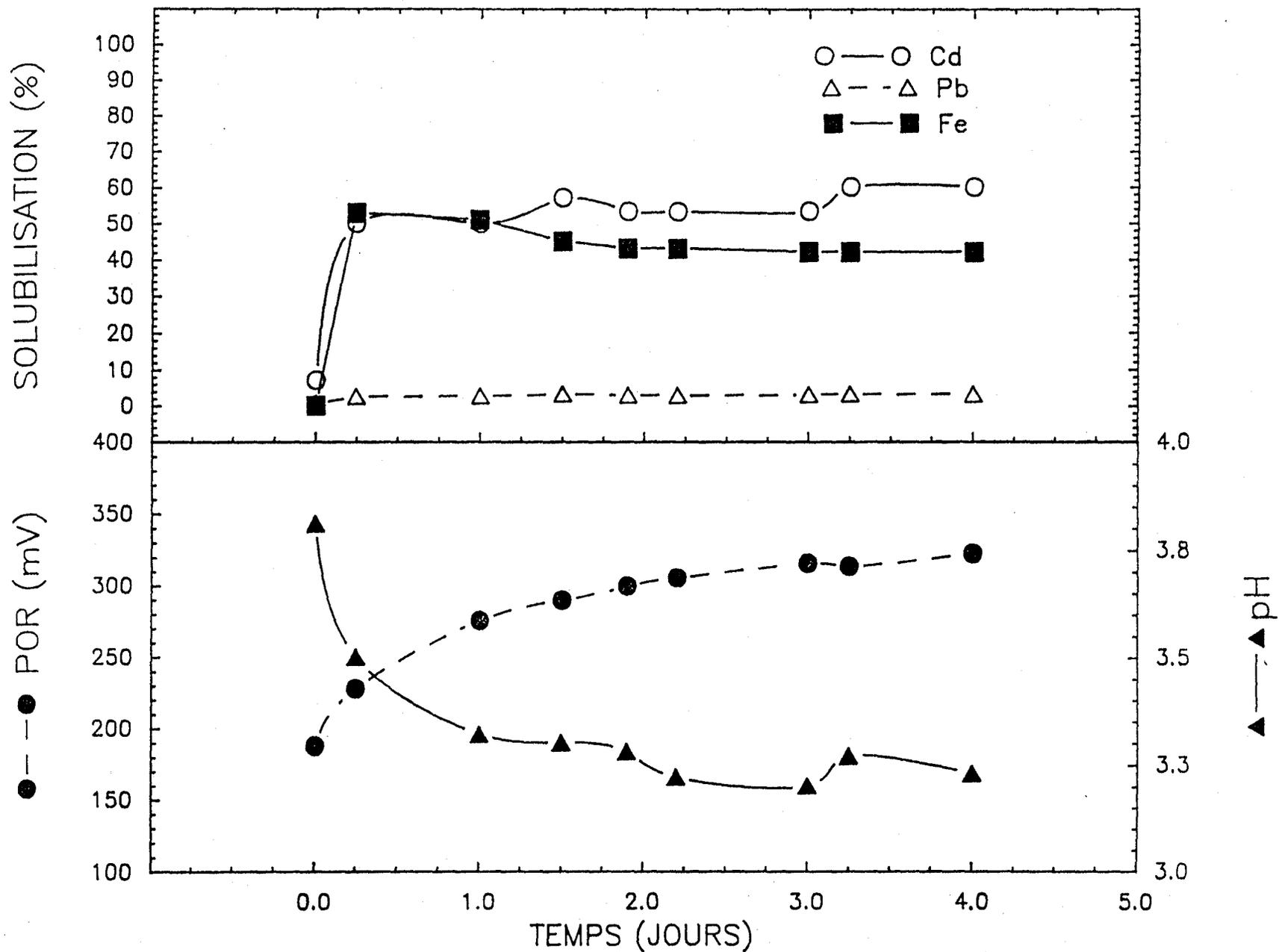


Figure 5.8: Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant,

sur surface (20%) sans insolation

Les figures 5.9 à 5.14 illustrent les pourcentages de solubilisation respectifs du Cu, Zn, Mn, Ni, Cd et Fe pour chaque pourcentage d'inoculum, évoluant avec le temps. A la figure 5.15, la solubilisation de tous les métaux sauf le plomb au jour 2 est indiquée.

Lors de l'application du procédé de solubilisation après chaque traitement en cuvée, un certain pourcentage des boues traitées sera conservé pour l'opération de la prochaine cuvée. Afin de minimiser les coûts d'opération, ce pourcentage d'inoculum se devra d'être le plus bas possible tout en ayant un pourcentage de solubilisation maximal dans un temps le plus court. Aussi, les conditions de pH et de POR des boues traitées devront être suffisamment basses (pH) et élevées (POR) pour assurer un inoculum viable. Le cuivre est l'élément utilisé pour fixer le temps requis correspondant à un pourcentage de solubilisation acceptable. C'est un élément problématique à solubiliser (Jenkins *et al.*, 1981) et sa teneur dans les boues de la Haute-Bécancour est élevée (voir tableau 3.1).

Dans la cuvée effectuée en présence de 10% d'inoculum (voir fig. 5.3), 3 jours sont requis pour atteindre des pourcentages de solubilisation du Cu semblable ( $\approx 80\%$ ) à ceux atteints après deux jours avec 20% et 30% d'inoculation (voir figure 5.1 et 5.5). Après 1 jour, de plus hauts pourcentages (68% Cu) sont atteints avec 30% d'inoculum par rapport à 20% (50% Cu). Sans inoculation (Figure 5.7), la solubilisation du cuivre est spécialement lente au début (moins de 22% au jour 1), et ne dépasse pas 41% après 2 jours. La comparaison des différentes cuvées présentées à la figure 5.9 illustre bien l'effet des thiobacilles sur la solubilisation du Cu. Plus les thiobacilles sont inoculés en grande quantité, plus les rendements de solubilisation du Cu augmentent pour plafonner à 20% d'inoculum ajouté. L'utilisation d'un inoculum de 30%, après 1 jour, assurait de plus hauts rendements de solubilisation qu'avec une cuvée effectuée avec 20%

d'inoculum, mais les pourcentages de solubilisation atteints demeurent tout de même plus faibles. De plus, les conditions de pH et de POR après 1 jour avec 30% d'inoculum, ne sont pas assez optimales (soit pH = 3,28 et POR = 370 mV) pour garantir de bonnes conditions d'inoculation pour la cuvée suivante. De l'expérience pratique développée, il est évident que l'inoculum doit avoir un pH maximal de 3.0 et un ORP minimal de 450 mV pour être efficace.

La solubilisation du zinc varie peu avec le temps (voir figures 5.1, 5.3, 5.5). Dès le début, plus de 55% du Zn est solubilisé et après 1 jour ce pourcentage augmente au-dessus de 75%, lorsque l'inoculation a lieu. Sans inoculation, la solubilisation du zinc au temps 0 est faible mais augmente rapidement après 8 heures de présence avec  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Figure 5.7).

D'après la figure 5.10, il est possible de constater que l'effet des thiobacilles ajoutés lors de l'inoculation sur la solubilisation du Zn n'est pas aussi marqué que dans le cas du Cu. Toutefois, les rendements obtenus sont inférieurs (de 10 à 20%) dans la cuvée non inoculée après 2 jours de réaction par rapport aux cuvées inoculées (10, 20 et 30%). Dans la cuvée inoculée à 30%, plus de 95% du zinc est solubilisé après 2 jours.

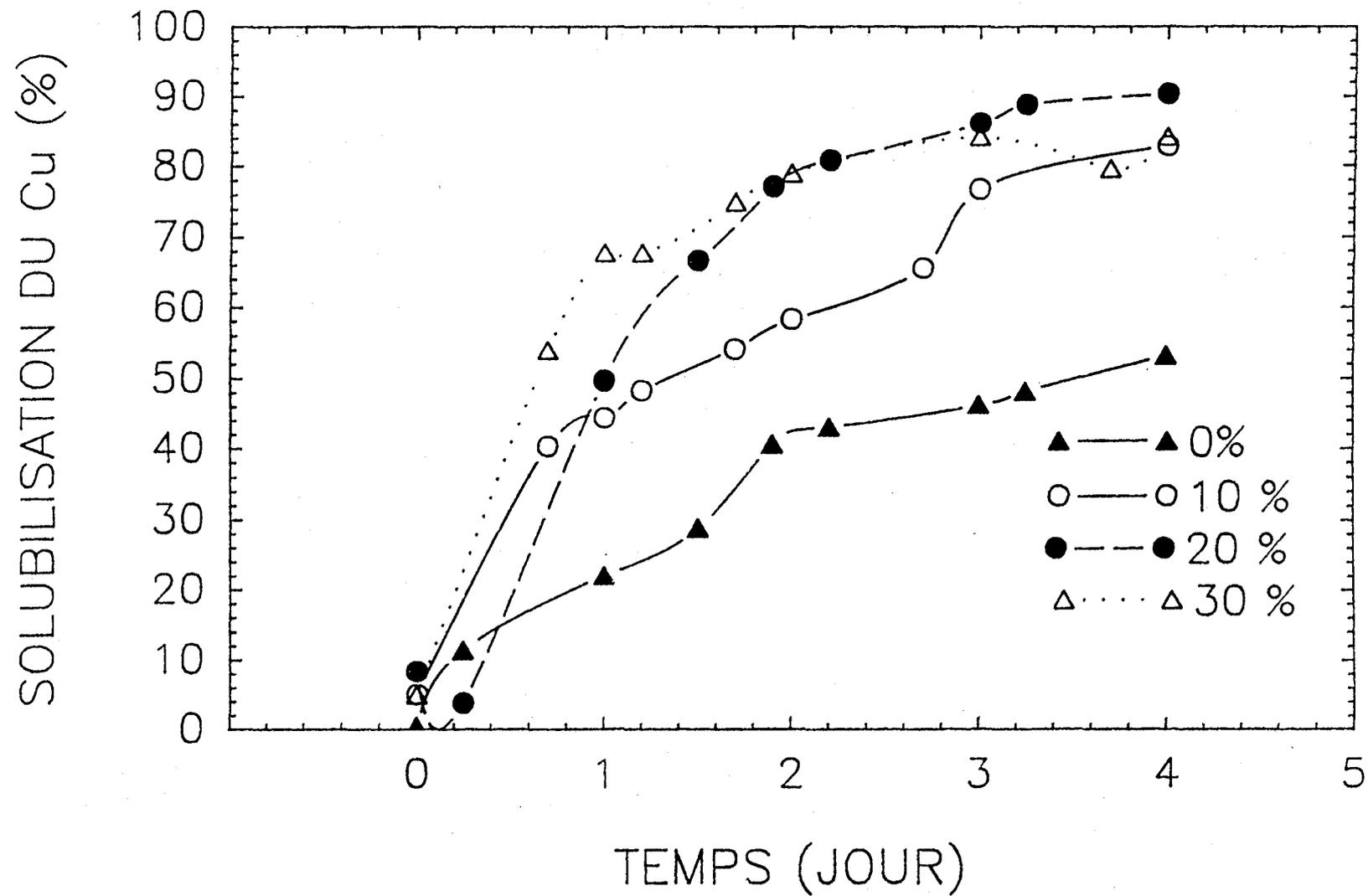


Figure 5.9: Solubilisation du Cu en fonction du temps, en cuvée, à 20°C avec différents pourcentage d'inoculum.

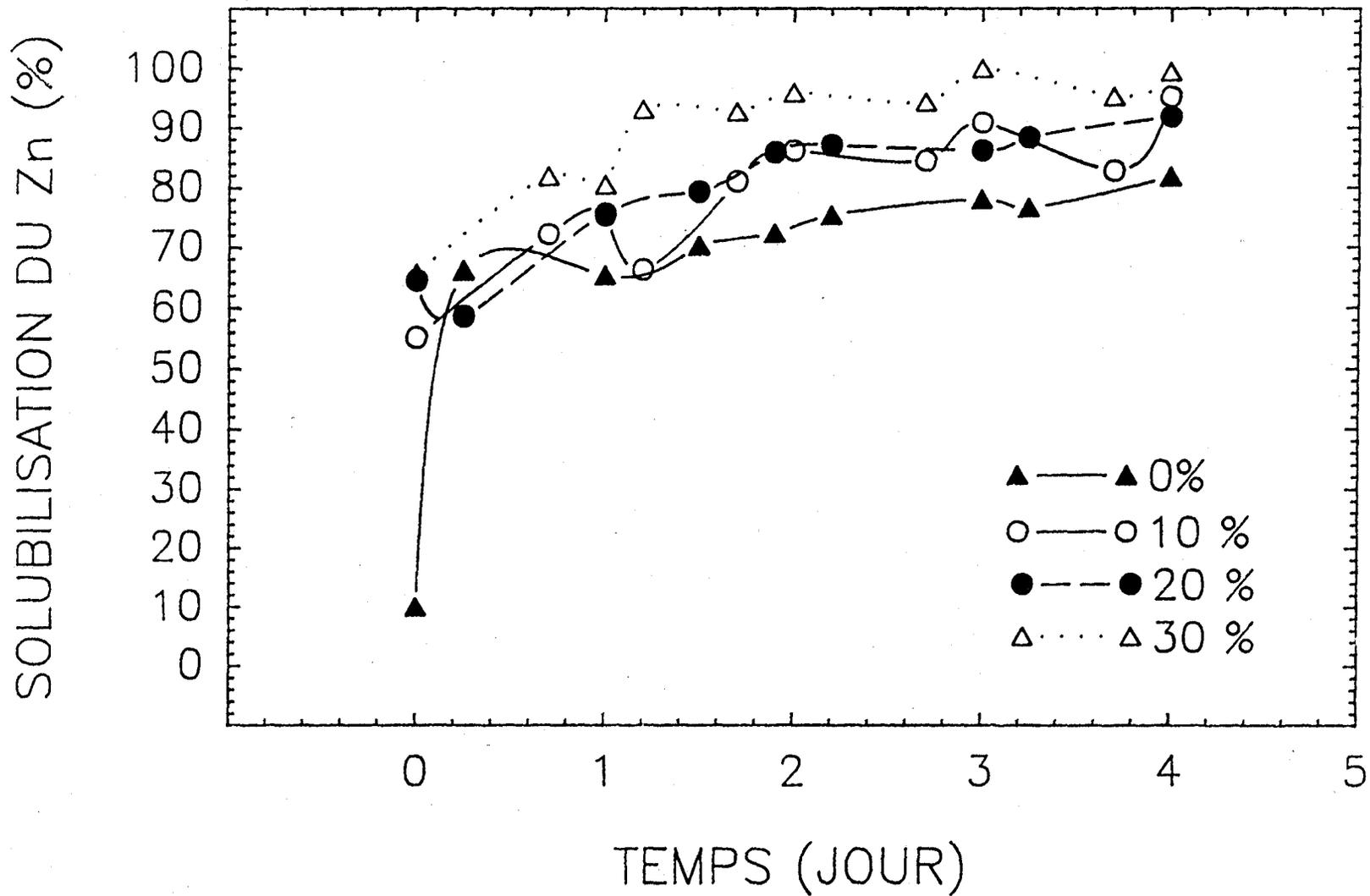


Figure 5.10: Solubilisation du Zn en fonction du temps en cuvée, à 20°C avec différents pourcentages d'inoculum.

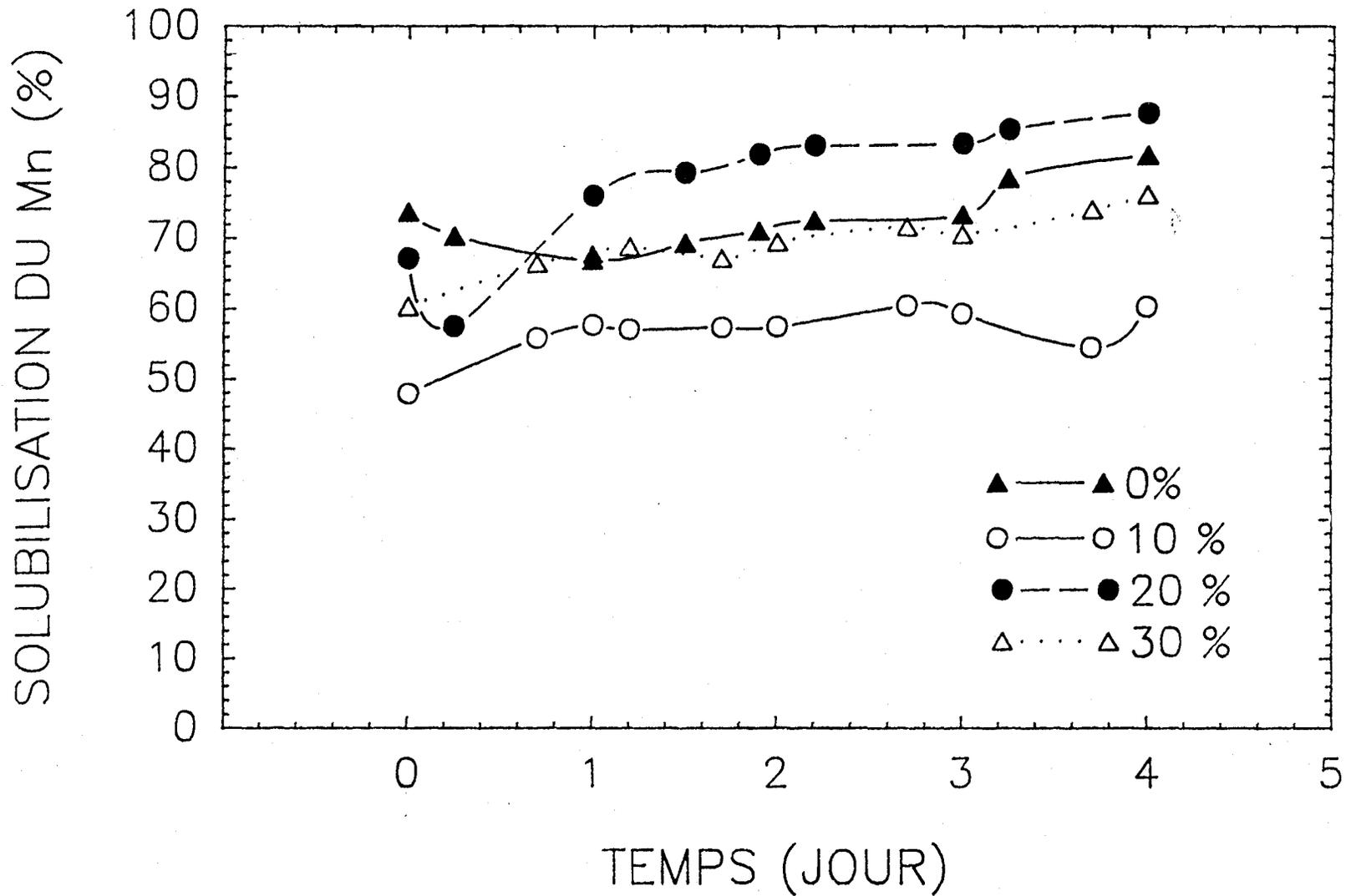


Figure 5.11: Solubilisation du Mn en fonction du temps en cuvée, à 20°C avec différents pourcentages d'inoculum.

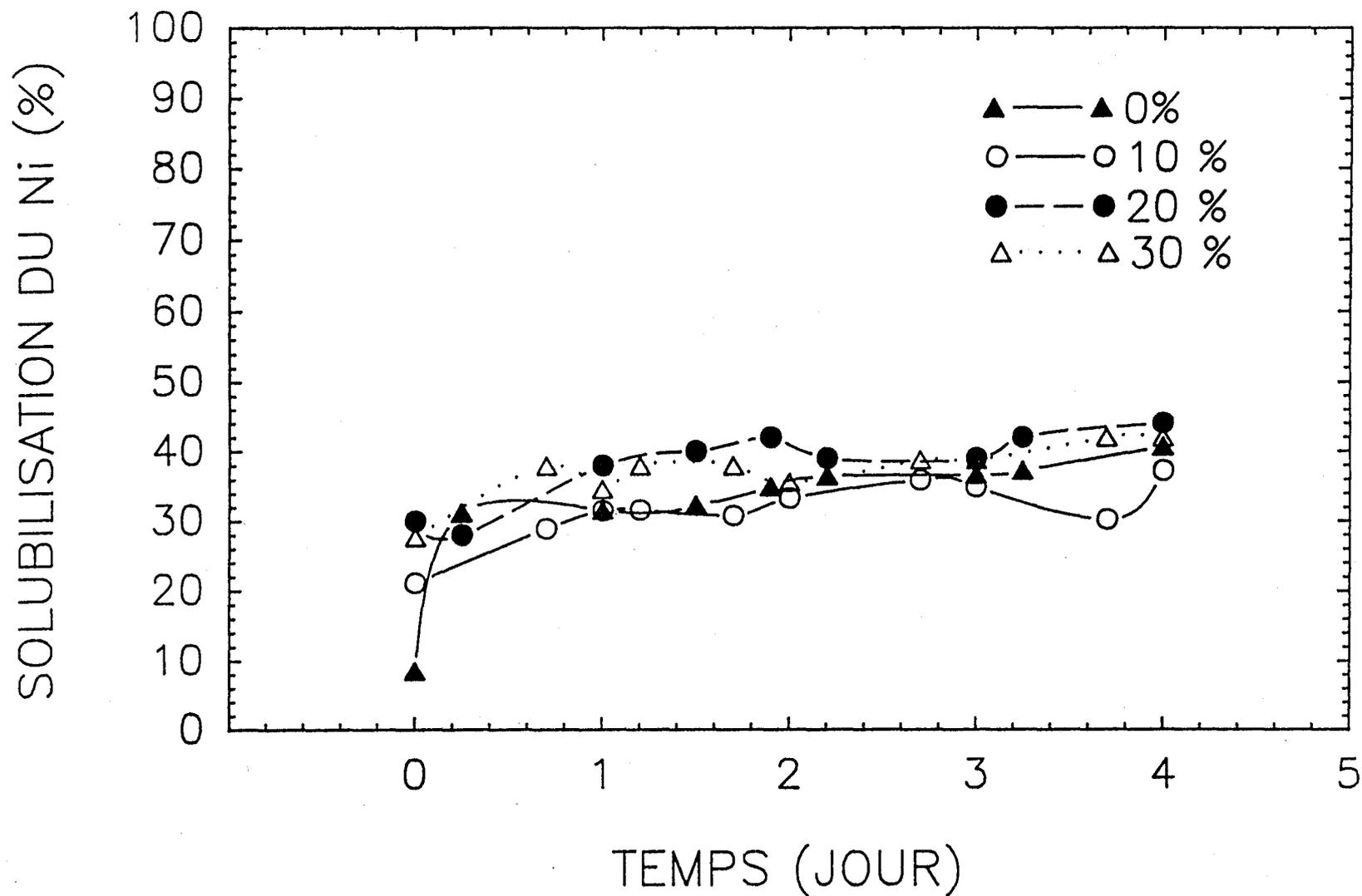


Figure 5.12: Solubilisation du Ni en fonction du temps en cuvée, à 20°C avec différents pourcentages d'inoculum.

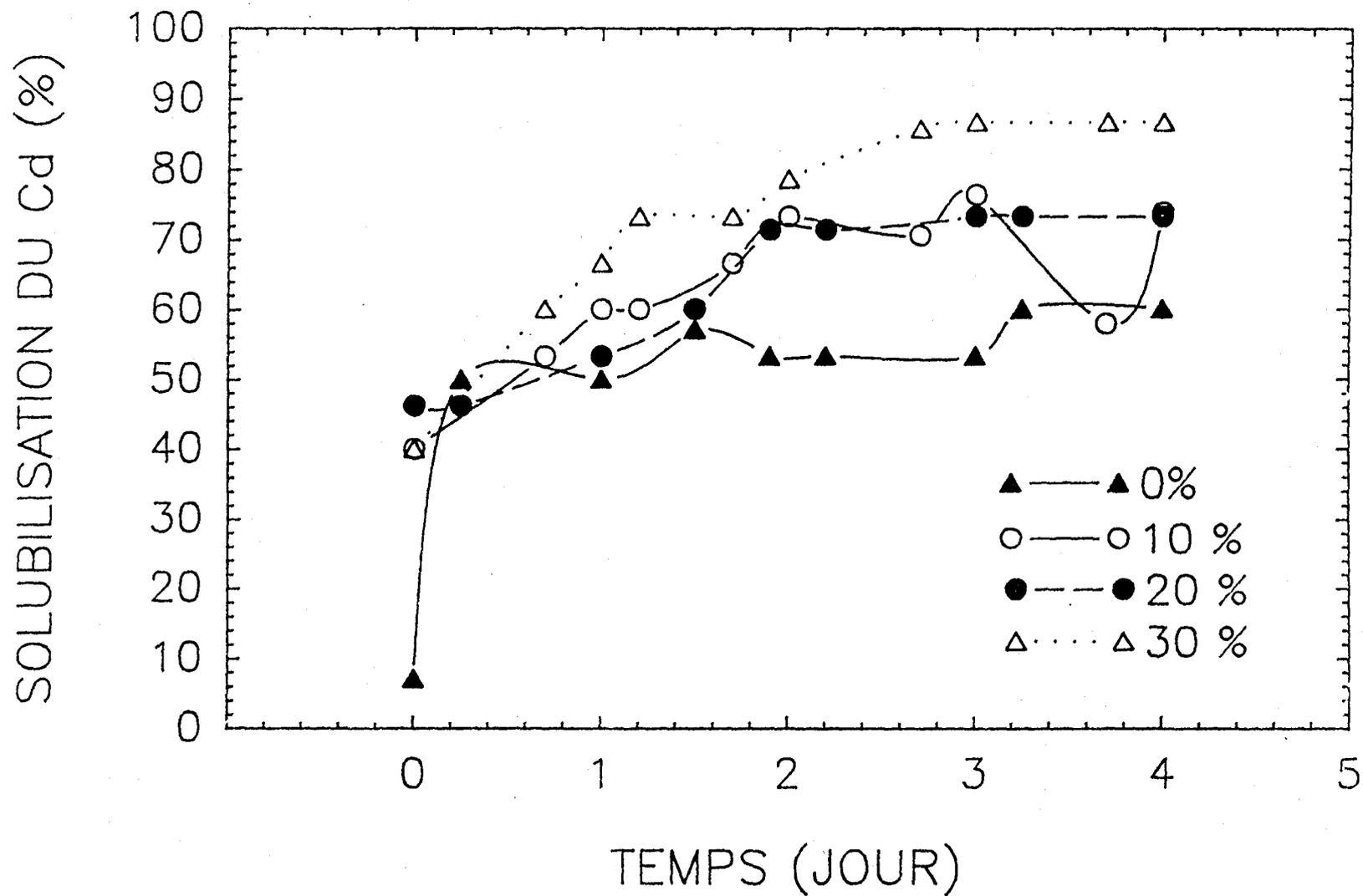


Figure 5.13: Solubilisation du Cd en fonction du temps en cuvée, à 20°C avec différents pourcentages d'inoculum.

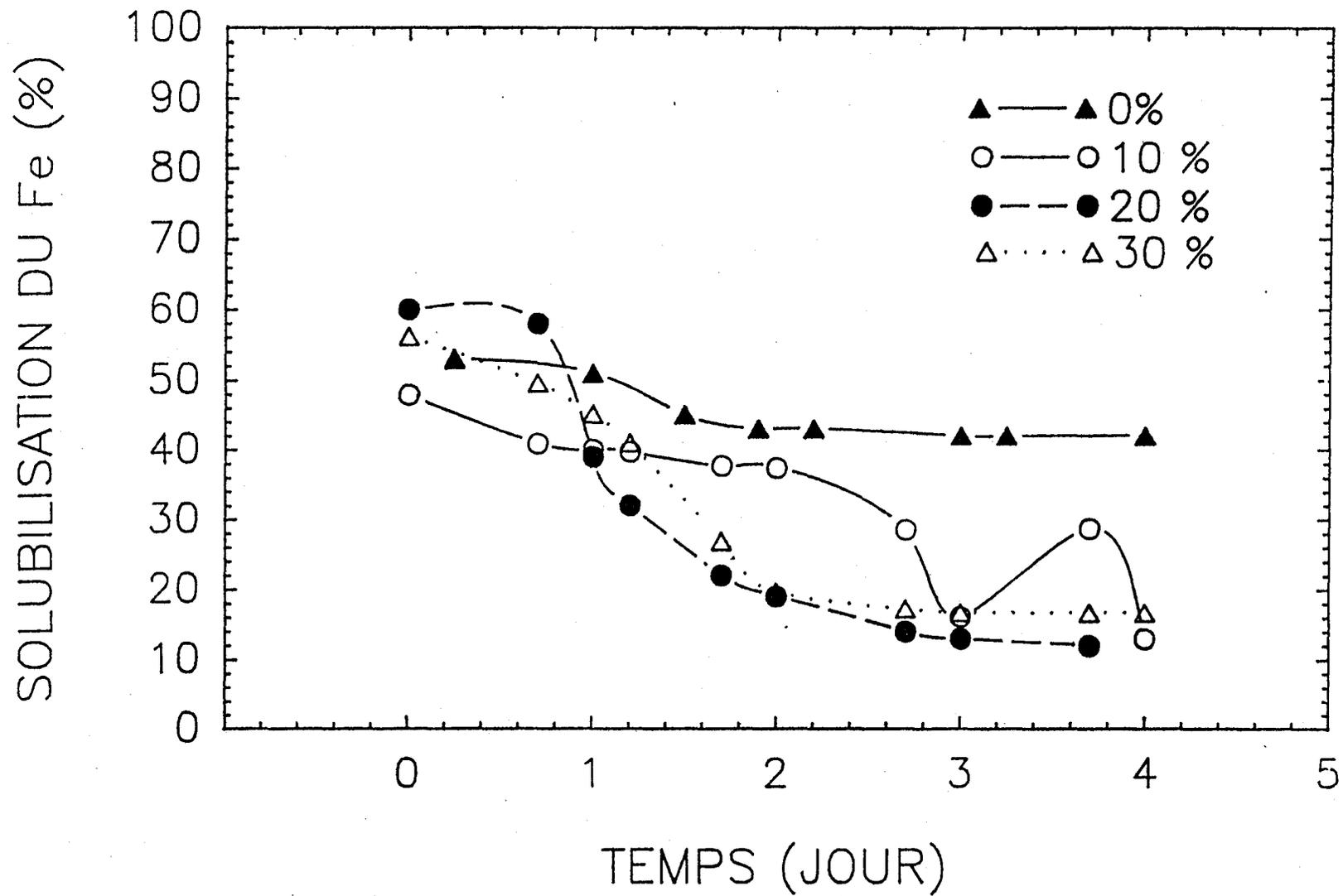


Figure 5.14: Solubilisation du Fe en fonction du temps en cuvée, à 20°C avec différents pourcentages d'inoculum.

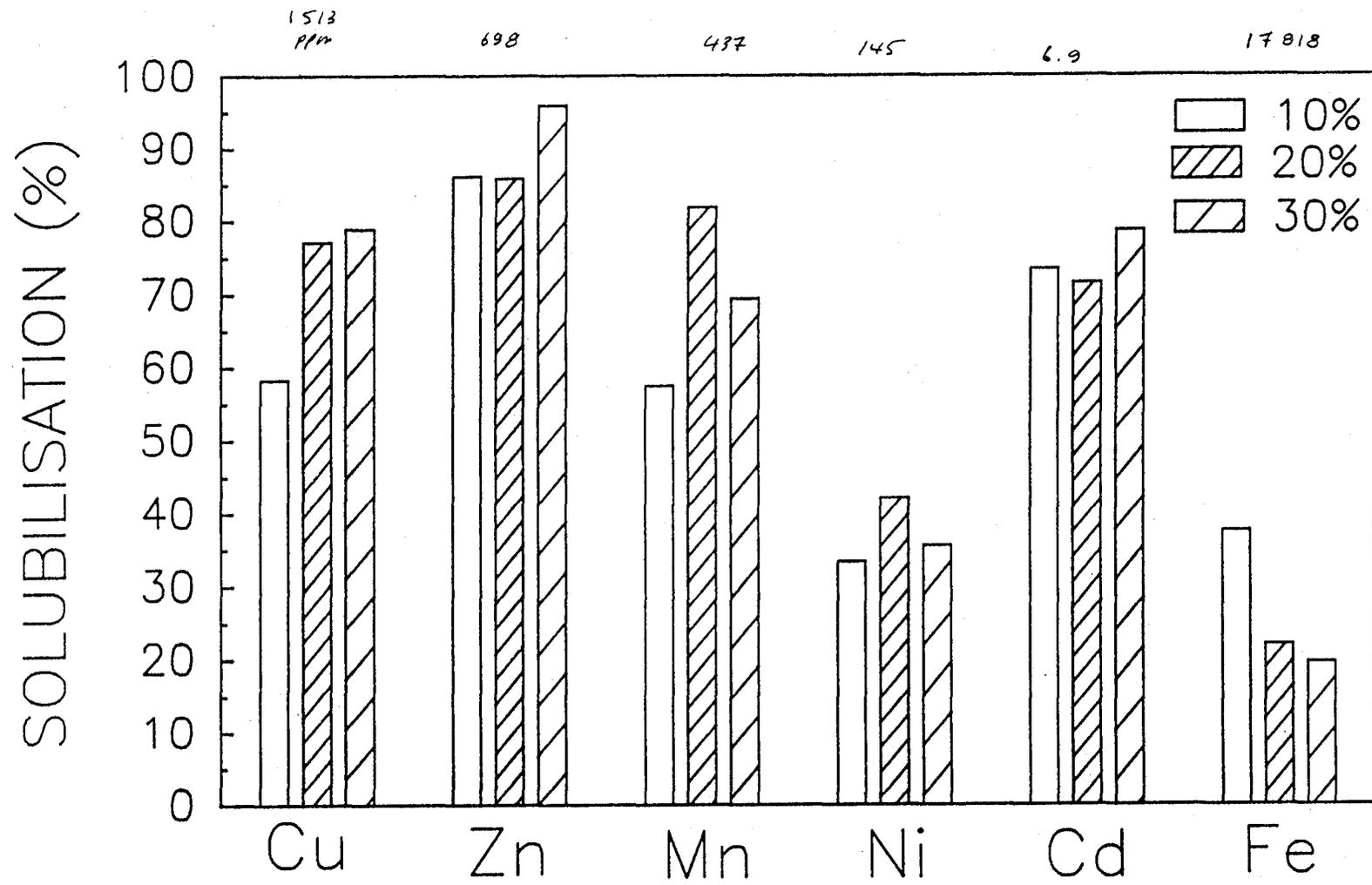


Figure 5.15: Pourcentage de solubilisation atteint au jour 2 en cuvée par les métaux présents dans les boues lors de l'application de différents pourcentages d'inoculum.

A l'intérieur de la première journée, entre 60 et 80% du Mn est solubilisé (voir figures 5.1, 5.3, 5.5, 5.7). Du jour 1 au jour 4, les pourcentages de solubilisation varient de 10%; soit de 56 à 60% de Mn solubilisé dans la cuvée effectuée avec 10% d'inoculation (voir figure 5.3), de 76 à 86% dans la cuvée à 20% d'inoculum (voir figure 5.1), de 66 à 76% dans la cuvée à 30% d'inoculum (voir figure 5.5) et de 73 à 80% dans la cuvée non inoculée (voir figure 5.7). D'après les travaux de Couillard et al. (1990b) sur des boues fortement contaminées en Mn, une simple acidification à  $\text{pH} = 4$  serait suffisante pour solubiliser cet élément en quantité appréciable. Les résultats présentés à la figure 5.11 tendent à confirmer ce point puisque des pourcentages de solubilisation semblables sont atteints dans les cuvées inoculées à 30% et les cuvées non inoculées. Il est cependant à remarquer que les plus hauts rendements obtenus à 20% d'inoculation et les bas rendements trouvés à 10% d'inoculation font penser que les caractéristiques des boues comme telles, pourraient intervenir pour justifier les différents rendements de chaque cuvée. En effet, bien qu'il s'agisse dans les deux cas (10% et 20% d'inoculum) de boues provenant du même endroit, celles-ci ont été prélevées à des moments différents. D'où la spéciation des métaux dans les boues peut ne pas être la même expliquant ainsi les différences de rendement observées.

Étant donné que la concentration en nickel dans les boues est relativement faible pour la précision des analyses employées ici, de faibles différences dans la quantité solubilisée se traduisent par de grands écarts dans le pourcentage de solubilisation. La solubilisation du nickel varie légèrement avec le temps (voir figures 5.1, 5.3, 5.5 et 5.7). Dans la cuvée avec 10% d'inoculum de 28 à 37% (jour 1.7 à 4.0) du Ni sont solubilisés (voir figure 5.3), de 30 à 44% avec 20% d'inoculum (voir figure 5.1) et avec 30% d'inoculum de 37 à 42% (jour 0.7 à 4.0) de Ni sont solubilisés (voir figure 5.5). Lorsqu'il

n'y a aucune inoculation de 31 à 49% (jour 0.3 à 4.0) de Ni sont solubilisés (voir figure 5.7). La comparaison des cuvées effectuées avec différents pourcentages d'inoculum présentée à la figure 5.12 montre qu'il ne semble pas y avoir de tendance qui puisse s'établir dans la solubilisation du Ni selon les différents pourcentages d'inoculum. L'effet des thiobacilles sur cet élément ne peut donc être clairement établi à partir de ces résultats car même la figure 5.15 ne démontre pas de tendance nette pour le Ni.

Le Cd est faiblement présent dans les boues de la Haute-Bécancour (entre 6 et 7 mg/kg de boue sèche) et tout comme pour le nickel, de faibles variations dans la quantité solubilisée peuvent se traduire par de grands écarts dans le pourcentage de solubilisation. Donc, il est difficile de différencier des écarts plus fins que 10% de solubilisation (correspond à une différence 0,02 mg de Cd/L). En général, pour cet élément, la solubilisation passe de 40% au jour 0 à plus de 70% au jour 2, en présence de thiobacilles (voir figures 5.2, 5.4 et 5.6). Sans thiobacilles, un maximum de 53% de solubilisation est atteint après 2 jours (voir Figure 5.8). Il semble, donc, que les bactéries agissent sur la solubilisation de cet élément. La figure 5.13 dégage bien cet effet au jour 2, les rendements de la cuvée sans inoculation sont les plus bas et ceux des cuvées à 30%, les plus élevés. A 10 et 20%, par contre, les rendements sont égaux.

Le plomb demeure insoluble peu importe le pourcentage d'inoculum employé (voir figures 5.2, 5.4, 5.6 et 5.8). Le procédé de solubilisation ne peut solubiliser cet élément. La solubilisation du Fe diminue avec le temps (voir Figures 5.2, 5.4 et 5.6), soit des pourcentages de solubilisation passant dans les différentes cuvées inoculées (10, 20 et 30%) de 50 à 60% de solubilisé au jour 0 à moins de 15 à 13% au jour 4. Dans la cuvée non inoculée, la solubilisation du Fe varie peu demeurant près de 45% ( $\pm$  5%) tout au

long de l'expérience. Le comportement du Fe sera vu plus en détail au chapitre 6. D'après les figures 5.14 et 5.15, une relation semble s'établir entre la solubilisation du Fe et le pourcentage d'inoculum. C'est-à-dire la solubilisation du Fe est plus élevée tout au long de l'expérience dans la cuvée sans inoculum.

A 10% d'inoculum la solubilisation du Fe est inférieure à la cuvée sans inoculation, tout en demeurant supérieure aux cuvées effectuées avec 20 et 30% d'inoculum. Avec ces deux dernières cuvées (20 et 30% d'inoculum, les effets sur la solubilisation du Fe sont semblables. Le comportement du Fe est donc semblable, mais dans le sens inverse à celui du Cu.

La figure 5.15 illustre de façon synthétique, l'effet du pourcentage d'inoculum sur la solubilisation des métaux (jour 2). En conclusion, d'après ces résultats obtenus avec le Cu, 20 et 30% d'inoculum donnent les mêmes rendements alors qu'à 10% d'inoculum des plus faibles pourcentages de solubilisation sont observés. Le Fe confirme ces résultats, mais dans une relation inverse. C'est-à-dire plus d'inoculum implique une plus faible solubilisation de Fe (Figure 5.15). Pour les autres éléments, seul le Zn et le Cd semblent augmenter leur rendement de solubilisation avec un plus haut pourcentage d'inoculum. Le Mn et le Ni ont les meilleurs rendements à 20% d'inoculum. Donc, 20% d'inoculum à ajouter lors de l'opération du procédé en cuvée semble être la quantité optimale d'inoculum à utiliser pour effectuer la solubilisation biologique des métaux.

### 5.2.2 Influence du pourcentage de solides totaux sur le procédé de solubilisation biologique

Les figures 5.16 et 5.17 illustrent les pourcentages de solubilisation de divers métaux ainsi que le pH et le POR correspondant obtenu avec 1.21% de solide totaux en moyenne dans le réacteur. Aux figures 5.18 et 5.19, les résultats impliqués sont ceux avec 3.21% de solides totaux en moyenne dans les boues du réacteur. Pour 2.38% de solides totaux en moyenne dans les boues du réacteur, la même cuvée déjà présentée aux figures 5.1 et 5.2 est utilisée. Tous les autres paramètres expérimentaux sont gardés constants, i.e. une température égale à 20°C et 20% d'inoculum. Les figures 5.20 à 5.25 illustrent l'évolution de la solubilisation respective du Cu, Zn, Mn, Ni, Cd et du Fe aux trois pourcentages de solides totaux étudiés 1.29, 2.38 et 3.12% avec le temps. A la figure 5.26, sont présentés les pourcentages de solubilisation de métaux en cuvée (jour 2), selon les différents pourcentages de solides totaux dans les boues du réacteur.

Comme il a été dit dans le chapitre 3 (voir section 3.1), le fonctionnement d'un réacteur avec un pourcentage de solides totaux plus élevé lors de l'application du procédé, diminue les coûts du procédé. En effet, un plus grand volume de boue peut être traité dans le même espace et le même temps. Toutefois, l'augmentation du pourcentage de solides totaux ne doit pas diminuer de façon trop importante la solubilisation des métaux. Selon les travaux de Tyagi et al. (1988), la solubilisation des métaux lors d'un traitement acide diminue avec le pourcentage de solides totaux. De plus, si les solides totaux sont plus élevés dans les boues, la complexation des métaux par les boues pourra augmenter suite à la présence en plus grande quantité de ligand. La plupart des métaux solubles dans les boues seraient, en effet, complexés par des ligands

organiques solubles (Lester, 1987). Mais, une bonne proportion des métaux est complexée à de la matière organique particulaire ce qui rend la solubilisation du cuivre et du plomb assez difficile (Theis and Hayes, 1980).

Tout comme dans la section précédente (voir section 5.2.1), la solubilisation du Cu sera utilisée pour déterminer le pourcentage de solides totaux à appliquer. La solubilisation de cet élément augmente avec le temps et après 2 jours, la solubilisation passe de 44% dans la cuvée à 3.21% de solides totaux, à 71% dans la cuvée à 1.29% et 80% dans la cuvée à 2.38% (voir figures 5.1, 5.16 et 5.18).

Les résultats présentés à la figure 5.20 démontrent que la solubilisation du Cu est de façon générale plus faible à 3.21% de solides totaux. Entre 1.29 et 2.38% de solides totaux les rendements sont semblables au début puis augmentent après 1 jour, pour la cuvée effectuée avec 2.38% de solides totaux (voir figure 5.20). C'est donc à 2.38% de solides totaux que les meilleurs rendements pour la solubilisation du Cu sont atteints. A 3.21% de solides totaux, même après 4 jours, seulement 73% de solubilisation du Cu est obtenu. Une comparaison succincte au jour 2 est illustrée à la figure 5.26. Donc, l'avantage d'effectuer l'enlèvement du cuivre en moins de deux jours plutôt que 4 justifie l'utilisation de réacteurs fonctionnant à près de 2.38% de solides totaux plutôt qu'à près de 3.21% de solides totaux. Il ne semble pas y avoir d'inconvénients à fonctionner à près de 2% de solides totaux plutôt que 1% étant donné les rendements semblables obtenus dans les cuvées effectuées avec 1.29 et 2.38% de solides totaux. Un plus grand volume de boue peut être traité à une concentration de solides totaux égale à 2.38%.

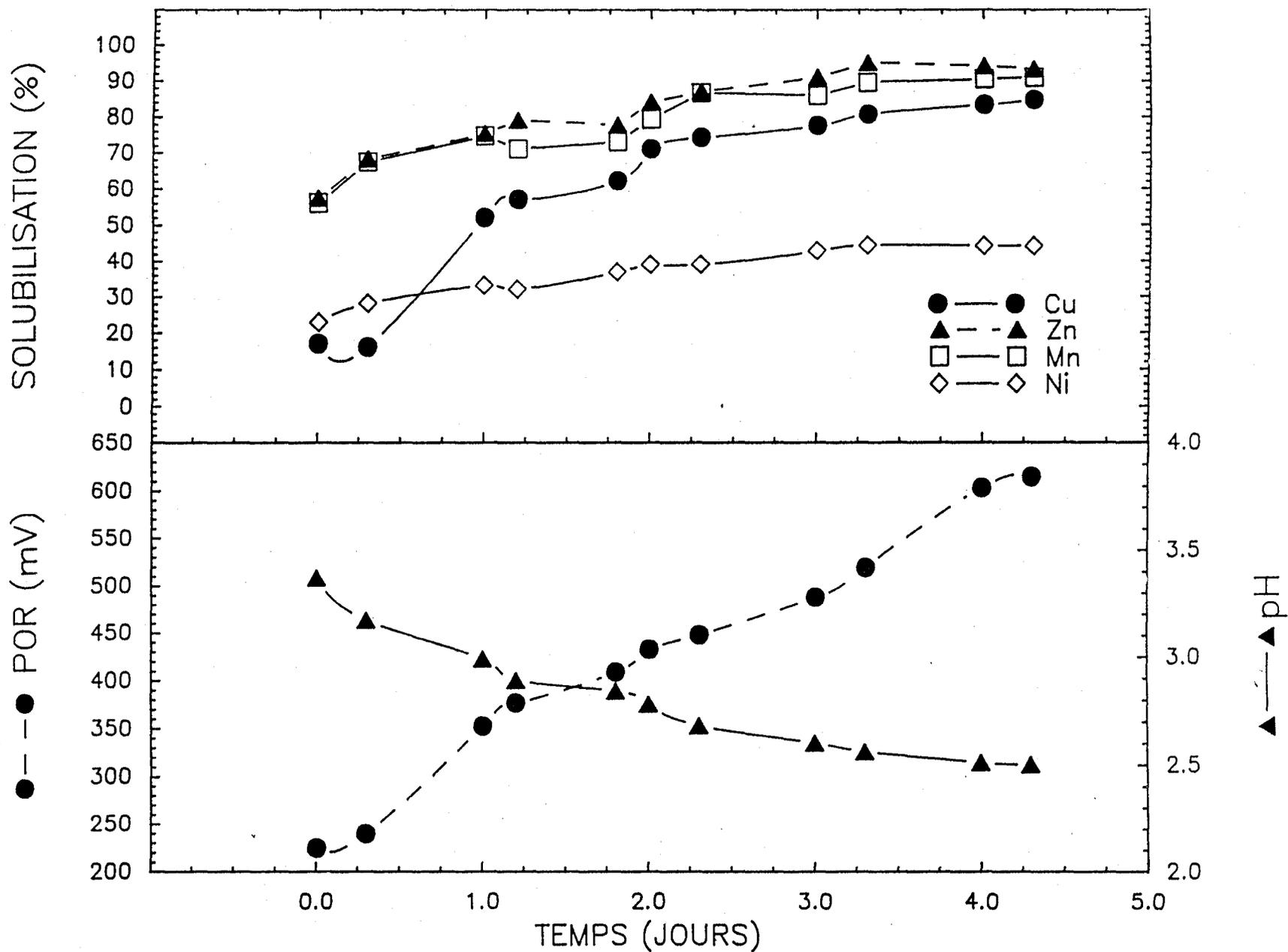


Figure 5.16: Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 1.29% de solides totaux en

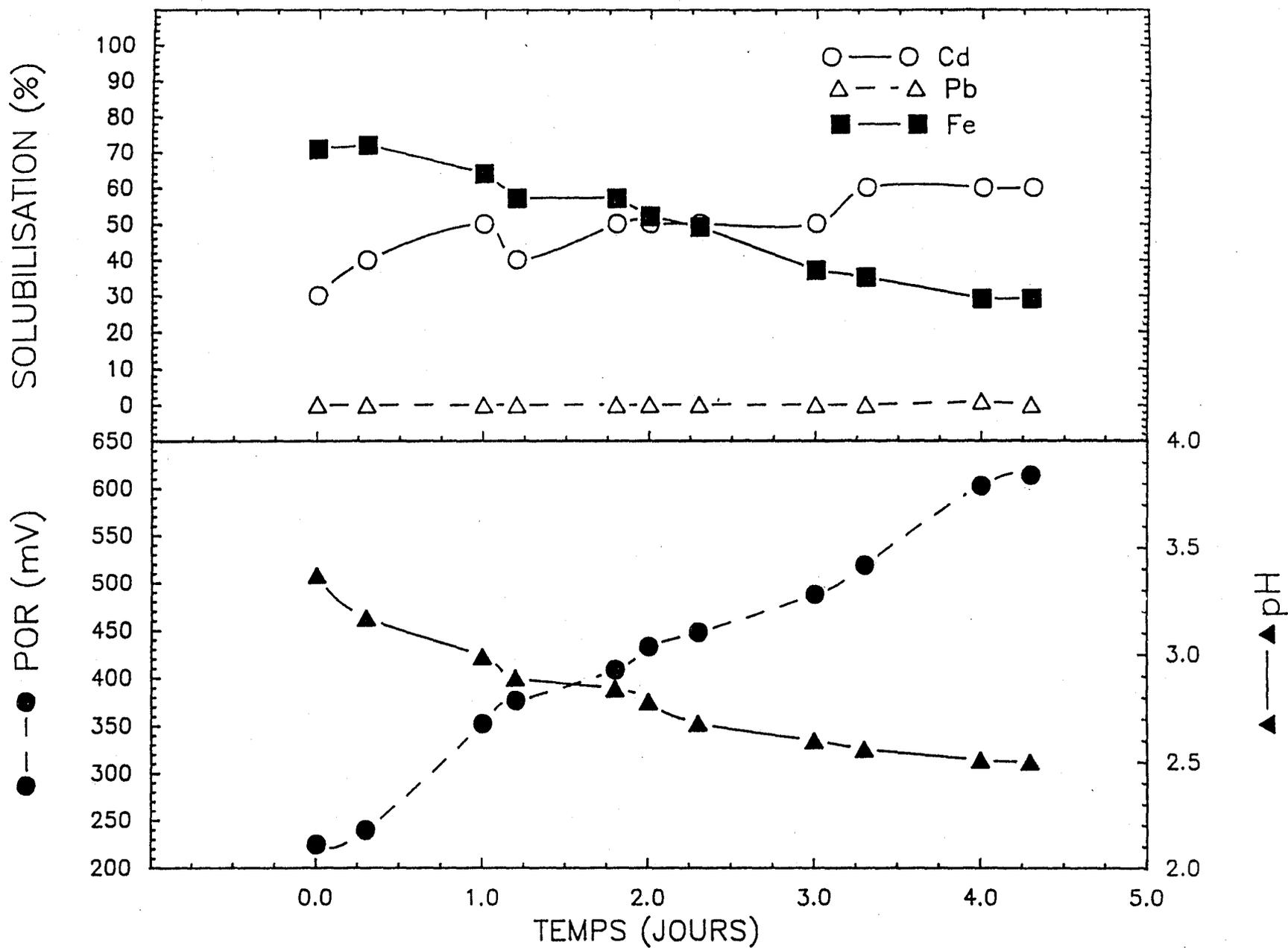


Figure 5.17: Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L) avec 1.29% de solides totaux en moyenne à 20°C.

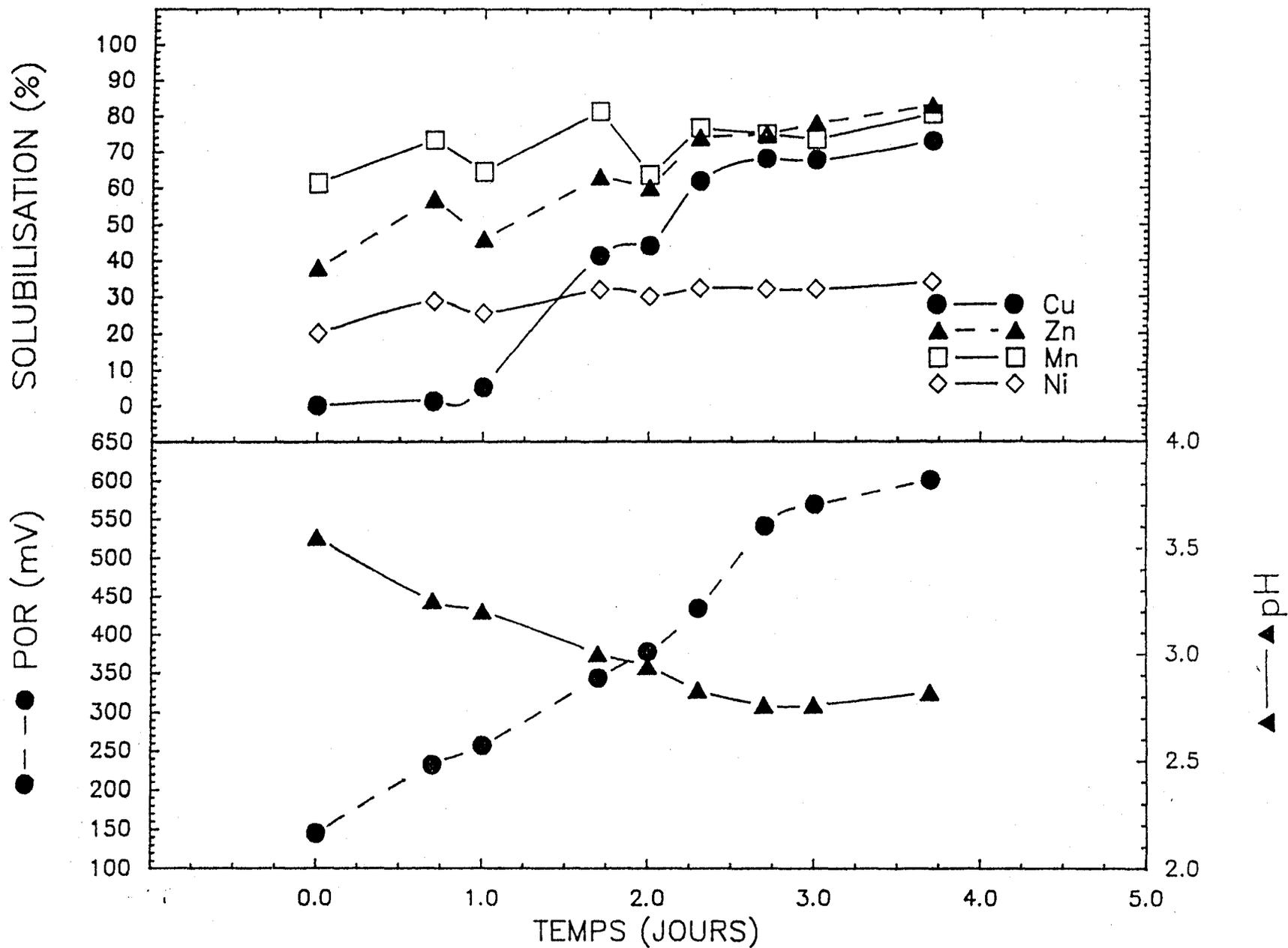


Figure 5.18: Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 3.21% de solides totaux en

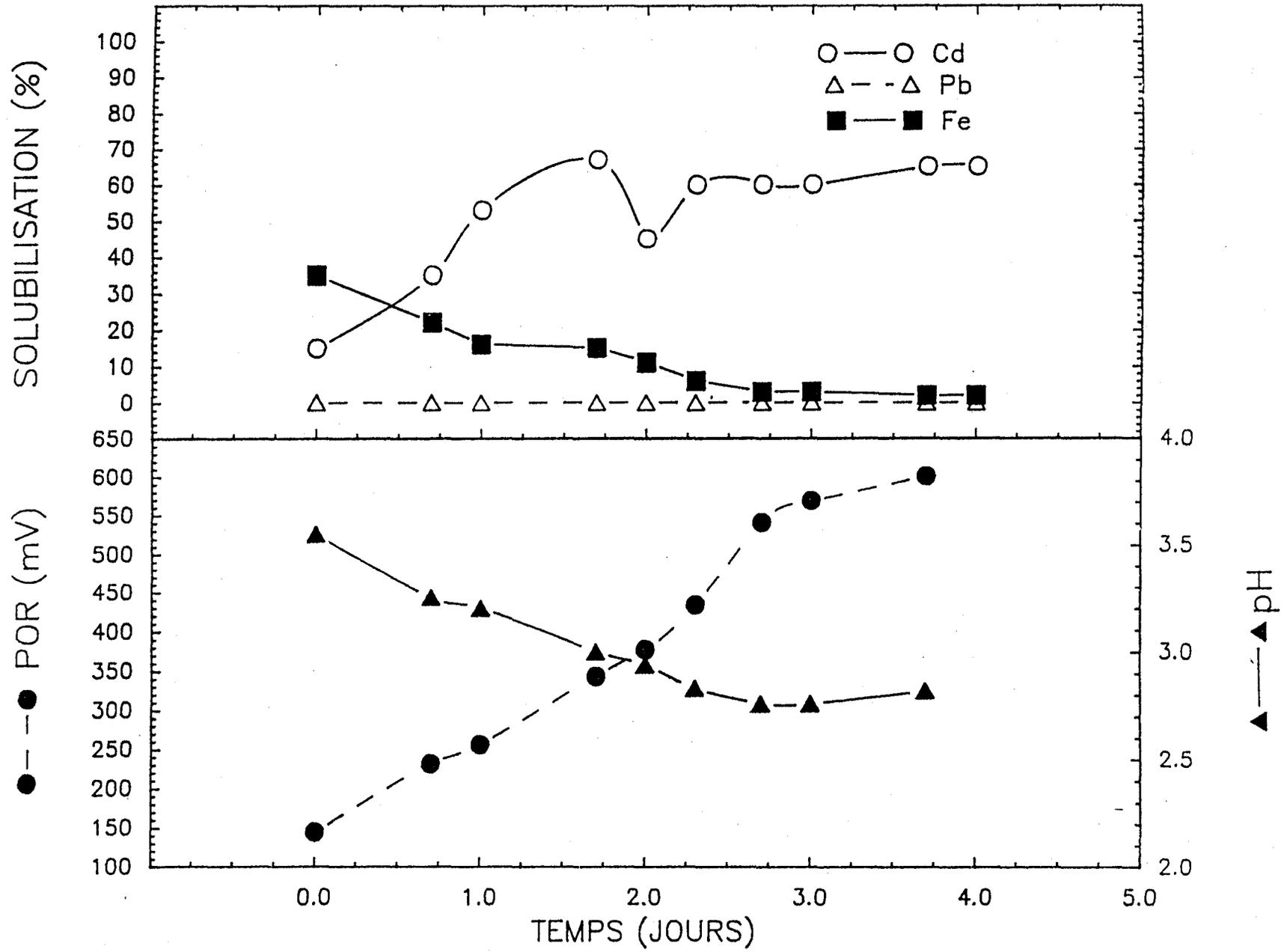


Figure 5.19: Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvette (30l) avec 3.21% de solides totaux en moyenne à 20°C.

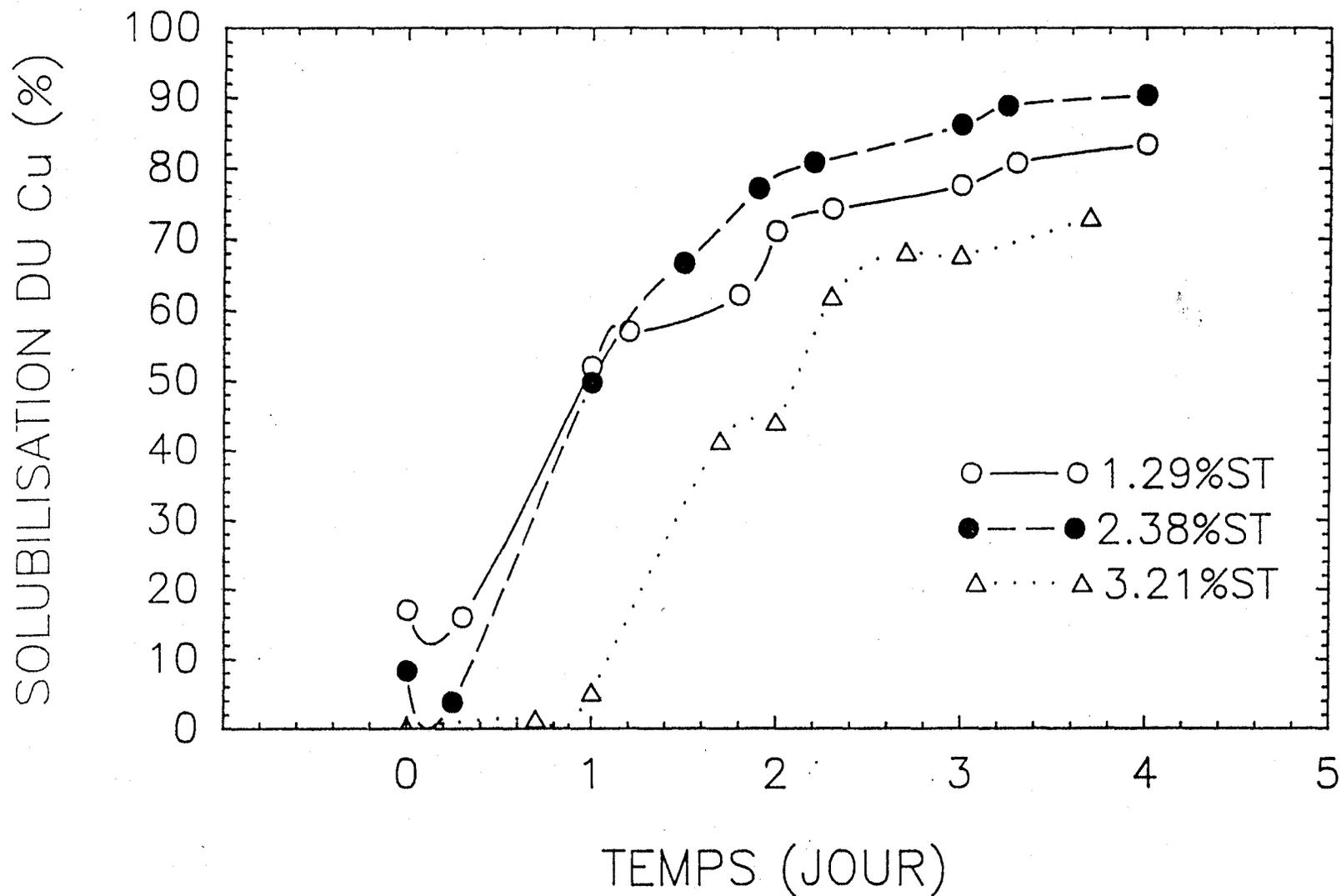


Figure 5.20: Solubilisation du Cu en fonction du temps ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) selon différents pourcentages de solides totaux dans le réacteur.

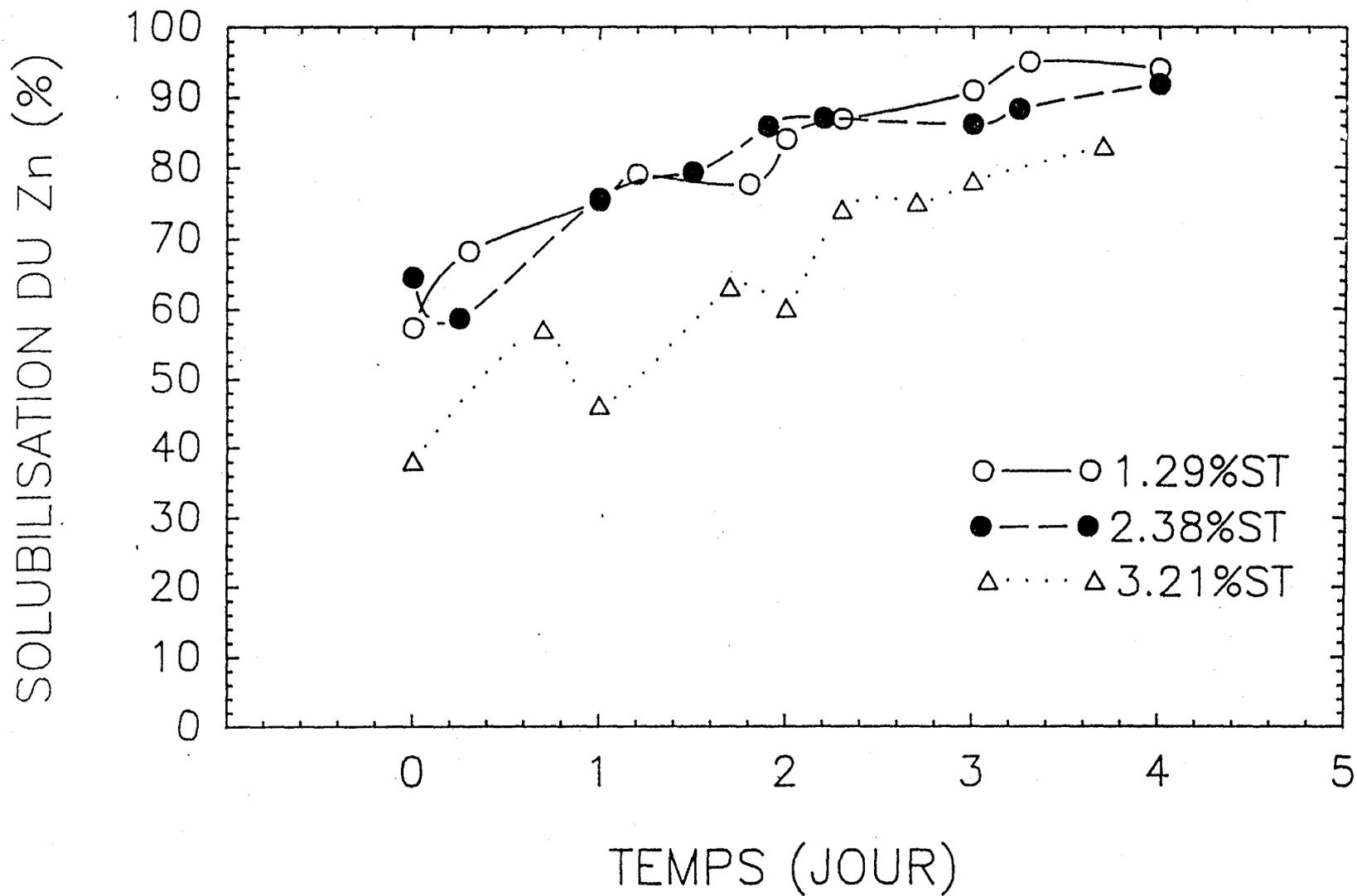


Figure 5.21: Solubilisation du Zn en fonction du temps ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) selon différents pourcentages de solides totaux dans le réacteur.

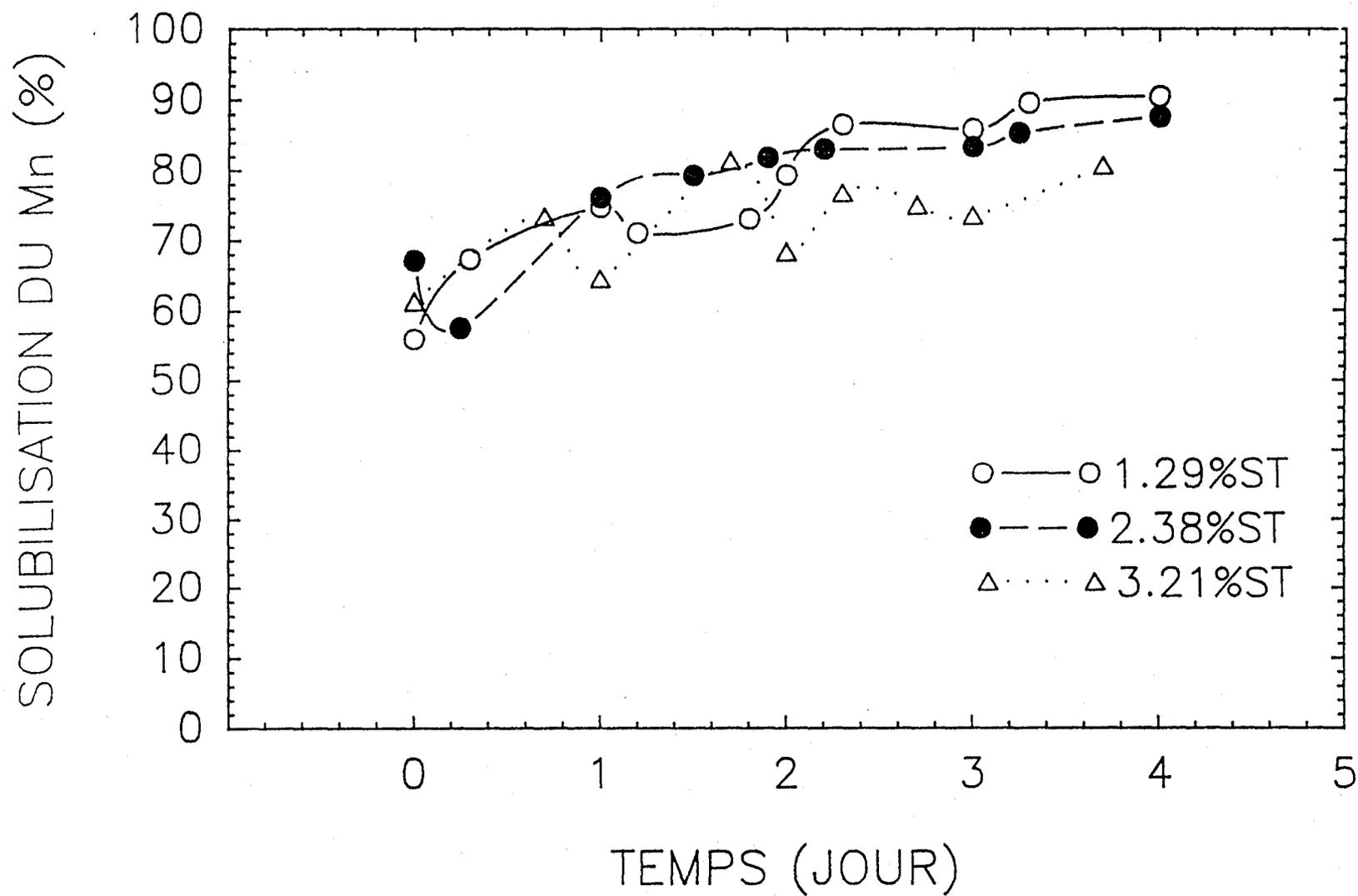


Figure 5.22: Solubilisation du Mn en fonction du temps ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) selon différents pourcentages de solides totaux dans le réacteur.

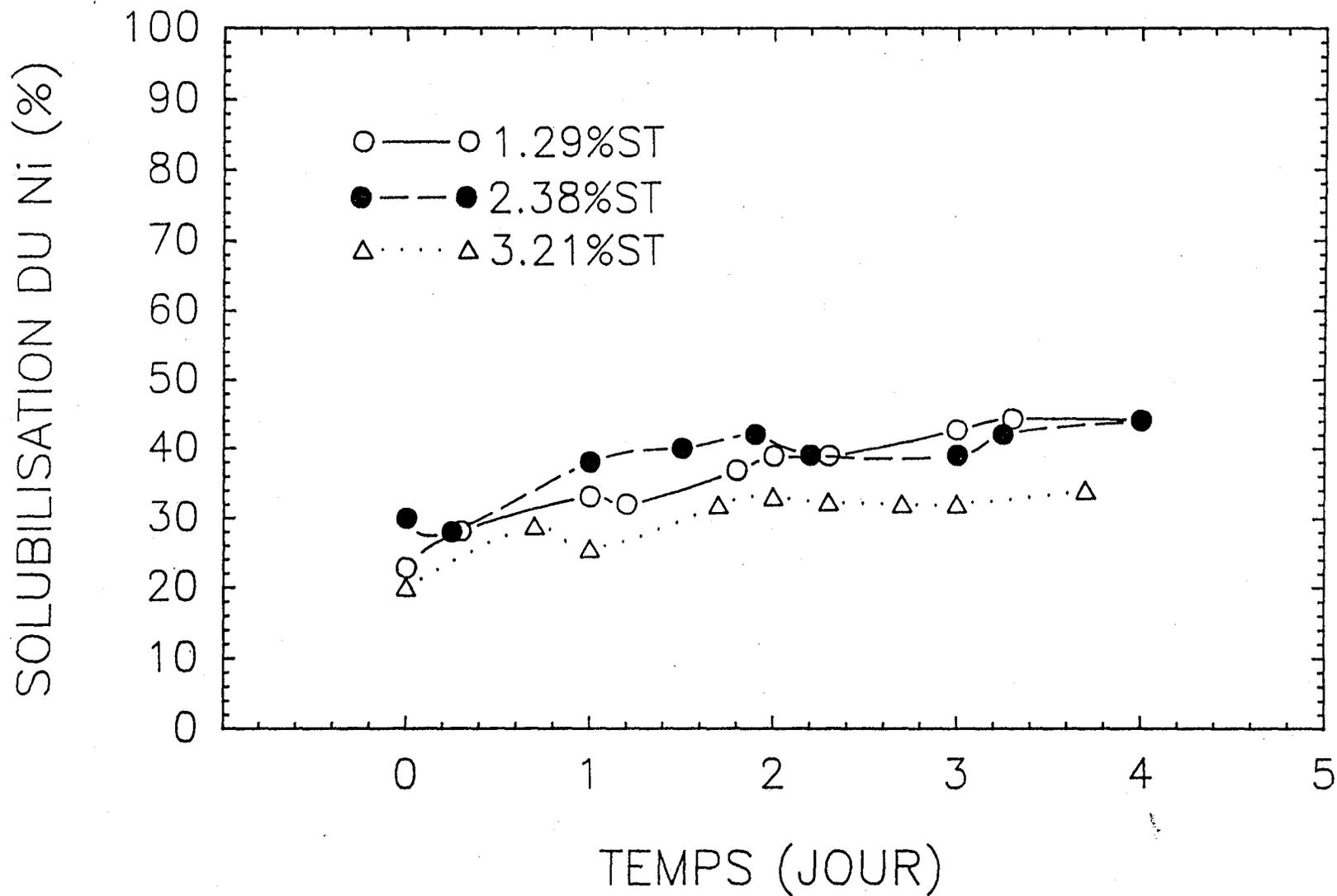


Figure 5.23: Solubilisation du Ni en fonction du temps ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) selon différents pourcentages de solides totaux dans le réacteur.

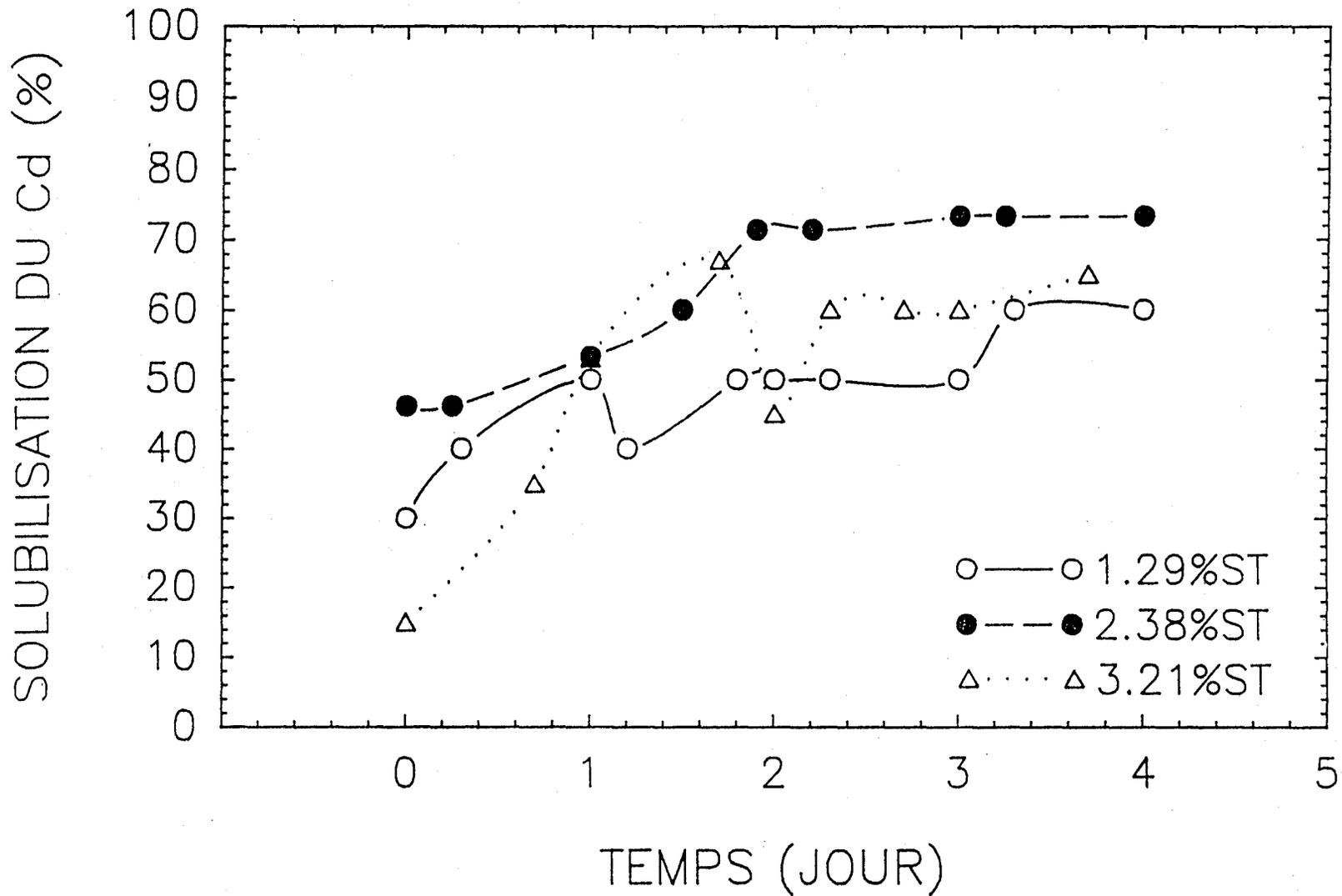


Figure 5.24: Solubilisation du Cd en fonction du temps ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) selon différents pourcentages de solides totaux dans le réacteur.

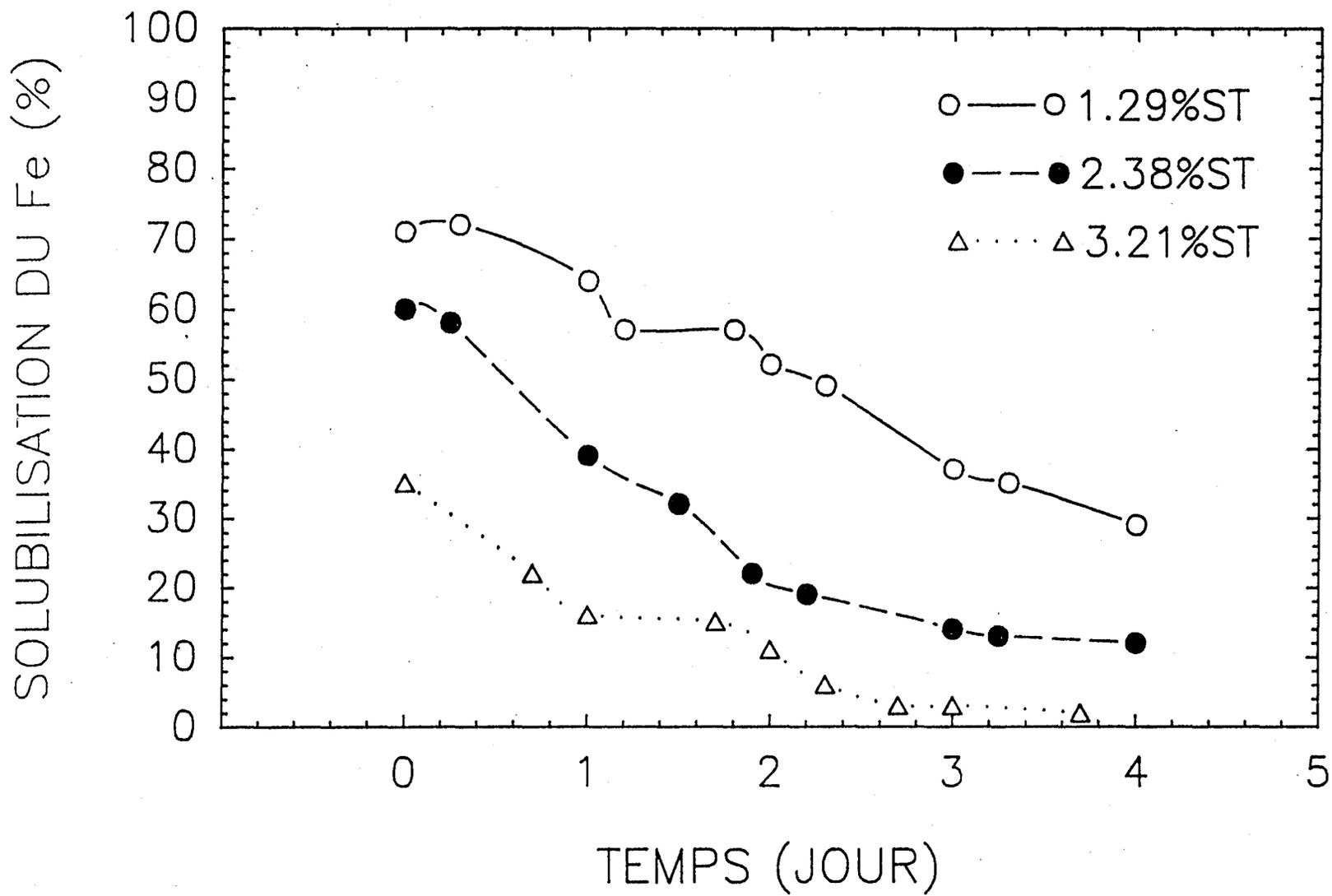


Figure 5.25: Solubilisation du Fe en fonction du temps ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ) selon différents pourcentages de solides totaux dans le réacteur.

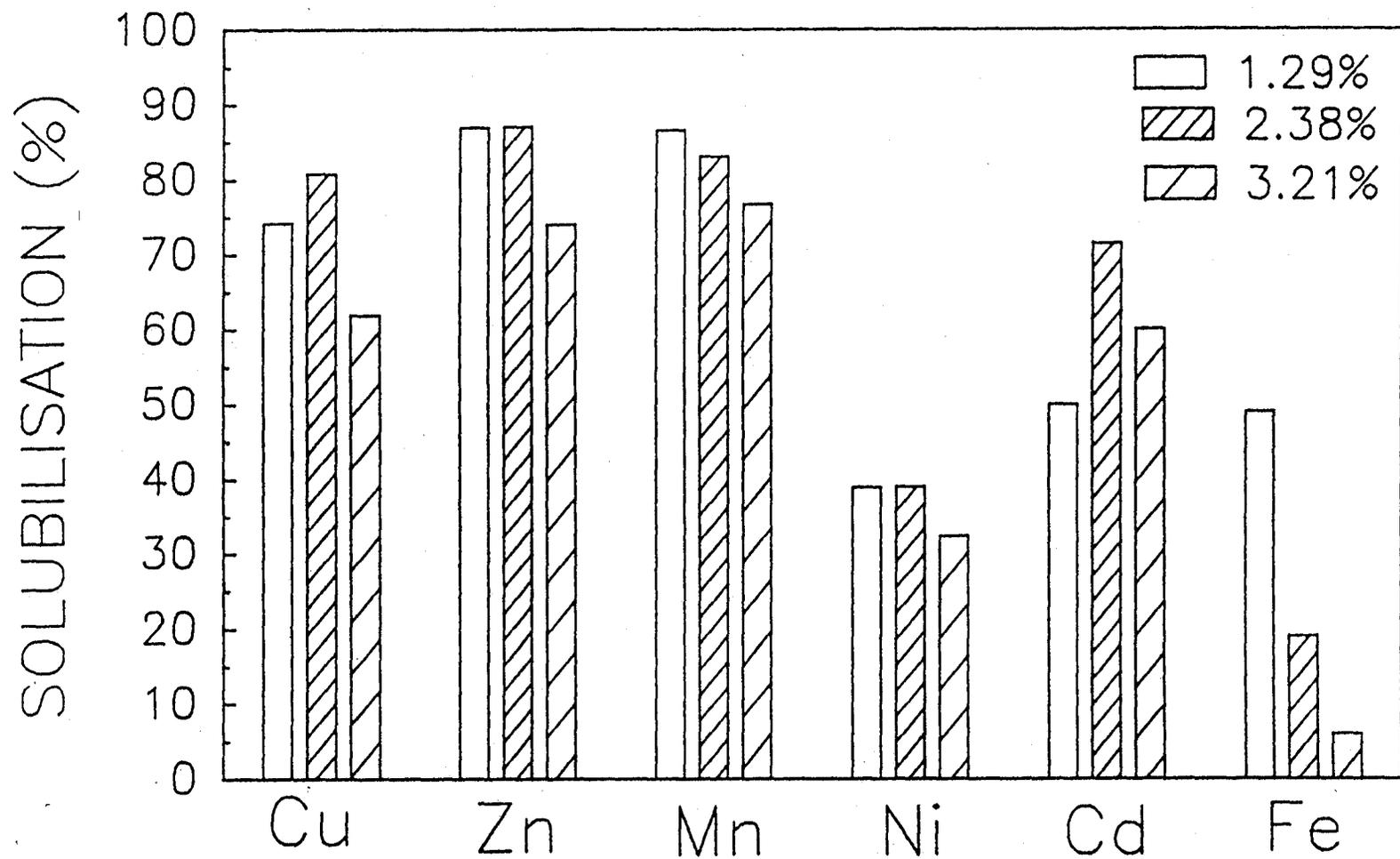


Figure 5.26:

Pourcentage de solubilisation atteint après 2 jours en cuvée par les métaux présents dans les boues, selon différents pourcentages de solides totaux dans les boues du réacteur.

La solubilisation du Zn (figure 5.21) semble également affectée, bien que dans une moindre mesure par l'augmentation en solides totaux (voir figure 5.1, 5.16 et 5.18). Alors que plus de 84% du Zn est solubilisé après 2 jours avec 1.29 et 2.38% de solides totaux, le pourcentage diminue à 74% (jour 2.3). La figure 5.21 présente cette tendance. A 3.21% de solides totaux, les rendements de solubilisation sont plus faibles et ceux-ci augmentent lorsque 1.29 ou 2.38% de solides totaux sont utilisés. Il n'y a pas de différence en terme de rendement dans les réacteurs fonctionnant avec 1.29 ou 2.38% de solides totaux.

Tout comme pour le Zn, la solubilisation du Mn est semblable dans les cuvées avec 1.29 et 2.38% de solides totaux et est moins élevée à 3.21% de solides totaux (voir figure 5.22). La solubilisation du Mn passe (du jour 0 au jour 2) de 67 à 84% dans les cuvées avec 1.23 et 2.38% de solides totaux, alors qu'elle ne dépasse 68% à 3.21% de solides totaux (voir figures 5.1, 5.16 et 5.18). Les conditions de pH et POR assez semblables des trois cuvées (voir figures 5.1, 5.16 et 5.18) ne peuvent justifier ces différences de rendement de solubilisation.

Le nickel affiche un comportement similaire bien qu'avec des différences un peu moins grandes (voir figures 5.1, 5.16 et 5.18). Un maximum de 32% de solubilisation est obtenu après 2 jours en cuvée avec 3.21% de solides totaux alors que ces pourcentages atteignent près de 40% avec 1.29 et 2.38% de solides totaux (voir figure 5.23).

La solubilisation du Cd atteint les meilleurs pourcentages à 2.38% de solides totaux i.e. 72% de Cd solubilisé au jour 2 (voir figure 5.24). A 3.21 et 1.29%, les rendements obtenus sont inférieurs avec 50% ( $\pm 10$ ) de Cd solubilisé au jour 2 (voir figures 5.17, 5.19

et 5.24). Les plus faibles quantités de Cd solubilisées et retrouvées dans les boues en terme de mg/L de Cd avec 1.29% de solides totaux pourraient expliquer le manque de variation dans les résultats obtenus lors de l'opération de cette cuvée. La précision sur les analyses est moins grande et il faut faire la différence entre 0.04 et 0.06 mg/L de Cd. Étant donné que la limite de détection est de 0.005 mg/L, la précision sur les valeurs est considérée peu valable à 0.05 mg/L. Les écarts dans les pourcentages de solubilisation dans la cuvée à 3.21% s'expliquent de la même façon. Étant donné la faible quantité de Cd dans les boues (0.2 mg/L), une variation de 0.03 mg/L amène un écart de 15 dans le pourcentage de solubilisation.

La solubilisation du Pb est nulle peu importe le pourcentage de solides totaux (voir figures 5.2, 5.17 et 5.19). Comme il a été mentionné à la section précédente (voir section 5.2.1), cet élément est très insoluble.

La solubilisation du Fe (Figure 5.25) diminue avec le temps dans toutes les cuvées effectuées avec les différents pourcentages de solides totaux (voir figures 5.1, 5.17 et 5.19). Du jour 0 au jour 4, dans les cuvées à 1.29%, 2.38% et 3.21% de solides totaux, la solubilisation du Fe passe de 71 à 29%, de 60 à 12% et de 35 à 2% respectivement. A la figure 5.25, il est possible de constater que la solubilisation de cet élément diminue si le pourcentage de solides totaux est plus élevé.

Selon la figure 5.26, la solubilisation des métaux semble, en général, inhibée à 3.21% de solides totaux. Le Cd constitue une exception, mais les différents résultats obtenus peuvent probablement s'expliquer par des problèmes d'analyse, en raison de la faible concentration de cet élément dans les boues. Pour le Cu, les rendements sont

supérieurs à 2.38% par rapport à 1.29% alors qu'ils demeurent à peu près égaux pour le Zn, Mn et Ni. Le comportement du Fe est unique; sa solubilisation étant plus élevée à 1.29% qu'à 2.38%. En résumé, l'augmentation du pourcentage de solides totaux à 3.21% affecterait négativement la solubilisation des métaux malgré des conditions de pH et POR semblables; cela, même si les métaux comme dans le cas du Mn et Ni ont été trouvés peu dépendants de la présence des thiobacilles. Mercier (1988) avait également observé une baisse de rendement dans la solubilisation des métaux lors de l'application du procédé sur des boues anaérobies en continu (type CSTR), avec 3% de solides totaux dans les boues du réacteur. Nous avons démontré à la section précédente (section 5.2.1), que des conditions adéquates de pH et de POR semblaient suffisantes pour assurer une solubilisation de ces éléments en quantité acceptable. La légère baisse de rendement observée à 3.21% indique que d'autres facteurs, outre les conditions de pH et de POR interviennent dans les performances des rendements de solubilisation des métaux. D'après ces résultats, près de 2.38% de solides totaux dans les boues du réacteur assure les conditions les plus adéquates permettant la solubilisation des métaux en cuinée de façon à minimiser le volume du réacteur, donc, les coûts du procédé.

### 5.2.3 Influence de la température sur le procédé de solubilisation biologique

Les figures 5.27 et 5.28 indiquent les pourcentages de solubilisation des différents métaux obtenus à 8°C avec le pH et POR correspondant. Les mêmes résultats trouvés pour la solubilisation des métaux à 14°C sont illustrés aux figures 5.29 et 5.30. Les cuvées effectuées à 20°C ont déjà été présentées aux figures 5.1 et 5.2. Les paramètres % d'inoculum et % de solides totaux sont gardés constants à 20% et 2% respectivement. Les figures 5.31 à 5.36 donnent le pourcentage de solubilisation pour chaque métal (Cu,

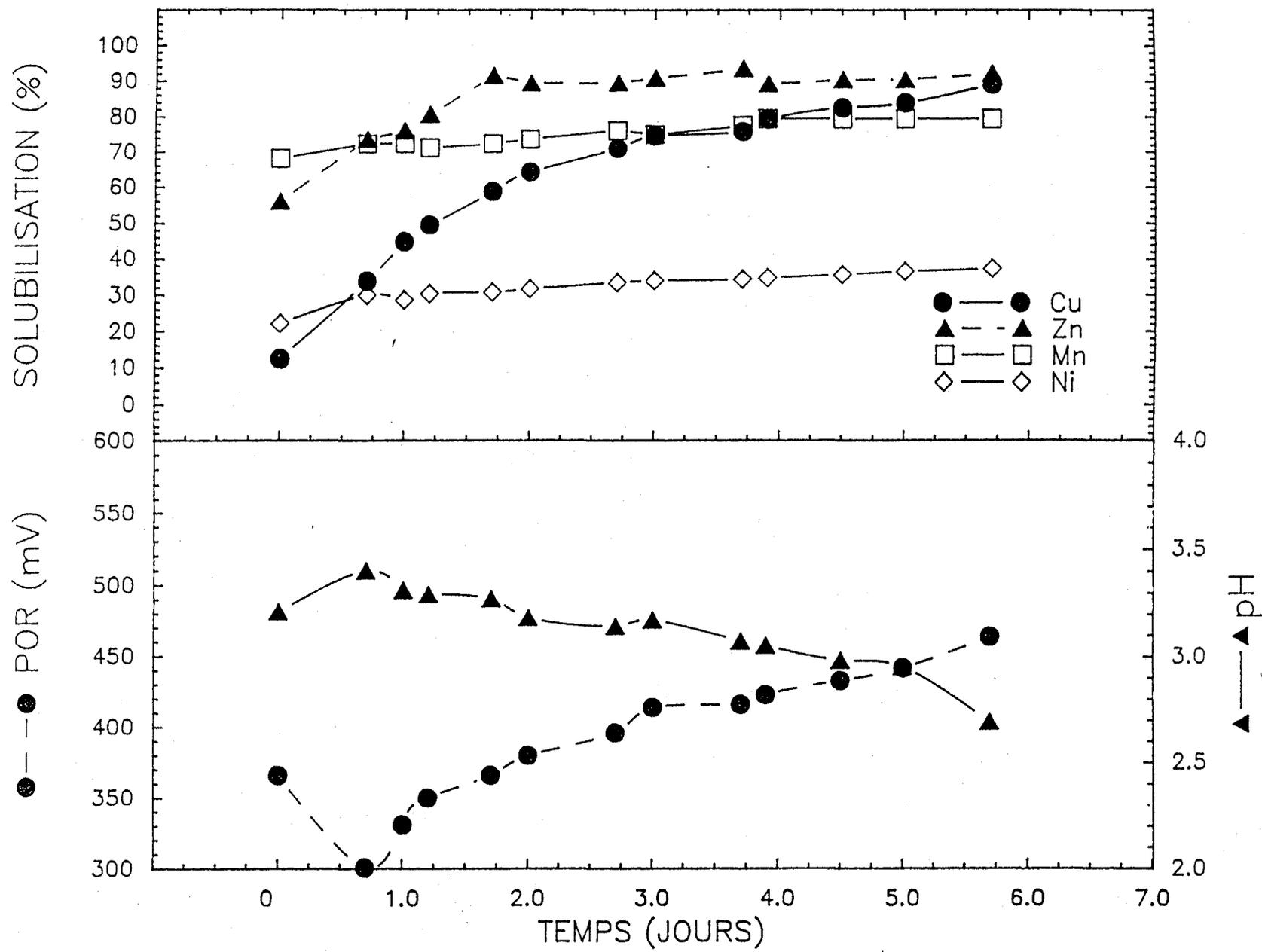


Figure 5.27: Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant en cuvee (30L) avec 20% d'inoculum à 30°C

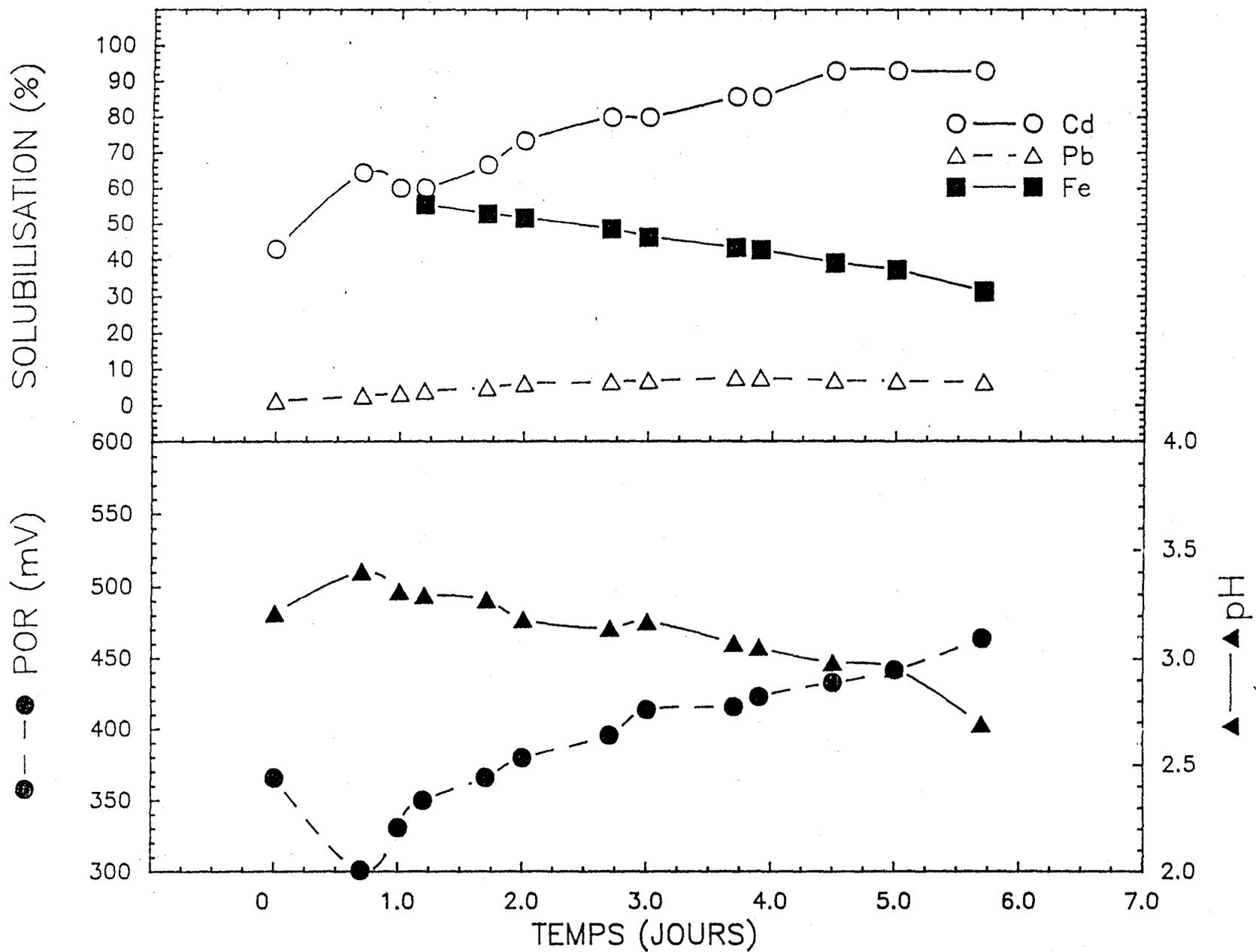


Figure 5.28: Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 20% d'inoculum à 8°C.

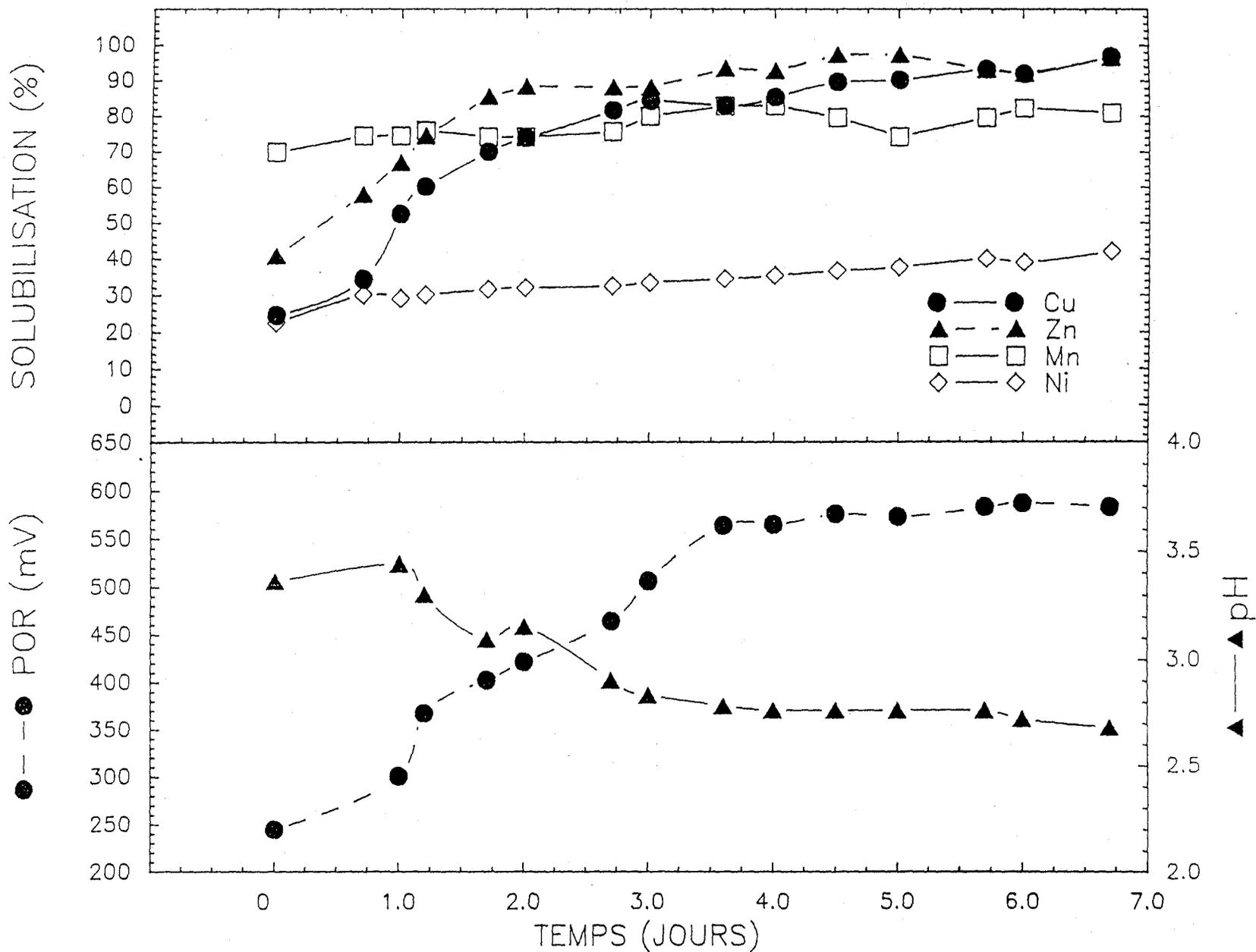


Figure 5.29: Solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni ainsi que le POR et le pH correspondant en cuvée (30L) avec 20% d'inoculum à 14°C.

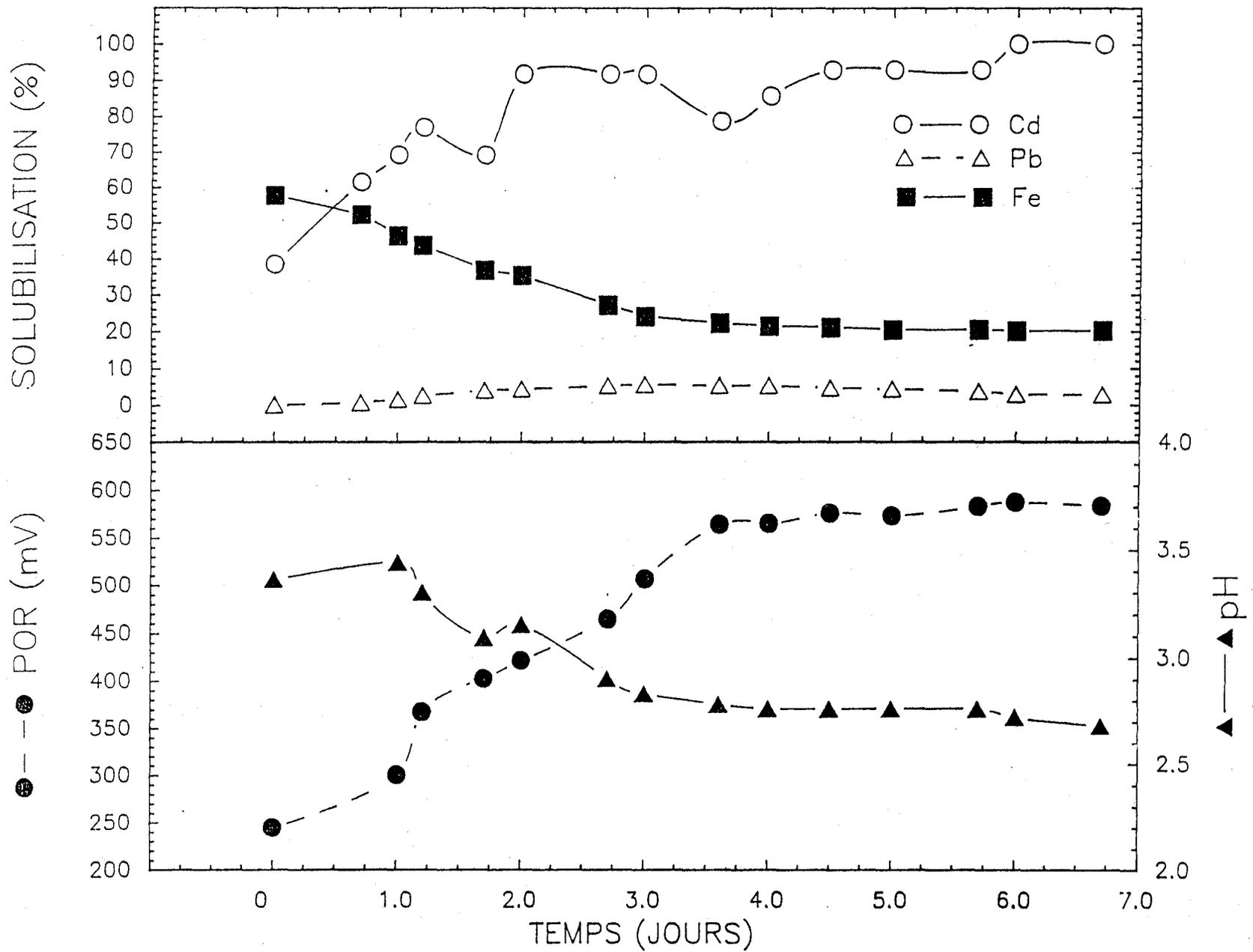


Figure 5.30: Solubilisation du Cd, Pb, Fe ainsi que le POR et le pH correspondant, en cuvée (30L), avec 20% d'inoculum à 14°C.

Zn, Mn, Ni, Cd et Fe) lors des essais effectués aux diverses températures, en fonction du temps. La figure 5.37 donne la solubilisation au jour 2 du Cu, Zn, Mn, Ni et Cd aux trois températures étudiées.

La température optimale de fonctionnement des thiobacilles se situe aux environs de 35°C. Selon Torma (1986), la température minimale devrait être aux environs de 15°C, étant donné que T. ferrooxidans est mésophile. Mais, Wong and Henry (1984a) ont obtenu de bons rendements de solubilisation pour le Cd, Ni et Zn à 10°C, même si ceux-ci demeurent inférieurs à ceux trouvés à 25°C. Les températures les plus froides des boues du digesteur aérobique (encavé dans le sol sous le bâtiment et non chauffé) étant de 8 à 10°C (Y. Argouin, de la station des eaux usées de la Haute-Bécancour, conversation téléphonique), l'influence de la température sur le procédé a été étudiée afin d'évaluer si les boues devraient être chauffées avant d'être traitées.

La solubilisation du cuivre reste semblable entre 14 et 20°C (voir figures 5.1, 5.29 et 5.31). A 8°C, les rendements de solubilisation sont inférieurs (voir figures 5.27 et 5.31) soit 64% au jour 2 à 8°C (voir figure 5.27) au lieu de 74% et 80% au jour 2 à 14°C et 20°C (voir les figures 5.29 et 5.1).

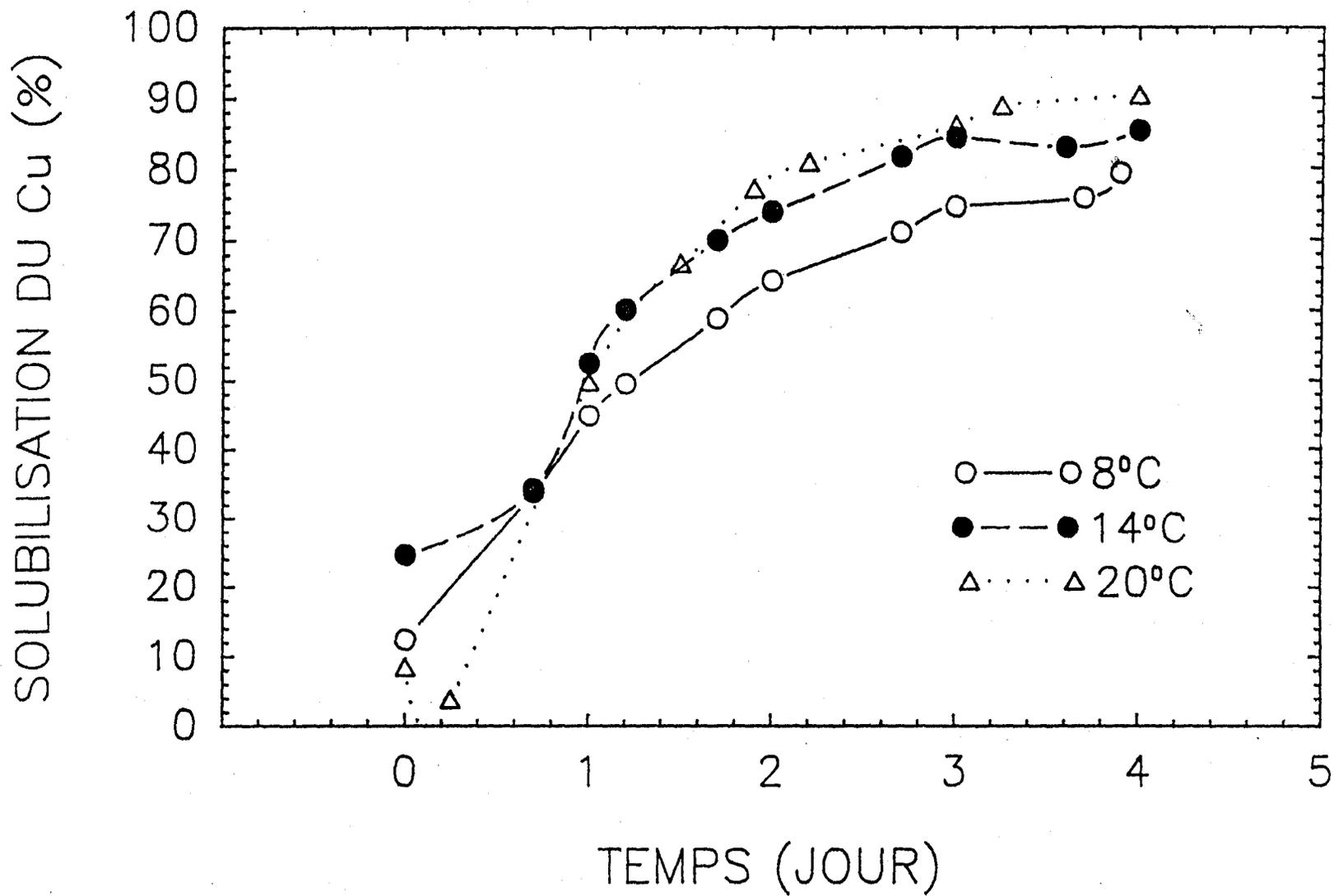


Figure 5.31: Solubilisation du Cu en fonction du temps, en cuvée, selon différentes températures de fonctionnement.

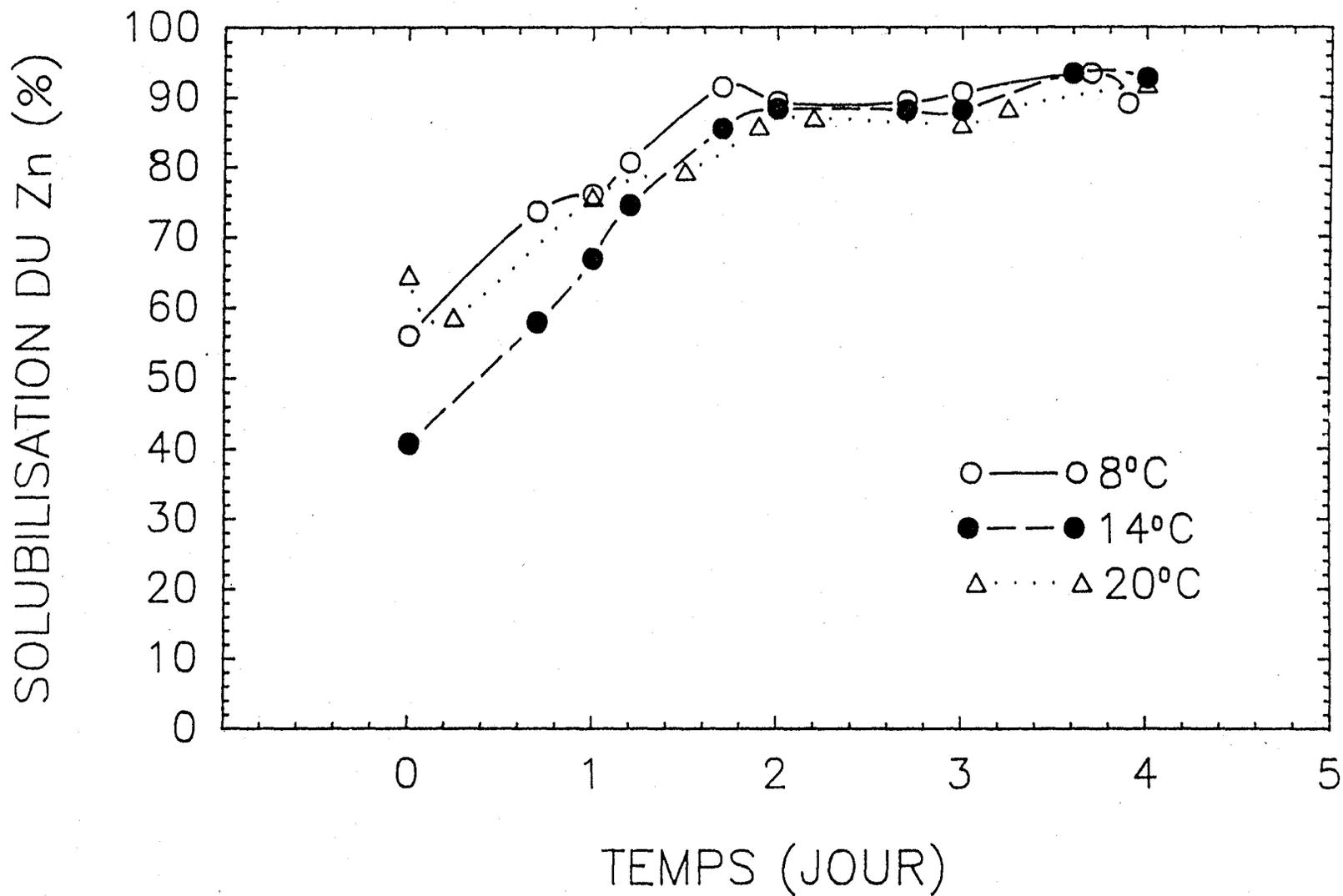


Figure 5.32: Solubilisation du Zn en fonction du temps, en cuvée, selon différentes températures de fonctionnement.

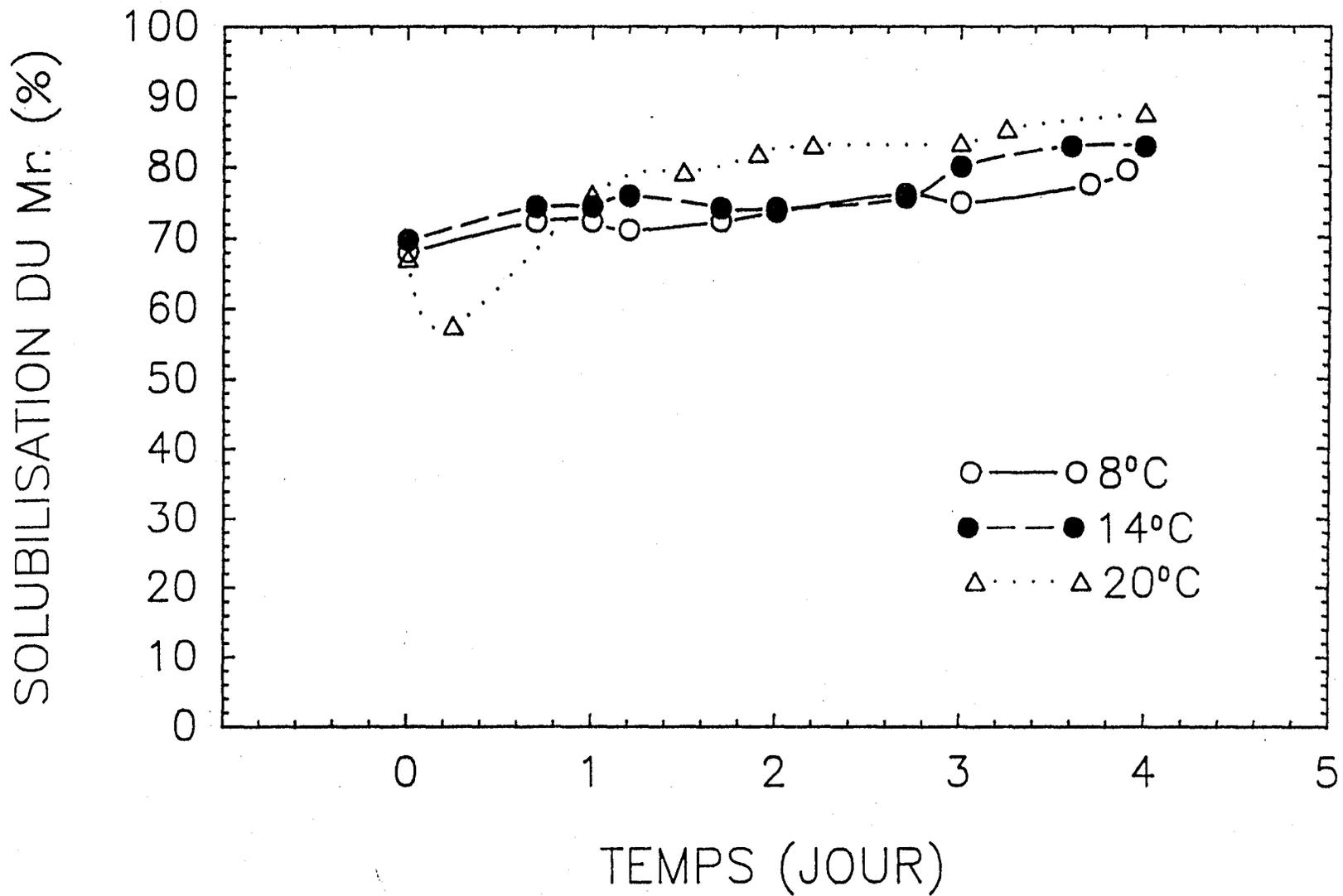


Figure 5.33: Solubilisation du Mn en fonction du temps, en cuvée, selon différentes températures de fonctionnement.

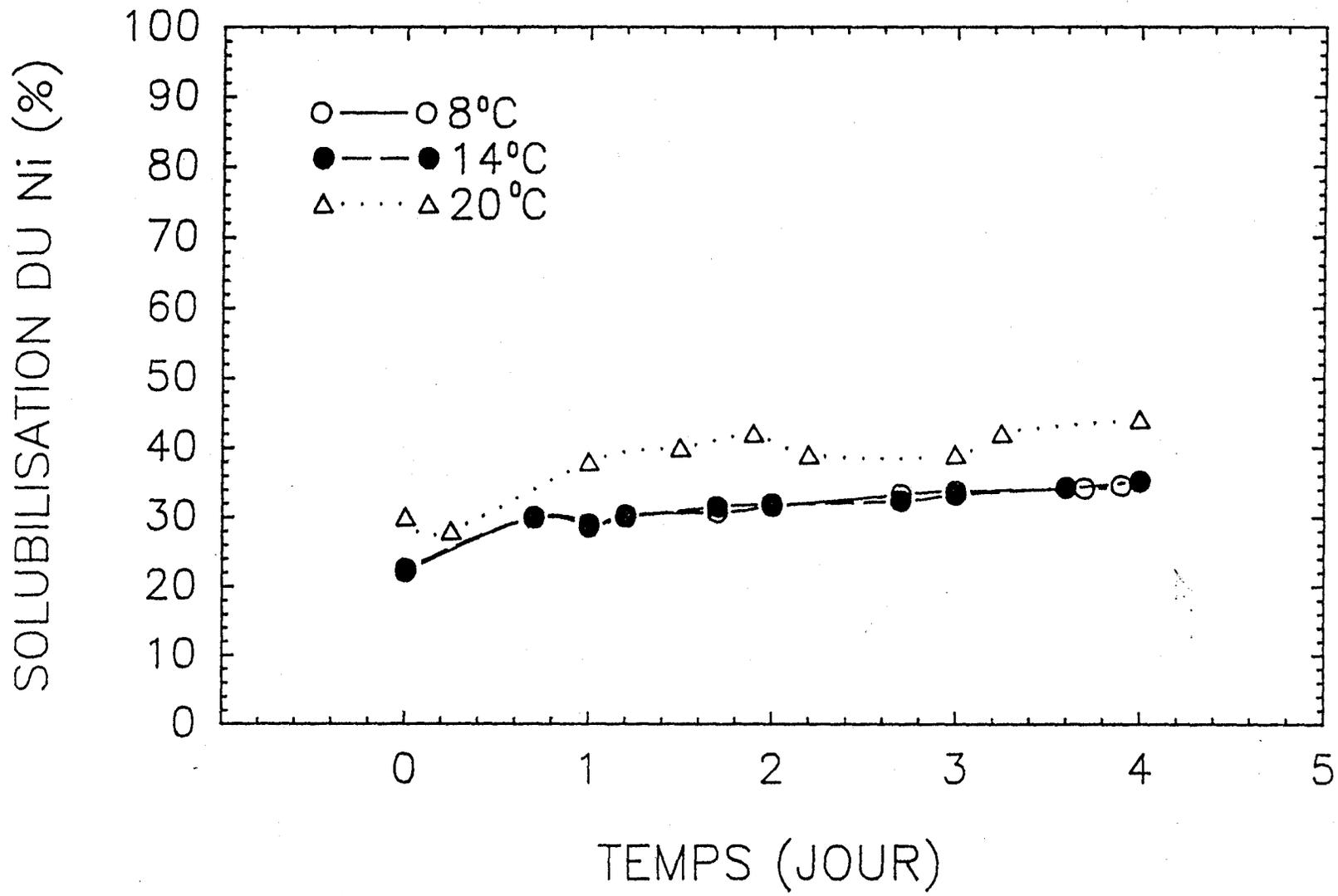


Figure 5.34: Solubilisation du Ni en fonction du temps, en cuvée, selon différentes températures de fonctionnement.

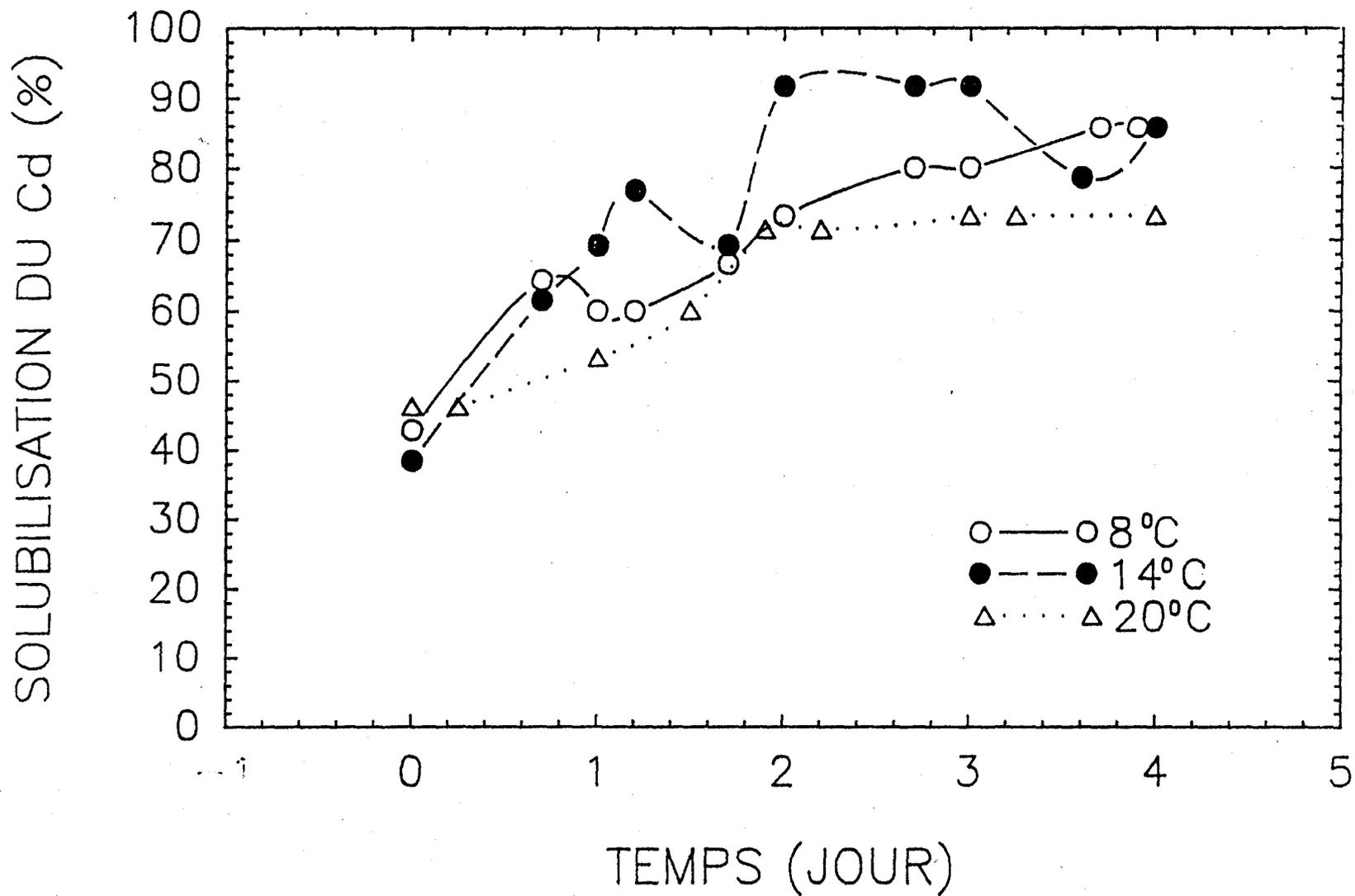


Figure 5.35: Solubilisation du Cd en fonction du temps, en cuvée, selon différentes températures de fonctionnement

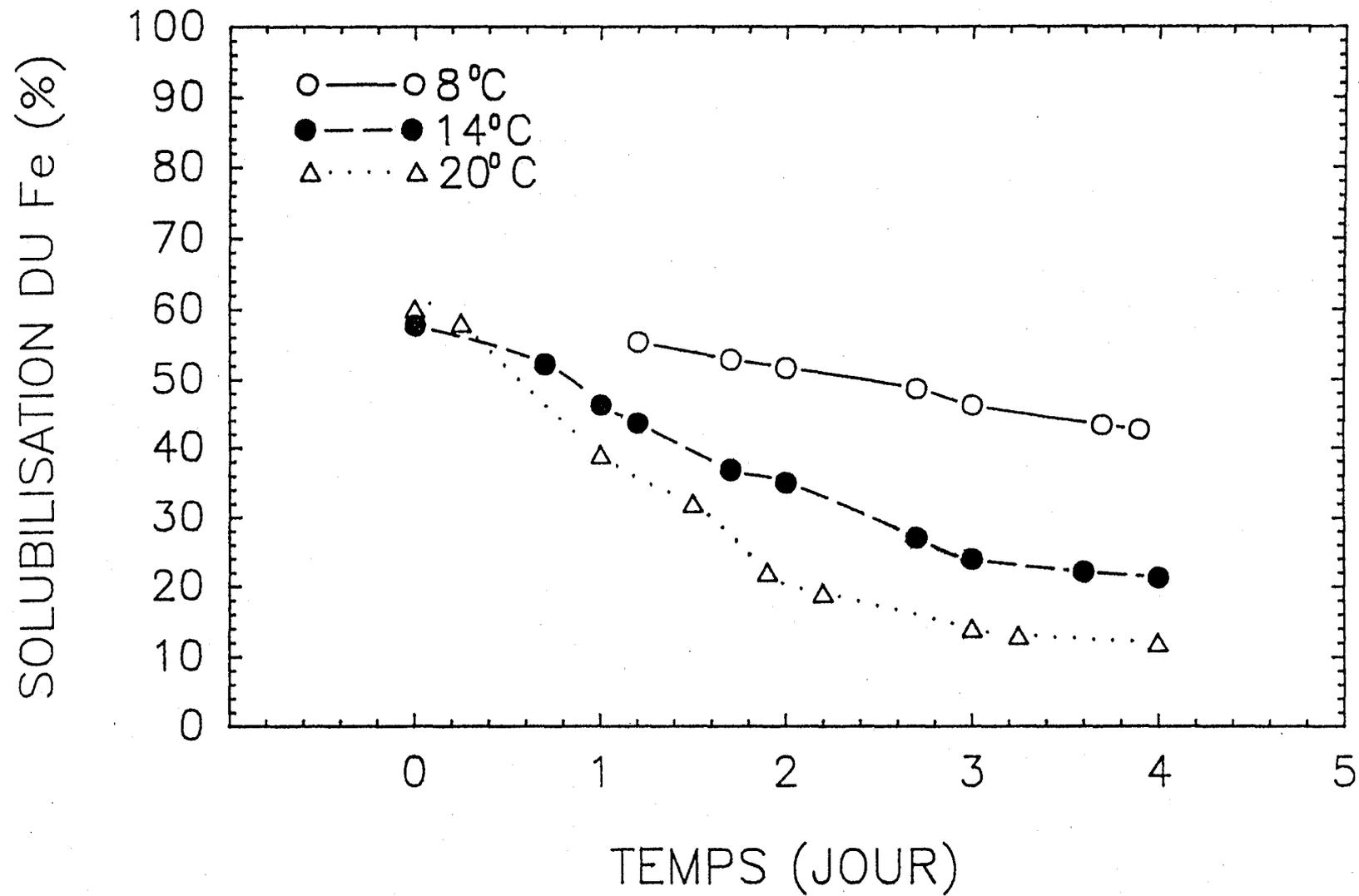


Figure 5.36: Solubilisation du Fe en fonction du temps, en cuvée, selon différentes températures de fonctionnement.

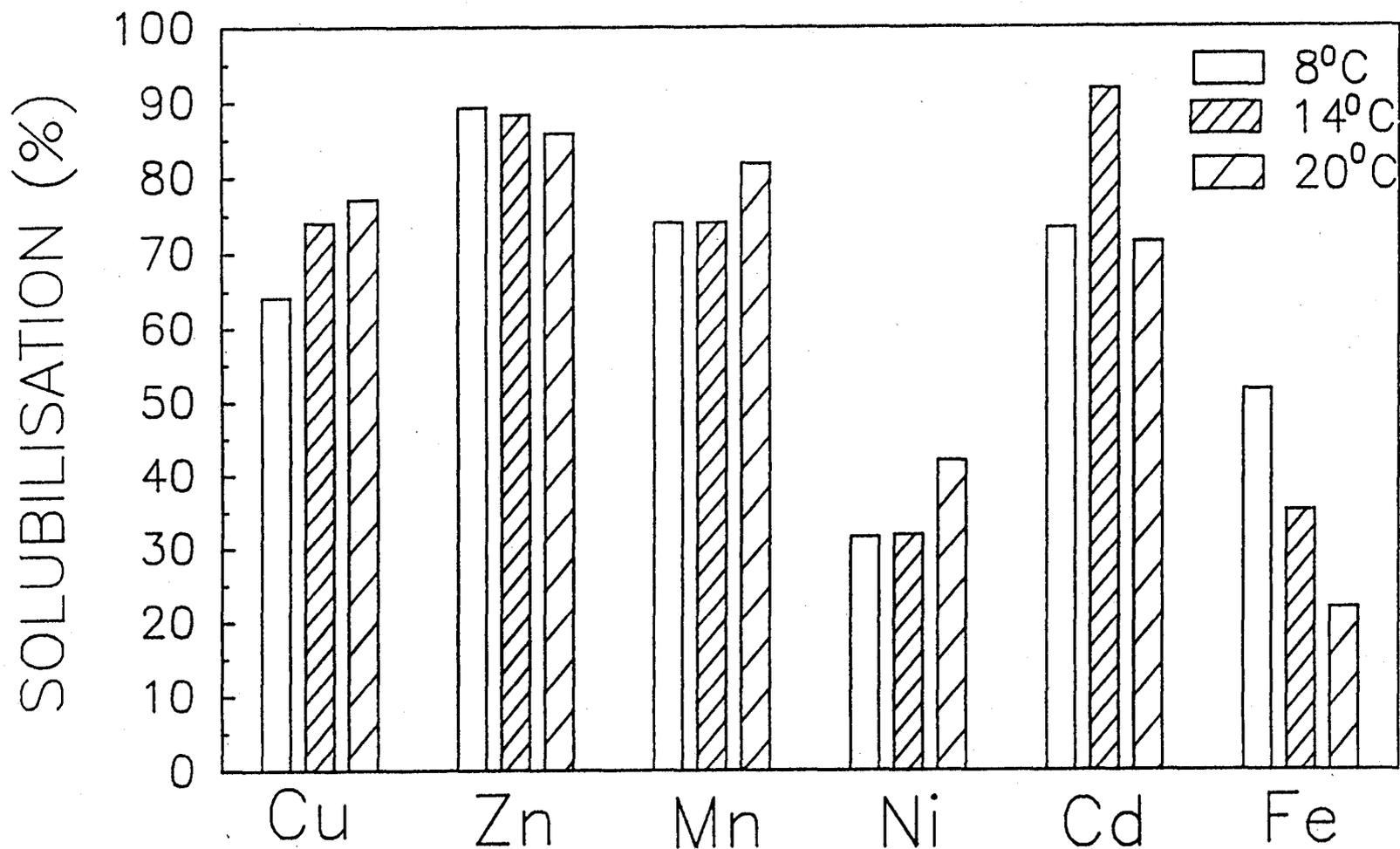


Figure 5.37: Pourcentage de solubilisation atteint après 2 jours en cuvée, par les métaux présents dans les boues selon différentes température de fonctionnement.

Pour le Zn, les rendements de la solubilisation trouvés à 8°C, 14°C et 20°C restent semblables (voir figures 5.1, 5.27, 5.29 et 5.32). Près de 89%, 88% et 86% sont solubilisés en cuvée au jour 2 à 8°C, 14°C et 20°C. L'effet de la température d'après ces essais peut donc être considéré comme pratiquement nul (voir figure 5.32), ce qui pourrait indiquer une faible intervention des bactéries pour ce métal.

Dans le cas du Mn, les rendements de solubilisation sont plus élevés à 20°C qu'à 8°C et 14°C; soit 82% de solubilisation à 20°C et 74% à 8°C et 14°C (voir figures 5.1, 5.27 et 5.29). Toutefois, de façon globale, la solubilisation du Mn demeure près de celle trouvée à 20°C (voir figure 5.33). En effet, les conditions de pH et de POR étant optimales pour le Mn entre les jours 1.7 et 3 à 14°C (pH 3,09 à 2,83 et POR = 403 à 507 mV, voir figure 5.29), il est probable que la quantité de Mn ait été sous-estimée pour ces jours (1.7 à 3 jours). Après la solubilisation du Mn à 14°C retrouve les mêmes rendements qu'à 20°C. A 8°C, de façon générale, la solubilisation demeure inférieure de près de 10% à celle trouvée à 20°C entre les jours 0 et 4.

Près de 32% du Ni est solubilisé après 2 jours, à 8 et 14°C (voir figures 5.27 et 5.29) et ce pourcentage grimpe à 42% à 20°C (voir figure 5.1). La solubilisation de cet élément semble donc augmenter avec une élévation de la température (voir figure 5.34). Toutefois, il faut demeurer prudent dans l'interprétation d'une différence de 10% qui, étant donné la faible concentration du Ni, ne correspond qu'à une différence de 0,15 mg/L de Ni.

Plus de 71 et 73% du Cd sont solubilisés à 20°C et 8°C (voir figures 5.2 et 5.28). Les résultats plus élevés trouvés à 14°C (voir figure 5.30) suggèrent fortement des erreurs

d'analyse (figure 5.35); les échantillons ont été contaminés ou la quantité de Cd solubilisé a été surévaluée. A partir du Cd solubilisé à 8 et 20°C et dans la mesure où la faible quantité de Cd permet d'interpréter le comportement de cet élément, la température ne semble pas influencer la solubilisation du Cd (voir figure 5.35).

Le plomb, comme il a été mentionné aux précédentes sections, demeure hautement insoluble peu importe la température (voir figures 5.2, 5.28 et 5.30). La solubilisation du Fe atteint au jour 2, 52% à 8°C (voir figure 5.28), 35% à 14°C (voir figure 5.30) et 22% à 20°C (voir figure 5.2). A la figure 5.36, il est clairement démontré que la solubilisation de cet élément diminue à mesure que la température augmente. Le Fe a donc, ici, tout comme dans le cas du pourcentage d'inoculum étudié à la section 5.2.1, un comportement inverse à celui du cuivre.

Donc, de façon globale, tel que démontré à la figure 5.37, les rendements sont un plus élevés à 20°C par rapport à 14°C, pour le Cu, Mn et Ni. Pour la solubilisation du Zn, la température ne semble pas avoir d'influence. Dans le cas du Fe, sa solubilisation diminue avec l'augmentation de la température. Ces résultats sont en accord avec la température optimale de fonctionnement des thiobacilles décrite dans la littérature. Toutefois, la baisse observée à 14°C et même 8°C dans le cas du Cu n'est pas très élevée. Le fait que le cuivre et le fer soient plus fortement influencés par la température tend à démontrer que l'effet biologique pour la solubilisation de ces 2 métaux est plus important. Le zinc, pour sa part, semble se solubiliser de façon chimique car il est peu influencé par la température et il est probable qu'il solubilise assez facilement lorsque le pH a une valeur plus faible que la valeur seuil de pH = 5.8 identifiée lors d'études antérieures (Couillard et al., 1990b, 1990c).

Le facteur  $Q_{10}$  est souvent employé (Guay *et al.*, 1975) pour évaluer quantitativement l'effet de la température sur la solubilisation:

$$Q_{10} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\left( \frac{10}{T_2 - T_1} \right)} \quad (\text{Trumbore, 1966})$$

où  $V_2$  et  $V_1$  sont les vitesses d'oxydation aux températures  $T_2$  et  $T_1$  et  $Q_{10}$  est le coefficient de mesure d'augmentation de la métabolisation microbienne pour une élévation de température de 10 degré Kelvin.

Le calcul de ce coefficient pour les essais à 20°C (29.73 mg Cu/L solubilisé en 2 jours de 38.55 mg Cu/L de présent (77.1%) et à 8°C (17.90 mg Cu/L solubilisé en 1.9 jours de 27.95 mg Cu/L de présent (64.9%) donne une valeur de  $Q_{10} = 1.55$ . Cependant, cette valeur est légèrement biaisée car les 2 essais n'ont pas eu exactement la même teneur totale en cuivre. Une façon d'enlever ce biais est de relativiser la valeur de solubilisation en prenant le pourcentage solubilisé pour les valeurs  $V_2$  et  $V_1$ . De cette façon, le  $Q_{10}$  prend une valeur de 1,15, une diminution de 10°C (ou Kelvin) amènera donc un abaissement de l'efficacité de 15%. Entre 20°C et 14°C le  $Q_{10} = 1,07$  lorsque calculé avec le pourcentage de solubilisation. Globalement, il est possible de constater qu'une diminution de 10°C amène une diminution de la solubilité de 7 à 15%, ceci concorde assez bien avec la diminution d'efficacité d'environ 30% qu'ont observé Wong et Henry (1984a) pour un passage de la température de 25°C à 10°C ( $\Delta$ : 15°C) lors du traitement de boues anaérobies en cuvée.

Cette baisse ne justifie pas le chauffage des boues préalablement à la décontamination des boues, lors des mois d'opération les plus froids. Le procédé pourrait s'appliquer en tout temps immédiatement aux boues à la sortie du digesteur aérobie.

En résumé, les résultats obtenus en cuvée avec les boues de la Haute-Bécancour permettent de conclure, notamment en ce qui concerne le Cu, que l'application du procédé peut se faire sur des cuvées inoculées avec 20% d'inoculum et contenant en moyenne près de 2.38% de solides totaux. De faibles diminutions de rendement (-15%) ont été observées à 8°C. Cependant, des digesteurs aérobies bien construits (encavés dans le sol avec couvercle pour l'hiver) maintiennent leurs températures entre 13°C et 25°C à l'année longue en Ontario (Ahlberg et Boyko, 1972). La baisse de rendement par de faibles températures (< 14°C) semble peu probable. En général, la solubilisation du Fe est indicative des rendements de solubilisation atteints par le procédé. C'est-à-dire que la solubilisation du Fe diminue à mesure que les rendements de solubilisation des autres métaux, notamment le Cu, augmentent. Ce fait peut probablement s'expliquer par le passage du Fe sous une forme ferrique et, donc, plus insoluble causée par l'oxydation bactérienne à mesure que les thiobacilles oxydent le fer (voir mécanisme indirect figure 2.1). Parallèlement, la solubilisation du Cu est augmentée.

#### 5.2.4 Détermination du coefficient volumétrique du transfert d'oxygène ( $K_L a$ ) et du taux de consommation d'oxygène des bactéries (TCO).

Le coefficient volumétrique du transfert d'oxygène ( $K_L a$ ) et le taux de consommation en oxygène (TCO) sont des paramètres importants car ils déterminent le degré d'aération requis et l'efficacité de celle-ci. Ces paramètres ont été déterminés pour la cuvée avec 2.38% ST, avec 20% d'inoculum à 20°C. La détermination du  $K_L a$  et TCO dans chaque cas demande à ce que l'aération soit interrompue pendant près de 3 heures (sans agitation) afin d'abaisser suffisamment la concentration en oxygène; il a, donc, été impossible de tester les trois taux d'aération la même journée. Les taux d'aération de

0.05 et 0.13 VVM ont été expérimentés au jour 2 et le taux de 0.25 VVM au jour 3.0. Ce faible abaissement de la concentration en oxygène donne une première évaluation grossière du TCO, en prenant un abaissement de 6.5 mg O<sub>2</sub>/L (9.2-2.7) en 180 min. on peut déduire une diminution de la concentration en oxygène de 0.036 mg O<sub>2</sub>/L•min.

Les figures 5.38 à 5.40 présentent l'augmentation de la concentration de l'oxygène dissous en fonction du temps pour les trois différents taux d'aération. Sur ces figures, il est possible de constater que pour les taux d'aération de 0.13 et 0.25 VVM, la teneur en oxygène se stabilise après 24 minutes environ (figures 5.38 et 5.39) alors qu'avec 0.05 VVM ceci se produit après 40 à 50 minutes (figures 5.40). Ceci indique déjà une efficacité supérieure pour 0.13 VVM et 0.25 VVM. Des graphiques 5.38 à 5.40, il est possible d'établir une équation du 2<sup>e</sup> degré qui décrit l'évolution de la concentration en oxygène dissous C en fonction du temps (voir tableau 5.1). La dérivée dC/dt est alors évaluée. Ces 2 équations permettent d'établir que pour des temps (t), les valeurs de C et de dC/dt puis sur la figure 5.41, les valeurs dC/dt sont tracées en fonction de C. L'ordonnée à l'origine de la figure 5.41 est égale à b qui vaut  $K_L a C_{SW} - TCO$  (Ramalho, 1983 ou section 3.5.4) et les pentes des droites (figure 5.41) ont les valeurs  $-K_L a (C_{SW} = \text{concentration à saturation de l'oxygène dans le milieu visé})$ . Le tableau 5.1 contient tous les résultats de ce travail. Les  $K_L a$  à 0.13 et 0.25 VVM sont identiques et ont une valeur double de ceux à 0.05 VVM, ceci signifie qu'il est inutile de fournir 0.25 VVM d'aération puisque 0.13 VVM transfère la même quantité d'oxygène. Un taux d'aération de 0.05 VVM pourrait peut être se révéler suffisant étant donné que la concentration en oxygène dissous monte à 8 mg/L après 40 à 50 minutes. Cette faible demande en O<sub>2</sub> est due aux très faibles TCO qui varient de 0.01 à 0.05 mg O<sub>2</sub>/L min. En fait, les thiobacilles en biohydrométallurgie ne requièrent que 2.5% de saturation en oxygène

(Bos et al., 1986). Dans des travaux antérieurs, il a été démontré que les thiobacilles consomment 5 fois moins d'oxygène que les hétérotrophes de la digestion aérobie (Couillard et al., 1990c; Mercier, 1988). Lors de la digestion de boues en aérobiose, les hétérotrophes consommaient en moyenne 0.506 mg O<sub>2</sub>/L min. (Couillard et al., 1990c). Lors des essais actuels, une variation entre 0.01 et 0.05 mg O<sub>2</sub>/L min. n'a pas de signification car il s'agit d'un test (TCO) qui n'est précis qu'au dixième d'unité environ. Cependant, ces données permettent une fois de plus de démontrer que le taux de consommation d'oxygène de ces bactéries est faible, ce qui est avantageux car cela permet de n'utiliser qu'un faible taux d'aération environ 5 fois inférieur au taux d'une digestion aérobie. Ceci n'est vrai que dans le cas où les boues aérobies sont bien oxygénées avec un POR > 200 mV avant l'inoculation. Le POR des boues aérobies peut souvent être plus faible lorsque, par exemple, la digestion est incomplète ou lorsque les boues ont été laissées sans aération. Ahlberg et Boyko (1972) affirment qu'une boue bien digérée (aérobie) a un POR supérieur à 400 mV, mais, ce seuil n'a jamais été atteint lors d'échantillonnages de boues aérobies que nous avons effectués au Québec. La plupart du temps, le POR dans les digesteurs aérobies que nous avons visités se situe aux environs de 250 mV ce qui ne cause pas de problème au procédé actuel. L'application du procédé à l'échelle pilote permettrait de mieux cerner ce problème et d'identifier un taux d'aération efficace et économique.

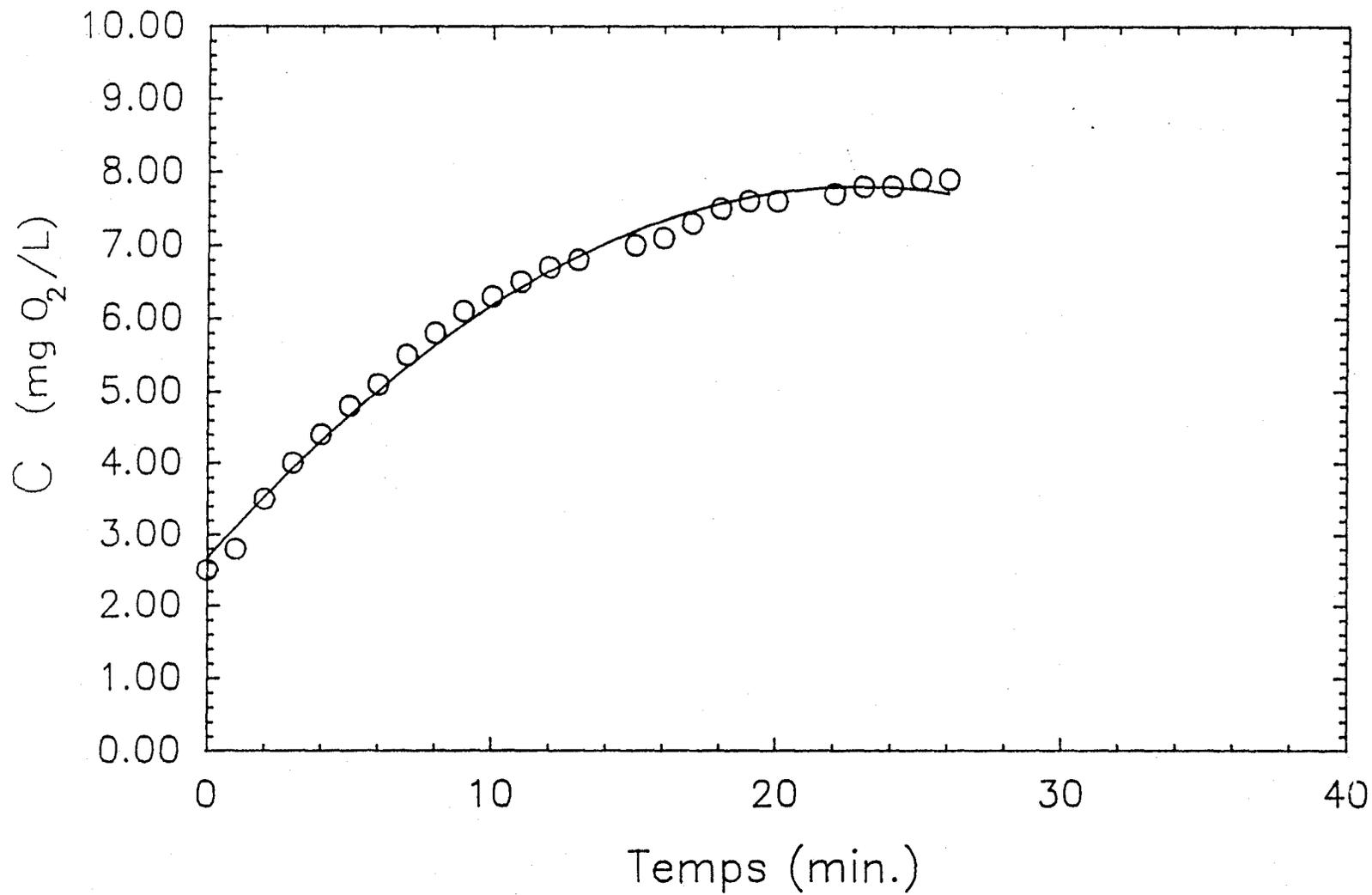


Figure 5.38: Augmentation de la concentration en oxygène en fonction du temps lors de la détermination du  $K_L a$  avec 0.25 VVM d'aération au jour 3.0.

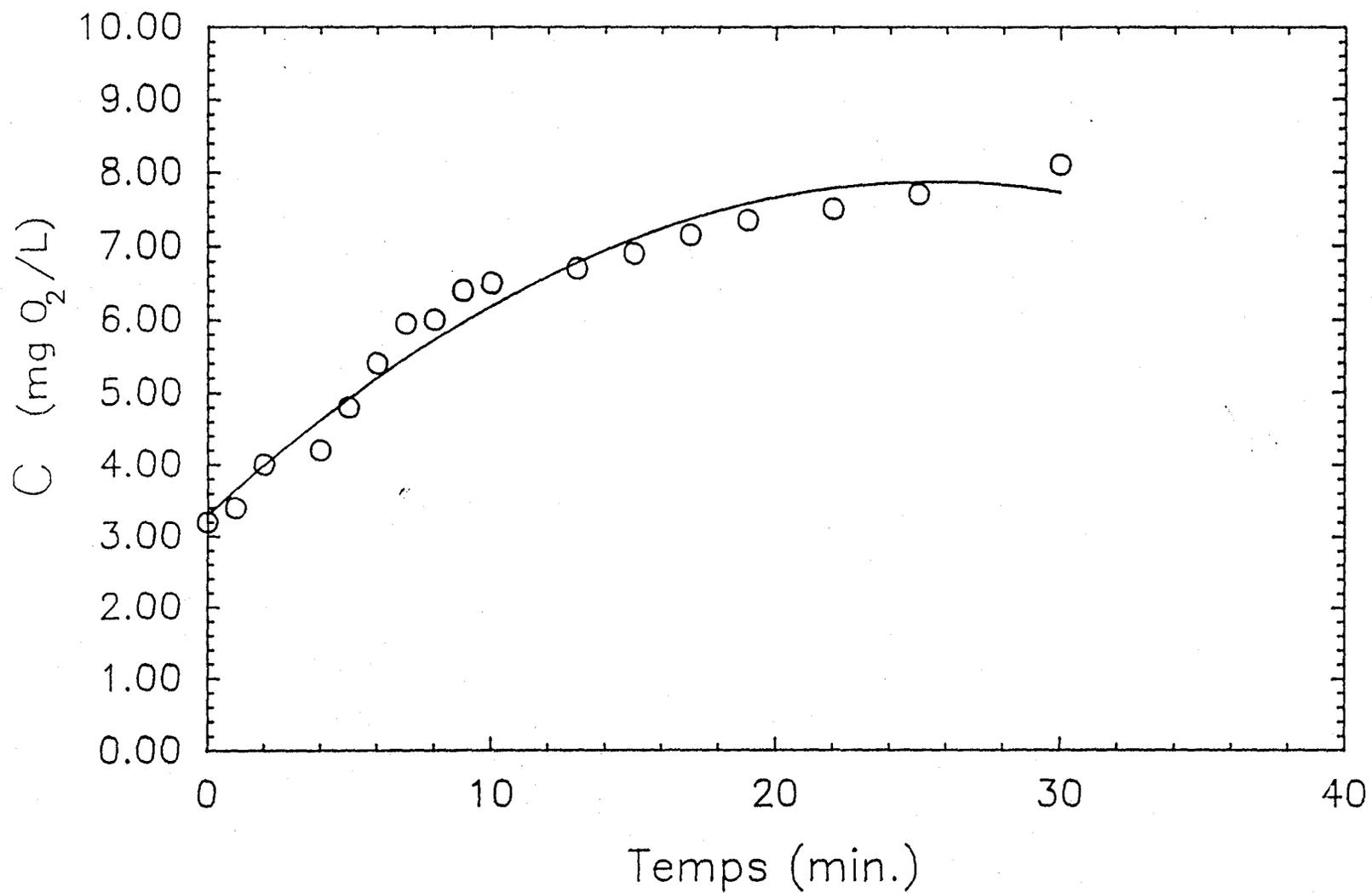


Figure 5.39: Augmentation de la concentration en oxygène en fonction du temps lors de la détermination du  $K_L a$  avec 0.13 VVM d'aération au jour 2.0.

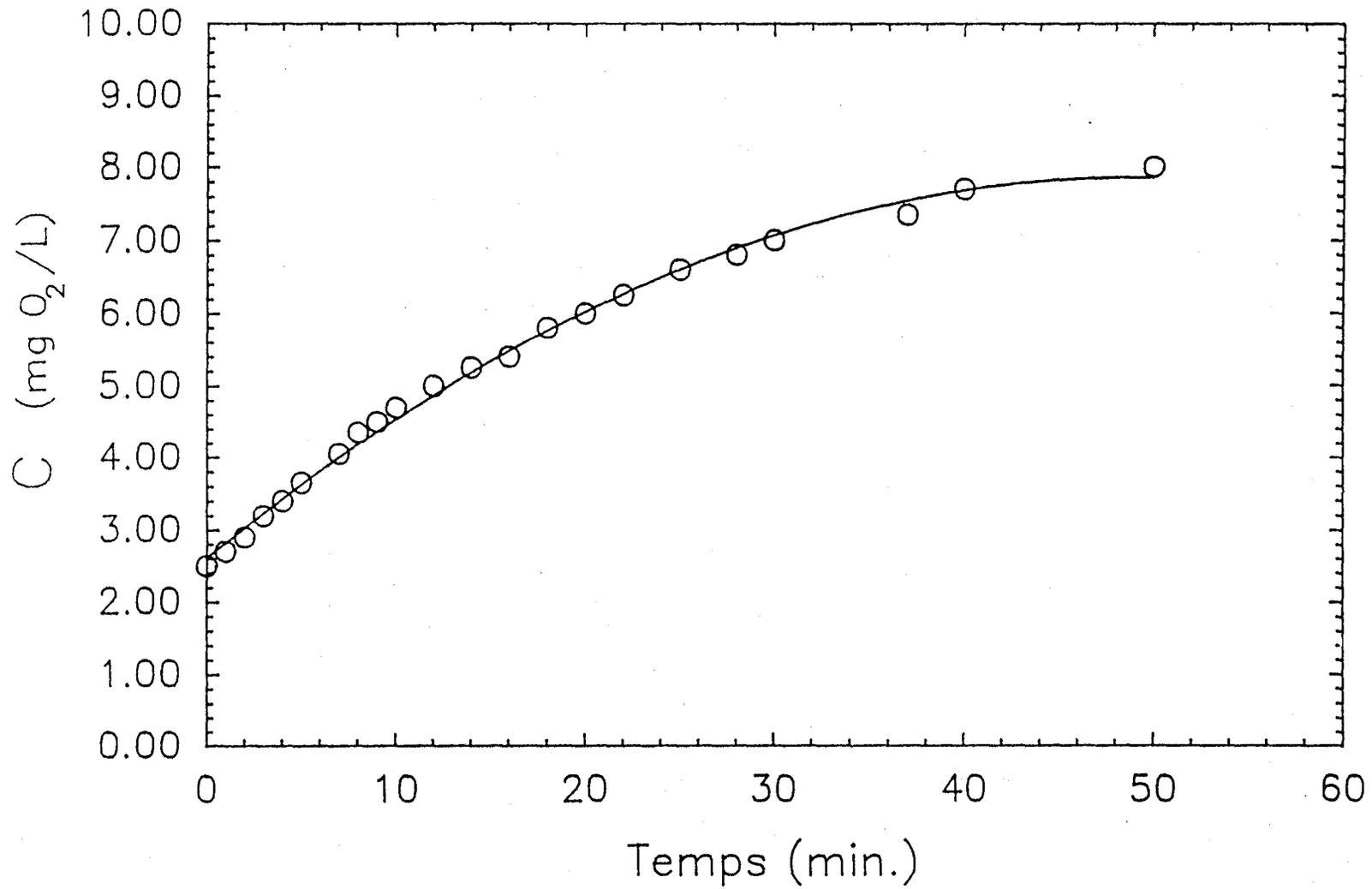


Figure 5.40: Augmentation de la concentration en oxygène en fonction du temps lors de la détermination du  $K_L a$  avec 0.05 VVM d'aération au jour 2.0.

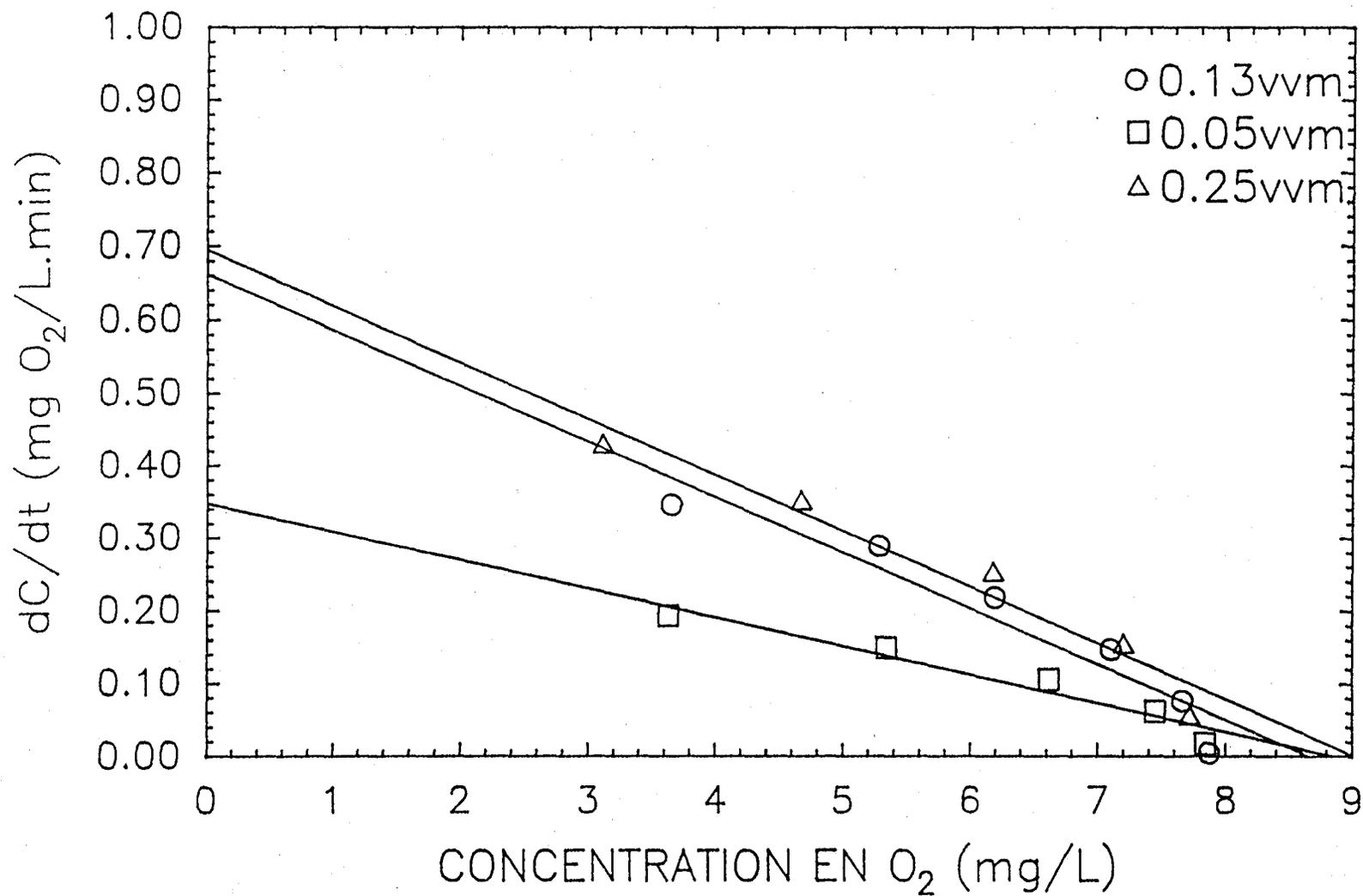


Figure 5.41: Graphique de la concentration d'oxygène en fonction du temps ( $dC/dt$ ) versus la concentration d'oxygène pour les essais à 0.05, 0.13 et 0.25 VVM d'aération.

Tableau 5.1: Données et équations servant à l'estimation de  $K_L a$  et du TCO

Taux d'aération (volume d'air par volume de réacteur par minute)	Équation de $C = f(t)$ et $= dC/dt$	Régressions linéaires de la figure 5.41 $dC/dt$ vs $C^{*1}$	Calcul du TCO selon <sup>*2</sup> $b = K_L a C_{sw} - TCO$	$K_L a$ $h^{-1}$	TCO $mgO_2/L \cdot min.$
0.05 VVM	$C = -2.2 \times 10^{-3}t^2 + 0.215t + 2.61$ $dC/dt = -4.4 \times 10^{-3}t + 0.215$	$dC/dt = -0.039C + 0.348$ $r = 0.971$	$0.348 = (0.039) 9.2 - TCO$	2.34	0.01
0.13 VVM	$C = -7.09 \times 10^{-3}t^2 + 0.36t + 3.30$ $dC/dt = 1.42 \times 10^{-2}t + 0.36$	$dC/dt = -0.077C + 0.662$ $r = 0.957$	$0.662 = (0.077) 9.2 - TCO$	4.62	0.05
0.25 VVM	$C = -9.87 \times 10^{-3}t^2 + 0.45t + 2.67$ $dC/dt = -1.97 \times 10^{-2}t + 0.45$	$dC/dt = -0.077C + 0.695$ $r = 0.976$	$0.695 = (0.077) 9.2 - TCO$	4.62	0.01

\*1  $-K_L a$  = pente du graphique  $dC/dt$  vs  $C$

\*2  $b$  = ordonnée à l'origine

\*2  $C_{sw}$  = concentration d'oxygène dans la boue à saturation (9.2 mg/L)

## **CHAPITRE 6**

### **Étude des facteurs contrôlant la solubilisation des métaux dans les boues de la Haute-Bécancour**

## 6 Étude des facteurs contrôlant la solubilisation des métaux dans les boues de la Haute-Bécancour

### 6.1 Objectifs

Ce chapitre vise l'étude de l'influence des paramètres pH et POR (potentiel d'oxydo-réduction) sur la solubilisation des métaux en cuvée dans des boues aérobies. Des régressions ont été tracées entre le pH et le POR et la quantité de métaux solubilisés dans le réacteur (mg/L) lors de l'application du procédé.

### 6.2 Résultats et discussions

Tous les résultats concernant les différentes régressions effectuées entre les paramètres pH et POR et la solubilisation des métaux, ainsi que les calculs statistiques relatifs à ces régressions, sont présentés aux annexes 11 à 18. Les valeurs de solubilisation utilisées pour effectuer ces régressions sont celles obtenues lors de l'application du procédé en cuvée sur les boues aérobies de la Haute-Bécancour à 8°C, 14°C et 20°C, à 10%, 20% et 30% d'inoculum (se référer aux résultats bruts présentés aux annexes 1 à 10).

Le tableau 6.1 présente les équations des régressions, ainsi que le coefficient de corrélation ( $r$ ), la signification statistique, l'intervalle de confiance sur la pente et le seuil de solubilisation obtenu à partir des équations pour chacun des métaux. Les mêmes informations mais, relatives à la relation existant entre le pH et le POR sont indiquées. Seul le plomb n'est pas traité dans ce tableau en raison de sa solubilisation nulle.

Tableau 6.1: Relation entre la solubilisation des métaux Cu, Zn, Mn, Ni, Cd, Fe, le POR et le pH.

Variable y	Variable x	Régression linéaire Sol = solubilisation du métal en mg/L	n	r	r <sup>2</sup>	Signif. Statist. (t value)	Seuil de solubilisation (pH ou POR)	Intervalle de confiance sur la pente (niveau de con- fiance à 95%)
Cu (mg/L)	pH	Sol = -21.50(pH) + 86.24	62	-0.89	0.80	oui	4.01	[-24.25; -18.74]
	POR (mV)	Sol = 0.093(POR) - 16.13	39* <sup>1</sup>	0.93	0.86	oui	173	[0.08; 0.105]
Zn (mg/L)	pH	Sol = -5.74(pH) + 30.59	62	-0.80	0.64	oui	5.32	[-6.84; -4.64]
	POR (mV)	Sol = 0.018(POR) + 5.27	62	0.82	0.68	oui	-293	[0.015; 0.021]
Mn (mg/L)	pH	Sol = -1.81(pH) + 11.57	62	-0.56	0.31	oui	6.4	[-2.51; -1.11]
	POR (mV)	Sol = 0.00417(POR) + 4.24	62	0.42	0.17	oui	-1017	[1.82 x 10 <sup>-3</sup> ; 6.5 x 10 <sup>-3</sup> ]
Ni (mg/L)	pH	Sol = -0.35(pH) - 2.03	62	-0.39	0.15	oui	5.8	[-0.564; -0.136]
	POR (mV)	Sol = 8.11 x 10 <sup>-4</sup> (POR) + 0.62	62	0.29	0.09	oui	-764	[1.3 x 10 <sup>-4</sup> ; 6.8 x 10 <sup>-4</sup> ]
Cd (mg/L)	pH	Sol = -0.045(pH) + 0.24	62	-0.71	0.50	oui	5.33	[-0.055; -0.032]
	POR (mV)	Sol = 1.53 x 10 <sup>-4</sup> (POR) + 0.042	62	0.79	0.62	oui	-274	[-1.22 x 10 <sup>-4</sup> ; 1.83 x 10 <sup>-4</sup> ]
Fe (mg/L)	pH	Sol = 363.6(pH) - 742.2	62	0.77	0.59	oui	2.04	[286; 441]
	POR (mV)	Sol = -1.20(POR) + 881.7	62	-0.83	0.69	oui	735	[-1.41; -0.99]
pH	POR (mV)	pH = -0.0027(POR) + 4.22	62	-0.89	0.80	oui	pas de sens physique	[-3.09 x 10 <sup>-3</sup> ; -2.38 x 10 <sup>-3</sup> ]

\*1 Valeur de POR ≤ 500 mV

La relation entre le POR et le pH est indiquée à la figure 6.1, alors que les figures 6.2 à 6.13 illustrent les relations qui ont été établies entre le pH ou le POR et les quantités respectives de Cu, Zn, Mn, Ni, Cd et Fe solubilisées (mg/L) dans le réacteur. Toutes les régressions s'appliquent dans les gammes de concentration en métaux des boues de la Haute-Bécancour (voir tableau 3.1).

### 6.2.1 Relation entre le pH et le POR

Une régression significative a pu être établie entre le pH et le POR (voir tableau 6.1 et figure 6.1), avec un facteur de corrélation  $r$  de -0.89 et un  $r^2 = 0.80$ . Cela signifie que 80% de la variation de pH est expliquée par une montée dans les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction (POR), lors de l'application du procédé de solubilisation biologique. Dans le chapitre 4, il a été mentionné que les thiobacilles occasionnent une diminution dans les valeurs de pH, en même temps qu'une augmentation dans le potentiel d'oxydo-réduction. Sans bactérie (stérile), le pH descendait seulement de 0.8 unité au lieu de 1.4 unités et le POR ne montait pas plus haut que 300 mV au lieu de 550 mV. Sans bactéries, aucune corrélation significative ( $n = 10$ ) n'a pu être établie entre le pH et le POR (se référer aux valeurs brutes de l'annexe 3 et aux calculs statistiques de l'annexe 11). La corrélation entre le pH et le POR est, donc, indicative de la présence des thiobacilles.

### 6.2.2 Le cas du cuivre

Les relations existant entre les paramètres pH et POR et la solubilisation du Cu ont déjà été établies dans des travaux antérieurs dans des boues anaérobies et aérobies (Couillard et al., 1991, 1990b, 1990c).

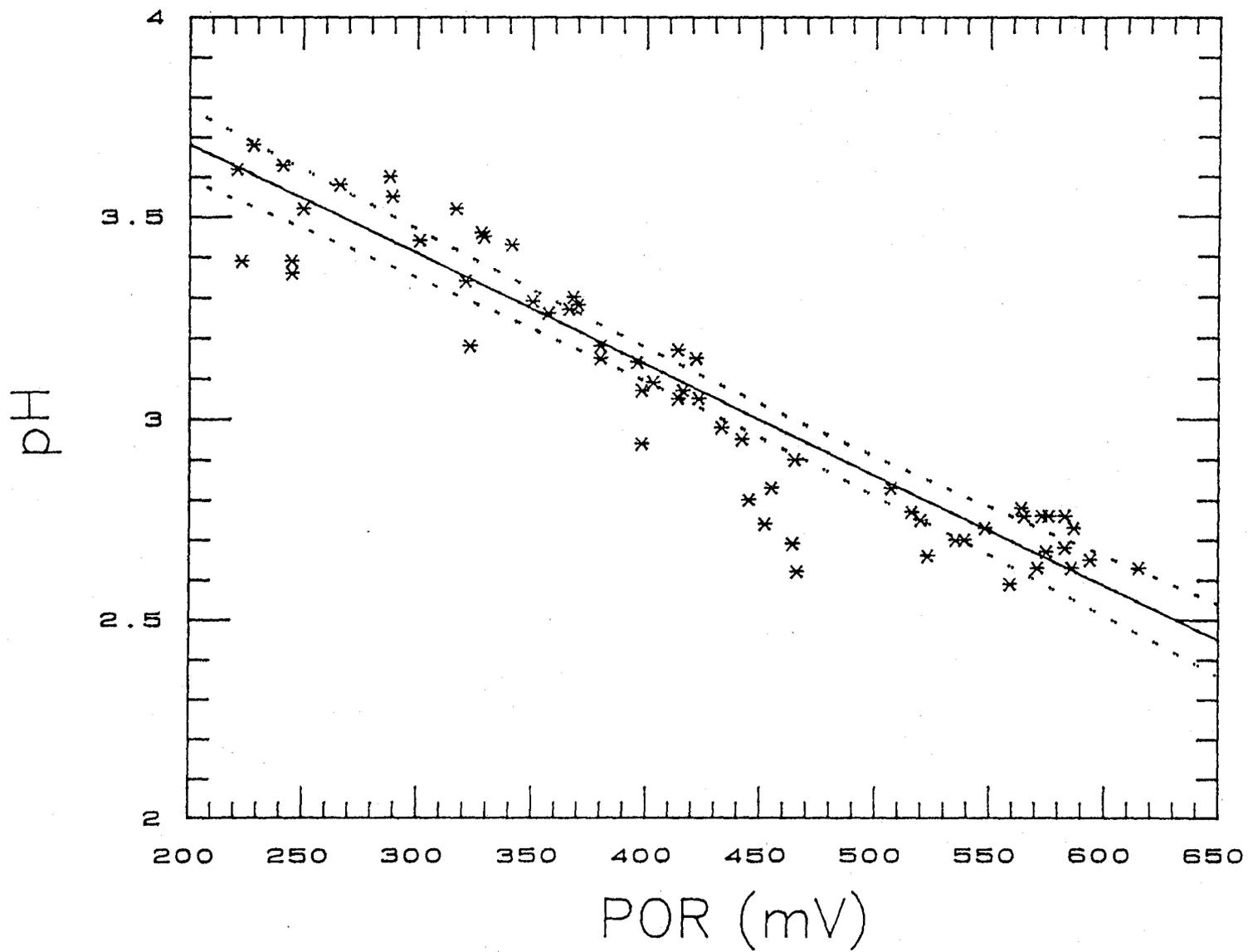


Figure 6.1: Relation existant entre le POR et le pH lors de l'opération du procédé

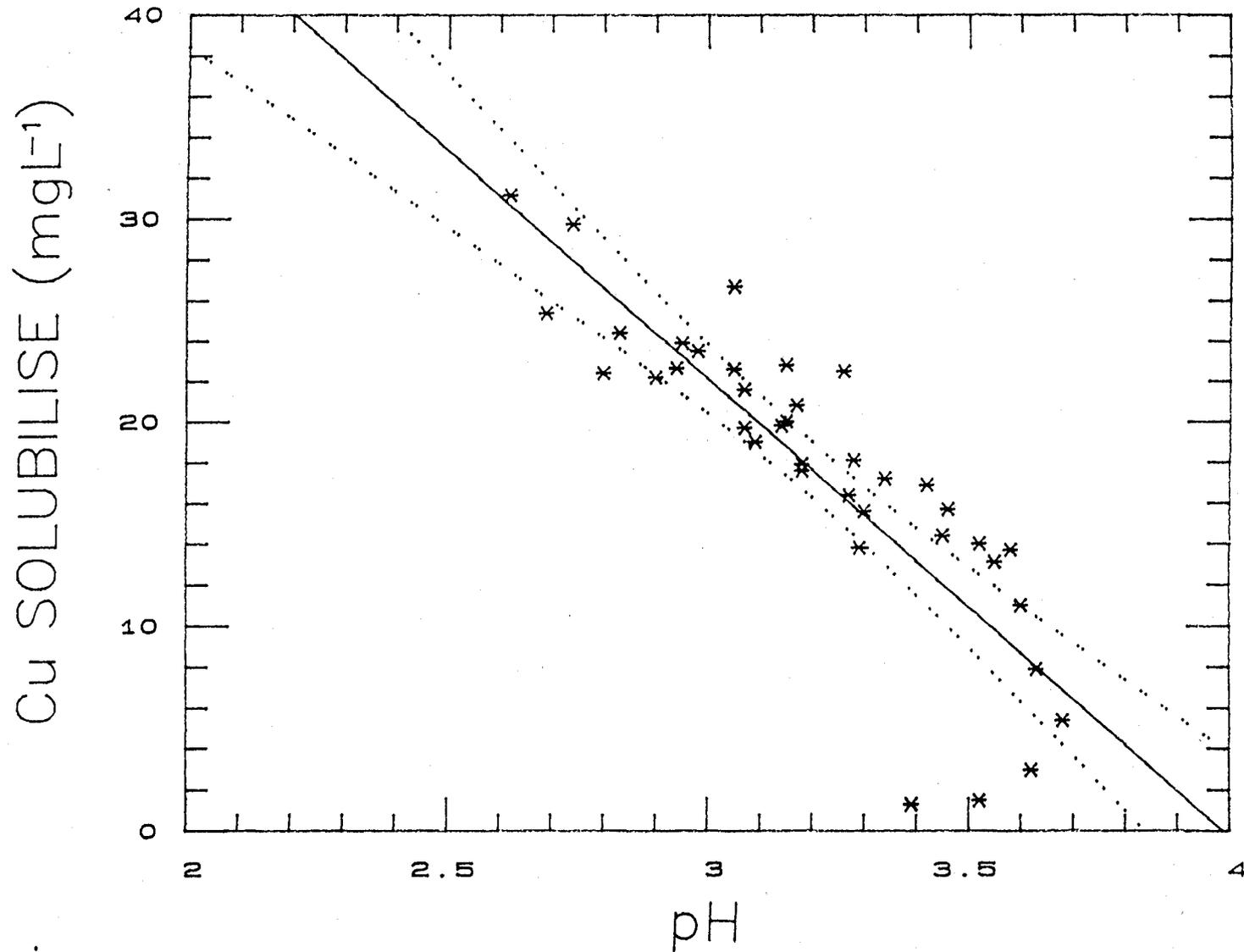


Figure 6.2: Relation existant entre le pH et la quantité de Cu solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies pour les valeurs auxquelles  $POR \leq 500$  mV.

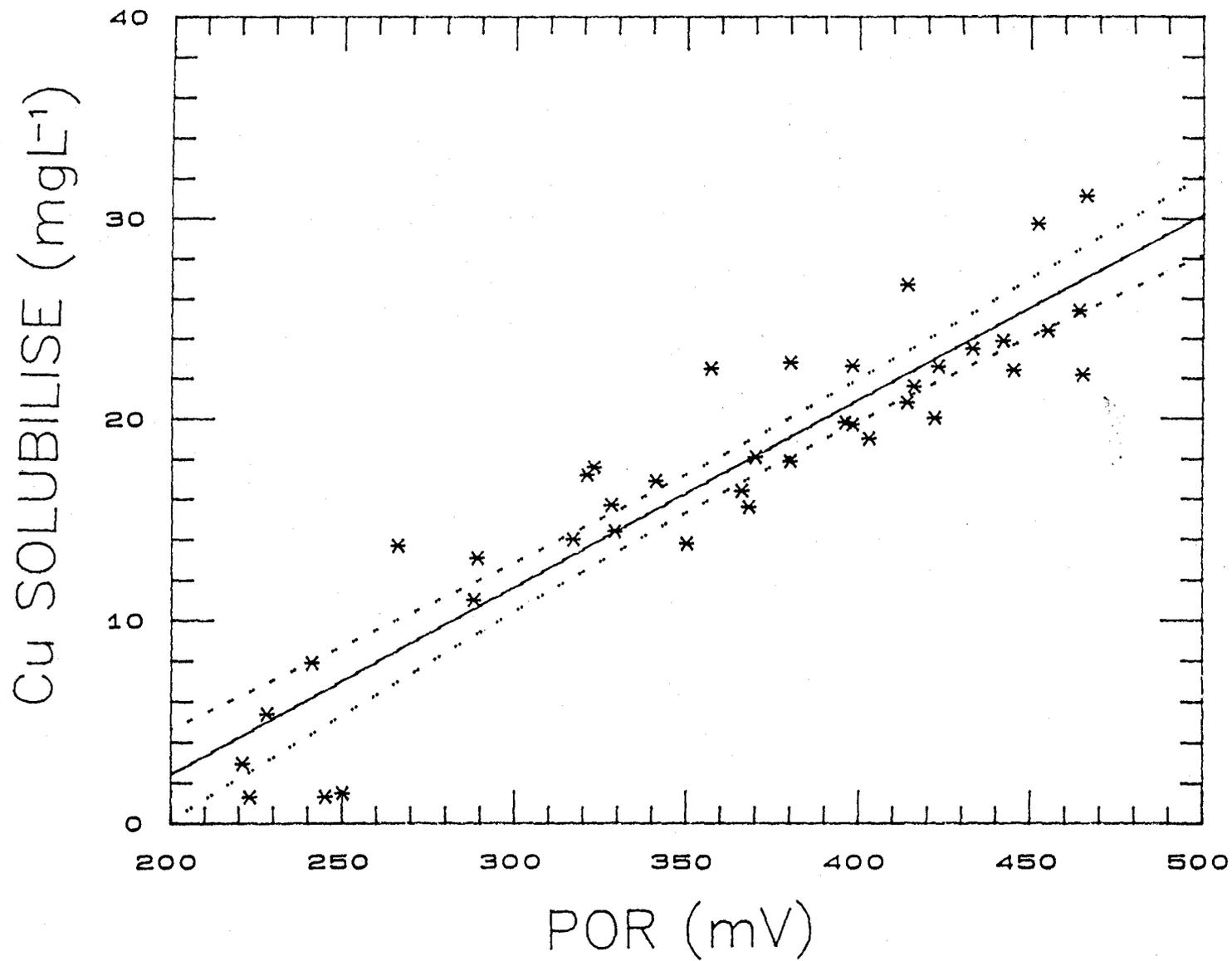


Figure 6.3: Relation existant entre le POR et la quantité de Cu solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies pour les valeurs auxquelles  $POR \leq 500$  mV.

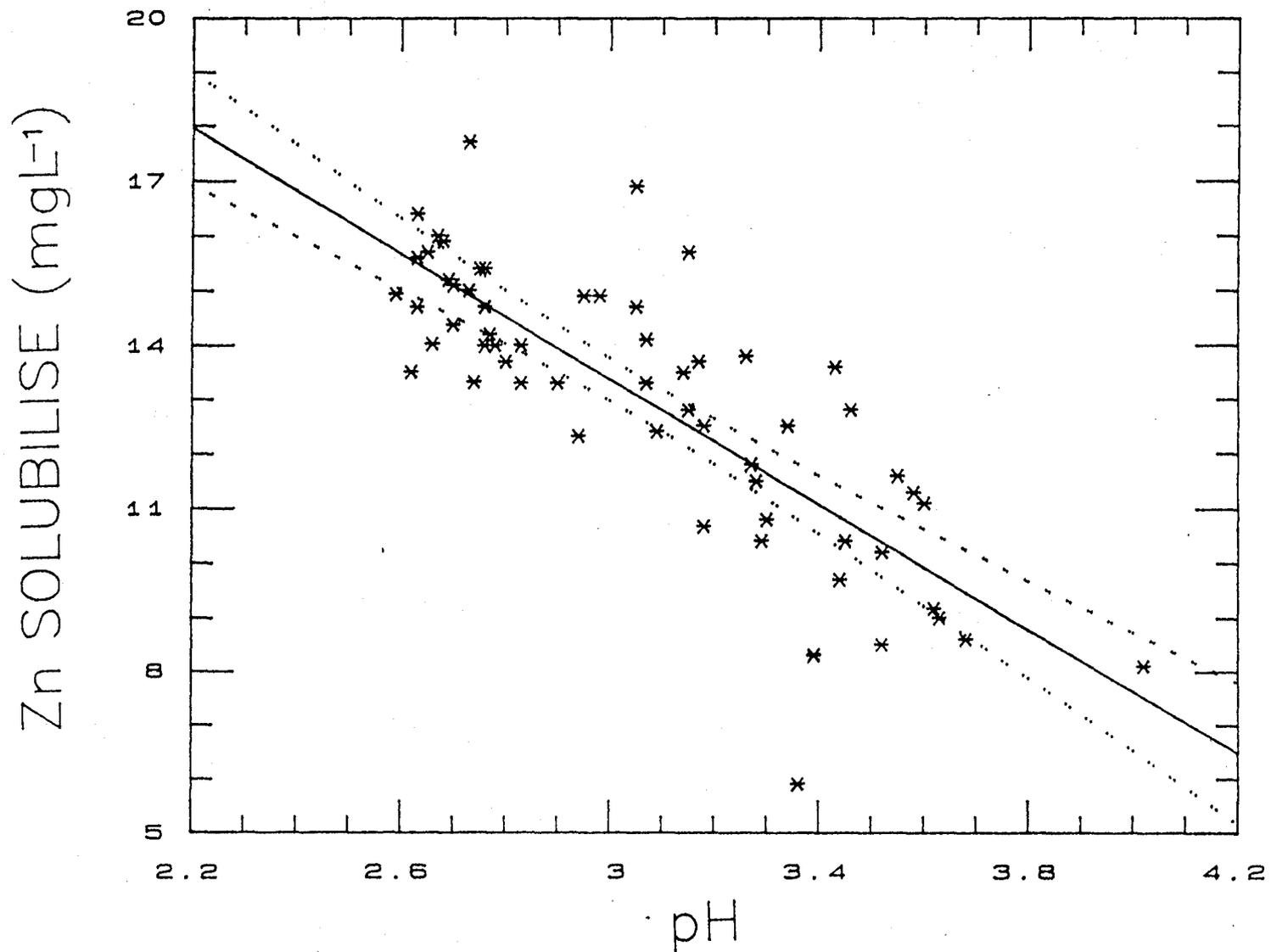


Figure 6.4: Relation existant entre le pH et la quantité de Zn solubilisé dans le

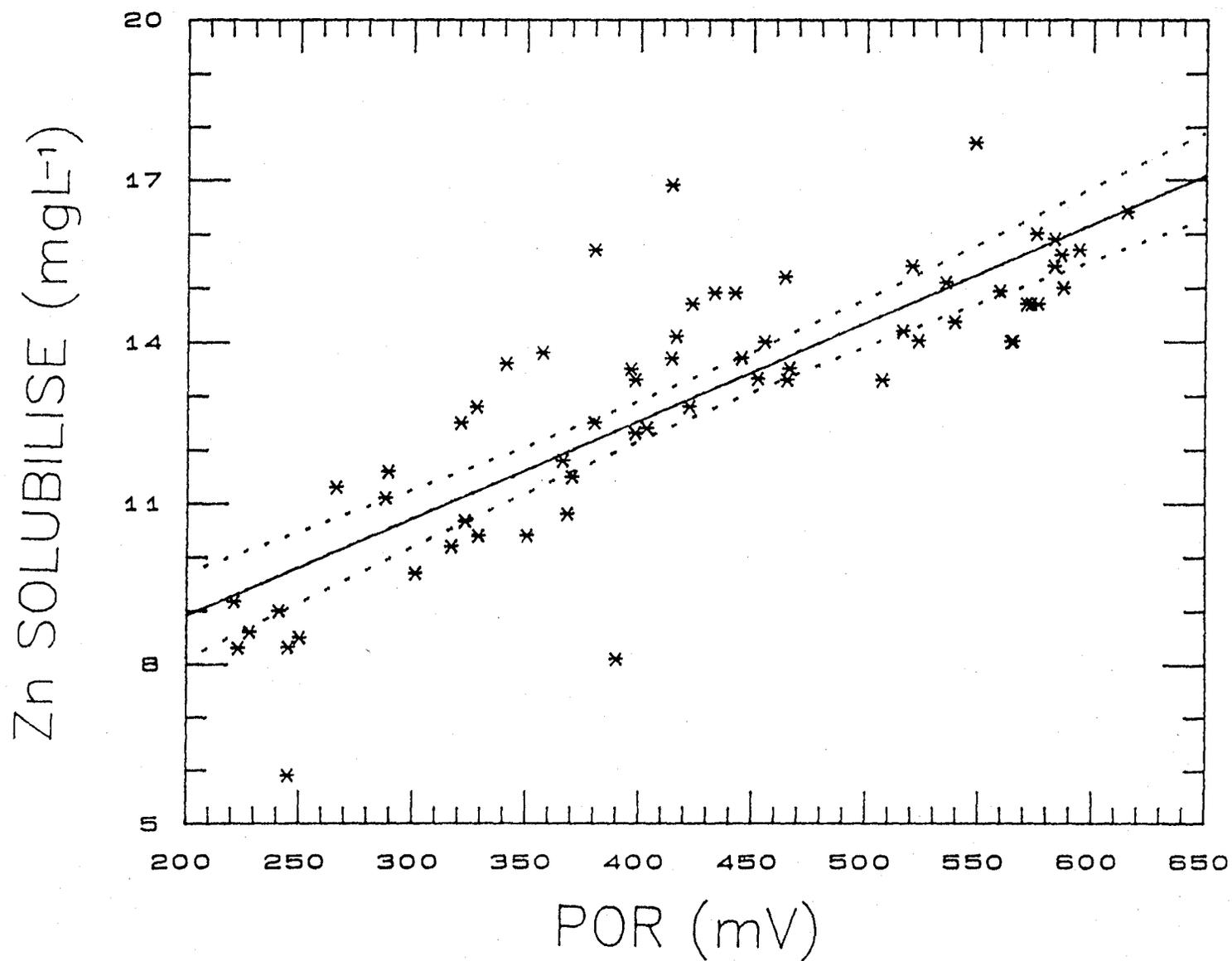


Figure 6.5: Relation existant entre le POR et la quantité de Zn solubilisé dans le

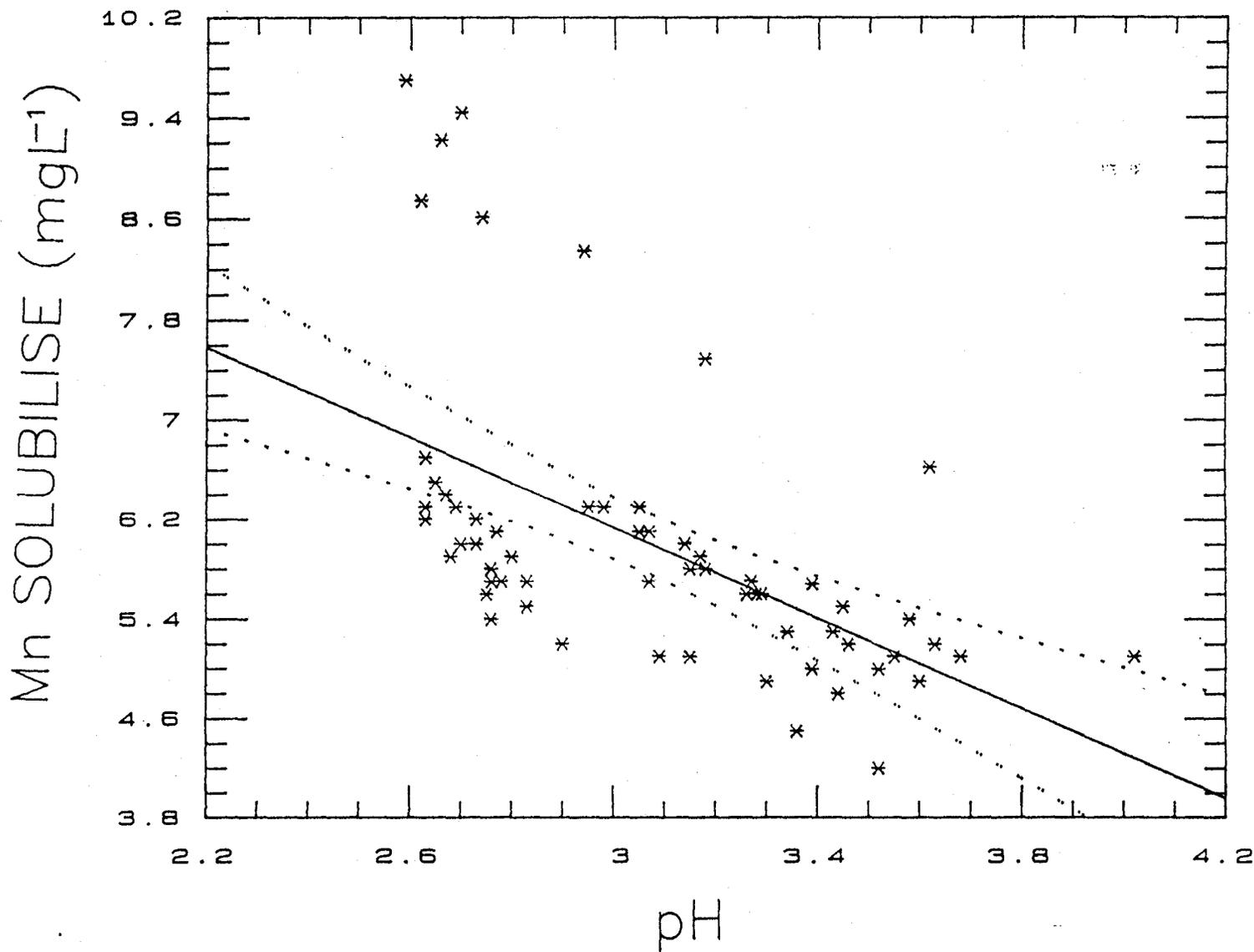


Figure 6.6: Relation existant entre le pH et la quantité de Mn solubilisé dans le

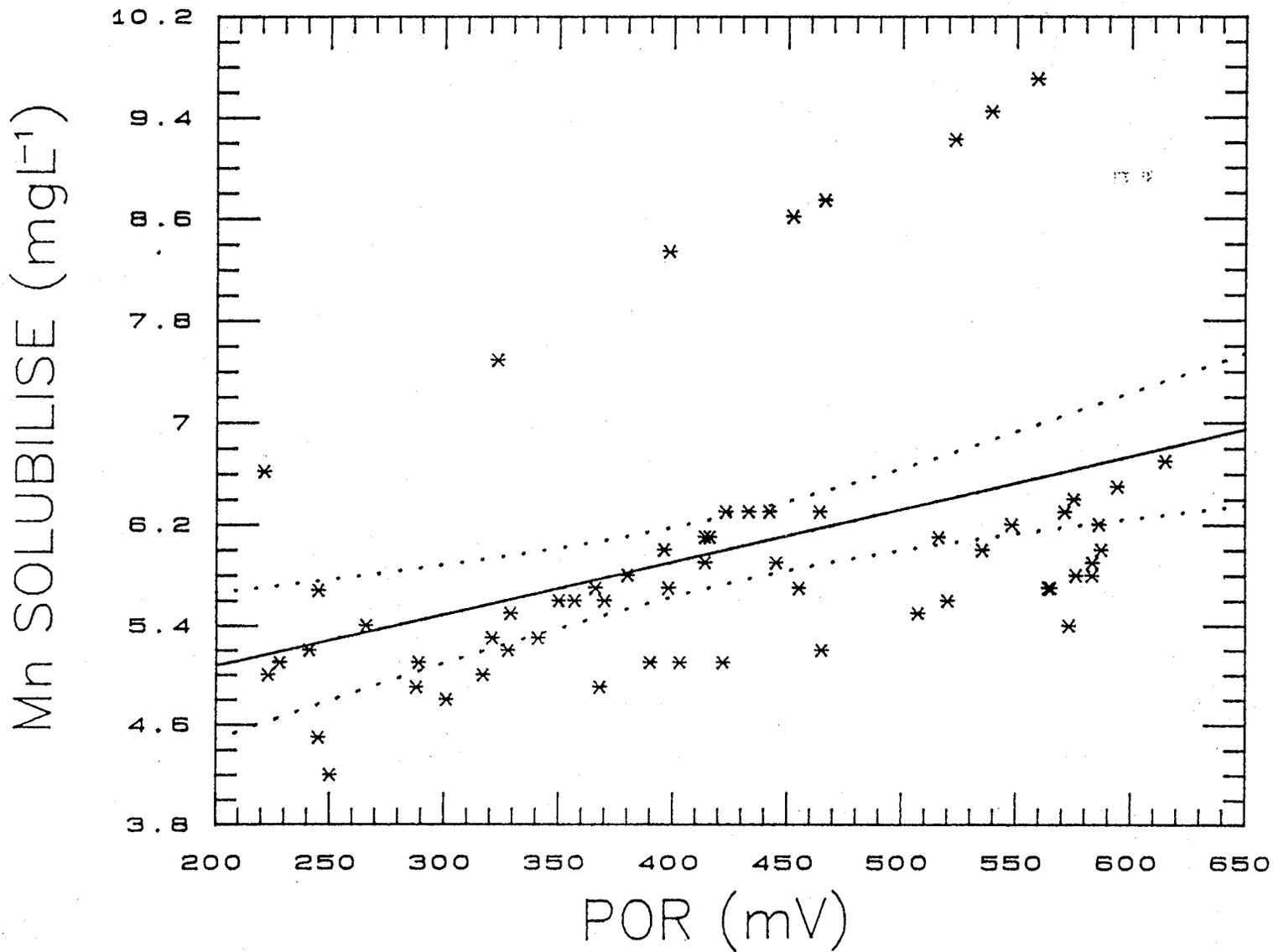


Figure 6.7: Relation existant entre le POR et la quantité de Mn solubilisé dans le

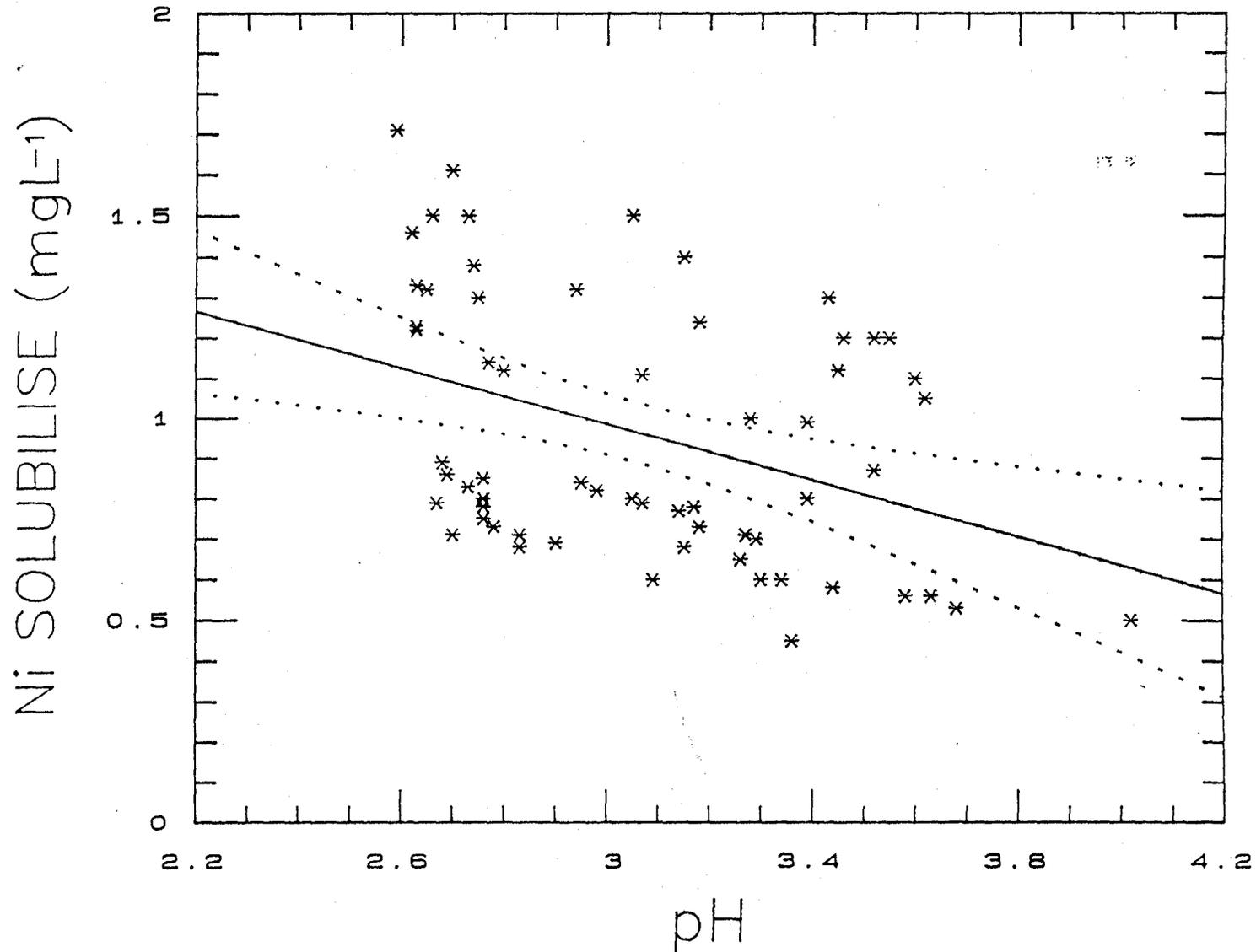


Figure 6.8: Relation existant entre le pH et la quantité de Ni solubilisé dans le réacteur en cuve dans les boues aérobiees.

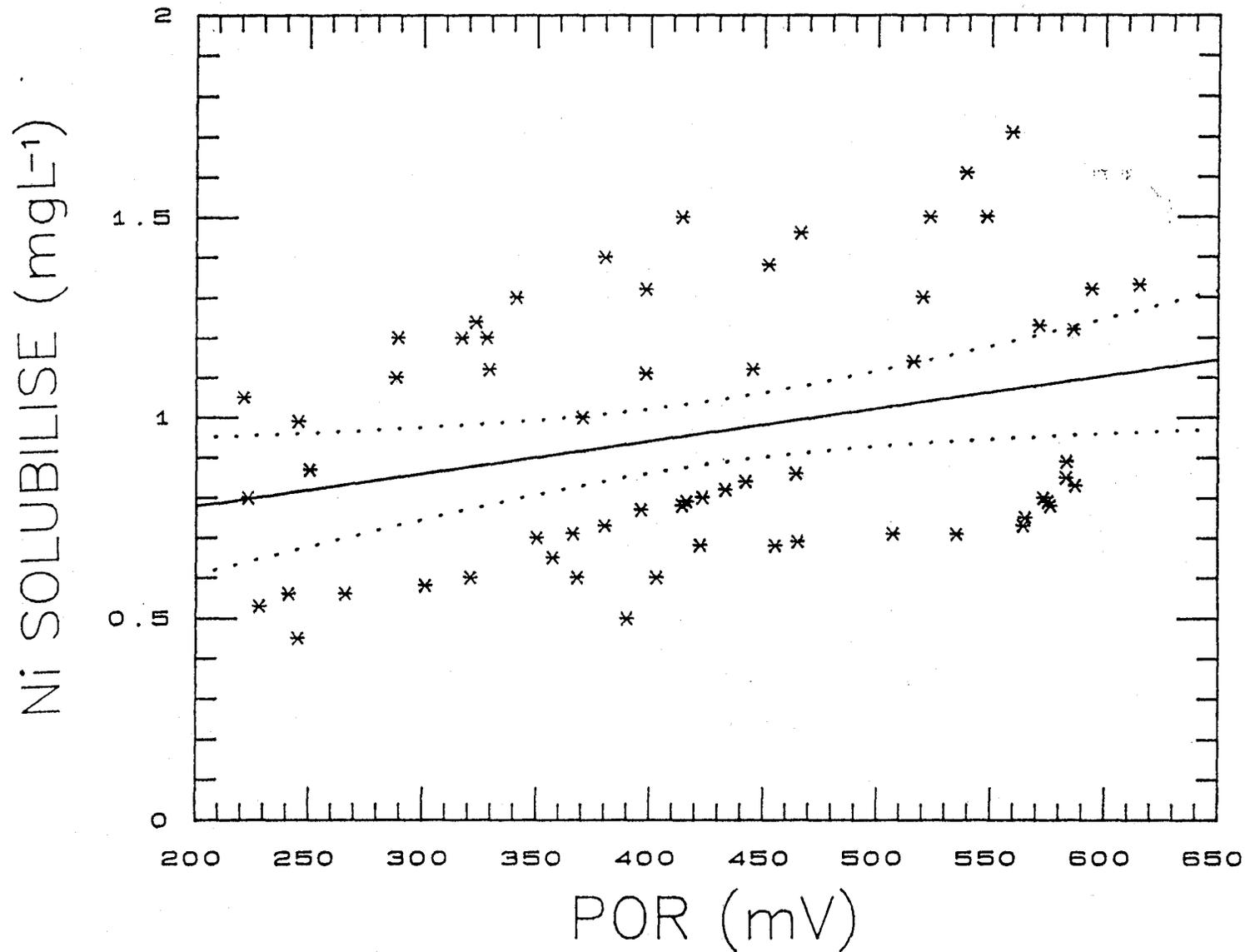


Figure 6.9: Relation existant entre le POR et la quantité de Ni solubilisé dans le réacteur en cuvée dans les boues aérobies.

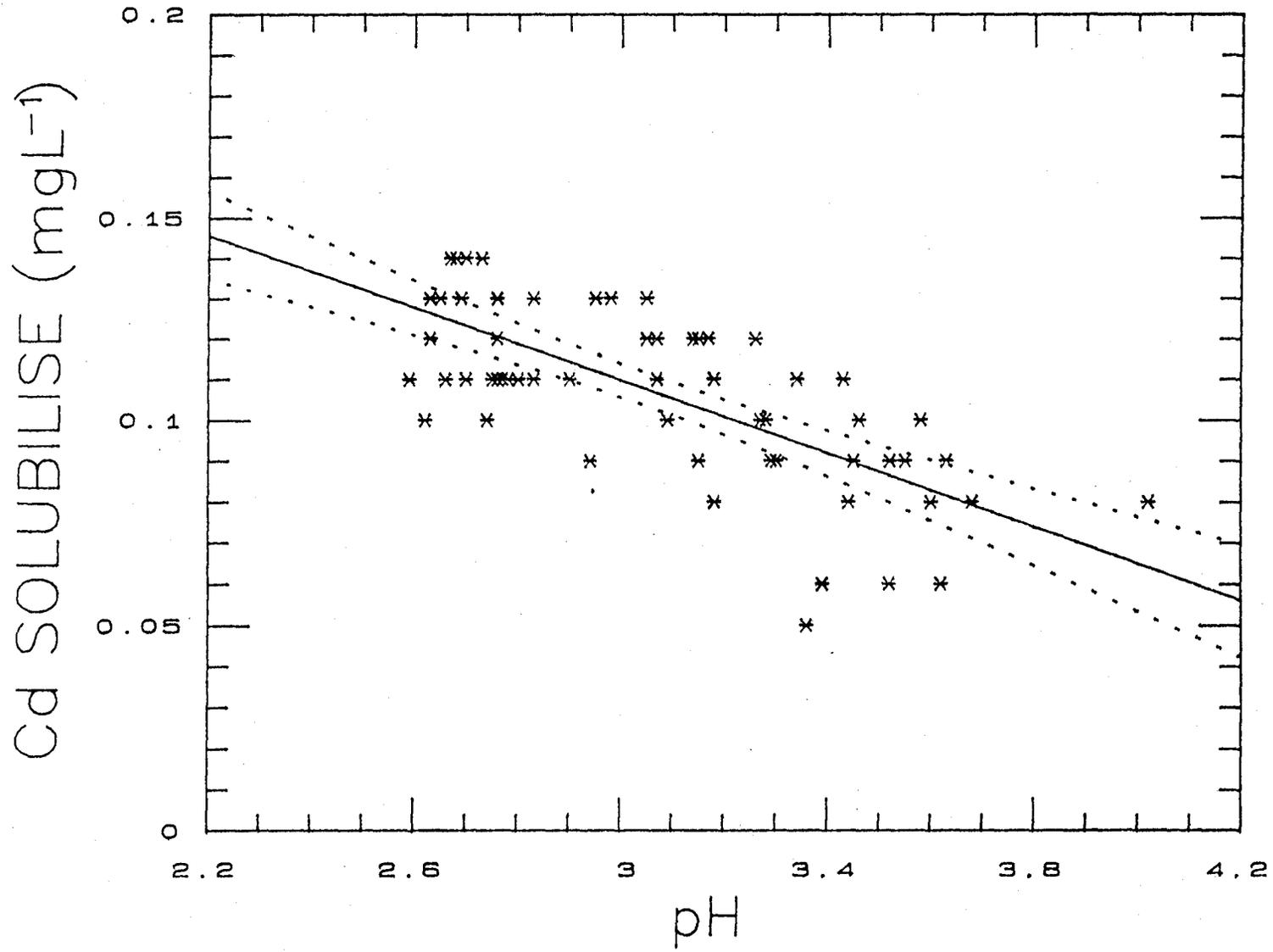


Figure 6.10: Relation existant entre le pH et la quantité de Cd solubilisé dans le

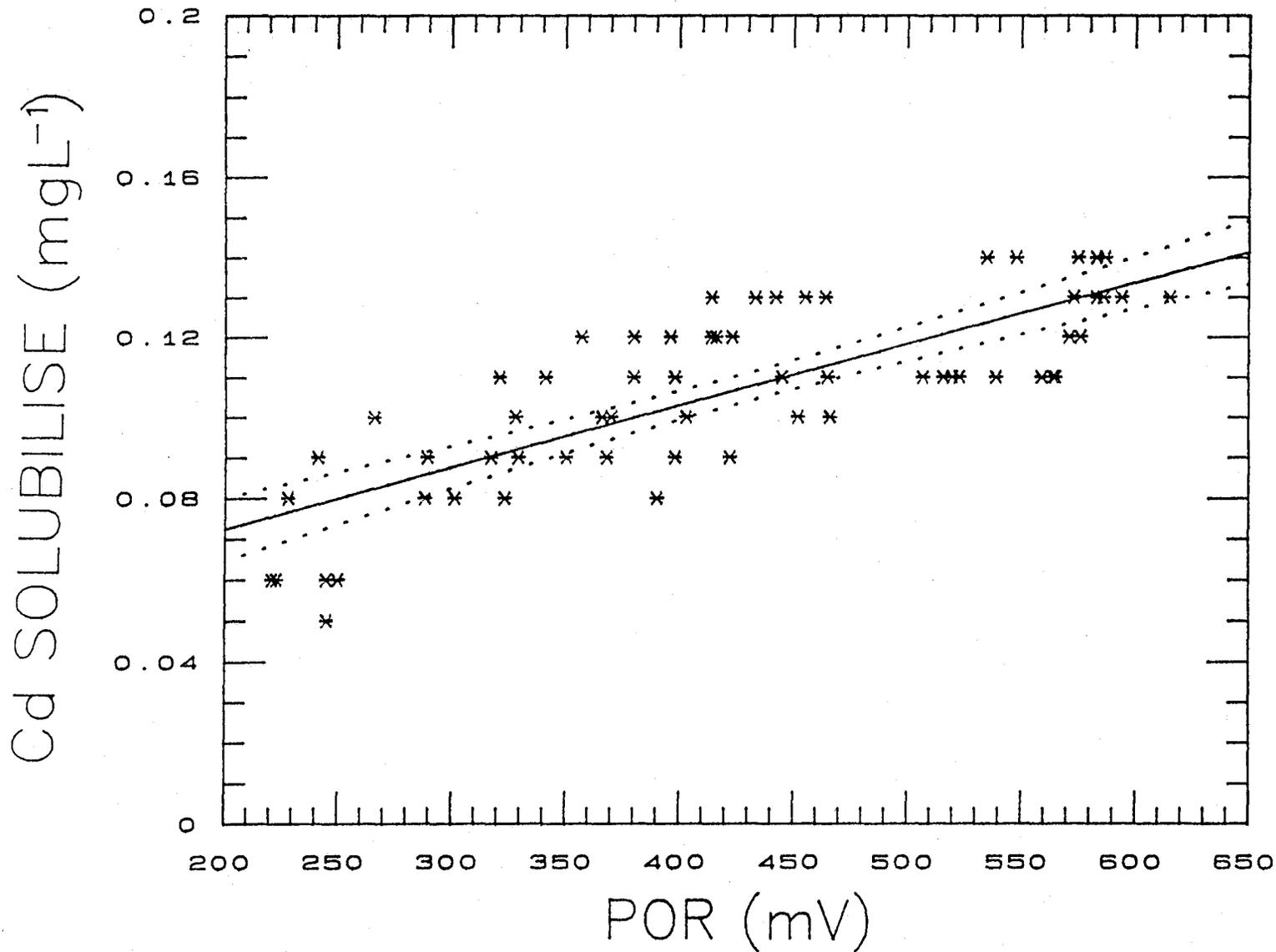


Figure 6.11: Relation existant entre le POR et la quantité de Cd solubilisé dans le réacteur en cuve dans les boues aérobiees

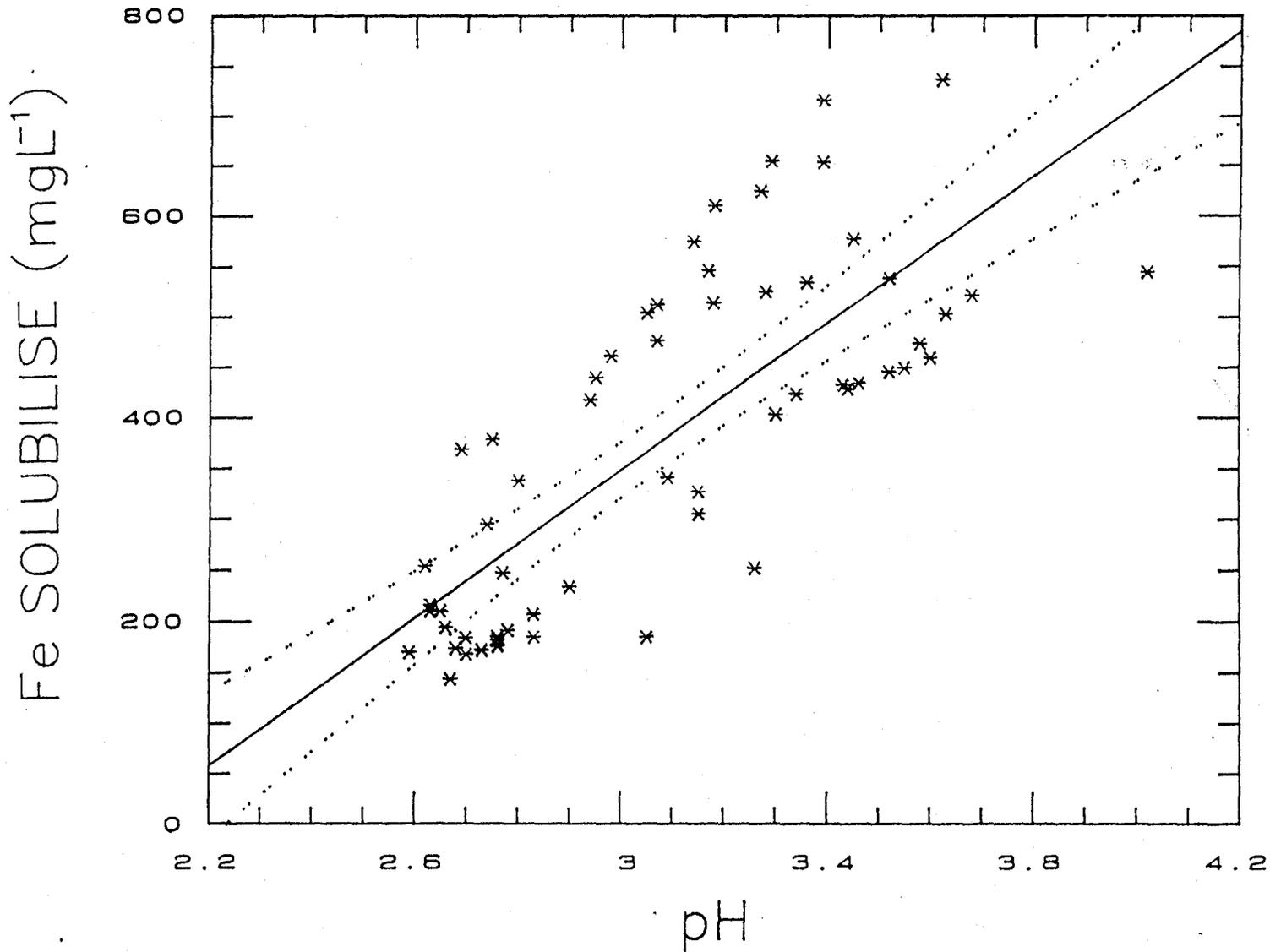


Figure 6.12: Relation existant entre le pH et la quantité de Fe solubilisé dans le

Dans les boues aérobies, avec 12.67 mg Cu/L boue dans des cuvées de 1,5 L, le seuil de solubilisation trouvé pour le pH était de 4.9 ( $r^2=0.55$ ) et pour le POR de 206 mV ( $r^2=0.73$ ) (Couillard et al., 1990b). Dans la présente étude, avec une concentration en Cu se situant près de 27 mg/L, les seuils de pH et de POR sont 4.01 ( $r^2=0.80$ ) (Figure 6.2) et 173 ( $r^2=0.86$ ) (Figure 6.3) (voir tableau 6.1). Dans le cas du pH, les intervalles de confiance des pentes des deux régressions se chevauchent. Des seuils de pH de 4.26 à 6.50 peuvent être obtenus dans le premier cas en prenant (Couillard et al., 1990b), les valeurs limites de l'intervalle de confiance alors qu'elles sont de 3,56 à 4,61 dans la présente étude. Les valeurs de l'échantillonnage dans une gamme plus serrée pour la présente étude i.e.  $\text{pH} \leq 5.0$  explique probablement le plus faible seuil trouvé. Le seuil trouvé dans la présente étude est sans doute plus précis car  $r^2$  est plus élevé et la gamme (3.56 à 4.61) est beaucoup plus étroite.

Le POR se révèle une fois de plus le paramètre le plus important pour la solubilisation du cuivre ( $r^2=0,86$ ) (voir Couillard et Mercier 1990, Couillard et al., 1990b, 1990c). Le seuil de solubilisation nul se situe dans la gamme 155 mV à 202 mV avec une valeur la plus probable à 173 mV. Cette valeur est un peu plus faible que la valeur de 206 mV trouvée antérieurement (Couillard et al., 1990b). Le seuil trouvé étant en dehors de la gamme des valeurs expérimentales, il s'agit, donc, d'une extrapolation ce qui diminue un peu la validité de ce seuil.

### 6.2.3 Le cas du Zn

La figure 6.4 présente la solubilisation du zinc en fonction du pH pour une gamme de pH de 2.5 à 3.9. Le facteur de corrélation de cette régression linéaire est assez élevé avec

une valeur de 0.8 (tableau 6.1). Le seuil de solubilisation nul est évalué à 5.32 et peut varier entre 4.47 et 6.59 selon l'intervalle de confiance sur la pente. Il s'agit d'une valeur extrapolée. Couillard *et al.*, 1990b avait évalué ce seuil à un pH de 5.8 pour des boues aérobies et Adams & Sanders (1984) à un pH de 5.8 pour des boues aérobies longuement entreposées (probablement anaérobie). Il y a, donc, une certaine constance dans la détermination du seuil de solubilisation du zinc. Un seuil aussi élevé assure une solubilisation efficace par le procédé.

L'influence du POR (Figure 6.5) sur la solubilisation du zinc est très marquée avec un coefficient de corrélation de 0.82 et une variance expliquée de 0.68. Un seuil de POR de -293 mV compris dans une gamme de -251 mV à -351 mV est identifié (intervalle de confiance sur la pente). Il s'agit ici d'une évaluation beaucoup plus précise que dans une étude précédente car  $r^2=0.68$  alors qu'il n'était que de 0.27 ( $r^2$ ) pour un seuil de -204 mV (Couillard *et al.*, 1990b). La faible variation du pH dans le cas présent permet sans doute de dégager de façon plus significative l'effet du POR sur la solubilisation du zinc. Theis and Hayes (1980) prévoit un seuil d'environ -50 mV à pH 4 en construisant un diagramme théorique d'équilibre POR vs pH. Les hypothèses ( $C_T=P_T=S_T=10^{-2}M$ ) lors de la construction d'un tel diagramme font, cependant, que cette valeur (-50 mV) ne peut être directement transposée aux expériences de cette étude.

#### 6.2.4 Le cas du Mn

La solubilisation du Mn est moins corrélée aux paramètres pH ( $r^2=0.31$ ) (Figure 6.6) et surtout au POR (Figure 6.7) ( $r^2=0.17$ ) que le Cu et le Zn (voir tableau 6.1). Ces corrélations demeurent, toutefois, significatives. Le pH demeure le facteur prépondérant

pour la solubilisation de cet élément. Le seuil de pH de 6.4 au-dessus duquel il n'y a plus de solubilisation, se rapproche de la valeur seuil trouvée antérieurement par Couillard *et al.* (1990b) et qui était égal à 6.2. Une aussi grande précision est étonnante car aucune des valeurs servant à l'estimation de ce seuil n'a un pH supérieur à 4. Il s'agit, donc, ici d'une extrapolation hors gamme qui semble assez précise et constante.

Les limites de l'intervalle de confiance sur la pente permettent des valeurs seuils de -2330 mV à -652 mV, d'où la faible précision sur le seuil de solubilisation obtenu de -1017 mV. En observant les figures 6.6 et 6.7, il est possible de constater qu'il existe deux gammes de solubilisation pour le Mn. La gamme supérieure, de 6.6 à 9.7 mg/L, correspondent tous à la même cuvée (20°C à 20% d'inoculum et 2.38% de solides totaux) avec des boues un peu plus contaminées soit autour de 10 mg Mn/L dans les boues du réacteur. Tandis que la gamme inférieure correspond à des teneurs dans les boues du réacteur autour de 7 mg Mn/L. En conclusion, le Mn solubilise facilement à un pH inférieur à 6.2-6.4 et il est peu influencé par le potentiel d'oxydo-réduction.

#### 6.2.5 Le cas du Ni

La quantité de Ni solubilisé dans le réacteur en fonction du temps varie peu (voir figures 6.8 et 6.9). Cette faible variation explique les facteurs de corrélation peu élevés obtenus pour cet élément; seulement 15% de la solubilisation de cet élément est expliqué par le pH (Figure 6.8) et 9% par le POR (Figure 6.9) (voir tableau 6.1). Les faibles valeurs de  $r^2$  indiquent qu'il faut avoir peu de confiance dans les valeurs de seuil de solubilisation pour le pH et le POR (-764). Adams et Sanders (1984) ont trouvé un seuil de pH de 6.3. Le seuil de pH à 5.8 semble, donc, être confirmé par la littérature.

### 6.2.6 Le cas du Cd

La quantité de Cd solubilisée est fortement corrélée au pH et au POR. 50% de la variabilité de la solubilisation du Cd est expliquée par le pH et 62% par le POR (voir tableau 6.1, figures 6.10 et 6.11). Le seuil de pH de 5.33 indique que lors de l'application du procédé à pH=4, déjà une certaine partie de cet élément est solubilisé (soit près de 0.06 mg Cd/L) (Figure 6.10). Cependant, ce seuil est assez imprécis car la prédiction de celui-ci est une extrapolation en dehors de la gamme des valeurs de la présente étude qui ne peut cibler précisément ce seuil. Il est tout de même possible d'affirmer qu'à pH 4, une certaine partie de Cd est solubilisée. Lors de l'atteinte des conditions optimales (pH=2.80 et POR=500 mV) près de 0.1 mg/L peuvent être solubilisés, i.e. soit au-dessus de 90% de solubilisation. Il serait intéressant d'avoir à traiter une boue fortement contaminée en Cd pour voir les limites du procédé à solubiliser cet élément.

La solubilisation du cadmium augmente avec le POR (Figure 6.11) et la dépendance de la solubilisation de cet élément face à ce paramètre ( $r^2=0.62$ ) est plus importante que celle face au pH ( $r^2=0.50$ ). En ce sens, il réagit un peu comme le Zn, ce qui n'est pas surprenant puisqu'il est fortement apparenté car il provient du même groupe (IIB) sur le tableau périodique des éléments et a, donc, une structure d'orbitales électroniques semblable.

### 6.2.7 Le cas du Fe

Le fer se comporte différemment des autres métaux, étant donné qu'il sert de substrat à *T. ferrooxidans*. Il est soluble sous forme ferreux ( $Fe^{+2}$ ) et insoluble sous forme ferrique

( $\text{Fe}^{+3}$ ) (voir chapitre 8). T. ferrooxidans oxyde le  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  et les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont réduits en ions  $\text{Fe}^{2+}$  lors de l'oxydation des sulfures de métaux (voir figure 2.1). Ce qui signifie qu'à mesure que le soufre est oxydé et les métaux solubilisés, le POR monte, le pH descend et le fer passe plutôt sous forme ferrique, i.e. plutôt insoluble.

La valeur seuil de pH de 2.04 n'a pas vraiment de sens physique car, comme nous le verrons au chapitre 8, la diminution du pH entraîne une augmentation de la solubilité du fer ferrique lorsqu'on ne considère que cette forme de fer (inverse de la figure 6.12).

La régression de la solubilisation du Fe en fonction du pH montre principalement et presque exclusivement la transformation du  $\text{Fe}^{+2}$  très soluble en  $\text{Fe}^{+3}$  beaucoup moins soluble et en ce sens la diminution du fer soluble à mesure que descend le pH est un indicateur du bon fonctionnement du procédé. Le vrai diagramme de la solubilisation du  $\text{Fe}^{+3}$  en fonction du pH (inverse de figure 6.12) est masqué par le phénomène mentionné. La signification de la relation avec le POR (Figure 6.13) va dans le même sens un fort POR implique un rapport  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  plus grand donc, moins de fer ferreux (soluble) et plus de fer ferrique (peu soluble) donc, globalement moins de fer en solution.

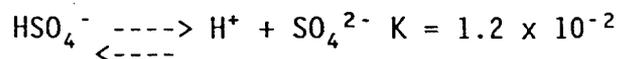
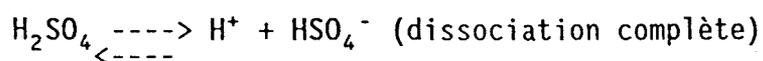
#### 6.2.8 Le cas du plomb

Aucune régression concernant la solubilisation du plomb n'a été calculée car cet élément est très peu solubilisé que ce soit dans les boues aérobies (voir chapitre 5) ou dans les boues anaérobies (Couillard et al., 1988d) avec un maximum autour de 13% ou 0.86 mg/L (log C=-5,7). La démonstration de la non solubilisation du plomb n'a jamais

été réalisée jusqu'à présent à l'INRS-Eau. Cette section se propose, donc, d'expliquer ce fait à l'aide de diagrammes d'équilibre de la solubilité en fonction du pH. Le liquide filtré provenant du procédé et contenant les métaux solubilisés de la cuvée à 20°C avec 2.38% ST et 20% d'inoculum a été analysé pour son contenu en soufre total tel que décrit à la section 3.5.7.2. Son contenu fut évalué à  $8.2 \times 10^{-3}$  mol S/L. Comme en fin de procédé, la quasi totalité de ce soufre est oxydé (ORP > 500 mV) nous supposons, donc, que:

$$S_{\text{total}} = S_T = [\text{SO}_4^{2-}] + \text{HSO}_4^-$$

Les équilibres suivants doivent être considérés:



En connaissant  $S_T$ , et  $K$  il est possible de connaître les teneurs en  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HSO}_4^-$  en fonction du pH qui sont présentées à la figure 6.14. La concentration de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  diminue à mesure que s'abaisse le pH et est prédominante aux pH alcalins alors que l'ion  $\text{HSO}_4^-$  n'existe pratiquement pas à un pH plus élevé que 10 ( $< 10^{-8}$  mol/L) et voit sa concentration augmentée avec la baisse de pH. Ces ions ont un effet direct sur la solubilisation du plomb. Le diagramme de la figure 6.15 a été tracé en tenant compte de la figure 6.14 et considère les hydroxydes et hydro-complexes, les carbonates et carbonato-complexes et les sulfates et les sulfato-complexes comme composés susceptibles d'être présents en équilibre avec le plomb. Tous les calculs relatifs à la construction des figures 6.14 à 6.15 et du tableau 6.2 sont présentés à l'annexe 19. La figure 6.15 indique qu'aux pH inférieurs à 7.06, la solubilité théorique du plomb est

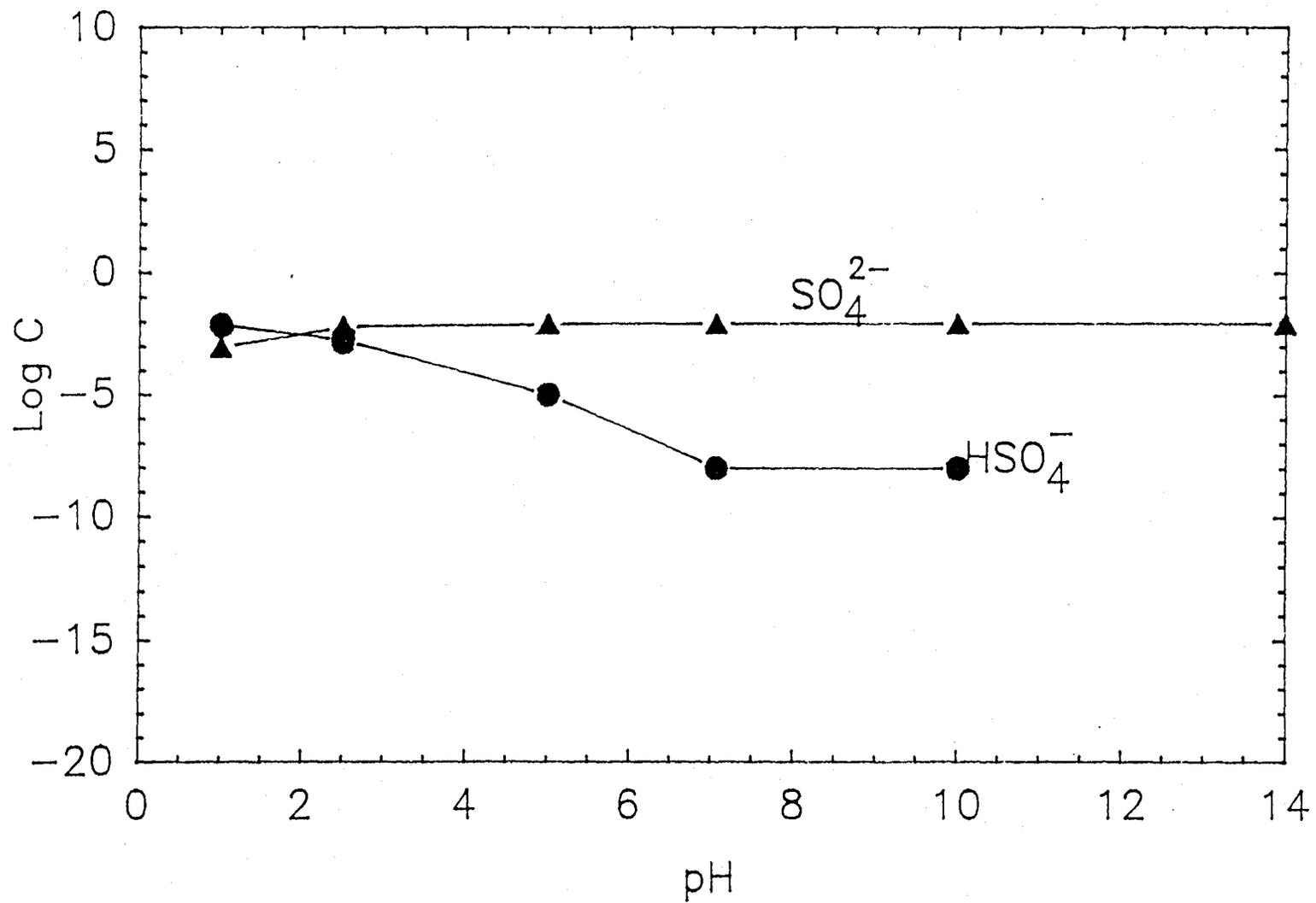


Figure 6.14: Concentration des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HSO}_4^-$  en fonction du pH lorsque

Concentration max de  $Pb_{soluble}$  en f du pH.

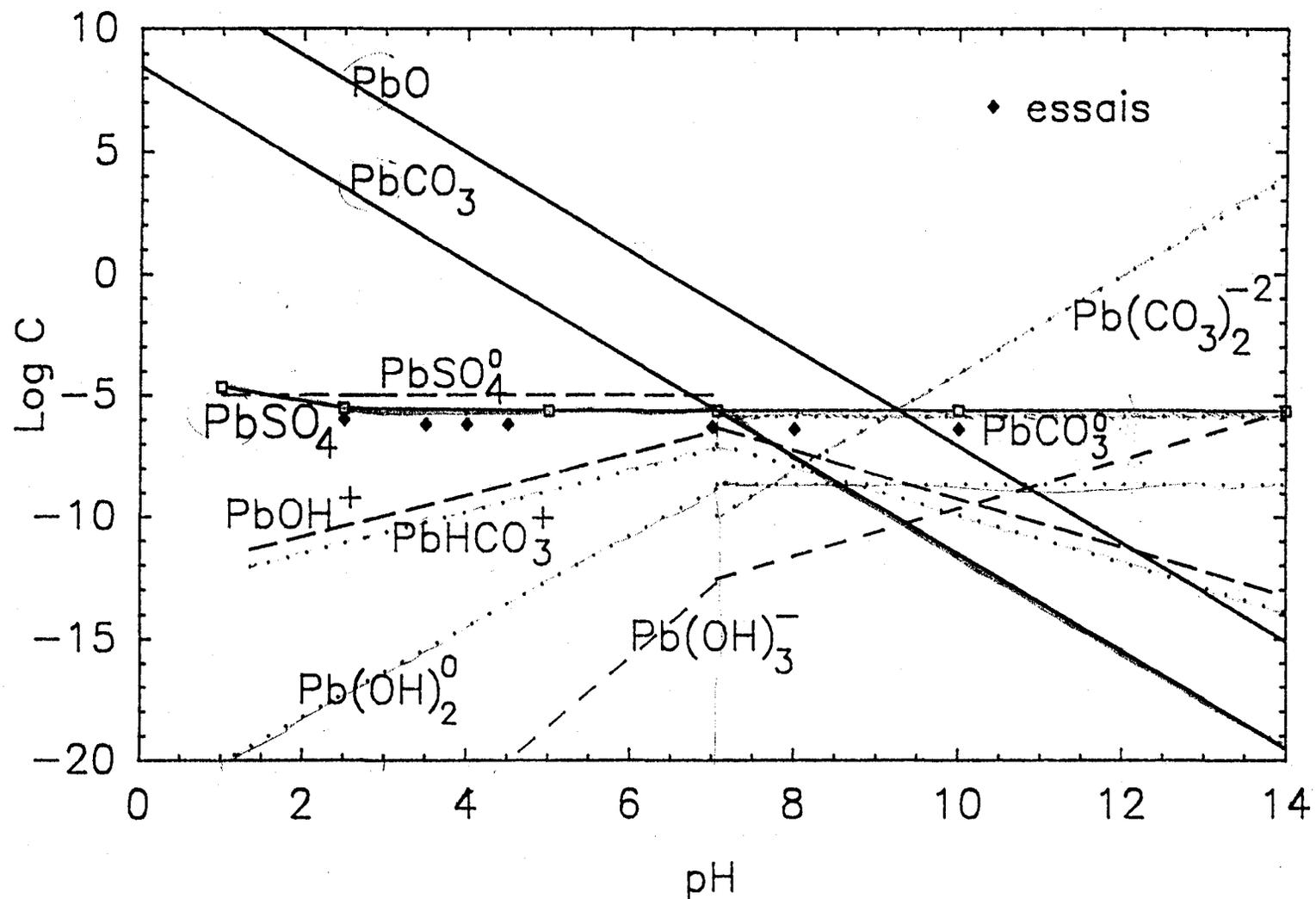


Figure 6.15: Diagramme de solubilité des composés de plomb susceptibles d'être présents lorsque  $ST = 8,2 \times 10^{-3}$  mol/L (sur ce diagramme  $\log C = \log$  activité car les valeurs expérimentales ont été corrigées en fonction de la force ionique).

constante à  $10^{-4.99}$  mol/L sous forme de complexe soluble  $PbSO_4^0$  ce qui représente 2.11 mg Pb équivalent par litre. Cette solubilité est trop faible pour permettre une décontamination des boues contaminées en plomb et elle n'est jamais atteinte car il est probable qu'avec des conditions légèrement acides ( $2.5 < pH < 7.0$ ) le plomb est complexé avec la matière organique qui a une très forte constante d'affinité pour celui-ci (Theis et Hayes, 1980).

La solubilisation du plomb par des conditions plus acides est une hypothèse qui sous-entend que dans ce cas, la concentration en ion  $H^+$  sera telle que ces ions pourront compétitionner les ions  $Pb^{+2}$  sur les sites de complexations de la matière organique ce qui résulte en une solubilisation de ces ions ainsi délogés. Malheureusement, la matière organique étant très variable en qualité, il n'existe pas de constante d'équilibre fiable qui permette de prédire si ce phénomène se produira et à quelle valeur de pH. Plusieurs acides peuvent être envisager pour abaisser le pH à de plus faibles valeurs. L'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique ont été envisagés et le tableau 6.2 prévoit l'effet de l'abaissement du pH par ces 3 acides après solubilisation biologique (pH 2.5) ainsi que le coût approximatif en acide (transport et équipement en sus) de chacune de ces options. Tous les complexes majeurs susceptibles de se former sont considérés avec les divers types d'acide. Ce tableau (6.2) prévoit que la solubilité du plomb n'augmente pratiquement pas avec l'ajout d'acide sulfurique qui a le coût le plus faible. Il s'agit ici de concentrations en activité réelle et les valeurs seront plus élevées ( $\approx 2x$ ) en fonction de la force ionique du milieu acidifié. Ce fait implique que l'usage des thiobacilles producteurs de  $H_2SO_4$  ne peut mener à la solubilisation du plomb à plus d'environ 5 mg/L ( $\approx 2.5$  mg/L d'activité réelle) et qu'une décontamination du plomb par les thiobacilles exigerait une dilution importante des boues à décontaminer. Des boues





Tableau 6.2: Solubilisation du plomb selon divers scénarios après solubilisation biologique (pH 2.5)

	Acidification avec HNO <sub>3</sub> S <sub>T</sub> = 8.2 x 10 <sup>-3</sup> mol/L <sup>3</sup>					Acidification avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S <sub>T</sub> non constant			
	[Pb <sup>+2</sup> ] mg Pb/L	[Pb SO <sub>4</sub> <sup>o</sup> ] mg équivalent Pb/L	[Pb NO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ] mg équivalent Pb/L	[Total soluble] mg équivalent Pb/L	Coût Supplé- mentaire	[Pb <sup>+2</sup> ] mg Pb/L	[Pb SO <sub>4</sub> <sup>o</sup> ] mg équivalent Pb/L	[total soluble] mg équivalent Pb/L	Coût Supplé- mentaire
pH 2.5	--	--	--	--	---	0.58	2.11	2.59	0
pH 2.0	0.84	2.11	0.12	3.07	14.10 \$/t boue sèche	0.45	2.11	2.56	3.96 \$/t boue sèche
pH 1.5	1.68	2.13	0.78	4.59	44.57 \$/t boue sèche	0.65	2.13	2.78	7.60 \$/t boue sèche
pH 1.0	4.32	2.13	6.40	12.85	141.00 \$/t boue sèche	0.36	2.20	2.56	54.00 \$/t boue sèche

	Acidification avec HCl S <sub>T</sub> = 8.2 x 10 <sup>-3</sup> mol/L							Coût supplémentaire pour achat HCl
	[Pb <sup>+2</sup> ] mg/L	[Pb SO <sub>4</sub> <sup>o</sup> ] mg équivalent Pb/L	[Pb Cl <sup>+</sup> ] mg équivalent Pb/L	[Pb Cl <sub>2</sub> <sup>o</sup> ] mg équivalent Pb/L	[Pb Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] mg équivalent Pb/L	[Total soluble] mg équivalent Pb/L		
pH 2.5	--	--	--	--	--	--	--	
pH 2.0	0.84	2.11	0.33	0.00	0.00	3.28	9.45\$/t boue sèche	
pH 1.5	1.68	2.13	2.11	0.10	0.00	6.02	29.88\$/t boue sèche	
pH 1.0	4.32	2.13	17.23	2.73	0.21	26.62	94.54\$/t boue sèche	

	Déshydratation (enlèvement 2/3 S <sub>T</sub> ) puis acidification avec HCl conc.							Coût supplémentaire
	[Pb <sup>+2</sup> ] mg/L	[Pb SO <sub>4</sub> <sup>o</sup> ] mg équivalent Pb/L	[Pb Cl <sup>+</sup> ] mg équivalent Pb/L	[Pb Cl <sub>2</sub> <sup>o</sup> ] mg équivalent Pb/L	[Pb Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] mg équivalent Pb/L	[Total soluble] mg équivalent Pb/L		
pH 2.5	--	--	--	--	--	--	--	
pH 2.0	2.55	2.11	1.01	0.02	0.00	5.69	9.45\$/t boue sèche + déshydratation	
pH 1.5	5.20	2.17	6.55	0.33	0.00	14.25	29.88\$/t boue sèche + déshydratation	
pH 1.0	13.10	2.10	51.90	8.20	0.60	75.90	94.54\$/t boue sèche + déshydratation	

faiblement contaminées pourraient, cependant, voir leur qualité significativement améliorée par un traitement à l'acide sulfurique qu'il soit chimiquement ou biologiquement produit.

L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique présentent tous deux des niveaux intéressants de solubilisation à partir de pH 1.5 surtout en considérant qu'il s'agit ici d'activité réelle et que la concentration effective pourrait être plus élevée pour une force ionique assez forte (pH 1.5). L'acide chlorhydrique est, cependant moins dispendieux (20.88\$/t sèche à pH 1.5) comparé à 44.57\$/t sèche pour HNO<sub>3</sub>) et solubilise un peu plus de plomb par la formation de chloro-complexes. Il serait probablement prohibitif de fonctionner à pH 1.0 vu le coût élevé en acide dans les 2 cas. Il faut ici remarquer que ces chiffres ne sont que des estimés théoriques et qu'il peut se révéler dans la pratique, que la consommation d'acide soit supérieure et/ou que la solubilisation ne se produise pas. Comme dans le cas où le plomb serait majoritairement intra-cellulaire et que la lyse des cellules ne se produisait pas. Des essais chimiques de solubilisation du plomb après lessivage biologique seront à entreprendre avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> afin de vérifier tous ces estimés théoriques. Une autre alternative intéressante est d'enlever une bonne partie des sulfates (2/3 de S<sub>T</sub>) qui sont solubles par une séparation solide-liquide puis de reprendre dans HCl à diverses valeurs de pH. En fonctionnant ainsi, la solubilité du plomb à pH 2.0 (tableau 6.2) est presque aussi élevée qu'à pH 1.5 lorsque les sulfates sont fortement présents. L'économie réalisée (9.45\$ au lieu de 29.88\$) peut, cependant, être rapidement annulée si le mode de séparation solide-liquide est dispendieux comme dans le cas des boues (filtre presse à plateaux) cependant, dans le cas des sols et des sédiments il pourrait se révéler que la décantation (très économique) soit suffisante car la densité des sols est élevée. Ce fait rendrait cette façon de fonctionner très

intéressante au niveau des coûts et permettrait aussi d'obtenir une solution séparée de plomb ce qui pourrait faciliter la précipitation sélective de ce métal. Hayes et al. (1980) réussissent à solubiliser jusqu'à 22.8 mg Pb/L de boue à pH 2.0 avec HCl en acidifiant une boue digérée aérobie par un procédé thermophile et 12.4 mg Pb/L dans une boue anaérobie dans les mêmes conditions. Dans ce cas  $S_T$  est certainement plus faible car il n'y a pas d'ajout de  $H_2SO_4$ , ce qui permet probablement d'atteindre ces niveaux d'efficacité. Logan et Feltz (1985) et Jenkins et al. (1981) obtinrent de très faibles pourcentages de solubilisation du plomb avec HCl dans le premier cas et  $H_2SO_4$  et  $HNO_3$  dans le second cas pour des boues anaérobies. Dans ces 2 études, les conditions étaient plutôt réductrices car comme le souligne Logan et Feltz, un arrêt de l'aération de plus de 30 minutes rendait la boue anaérobie, ils ne solubilisèrent, donc, que 25% du cuivre qui est très dépendant du POR (Couillard et Mercier, 1990; Couillard et al., 1991) et 4% du plomb. Wozniak et Huang (1982) pour leurs parts utilisèrent des boues activées et obtinrent près de 5 mg Pb/L en solution à pH 2.0 avec HCl, ils utilisaient la boue en un délai maximum d'une heure après l'échantillonnage. Plusieurs auteurs concluent qu'un milieu bien oxygéné est nécessaire à la solubilisation du cadmium (Hayes et al., 1980; Logan et Feltz, 1985) or le cadmium a un diagramme d'équilibre (pE-pH) très semblable au plomb (Theis et Hayes, 1980) qui détermine qu'à pH 2 (pour Pb) un POR minimum de +100 mV est requis pour sa solubilisation sans quoi le plomb est sous forme de PbS insoluble. Hayes et al. (1980) concluent que l'acidification doit être précédée d'un traitement qui augmente le POR, malheureusement, ils ne donnent aucune indication sur l'évolution de ce paramètre lors de leur essais étonnement performants. De toutes ces études, le paramètre POR semble être important pour la solubilisation du Pb (et de Cd), le fait de faire la solubilisation chimique du plomb après le traitement biologique de solubilisation des

métaux permettra sans doute de maximiser le POR et d'assurer de meilleurs résultats. Cependant, il demeure toujours que la complexation du plomb par la matière organique ou son emprisonnement dans les cellules puissent empêcher sa solubilisation.

En résumé, il s'avère théoriquement possible d'effectuer la solubilisation du plomb par ajout de quantités économiques d'acide chlorhydrique ou nitrique, il reste maintenant à vérifier toutes ces estimations en laboratoire. La complexation du plomb avec des ligands organiques pourrait aussi être considérée mais cette voie est plus complexe car les ligands organiques ont souvent une solubilité limitée et il peut être difficile de reprécipiter le plomb complexé de cette façon. L'ajustement de pH par un acide ou une base se révèle être beaucoup plus simple lors de l'opération.

#### 6.2.8.1 Procédés chimiques de solubilisation du plomb

Sur la figure 6.15, il est remarquable que le plomb forme un complexe avec les carbonates à pH 10 qui permet la solubilisation de 16.84 mg Pb équivalent par litre. Le zinc et le nickel forment aussi ce genre de complexe soluble. Le tableau 6.3 présente l'efficacité et le coût d'un tel procédé considérant que le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  coûte 455\$/t (C.I.L., octobre 1990) (transport en sus). Ce procédé semble permettre la solubilisation de Pb, Zn et Ni mais Cu, Cd et Mn ne pourraient être solubilisés à un pH de 10 ou moins car les carbonato-complexes de ces métaux se forment en faible quantité. Le coût du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  augmente très rapidement, et est inabordable à un pH supérieur 10, mais, il serait sans doute possible de fonctionner à pH 9.8 à 10.0. Ce procédé verra son application limitée à des sols qui sont seulement contaminés avec Pb et/ou Zn et/ou Ni. Il est cependant intéressant de vérifier expérimentalement ces prédictions.



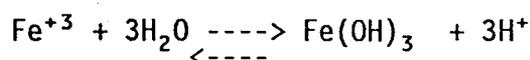
Tableau 6.3: Efficacité théorique et coût  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  du procédé de solubilisation des métaux avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

	$[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}]$ mg Pb éq/L	$[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{-2}]$ mg Cu éq/L	$[\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{-2}]$ mg Zn éq/L	$[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{-2}]$ mg Ni éq/L	$[\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{-2}]$ mg Cd éq/L	$[\text{Mn HCO}_3^+]$ mg Mn éq/L	Coût en $\text{Na}_2\text{CO}_3$ à 2% ST
pH 9.8	6.70	0.11	106.0	119.8	0.00	0.00	24.11\$/t sèche
pH 10.0	16.84	0.27	266.3	301.1	0.00	0.00	60.52\$/t sèche
pH 10.5	168.40	2.71	2663.4	3010.5	0.00	0.00	591.50\$/t sèche
pH 11.0	1684.00	27.09	26 634.5	30 104.9	0.02	0.00	6051.00\$/t sèche

Tableau 6.4: Efficacité théorique pour la solubilisation du Pb et coût théorique en  $\text{FeCl}_3$  du procédé chimique de solubilisation au  $\text{FeCl}_3$  ( $S_T = 8.2 \times 10^{-3}$  mol/L  $[\text{SO}_4^{2-}] + \text{HSO}_4^-$ )

	$[\text{Pb}^{+2}]$ mg/L	$[\text{PbSO}_4^0]$	$[\text{PbCl}^+]$	$[\text{Pb}(\text{Cl})_2^0]$	$[\text{PbCl}_3^-]$	Total soluble	Coût en $\text{FeCl}_3$ (2% ST)
		mg éq Pb/L					
pH 1.5	1.68	2.13	60.9	87.8	63.4	215.9	967.0\$/t sèche
pH 2.0	0.84	2.11	1.51	0.11	0.00	4.5	49.15\$/t sèche
pH 2.2	0.70	2.13	0.45	0.01	0.00	3.29	16.97\$/t sèche
pH 2.5	0.58	2.11	0.12	0.00	0.00	2.81	5.71\$/t sèche

Les solutions concentrées de  $\text{FeCl}_3$  vendues pour la déphosphatation des eaux usées pourraient aussi servir à la solubilisation des métaux. Ces solutions d'acide concentré contiennent environ 11.2% de  $\text{Fe}^{+3}$  et lors de leur dissolution dans l'eau, la réaction suivante se produit.



La production d'acide résultante est fonction de la solubilité de  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  et de l'ajout de  $\text{FeCl}_3$  (voir annexe 19). Il y a, donc, génération d'acide en plus de l'acide présent dans cette solution. La solubilité du plomb est augmentée par la formation de chloro-complexes. Ce procédé est évalué théoriquement à l'annexe 19 et les résultats présentés aux tableaux 6.4 et 6.5. Premièrement, il est remarquable de constater au tableau 6.4 que théoriquement, l'acidification à un pH de 2.5 ne requiert que 5.71\$/t sèche en  $\text{FeCl}_3$ . Ce coût est plus faible que pour le procédé biologique qui requiert 11.00\$ de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{t}$  sèche plus 8.77\$ de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$  sèche (Couillard *et al.*, 1988d). Ce nouveau procédé chimique pourrait, donc, supplanter le procédé actuel si: 1° la consommation théorique se révèle être réelle, 2° l'efficacité à solubiliser les métaux est la même et dans un délai aussi court. La solubilité théorique du plomb à pH 2.5 avec  $\text{FeCl}_3$  (Tableau 6.4) n'est pas tellement différente qu'avec le procédé de solubilisation biologique (tableau 6.2) avec 2.8 mg éq Pb/L et 2.59 mg éq Pb/L. Pratiquement, il pourrait en être autrement et ceci sera à vérifier expérimentalement. Une opération à pH 2.0 augmente la solubilisation du plomb à pH 2 avec le procédé au  $\text{FeCl}_3$  à 4.5 mg/L et à 215 mg Pb éq/L à pH 1.5. Le coût en  $\text{FeCl}_3$  est assez élevé à pH 2.0 et inabordable à pH 1.5 (967\$/t sèche). Ce coût en  $\text{FeCl}_3$  ne considère que l'apport d'ions  $\text{H}^+$  produit par la précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  or, la solution contient aussi de 1.5 à 2% HCl et a un pH négatif donc  $[\text{H}^+] > 1 \text{ mol/L}$ . Les coûts théoriques seront, donc, très probablement une

surestimation et les coûts réels devront, donc, être pratiquement déterminés en mesurant le potentiel acidogène de la solution de  $\text{FeCl}_3$  en opérant des essais d'acidification de substrat et des essais acide-base.

Le tableau 6.5 permet de prévoir théoriquement la solubilité du fer aux différents pH. Si le procédé est opéré à pH 2.5, 81% du fer ajouté précipitera dans la boue alors qu'à pH 2.2, cette fraction descend à 33%, à pH 2.0 et 1.5, elle est de 0%. Le fer soluble sera précipité sélectivement et entièrement à pH 3.2 lors de l'ajout de chaux (voir Chapitre 8). Le plomb aura, cependant, fortement tendance à précipiter avec le fer (si  $S_T = 8.2 \times 10^{-3}$  mol/L) car sa solubilité diminue assez rapidement et il est peu probable que 2.11 mg Pb/L restent en solution à pH 3.2 quoique cela est théoriquement possible. La solubilisation du plomb avec  $\text{FeCl}_3$  ou HCl suite à la solubilisation biologique pourrait, donc, conduire à la contamination du précipité de fer avec Pb. Il serait préférable de précipiter le plomb avant le fer à un pH d'environ 2.7. Il est primordial d'amorcer une étude de solubilisation des métaux avec  $\text{FeCl}_3$ , HCl après solubilisation biologique et avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans le but de solubiliser le plomb.

Le tableau 6.6 présente les coûts des divers procédés étudiés dans cette section. Les procédés avec HCl et  $\text{HNO}_3$  semblent plus coûteux et ce coût augmentera probablement de façon expérimentale car la capacité tampon pour descendre le pH à 2.0 ou 1.5 à partir de 2.5 n'est pas pris en compte car non déterminée. Il en va un peu de même pour le procédé au  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La teneur en acide de la solution du  $\text{FeCl}_3$  n'étant pas évaluée, le coût de ce procédé pourrait être plus bas et ce procédé semble prometteur. Il pourrait même compétitionner le procédé biologique s'il se révèle expérimentalement efficace et que le  $\text{FeCl}_3$  n'est pas lui-même contaminé (Cu, Zn, Ni, Pb, Hg, Mn). Il est à remarquer que la teneur en solide totaux influence beaucoup le coût du procédé.

Tableau 6.5: Devenir du fer lors du traitement avec le procédé au  $\text{FeCl}_3$  et possibilité de précipitation sélective du plomb.

	Ajout théorique de $\text{Fe}^{+3}$ (mg/L)	Solubilité total de Fe(III) (mg/L)	Solubilité total du plomb (mg/L)	% qui précipitera dans le substrat (boue, sol, sédiment)
pH 2.5	101	18.7	2.81	81%
pH 2.2	297	194	3.29	33%
pH 2.0	860	1 928	4.50	0%
pH 1.5	16 992	totale	215.0	0%
pH 3.2	---	0.1	2.11*	---

\* (peu probable) complexation avec matière organique



Tableau 6.6: Hypothèses de recherche pour solubiliser le plomb et coûts théoriques estimés.

		Plomb théoriquement solubilisable mg éq Pb/L	Coût total en $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et acide ou $\text{FeCl}_3$ ou $\text{Na}_2\text{CO}_3$ \$/t sèche	
			à 2% ST	à 4% ST
Solubilisation biologique	a) seul	2.59 (pH 2.5)	19.77	ne s'applique pas
	b) $+\text{HNO}_3$ pH 1.5	4.59	64.34	32.32
	c) $+\text{HCl}$ pH 1.5	6.02	49.65	24.82
	d) $+\text{HCl}$ pH 2.0	3.28	29.22	20.32
Procédé au $\text{FeCl}_3$	a) pH 2.5	2.81	5.71	2.86
	b) pH 2.0	4.50	49.15	24.58
	c) pH 1.5	215.90	967.0	483.50
Procédé au $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Valable pour Pb, Ni, Zn)	a) pH 9.8	6.97	24.11	12.05
	b) pH 10.0	17.41	60.52	30.26

## **CHAPITRE 7**

### **Étude de la séparation solide-liquide**



## 7 Étude de la séparation solide-liquide

### 7.1 Suivi des métaux lors de la séparation solide-liquide par centrifugation

Lors de travaux antérieurs (Rapport #285: Couillard et al., 1990c) des essais de 10 minutes de centrifugation avaient été effectués sur les boues traitées sortant d'un CSTR avec 20% de recyclage et dans 2 essais en cuvée, l'une avec ajout de 3.2 kg percol 757/t boue sèche dès le début du procédé de solubilisation, l'autre sans cet ajout. L'étude de l'ajout de Percol 757 lors de la centrifugation avait aussi été fait. La boue utilisée pour cette étude était une boue digérée aérobie de la Haute-Bécancour. Cette étude concluait que la centrifugation était inférieure à la filtration pour maximiser les teneurs en solides totaux et que l'ajout de Percol 757 en début du procédé menait à une légère augmentation de la siccité du gâteau de boue. L'ajout de Percol 757 lors de la centrifugation n'avait pas mené à une augmentation de la siccité. La présente section présente l'analyse des boues qui avaient subi la centrifugation afin de vérifier ce qui advient des métaux lors de celle-ci.

A la consultation des tableaux 7.1 et 7.2, il apparaît que pour les métaux qui solubilisent bien soit Cu, Zn, Mn, il y a une légère diminution des teneurs en métaux avec l'augmentation de la force centrifuge appliquée qui correspond à une augmentation des solides totaux. Ce fait est, donc, une conséquence logique car c'est le liquide qui contient les métaux solubilisés et plus on en enlève, moins il devrait en rester dans le gâteau de boue. Au Tableau 7.3, ce phénomène apparaît beaucoup moins clairement. Par contre, l'essai avec ajout de Percol 757 (Tableau 7.3) lors du procédé de solubilisation donne de façon générale (3 fois sur 4) des teneurs en métaux inférieures à





Tableau 7.1: Teneur en métaux retrouvés dans les boues traitées centrifugées de Black-Lake après traitement dans un CSTR avec t=1.0 jour

mg/kg boue sèche		Cu	Zn	Mn	Ni	Cr	Pb	Fe	Al	Cd
Force centrifuge (g)	Teneur originale	1406	519	518	144	2021	191	19448	21294	6.9
500	0 Kg poly <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	t boue sèche	x = 464 ± 4.04 (n=3)	x = 159 ± 4.73 (n=3)	x = 245 ± 12.7 (n=3)	x = 97.8 ± 4.48 (n=3)	x = 2036 ± 83.4 (n=3)	x = 197 ± 4.36 (n=3)	x = 44935 ± 5076 (n=3)	x = 20777 ± 1225 (n=3)	*
%ST=	10.85	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1000	0 Kg poly	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	t boue sèche	x = 439 ± 51.4 (n=4)	x = 161 ± 28.3 (n=4)	x = 243 ± 53.7 (n=4)	x = 105 ± 11.6 (n=4)	x = 2255 ± 242 (n=3)	x = 209 ± 24.9 (n=4)	x = 49471 ± 3294 (n=3)	x = 23958 ± 2655 (n=4)	*
%ST=	12.07	---	---	---	---	---	---	---	---	---
2000	0 Kg poly	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	t boue sèche	x = 445 ± 32.0 (n=4)	x = 138 ± 10.9 (n=4)	x = 238 ± 6.85 (n=4)	x = 95.0 ± 3.73 (n=4)	x = 2058 ± 34.6 (n=3)	x = 194 ± 3.11 (n=4)	x = 46378 ± 1081 (n=3)	x = 22083 ± 892 (n=4)	*
%ST=	14.25	---	---	---	---	---	---	---	---	---
3000	0 Kg poly	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	t boue sèche	x = 418 ± 6.24 (n=4)	x = 133 ± 6.7 (n=4)	x = 224 ± 4.4 (n=4)	x = 94.8 ± 8.30 (n=4)	x = 2018 ± 125 (n=4)	x = 203 ± 12.3 (n=4)	x = 47639 ± 4330 (n=4)	x = 21289 ± 1206 (n=4)	*
%ST=	14.53	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	x	442 ± 19.3	148 ± 14.3	238 ± 9.5	98.2 ± 4.77	2092 ± 110	201 ± 6.65	47106 ± 1925	22027 ± 1395	*
	% d'enlèvement moyen	68.6	71.5	54.1	31.8	0	0	augmenté de 142%	0	> 70%
	% de solubilisation	69	81	64	41	0	4.4	9.6	2.5	47

\* valeurs sous la limite de détection.

<sup>1</sup> poly = polymère Percol 757

Tableau 7.2: Teneur en métaux retrouvés dans les boues traitées centrifugées (au jour 1.9) de Black-Lake sans ajout de Percol 757 lors de la solubilisation et étude d'un ajout de Percol 757 lors de la centrifugation à 2000 et 3 000 g.

mg/kg boue sèche		Cu	Zn	Mn	Ni	Cr	Pb	Fe	Al	Cd	
Force centrifuge (g)	Teneur originale	1426	470	420	167	2021	199	19576	25596	7.4	
500	0 Kg poly <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	t boue sèche	x = 565 ± 8.5 (n=2)	x = 178 ± 8.49 (n=2)	x = 253 ± 12.0 (n=2)	x = 112 ± 1.0 (n=2)	x = 2304 ± 84.8 (n=2)	x = 229 ± 7.07 (n=2)	x = 56135 ± 1846 (n=2)	x = 24719 ± 1025 (n=2)	*	
	%ST=	9.95	---	---	---	---	---	---	---	--	
1000	0 Kg poly	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	t boue sèche	x = 534 ± 26.9 (n=2)	x = 167 ± 9.90 (n=2)	x = 239 ± 4.9 (n=2)	x = 106 ± 11.0 (n=2)	x = 2146 ± 81.3 (n=2)	x = 214 ± 16.3 (n=2)	x = 48432 ± 433 (n=2)	x = 23715 ± 2737 (n=2)	*	
	%ST=	11.19	---	---	---	---	---	---	---	--	
2000	0 Kg poly	%ST 12.16	562	182	251	120	2240	231	53189	24776	*
	3 Kg poly	%ST 11.98	553	166	244	119	2237	226	56638	24250	*
3000	0 Kg poly	%ST 12.96	513	162	226	111	2185	217	47499	22932	*
	3 Kg poly	%ST 12.65	460	144	205	98,1	2003	196	48053	20575	*
x		531 ± 39.9	167 ± 13.4	236 ± 18.2	111 ± 8.21	2186 ± 104	218 ± 13.0	51658 ± 4193	24078 ± 770	*	
% d'enlèvement moyen		62.7	64.5	43.8	33.5	0	0	augmenté de 164%	5.9	> 70%	
% de solubilisation		72	82	63	42	0	5	9.4	2.2	47	

\* valeurs sous la limite de détection.  
<sup>1</sup> poly = polymère Percol 757



Tableau 7.3: Teneur en métaux retrouvés dans les boues traitées centrifugées (au jour 1.9) de Black-Lake avec ajout de 3.2 Kg Percol 757/t de boue sèche lors de la solubilisation des métaux et étude d'un ajout de Percol 757 lors de la centrifugation

mg/kg boue sèche		Cu	Zn	Mn	Ni	Cr	Pb	Fe	Al	Cd	
Force centrifuge (g)	Teneur originale	1426	470	420	167	2021	199	19576	25596	7.4	
500	0 Kg poly <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	t boue sèche	x = 519 ± 14.1 (n=2)	x = 170 ± 1.0 (n=2)	x = 219 ± 2.82 (n=2)	x = 100 ± 1.4 (n=2)	x = 2027 ± 24.7 (n=2)	x = 203 ± 1.41 (n=2)	x = 48432 ± 432 (n=2)	x = 21619 ± 236 (n=2)	*	
%ST=		---	---	---	---	---	---	---	---	--	
1000	0 Kg poly	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	t boue sèche	x = 546 ± 56.6 (n=2)	x = 170 ± 13.4 (n=2)	x = 234 ± 35.4 (n=2)	x = 113 ± 16.9 (n=2)	x = 1883 ± 23.3 (n=2)	x = 215 ± 32.5 (n=2)	x = 52392 ± 11429 (n=2)	x = 23824 ± 4793 (n=2)	*	
%ST=		---	---	---	---	---	---	---	---	--	
2000	0 Kg poly	%ST 12.83	472	157	218	87.1	2168	207	55354	23163	*
	t boue sèche										
3000	3 Kg poly	%ST 11.79	473	140	209	94.2	2064	196	48069	22141	*
	t boue sèche										
3000	0 Kg poly	%ST 13.72	513	162	227	110	2082	205	53597	22567	*
	t boue sèche										
3000	3 Kg poly	%ST 13.69	504	159	241	115	2105	212	55604	23865	*
	t boue sèche										
x		505 ± 28.5	160 ± 11.1	225 ± 11.7	103 ± 11.2	2055 ± 96.4	206 ± 6.74	52241 ± 3310	22863 ± 914	*	
% d'enlèvement		64.6	66.0	46.4	38.3	0	0	augmenté de 167%	10.7	> 70%	
% de solubilisation		69	81	64	41	0	4.4	9.6	2.5	47	

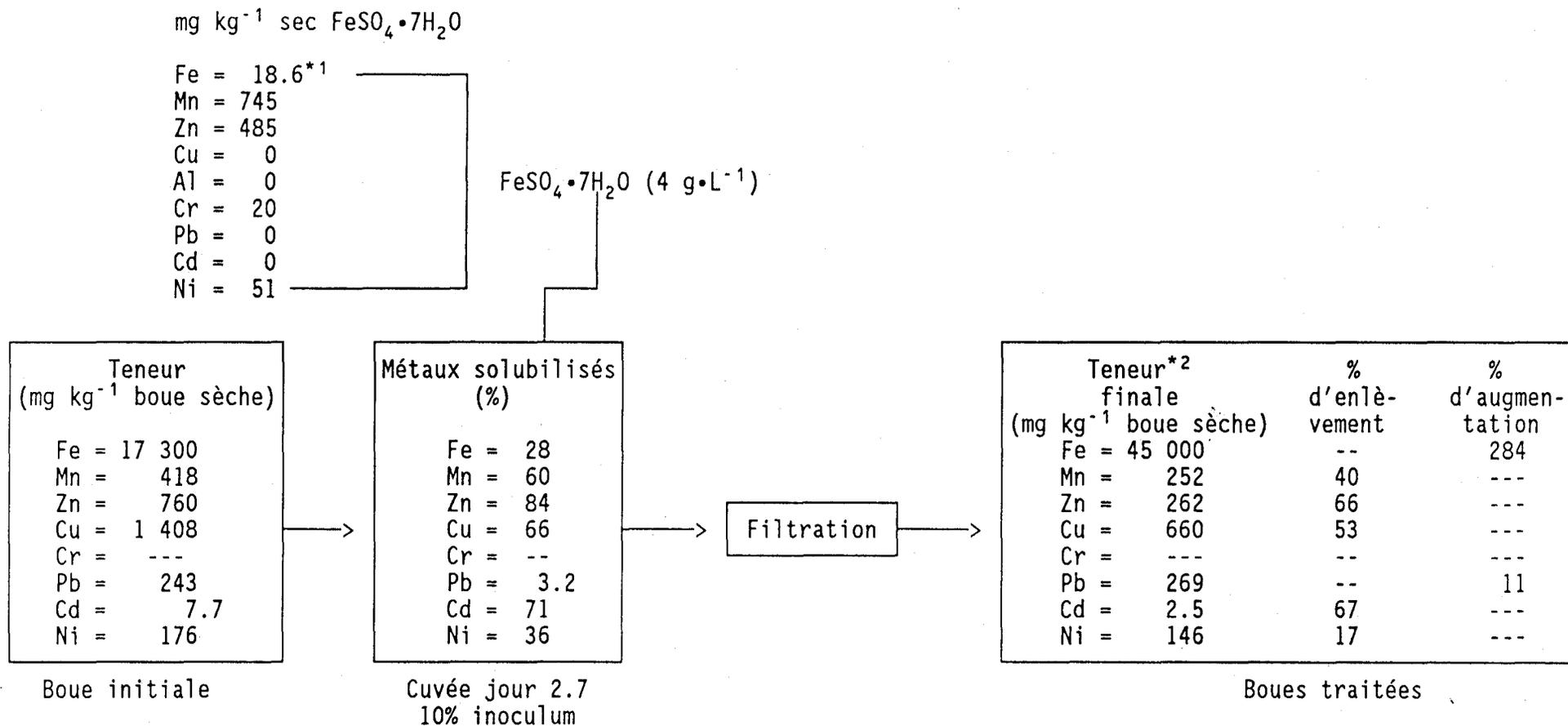
\* valeurs sous la limite de détection.

<sup>1</sup> poly = polymère Percol 757

la cuvée qui n'a pas subi d'ajout (Tableau 7.2), ce qui correspond à des siccités plus élevées dans le premier cas.

L'ajout de Percol 757 (3 kg/t sèche) lors de la centrifugation a diminué la teneur en métaux à 2 000 et 3 000 g sans vraiment affecté la siccité (Tableau 7.2) alors qu'au tableau 7.3, il n'y a pas de tendance nette ce qui peut être dû au fait qu'il y avait eu ajout de Percol lors du procédé de solubilisation et qu'un ajout supplémentaire n'a rien amélioré.

Le zinc a un pourcentage d'enlèvement réel de 9.5 à 17% (ex: 81-71.5) plus faible que le % de solubilisation dans le réacteur, pour Mn, cette diminution va de 10 (64 à 54%, Tableau 7.1) à 19.2 unités de % (63 à 43.8%, Tableau 7.2). Cet écart s'explique en partie par le fait que le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  contient environ 485 mg Zn/kg sec et 745 mg Mn/kg sec (voir figure 7.1) ceci implique un apport de 1.94 mg Zn/L et 2.98 mg Mn/L dans le réacteur qui est facilement solubilisable. Or, dans le calcul du % de solubilisation dans le réacteur, cet apport est compris dans la quantité totale de métal présent alors qu'il ne l'est pas dans le calcul de l'enlèvement réel qui se fait en référence aux boues initiales. par exemple, pour Zn dans le réacteur, il y a  $(9.97 \text{ mg Zn/L} / (10.38 + 1.94)) \times 100 = 81\%$  de solubilisé ce qui équivaut à  $(10.38 - 2.35 / 10.38) \times 100 = 77\%$  d'enlèvement réel. Le 2.35 mg/L étant ce qui reste dans la boue, le 10.38 ce qu'il y avait dans la boue initiale et le 1.94 mg/L l'apport par  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Donc, il faut en fait considérer 77% de solubilisation dans le réacteur. Pour Mn, cet effet amène une différence de 10 unité de %, ce qui diminue d'autant plus l'écart entre les 2 valeurs. Le cuivre ne subit pas cet effet car le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  n'en contient pratiquement pas. Cet effet est important pour le Zn et le Mn car leur concentration dans la boue est relativement faible. L'autre partie de l'écart ne peut s'expliquer que par des erreurs d'analyse ou par de la reprecipitation lors de la filtration. Cette dernière expliquerait aussi la baisse de l'enlèvement réel de Ni par



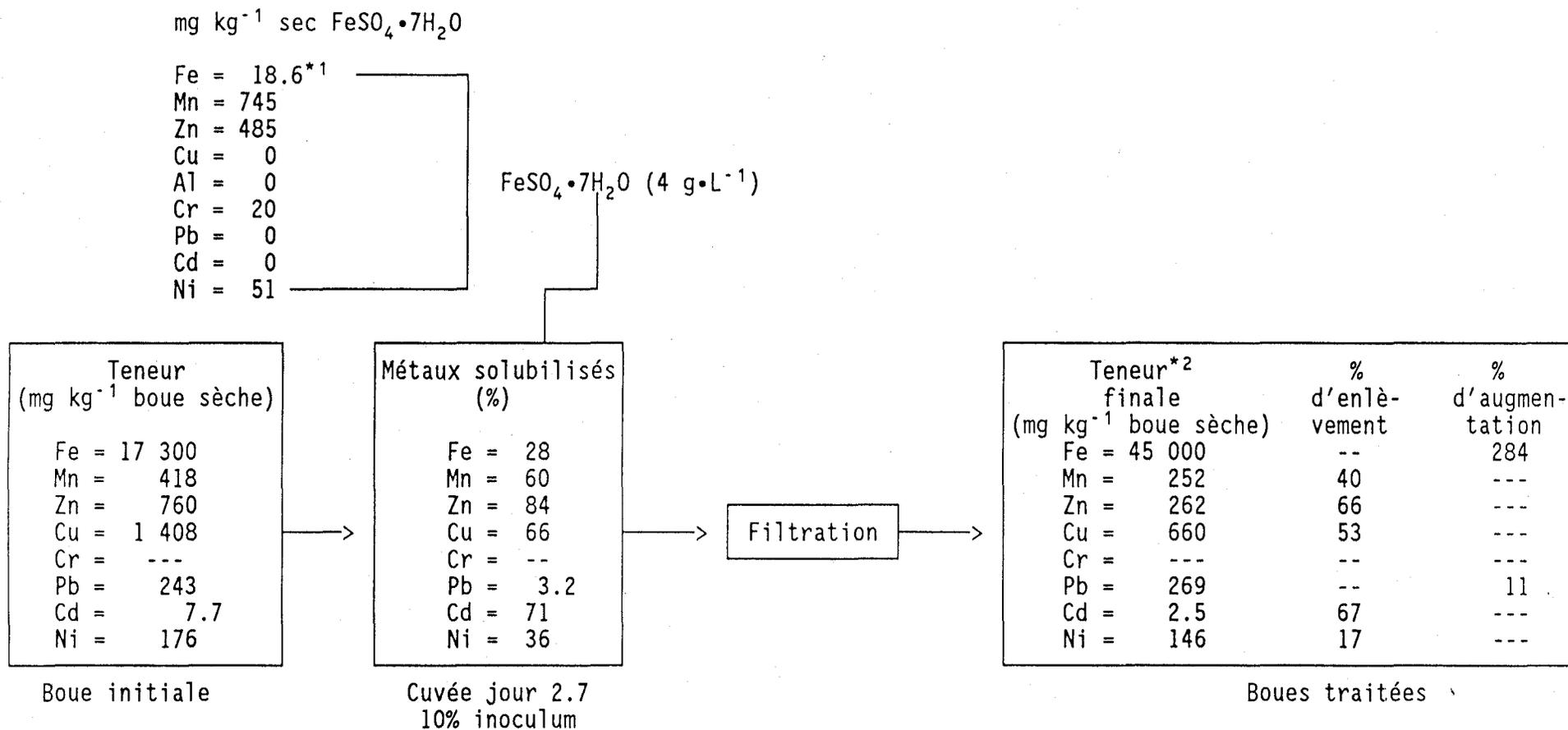
\*<sup>1</sup> La teneur est en pourcentage car il s'agit du composant majeur

\*<sup>2</sup> Avec 1 Kg de Percol 757 / kg de boue sèche lors de la filtration

Figure 7.1: Suivi des métaux effectué lors de la cuvée avec 10% d'inoculum au jour 2.7 (20°C, 2%ST) sur les boues de la Haute-Bécancour.







\*<sup>1</sup> La teneur est en pourcentage car il s'agit du composant majeur  
 \*<sup>2</sup> Avec 1 Kg de Percol 757 / kg de boue sèche lors de la filtration

Figure 7.1: Suivi des métaux effectué lors de la cuvée avec 10% d'inoculum au jour 2.7 (20°C, 2%ST) sur les boues de la Haute-Bécancour.

mg kg<sup>-1</sup> sec FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

Fe = 18.6\*<sup>1</sup>  
 Mn = 745  
 Zn = 485  
 Cu = 0  
 Al = 0  
 Cr = 20  
 Pb = 0  
 Cd = 0  
 Ni = 51

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (4 g·L<sup>-1</sup>)

Teneur (mg kg <sup>-1</sup> boue sèche)	
Fe =	18 700
Mn =	429
Zn =	759
Cu =	1 538
Cr =	---
Pb =	206
Cd =	7.5
Ni =	151

Boue initiale

Métaux solubilisés (%)	
Fe =	17
Mn =	71
Zn =	94
Cu =	78
Cr =	--
Pb =	6.3
Cd =	86
Ni =	39

Cuvée jour 2.7  
30% inoculum

Filtration

Teneur* <sup>2</sup> finale (mg kg <sup>-1</sup> boue sèche)	% d'enlè- vement	% d'augmen- tation	
Fe =	51 800	--	177
Mn =	194	55	---
Zn =	185	76	---
Cu =	392	75	---
Cr =	---	--	---
Pb =	230	--	12
Cd =	1.4	81	---
Ni =	103	32	---

Boues traitées

\*<sup>1</sup> La teneur est en pourcentage car il s'agit du composant majeur  
 \*<sup>2</sup> Avec 1 Kg de Percol 757 / kg de boue sèche lors de la filtration

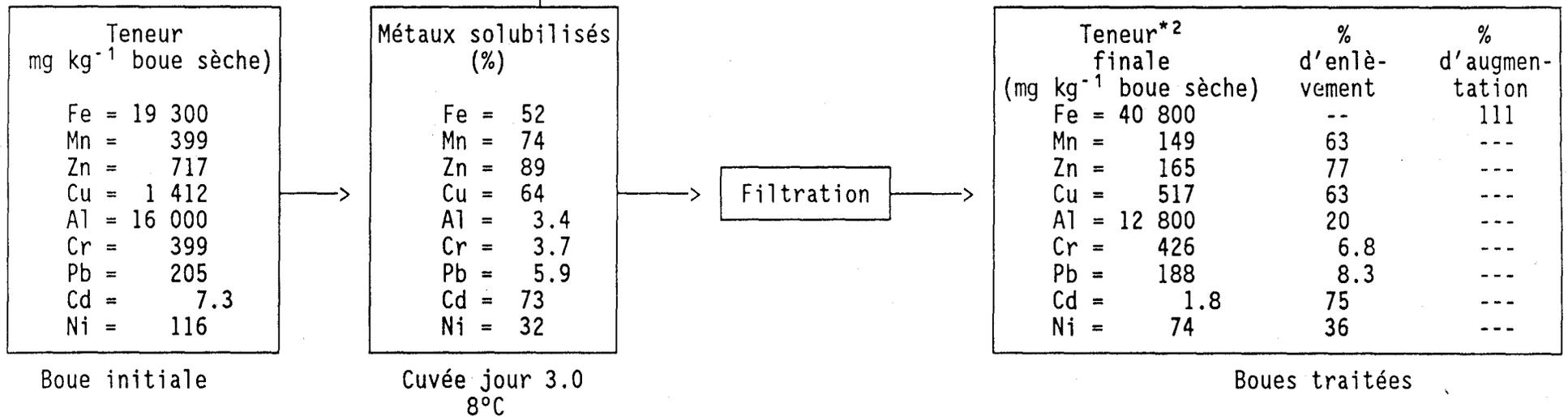
Figure 7.2: Suivi des métaux effectué lors de la cuvée avec 30% d'inoculum au jour 2.7 (20°C, 2%ST) effectuée sur les boues de la Haute-Bécancour.



mg kg<sup>-1</sup> sec FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

Fe = 18.6\*<sup>1</sup>  
 Mn = 745  
 Zn = 485  
 Cu = 0  
 Al = 0  
 Cr = 20  
 Pb = 0  
 Cd = 0  
 Ni = 51

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (4 g·L<sup>-1</sup>)



\*<sup>1</sup> La teneur est en pourcentage car il s'agit du composant majeur  
 \*<sup>2</sup> Avec 1 Kg de Percol 757 / kg de boue sèche lors de la filtration

Figure 7.3: Suivi des métaux effectué lors de la cuvée à 8°C au jour 3.0 (2%ST, 20% inoculum) effectuée sur les boues de la Haute-Bécancour.



mg kg<sup>-1</sup> sec FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

Fe = 18.6\*<sup>1</sup>  
 Mn = 745  
 Zn = 485  
 Cu = 0  
 Al = 0  
 Cr = 20  
 Pb = 0  
 Cd = 0  
 Ni = 51

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (4 g·L<sup>-1</sup>)

Teneur (mg kg <sup>-1</sup> boue sèche)	
Fe	= 11 700
Mn	= 379
Zn	= 843
Cu	= 1 529
Al	= 23 400
Cr	= 357
Pb	= 181
Cd	= 7.1
Ni	= 113

Boue initiale

Métaux solubilisés (%)	
Fe	= 21
Mn	= 83
Zn	= 93
Cu	= 85
Cr	= 6.0
Pb	= 5.2
Cd	= 86
Ni	= 35

Cuvée jour 4.0  
14°C

Filtration

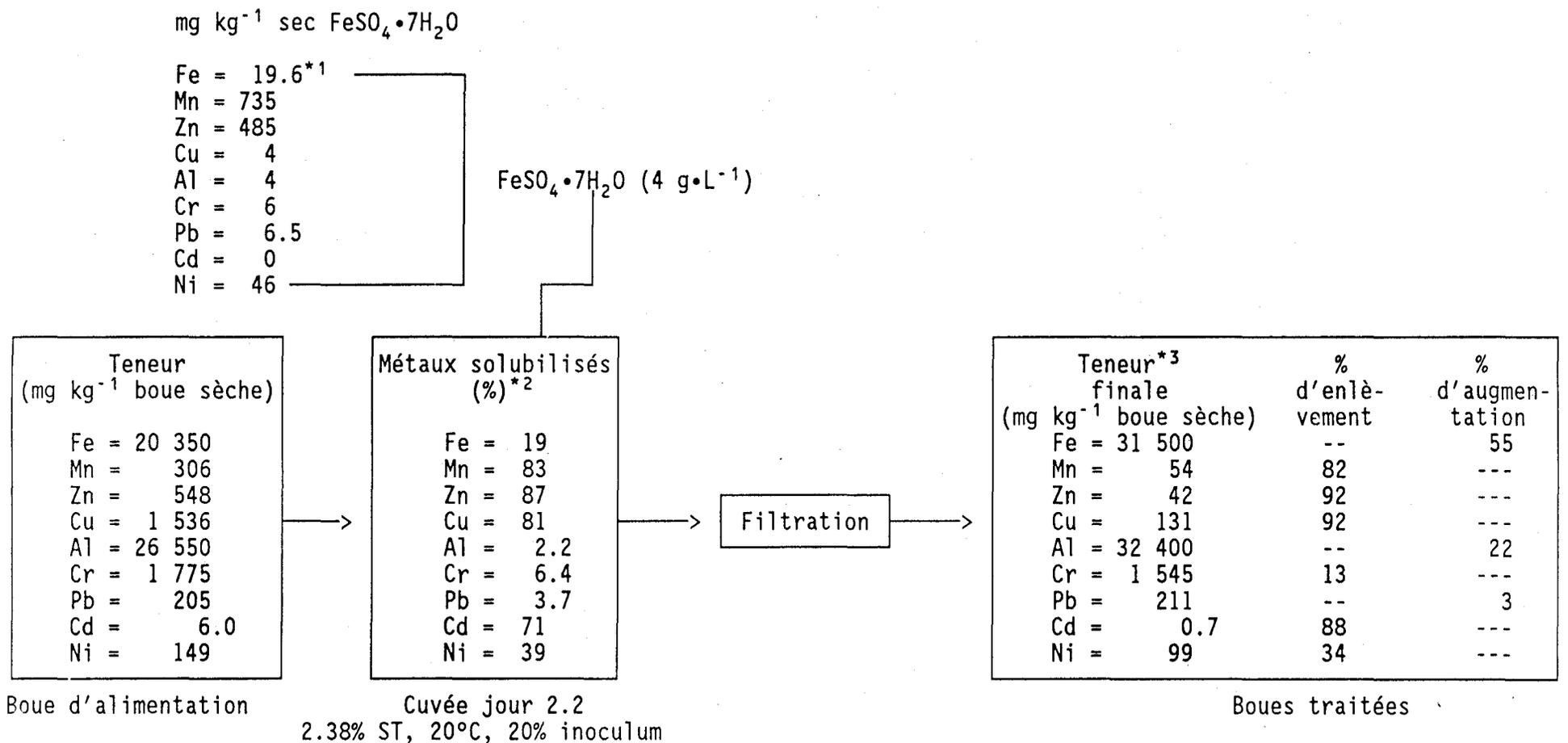
Teneur* <sup>2</sup> (mg kg <sup>-1</sup> boue sèche)	% d'enlè- vement	% d'augmen- tation
Fe	= 49 200	= 321
Mn	= 153	= ---
Zn	= 163	= ---
Cu	= 433	= ---
Al	= 22 200	= ---
Cr	= ---	= ---
Pb	= 221	= 22
Cd	= 1.5	= ---
Ni	= 83	= ---

Boues traitées

\*<sup>1</sup> La teneur est en pourcentage car il s'agit du composant majeur  
 \*<sup>2</sup> Avec 1 Kg de Percol 757 / kg de boue sèche lors de la filtration

Figure 7.4: Suivi des métaux effectué lors de la cuvée à 14°C au jour 4.0 (2% ST, 20% inoculum) effectuée sur les boues de la Haute-Bécancour.





\*<sup>1</sup> La teneur est en pourcentage car il s'agit du composant majeur

\*<sup>2</sup> De la teneur totale soit ce qui vient de l'alimentation + ce qui vient du FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

\*<sup>3</sup> Sans ajout de Percol 757

Figure 7.5: Suivi des métaux effectué en cuvée (30L) à 20°C et 20% d'inoculum et 2.38% de ST en moyenne avec les boues de la Haute-Bécancour.



mg kg<sup>-1</sup> sec FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

Fe = 19.6\*<sup>1</sup>  
 Mn = 735  
 Zn = 485  
 Cu = 4  
 Al = 4  
 Cr = 6  
 Pb = 6.5  
 Cd = 0  
 Ni = 46

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (4 g·L<sup>-1</sup>)

Teneur (mg kg <sup>-1</sup> boue sèche)
Fe = 18 700
Mn = 478
Zn = 614
Cu = 1 584
Al = 15 500
Cr = 1 486
Pb = 183
Cd = 5.6
Ni = 153

Métaux solubilisés (%)
Fe = 11
Mn = 68
Zn = 60
Cu = 44
Al = 1
Cr = 0.5
Pb = 0
Cd = 45
Ni = 32* <sup>2</sup>

Filtration

Teneur* <sup>3</sup> finale (mg kg <sup>-1</sup> boue sèche)	% d'enlè- vement	% d'augmen- tation
Fe = 38 007	--	104
Mn = 295	38	---
Zn = 334	46	---
Cu = 1 073	32	---
Al = 17 100	--	10
Cr = 1 636	--	10
Pb = 195	--	6,5
Cd = 3,6	36	---
Ni = 129	16	---

Boues natures filtrées

Cuvée jour 2.0  
3.21% ST

Boues traitées

\*1 La teneur est en pourcentage car il s'agit du composant majeur

\*2 Au jour 1.7.

\*3 Avec 1 kg de Percol 757/kg de boue sèche lors de la filtration

Figure 7.6: Suivi des métaux effectué en cuvée après 2.0 jours avec les boues de la Haute-Bécancour et 3.21% de solides totaux en moyenne.



mg kg<sup>-1</sup> sec FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

Fe = 19.6\*<sup>1</sup>  
 Mn = 735  
 Zn = 485  
 Cu = 4  
 Al = 4  
 Cr = 6  
 Pb = 6.5  
 Cd = 0  
 Ni = 46

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (4 g·L<sup>-1</sup>)

Teneur (mg kg <sup>-1</sup> boue sèche)	
Fe	= 18 700
Mn	= 478
Zn	= 614
Cu	= 1 584
Al	= 15 500
Cr	= 1 486
Pb	= 183
Cd	= 5.6
Ni	= 153

Métaux solubilisés (%)	
Fe	= 3
Mn	= 75
Zn	= 75
Cu	= 68
Al	= 2
Cr	= 0.9
Pb	= 0
Cd	= 60
Ni	= 32

Filtration

Teneur* <sup>2</sup> (mg kg <sup>-1</sup> boue sèche)	% d'enlèvement	% d'augmentation	
Fe	= 44 521	--	138
Mn	= 219	54	---
Zn	= 187	70	---
Cu	= 593	63	---
Al	= 17 268	11	---
Cr	= 1 566	--	5
Pb	= 199	--	8
Cd	= 3,6	36	---
Ni	= 115	25	---

Boues natures filtrées

Cuvée jour 2.7  
3.21% ST

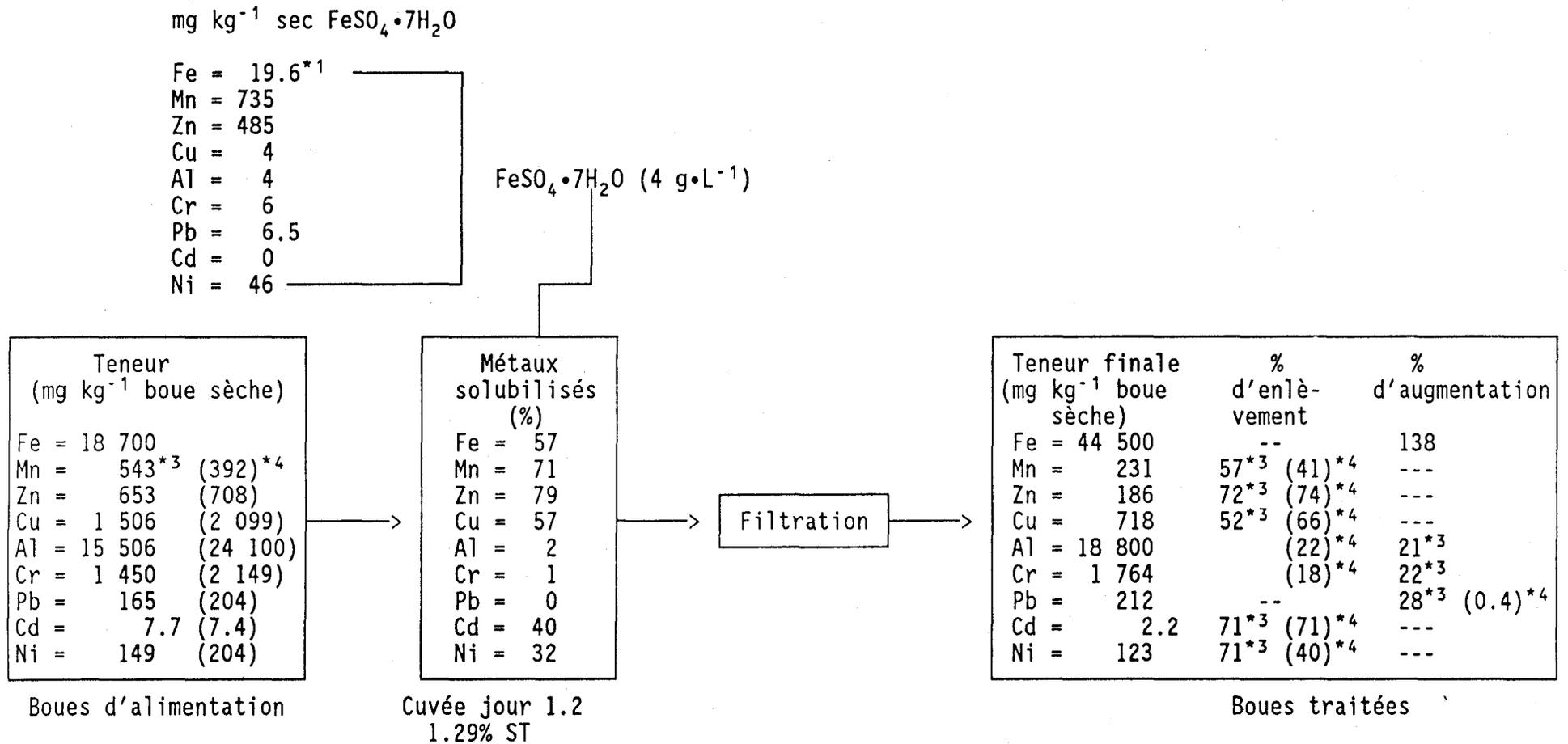
Boues traitées

\*<sup>1</sup> La teneur est en pourcentage car il s'agit du composant majeur

\*<sup>2</sup> Avec 1 kg de Percol 757/kg de boue sèche filtrée

Figure 7.7: Suivi des métaux effectué en cuvée après 2,7 jours avec les boues de la Haute-Bécancour et 3.21% de solides totaux en moyenne.

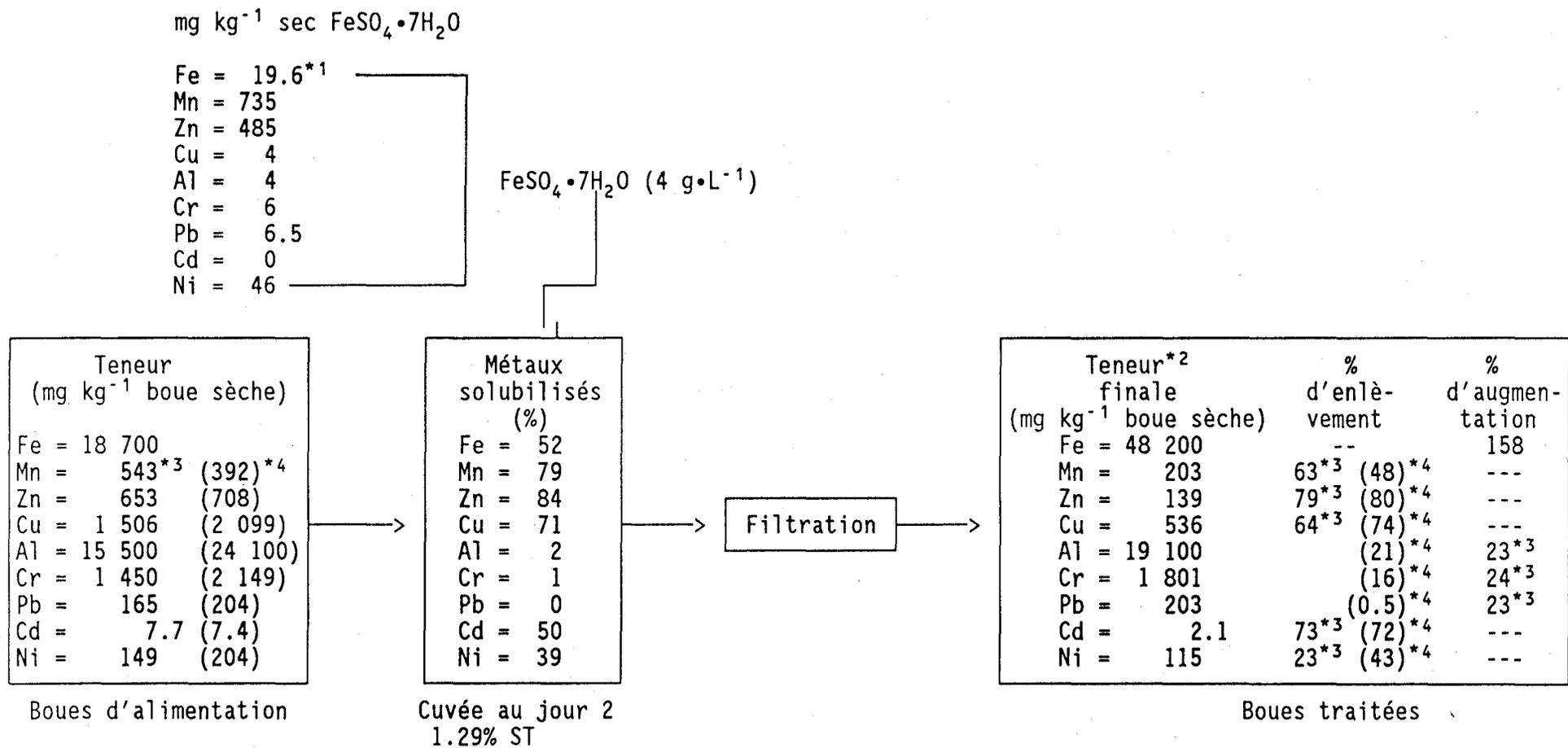




- \*1 La teneur est en pourcentage car il s'agit du composant majeur
- \*2 Sans ajout de Percol 757 lors de la filtration
- \*3 Résultats basés sur les déterminations dans le réacteur
- \*4 Résultats basés sur les déterminations sur des boues naturelles filtrées

Figure 7.8: Suivi des métaux effectué en cuvée après 1.2 jours avec les boues de la Haute-Bécancour et 1.29% de solides totaux en moyenne.





\*<sup>1</sup> La teneur est en pourcentage car il s'agit du composant majeur

\*<sup>2</sup> Sans ajout de Percol 757 lors de la filtration

\*<sup>3</sup> Résultats basés sur les déterminations dans le réacteur

\*<sup>4</sup> Résultats basés sur les déterminations sur des boues naturelles filtrées

Figure 7.9: Suivi des métaux effectué en cuvée après 2 jours avec les boues de la Haute-Bécancour et 1.29% de solides totaux en moyenne.

mg kg<sup>-1</sup> sec FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

Fe = 19.6\*<sup>1</sup>  
 Mn = 735  
 Zn = 485  
 Cu = 4  
 Al = 4  
 Cr = 6  
 Pb = 6.5  
 Cd = 0  
 Ni = 46

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (4 g·L<sup>-1</sup>)

Teneur (mg kg <sup>-1</sup> boue sèche)	
Fe	20 350
Mn	306
Zn	548
Cu	1 536
Al	26 550
Cr	1 775
Pb	205
Cd	6.0
Ni	149

Boue d'alimentation

Métaux solubilisés (%)* <sup>2</sup>	
Fe	19
Mn	83
Zn	87
Cu	81
Al	2.2
Cr	6.4
Pb	3.7
Cd	71
Ni	39

Cuvée jour 2.2  
 2.38% ST, 20°C, 20% inoculum

Filtration

Teneur* <sup>3</sup> finale (mg kg <sup>-1</sup> boue sèche)	% d'enlè- vement	% d'augmen- tation
Fe = 31 500	--	55
Mn = 54	82	---
Zn = 42	92	---
Cu = 131	92	---
Al = 32 400	--	22
Cr = 1 545	13	---
Pb = 211	--	3
Cd = 0.7	88	---
Ni = 99	34	---

Boues traitées

\*<sup>1</sup> La teneur est en pourcentage car il s'agit du composant majeur

\*<sup>2</sup> De la teneur totale soit ce qui vient de l'alimentation + ce qui vient du FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

\*<sup>3</sup> Sans ajout de Percol 757

Figure 7.5: Suivi des métaux effectué en cuvée (30L) à 20°C et 20% d'inoculum et 2.38% de ST en moyenne avec les boues de la Haute-Bécancour.

POR = 377 mV sont assez semblables à ceux du jour 2.0 (Figure 7.9) avec un pH de 2.78 et un POR de 433 mV (Annexe 7). Une baisse de l'efficacité lors de la filtration se produit lors de l'essai avec 10% d'inoculum (Figure 7.1) pour lequel la filtration au jour 2.7 correspond à un pH de 3.15 et un POR de 380 mV qui ne sont vraiment pas optimaux. Il y a, donc, une baisse de 66% à 53% pour Cu et de 36% à 17% pour Ni alors que Mn passe de 60% à 40% et Zn de 84% à 66%.

De ces trois cas, il ressort qu'une filtration effectuée lorsque le POR est inférieur à 450 mV cause des problèmes. Pour le pH il y a moins de concordance (2.93, 3.1 mauvais résultats) mais il semble qu'une valeur de pH inférieur à 2.8 assure de meilleurs résultats. En ce sens, le % d'inoculum a un effet indirect puisque les conditions optimales sont atteintes plus rapidement si celui-ci est maximisé. Une basse température pourrait aussi avoir cet effet indirect, de retarder légèrement l'atteinte des conditions optimales. Il y a moins de réprécipitation (ou recomplexation) à 8°C (figure 7.3) qu'à 14°C (Figure 7.4) où on observe des chutes substantielles de l'enlèvement réel par rapport au % solubilisé dans le réacteur. Dans ce cas-ci, il faut cependant remarquer que les pourcentages atteints dans le réacteur pour Mn, Zn et Cu étaient très élevés et qu'il est probable qu'une légère dégradation des conditions physico-chimiques ait pu rapidement réprécipiter le cuivre. Le suivi avec 2.38% ST, 20°C et 20% d'inoculum (Figure 7.5) est unique dans le sens que l'enlèvement réel est plus élevé que la solubilisation des métaux dans le réacteur. Les analyses ont été reprises pour vérifier s'il y avait une erreur d'analyse mais les résultats sont restés identiques. Il n'y aurait, donc, pas eu de détérioration des conditions physico-chimique lors de la filtration dans ce cas. Ce résultat demeure cependant un peu trop fort.

Lors de l'essai avec 1.29% ST (Figures 7.8 et 7.9), la méthode standard d'évaluation de l'enlèvement réel a mené à une augmentation de Al, Pb et Cr. Cette méthode implique d'évaluer la teneur en métaux des boues d'alimentation en analysant les boues du réacteur puis d'y soustraire l'apport de métaux par le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  pour trouver la teneur des boues initiales ou d'alimentation. Comme il semblait impossible d'avoir eu une augmentation de Pb, Al et Cr lors du procédé, les analyses ont été effectuées sur la boue nature de la Haute-Bécancour qui avait été préalablement filtrée. Un poids frais est pris et parallèlement les solides totaux du gâteau sont évalués ce qui permet de calculer la teneur en métaux après analyse. Cette méthode ne donne pas une augmentation de Pb, Cr et Al de l'ordre de 20% mais plutôt une diminution du même ordre de grandeur (voir Figures 7.8 et 7.9). Le % réel d'enlèvement de Cu, Zn et Ni se voit aussi augmenter alors que celui de Mn diminue. Ceci démontre que l'augmentation de Pb, Cr et Al n'est pas réelle mais est bien due à la façon de préparer les solides des boues pour effectuer l'analyse des métaux. Une conséquence de ceci est que le suivi des métaux n'a jamais une précision très forte car les méthodes d'analyse des métaux solubilisés et de l'enlèvement réel ne peuvent être effectuées de la même façon, la première se basant sur une mesure de ce qu'il y a de soluble dans la fraction liquide l'autre sur une analyse de solides. Globalement, le suivi des métaux permet, cependant, d'avoir une bonne idée de ce qui advient réellement des métaux et dans cette section, il a été démontré que la filtration abaisse légèrement les rendements si celle-ci est effectuée avec des conditions optimales soit un  $\text{pH} < 2.8$  et un  $\text{POR} > 450 \text{ mV}$ . L'atteinte de ces conditions est possible pour des essais entre 1.29 et 3.21% ST, à 8°C et plus et 10 à 30% d'inoculum. Ces 3 derniers facteurs détermineront la rapidité à laquelle ces conditions seront atteintes. Il a aussi été démontré dans ce chapitre que la température a un effet important sur la filtrabilité des boues traitées et qu'à 8°C et 14°C, l'ajout de 1 Kg Percol

757/t boue sèche est requis alors qu'à 20°C, l'ajout de Pércol est inutile à 2.38% ST dans le réacteur. La centrifugation à de plus fortes forces centrifuges résulte de façon générale en une décontamination plus efficace.



## **CHAPITRE 8**

### **Précipitation des métaux**



## 8 Précipitation des métaux

### 8.1 Précipitation combinée des métaux

Dans un premier temps, deux échantillons du précipité formé à partir de la précipitation combinée de tous les métaux à pH 10 (Boue de Cowansville) (Couillard *et al.*, 1990c) ont subi le test de lixiviation dans un tampon d'acide acétique et d'acétate de sodium à pH 4.5 selon le document: "Procédure d'évaluation des caractéristiques des déchets solides et liquides" (MENVIQ, 1988). Ce résidu avait la composition métallique décrite au tableau 8.1. Ce résidu se caractérise par une teneur de 2.94% en Cu, 1.50% en Zn et 2.35% Mn (Tableau 8.1) alors que l'hydroxyde ferrique est très probablement le composé majeur. La teneur en métaux du lixiviat (Tableau 8.2) selon le test du ministère de l'Environnement (MENVIQ, 1988) excède la norme pour l'enfouissement sanitaire (Éditeur Officiel du Québec, 1988) pour Cu, Zn, Hg, Ni et Cd alors que la norme sur les déchets dangereux (Éditeur Officiel du Québec, 1985) est dépassée par le Cu et le Zn seulement. Ce résidu serait, donc, considéré comme déchet dangereux, ce qui impliquerait un coût d'environ 24\$ CAN/t boue sèche traitée et une augmentation de 10 à 15% du coût du procédé de solubilisation biologique des métaux pour le traiter chez Stalbex (Couillard *et al.*, 1990a). Au tableau 8.2, il est à remarquer que le fer ne dépasse aucun des 2 critères, ceci implique que s'il était possible de précipiter le fer séparément, le précipité d'hydroxyde ferrique serait sans doute enfouissable alors que la teneur en cuivre du second précipité pourrait être augmentée considérablement ce qui pourrait permettre d'obtenir plus de 10% en Cu, seuil fixé par Noranda pour l'achat d'un résidu de cuivre. Des essais de précipitation sélective des métaux ont été entrepris avec cet objectif.

Tableau 8.1: Caractéristiques du résidu métallique produit (CSTR à  $t = 0.75$  j sur les boues de Cowansville contenant du  $\text{FeCl}_3$ )

Quantité de résidu métallique produite à partir de 30 L de surnageant contaminé (g): 24,16

	Cu	Zn	Mn	Pb	Al	Cd	Ni	Cr	Fe
Résidu métallique ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ boue sèche)	29 492	14 786	23 500	91	20 600	64	1 304	48	318 571
(%)	2.94	1.48	2.35	--	2.06		0.2		31.86

Tableau 8.2: Teneur en métaux du résidu métallique (précipitation combinée à pH 10) et normes régissant les déchets solides enfouissables et les déchets dangereux pour ce qui est de la teneur en métaux tolérable dans un tampon à pH 4.5.

(mg·L <sup>-1</sup> )	Cu	Zn	Hg	Mn	Ni	Cd	Pb	Fe	Cr	Al
Lixiviât ou #.1	21.5*	13.24*	<u>0.006</u>	128.6	<u>2.15</u>	<u>0.18</u>	0.05	1.9	0.29	1.4
Lixiviât ou #.2	15.5*	10.40*	<u>0.005</u>	117.9	<u>2.11</u>	<u>0.17</u>	0.04	1.9	0.20	1.0
Critère déchet solide pour enfouissement sanitaire	1.0	1.0	0.001	--	1.0	0.1	0.1	17.0	0.5	--
Critère déchet dangereux	5.0	10.0	0.2	--	5.0	2.0	2.0	--	5.0	--

\* dépasse les 2 normes, donc, c'est un déchet dangereux  
 — dépasse la norme sur l'enfouissement sanitaire

## 8.2 Précipitation sélective des métaux

Les présents essais sont effectués sur la solution métallique provenant du traitement en cuinée des boues aérobies de la Haute-Bécancour. La méthode employée est décrite à la section 3.5.7.2.

### 8.2.1 Activité réelle des ions

Les figures 8.1 à 8.9 présentent la solubilité théorique ( $T = 25^{\circ}\text{C}$  et  $I = 0 \text{ m}$ ) des divers éléments et leurs complexes en fonction du pH ainsi que les valeurs expérimentales dont l'activité a été corrigée en fonction de la force ionique. L'annexe 21 présente les calculs permettant l'élaboration de ces figures. Ces figures ont été construites à partir des constantes de produit de solubilité en supposant un système ouvert à l'atmosphère donc un  $p\text{CO}_2$  de  $10^{-3.5}$  atmosphère ce qui donne une concentration en acide carbonique de  $10^{-5} \text{ mol/L}$ . Les constantes proviennent de Smith et Martell (1976) et de Stumm et Morgan (1970) et sont valables à  $25^{\circ}\text{C}$ , pour 1 atmosphère et force ionique ( $I$ ) de 0. Celles pour l'aluminium proviennent de Campbell et al., 1983. Les expériences se produisant à la température de la pièce ( $20$  à  $22^{\circ}\text{C}$ ), les corrections en fonction de la température ont été négligées car l'erreur associée à l'effet de la température est faible. Cependant, les forces ioniques n'étant pas nulles, le calcul de celles-ci est important et a été fait selon les étapes suivantes:

Un ion divalent ou trivalent a beaucoup plus d'effet sur la force ionique qu'un ion monovalent. En connaissant la teneur mesurée et en consultant les figures 8.1 à 8.9, il

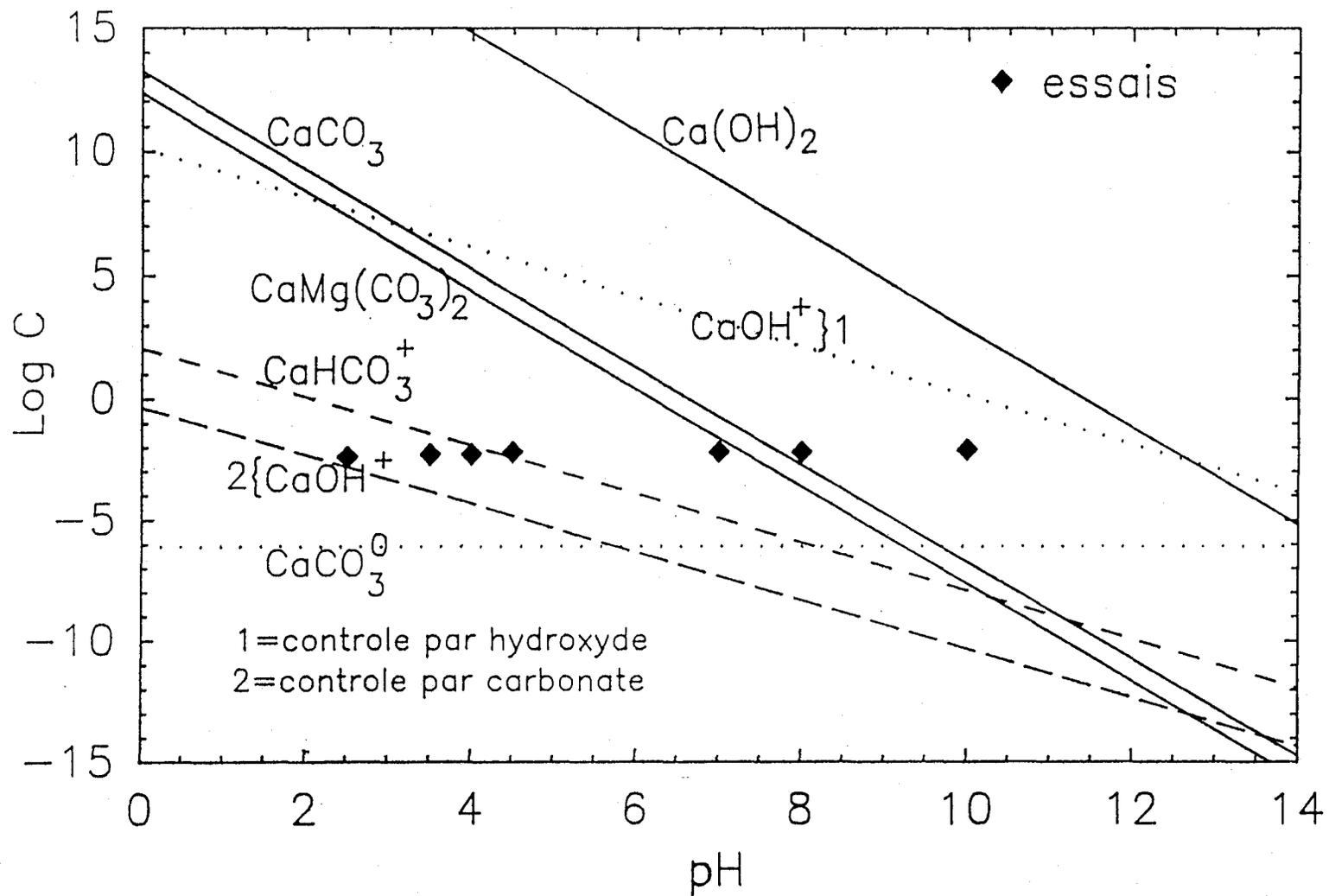


Figure 8.1: Solubilité du calcium et de ses complexes en fonction du pH ( $\log C$  = logarithme de la concentration de l'ion  $\text{Ca}^{+2}$  ou d'un complexe soluble de Ca en mol/L pour  $I = 0$  mol/L et  $\gamma_{\text{Ca}} = 1$  donc  $a = C$ ).

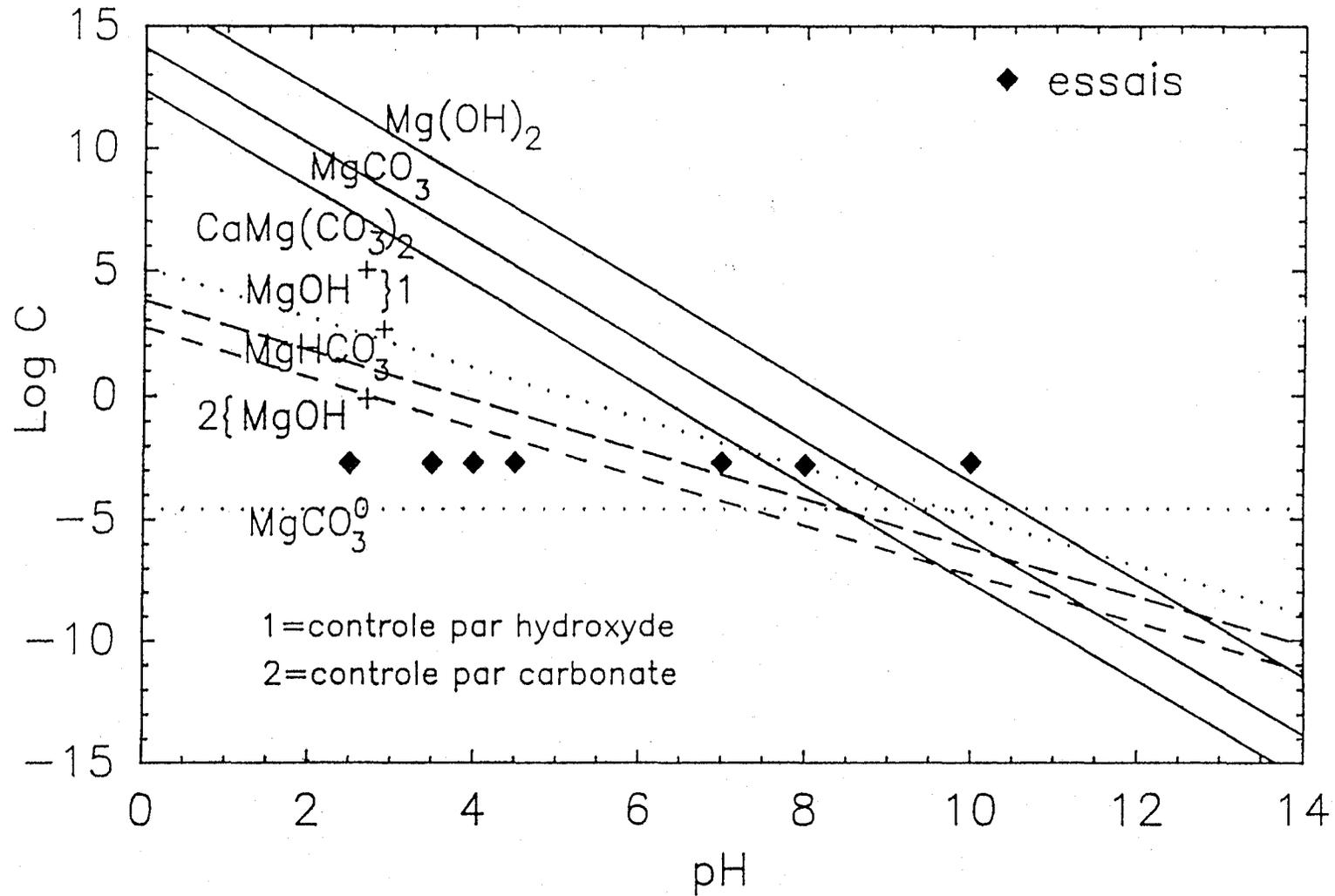


Figure 8.2: Solubilité du magnésium et de ses complexes en fonction du pH ( $\log C = \log$ arithme de la concentration de l'ion  $\text{Mg}^{+2}$  ou d'un complexe soluble de Mg en mol/L pour  $I = 0$  mol/L et  $\gamma_{\text{Mg}} = 1$  donc  $a = C$ ).

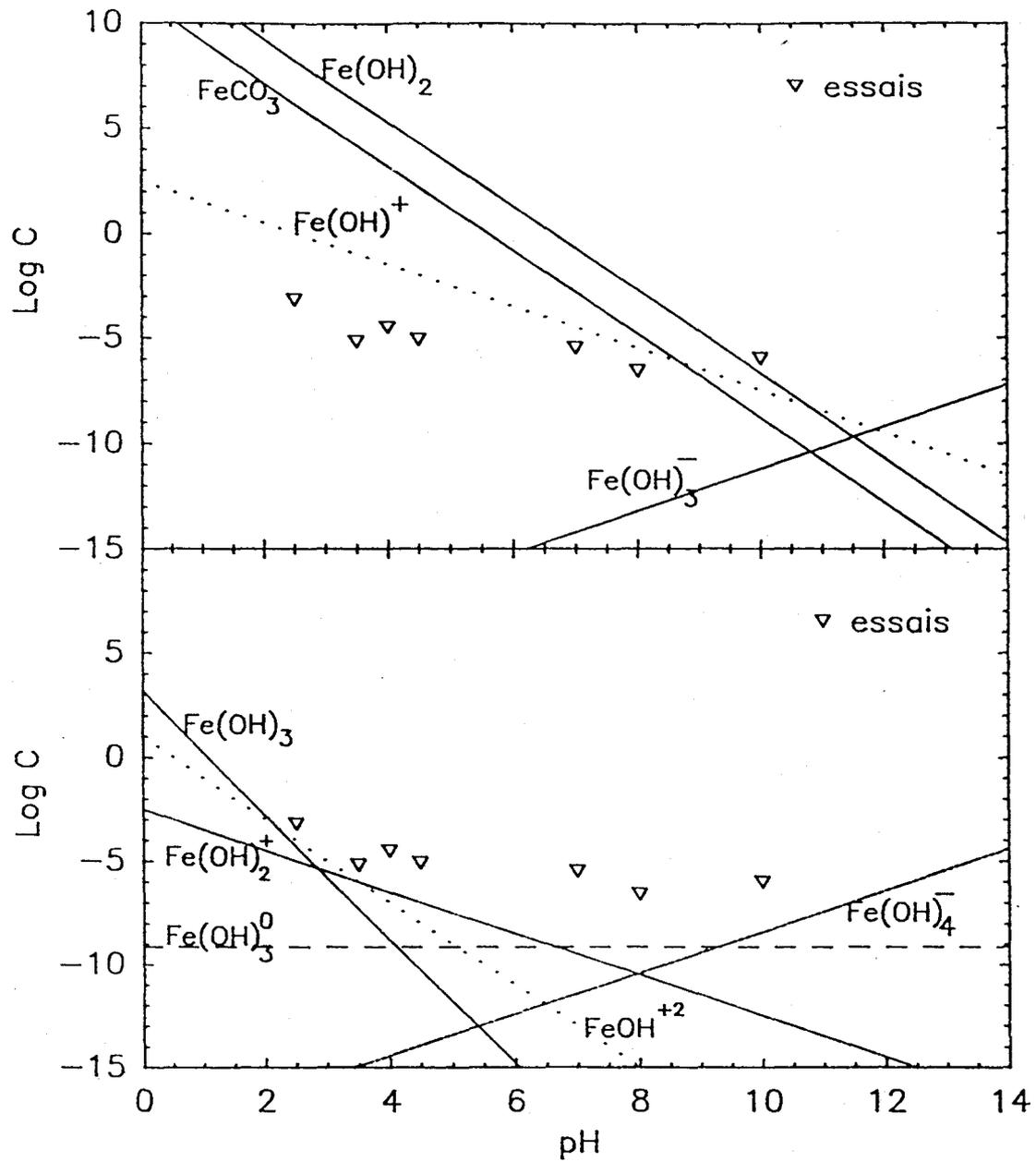


Figure 8.3: Solubilité de Fe (II) et Fe (III) et de ses complexes en fonction du pH ( $\log C = \log$  de la concentration de l'ion ou d'un complexe soluble de Fe en mol/L pour  $I = 0$  mol/L et  $\gamma_{Fe} = 1$  donc  $a = C$ ).

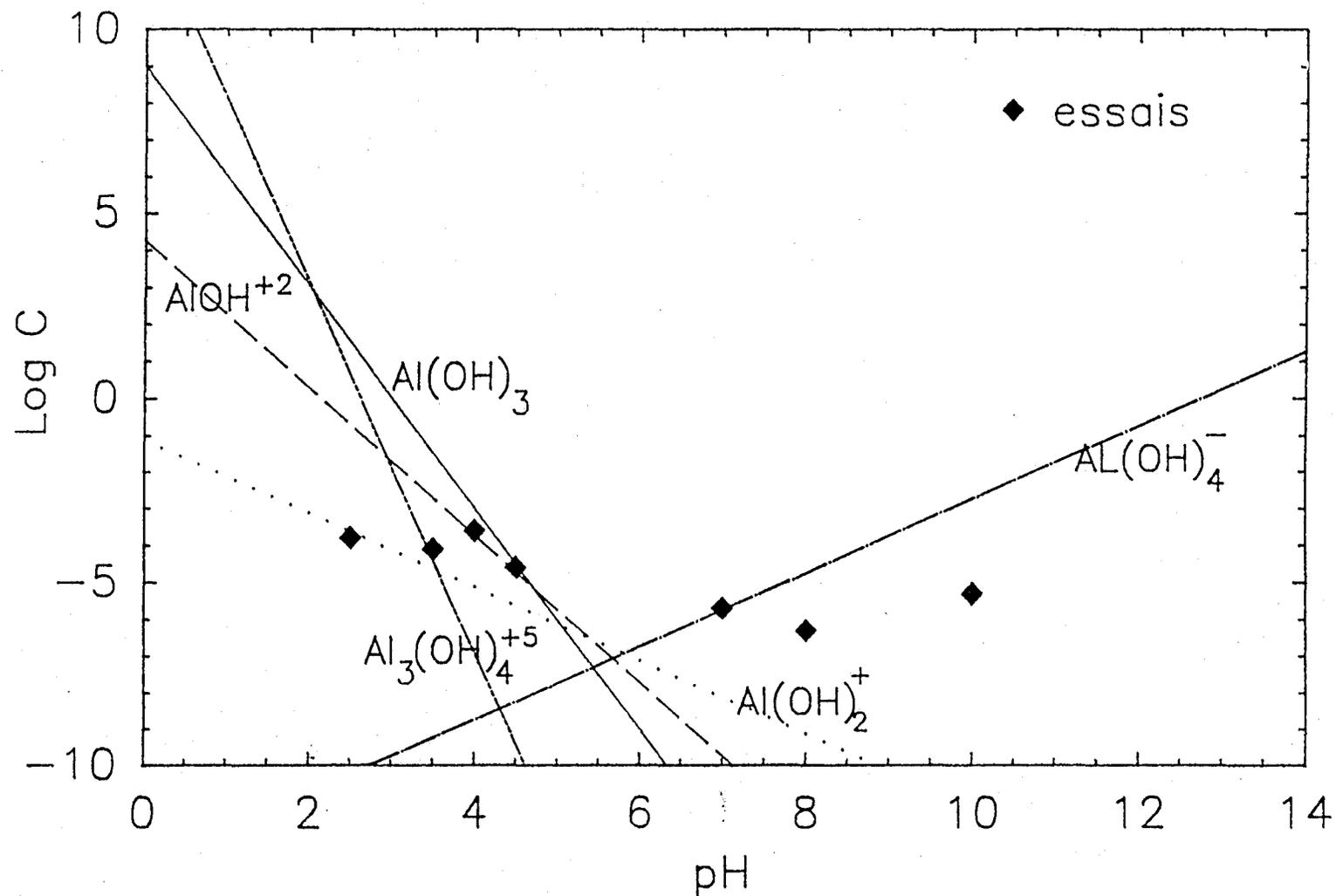


Figure 8.4: Solubilité de l'aluminium et de ses complexes en fonction du pH (log C = logarithme de la concentration de l'ion  $\text{Al}^{+3}$  ou d'un complexe soluble de Al en mol/L pour  $I = 0$  mol/L et  $\gamma_{\text{Al}} = 1$  donc  $a = C$ ).

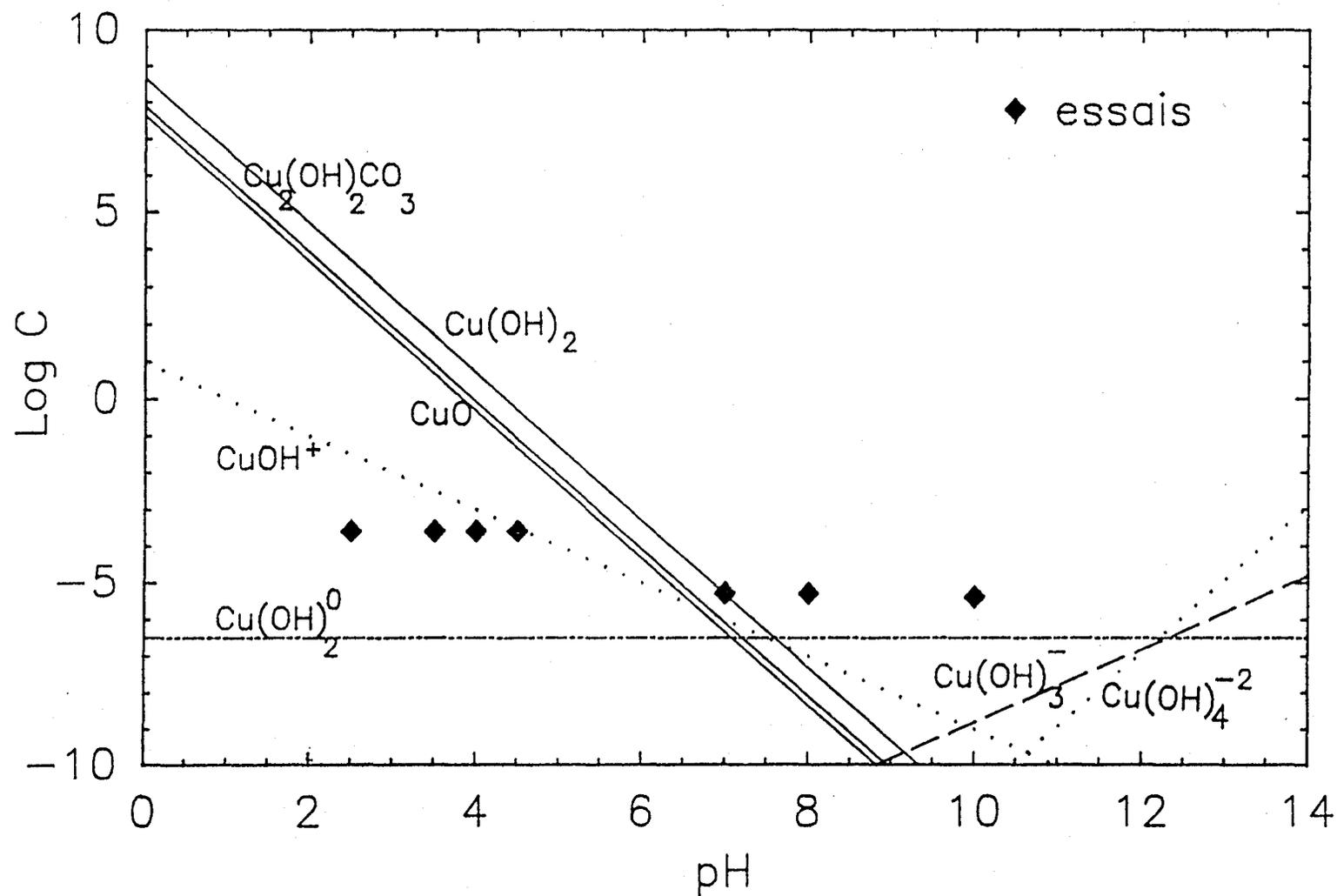


Figure 8.5: Solubilité du cuivre et de ses complexes en fonction du pH ( $\log C = \log$ arithme de la concentration de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  ou d'un complexe soluble de Cu en mol/L pour  $I = 0$  mol/L et  $\gamma_{\text{Cu}} = 1$  donc  $a = C$ ).

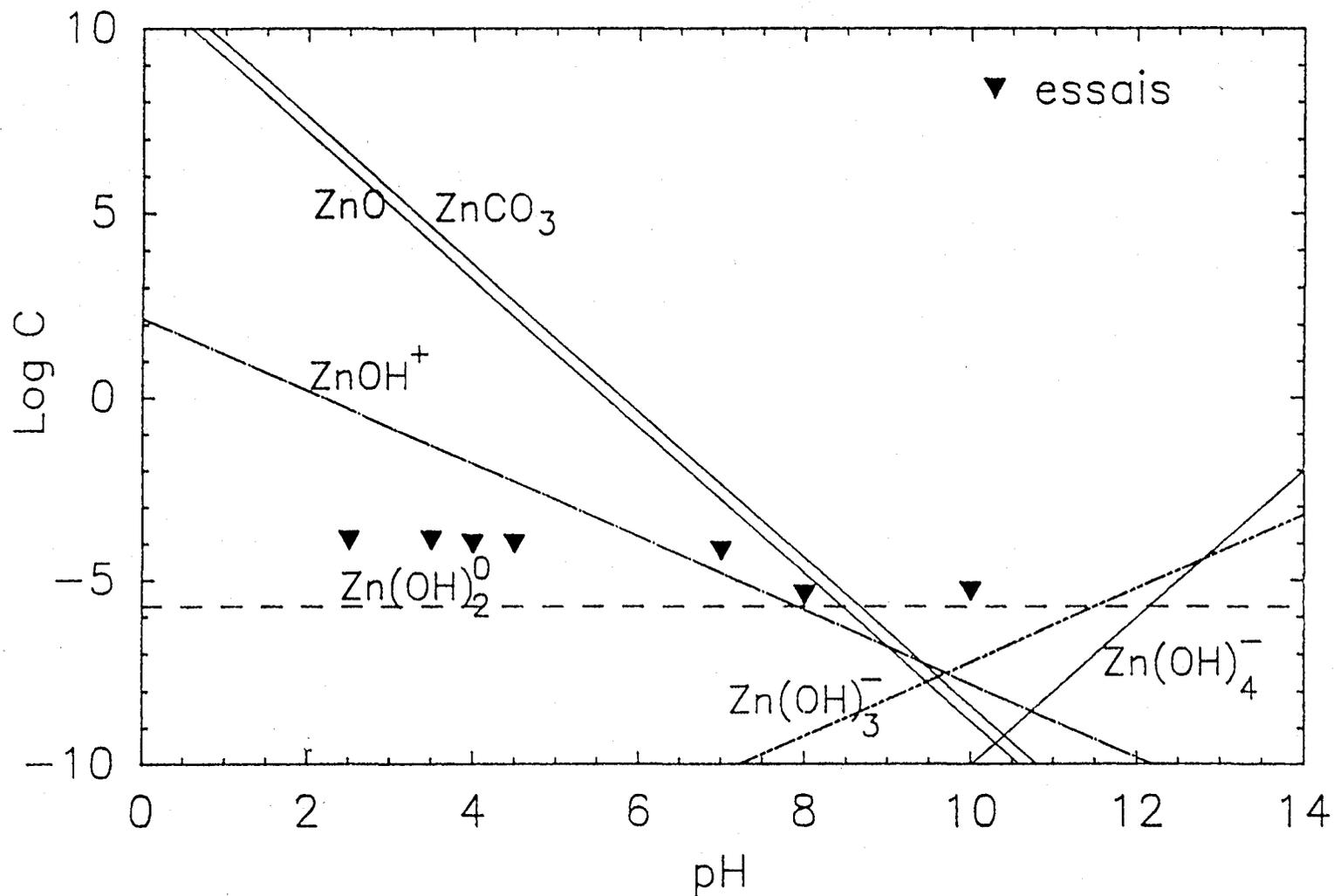


Figure 8.6: Solubilité du zinc et de ses complexes en fonction du pH ( $\log C = \log$  de la concentration de l'ion  $Zn^{2+}$  ou d'un complexe soluble de Zn en mol/L pour  $I = 0$  mol/L et  $\gamma_{Zn} = 1$  donc  $a = C$ ).

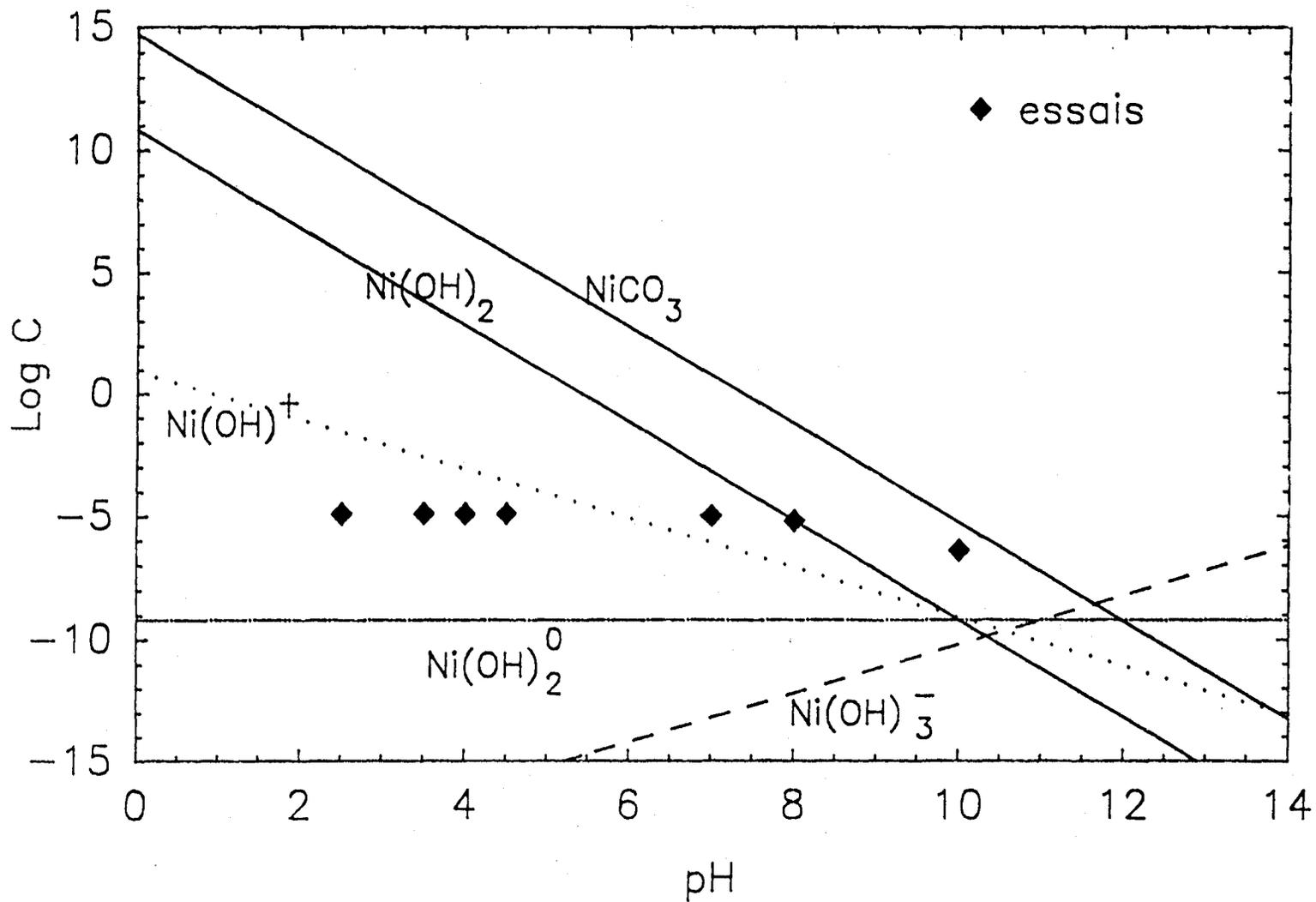


Figure 8.7: Solubilité du nickel et de ses complexes en fonction du pH ( $\log C = \log$  de la concentration de l'ion  $\text{Ni}^{+2}$  ou d'un complexe soluble de Ni en mol/L pour  $I = 0$  mol/L et  $\gamma_{\text{Ni}} = 1$  donc  $a = C$ ).

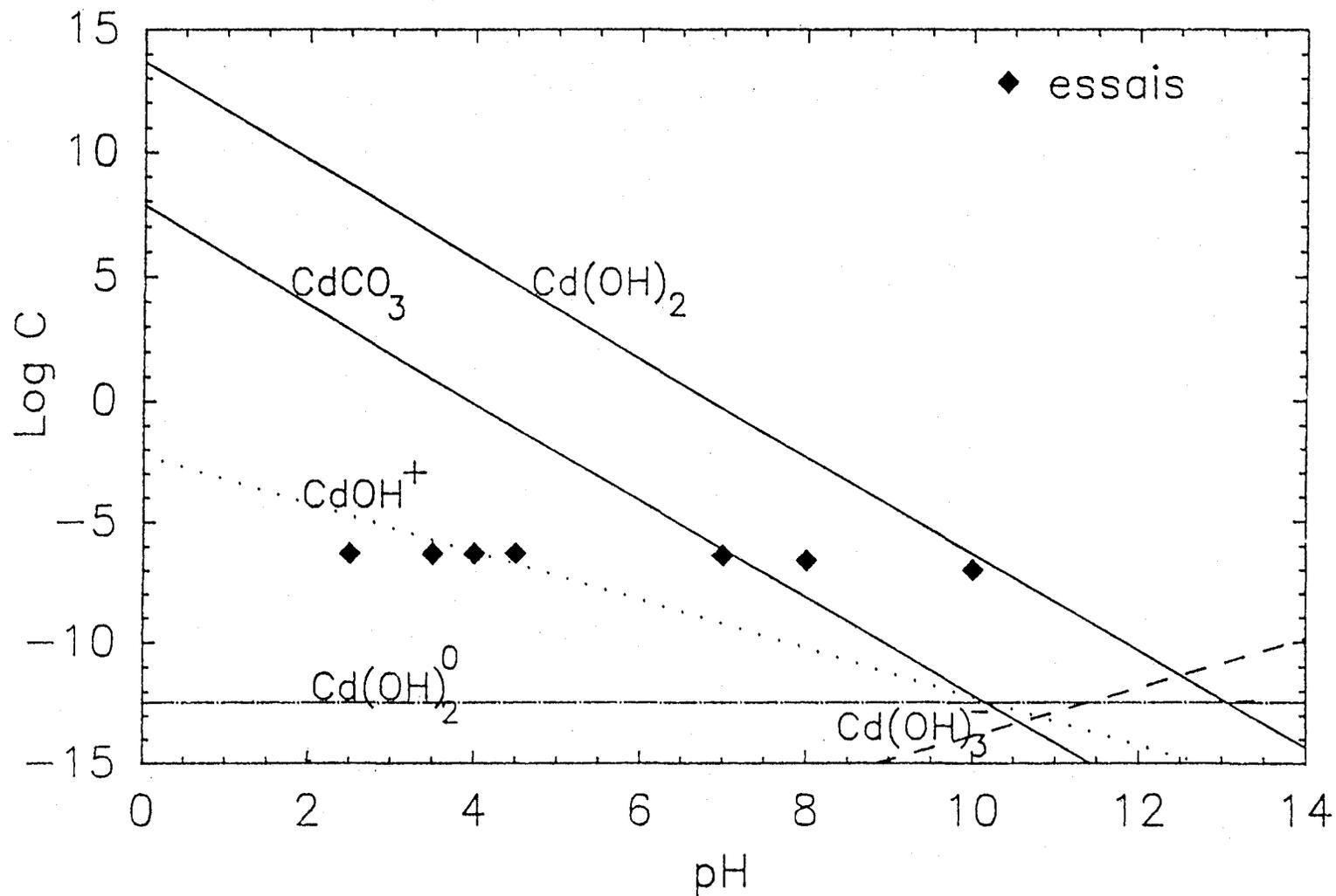


Figure 8.8: Solubilité du cadmium et de ses complexes en fonction du pH (log C = logarithme de la concentration de l'ion Cd<sup>2+</sup> ou d'un complexe de Cd en mol/L pour I = 0 mol/L et  $\gamma_{Cd} = 1$  donc a = C).

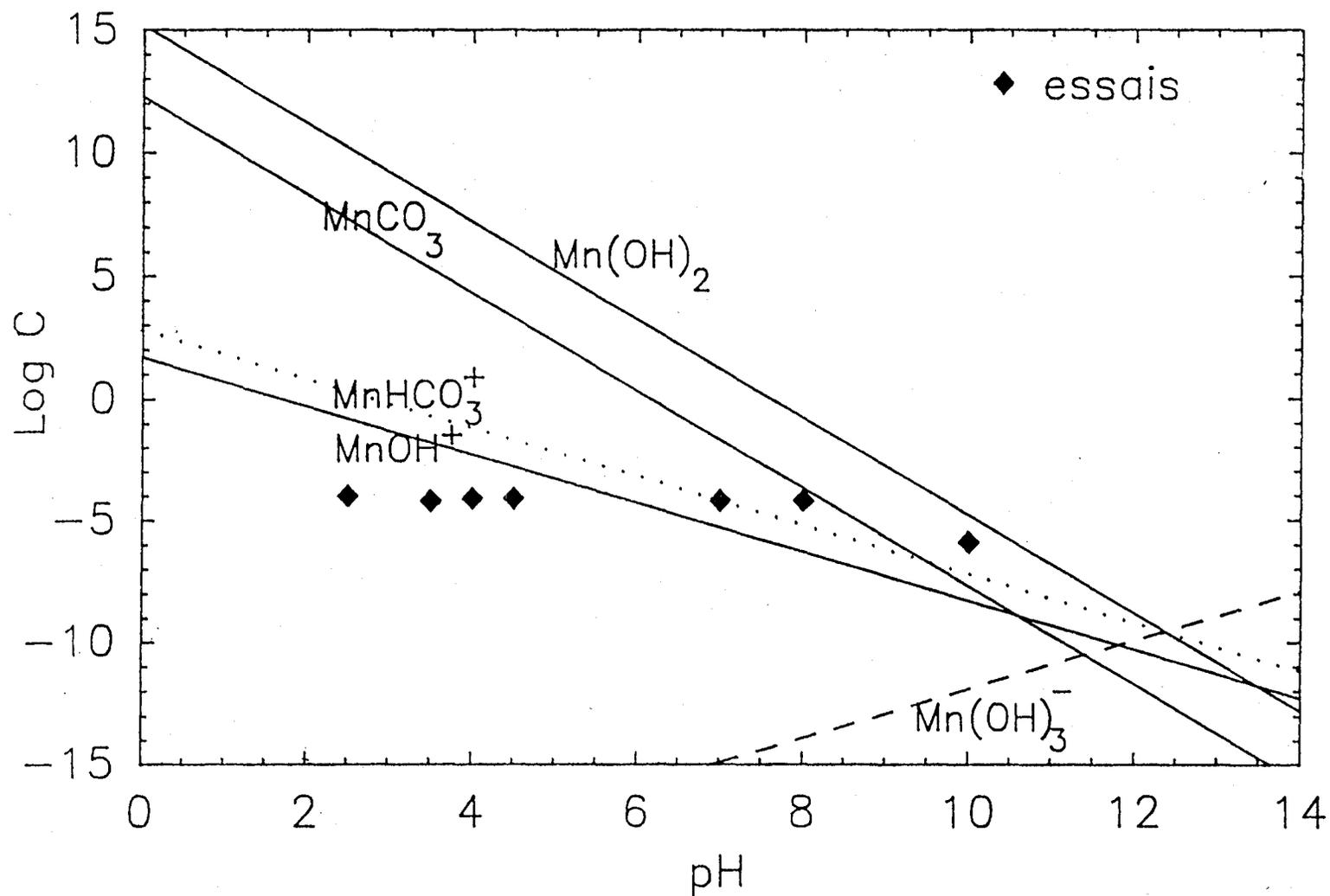


Figure 8.9: Solubilité du manganèse et de ses complexes en fonction du pH ( $\log C = \log$  de la concentration de l'ion  $Mn^{2+}$  ou d'un complexe de Mn en mol/L pour  $I = 0$  mol/L et  $\gamma_{Mn} = 1$  donc  $a = C$ ).

est possible de prévoir sous quelle forme se trouve un élément. Par exemple, le liquide initial contient 167 mg Fe/L à pH 2.5, en reportant ces conditions sur la figure 8.3 inférieure (FeIII), on peut prévoir que Fe est sous forme  $\text{FeOH}^{2+}$ .

Le principe d'électroneutralité nous indique l'égalité des charges positives et négatives:

$$\sum C_{i+} Z_{i+}^2 = \sum C_{i-} Z_{i-}^2$$

Il est, donc, possible de vérifier par la balance des charges des anions et des cations si l'évaluation de la forme prédite de l'élément et de la force ionique est correcte. Celle-ci se fait selon l'équation suivante:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (\text{Tiré de Robinson \& Stokes 1965})$$

L'ion sulfate est le seul anion majeur à l'exception de la solution à pH 2.5 où l'ion phosphate a un effet léger en plus des métaux présents. A pH 2.5 l'ion  $\text{H}^+$  est aussi non négligeable. Les ions hydroxydes sont faiblement présents et plus loin dans le texte il sera démontré que l'ion carbonate est faiblement présent. Le coefficient d'activité de l'ion ( $\gamma_i$ ) peut ensuite être déterminé selon l'équation de Davies (Robinson et Stokes, 1965):

$$\log \gamma_i = A Z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0.2 I \quad \text{pour } I \leq 0.5 \text{ m}$$

et avec  $\gamma_i$ , l'activité réelle de la concentration mesurée est calculée:

$$a = \gamma_i C_i \quad (\text{Tiré de Robinson et Stokes, 1965})$$

L'activité (a) peut alors être comparée directement aux figures théoriques (figures 8.1 à 8.9). Le calcul des forces ioniques a donc été possible à partir des teneurs en métaux

des filtrats présentés à la Figure 8.10 et des concentrations des éléments majeurs présentés au Tableau 8.3. Les phosphates n'étant pas présents ( $\text{FePO}_4$  est très insoluble), ils sont écartés pour la conception des figures. Il y a seulement la solution initiale à pH 2.5 qui contient 3.9 mg P/L en présence de 172 mg Fe/L. Ce phosphate est donc précipité dès que le pH monte un peu vu la très grande insolubilité de  $\text{FePO}_4$ . La figure 8.1 nous montre que la solubilité du calcium devrait être contrôlée par la dolomie  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  puisqu'il est le solide qui a la plus faible solubilité. Ce n'est vraisemblablement pas le cas pour les pH 8 et 10 car Ca devrait être alors insoluble alors qu'il est soluble en grande partie (Figure 8.10). Le précipité obtenu à pH 10 contient jusqu'à 50 000 mg Ca/kg (5%) et autant de magnésium (Figure 8.10). La comparaison de ces valeurs à d'autres métaux comme le Zn et le Mn permet de constater que ceci équivaut à une précipitation de 8 à 14 mg Ca/L de solution. Ceci est faible lorsque comparés au 581 mg Ca/L présent à pH 10. A pH 8, le calcium précipite encore moins et plus le pH est bas, moins il précipite. Dans les basses valeurs de pH (3.5 à 4.5), sa teneur dans le précipité est très faible (0.2%).

En fait, les teneurs de calcium mesurées et les teneurs théoriques qu'il devrait y avoir selon les ajouts de chaux sont presque égales donc le calcium (Tableau 8.3) ne précipite pas de façon majeure. Avec les conditions mentionnées ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$  atm), le  $\log [\text{CO}_3^{2-}] = -21.6 + 2 \text{ pH}$  ce qui indique qu'à pH 10, il devrait y avoir  $10^{-1.6}$  mol/L de  $\text{CO}_3^{2-}$ . La faible précipitation du calcium est due au fait qu'une telle teneur ne peut être atteinte en une demi-heure d'équilibre entre la solution et l'atmosphère qui a un  $p\text{CO}_2$  de  $10^{-3.5}$  atm. Le lixiviat provient d'une réaction à  $\text{pH} \approx 3$  pendant environ 24 heures, pour un système ouvert à l'atmosphère. Ce pH ne permet d'obtenir que  $10^{-5}$  mol/L de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et pratiquement aucun  $\text{HCO}_3^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$  (Patterson, 1981). Donc, le carbone inorganique

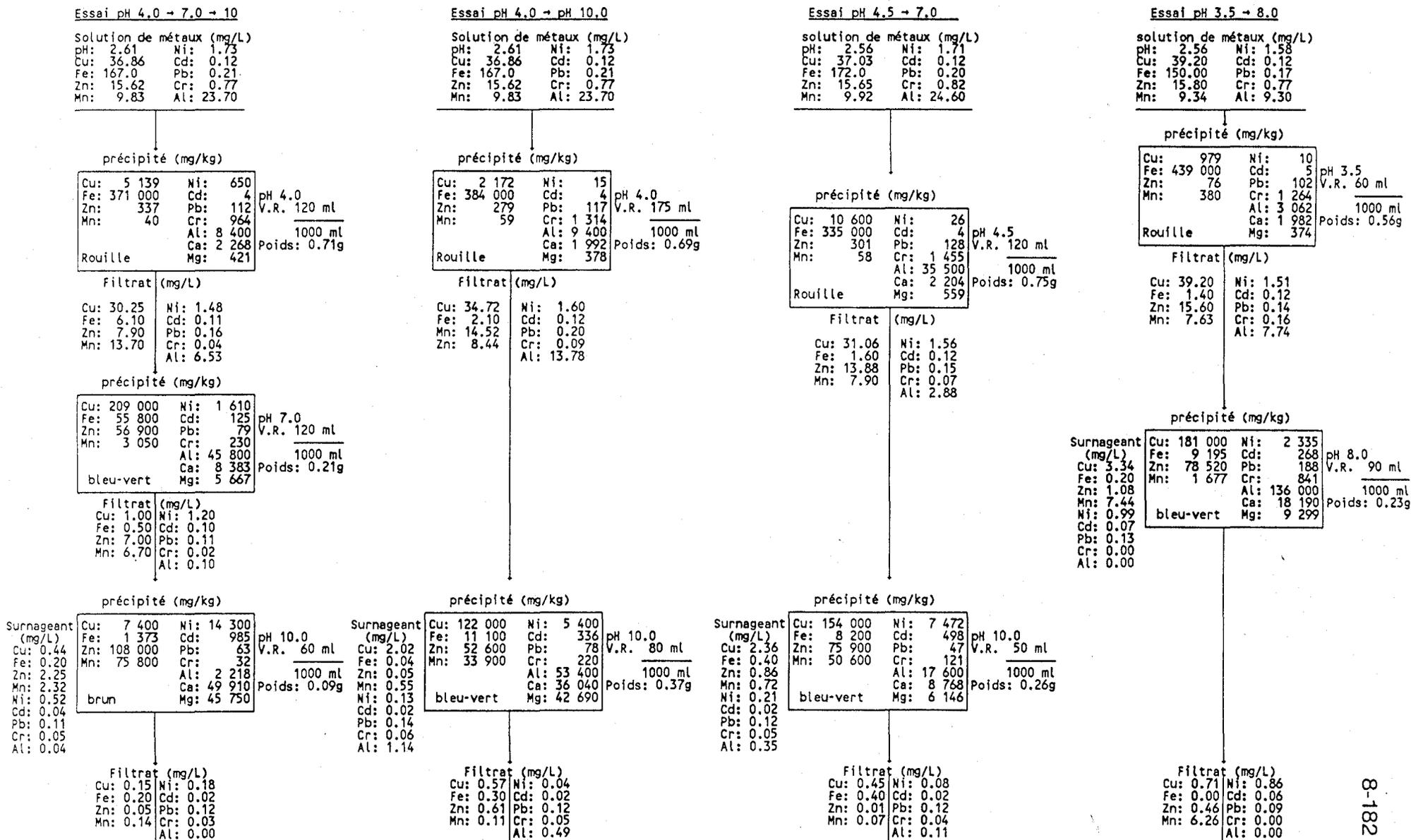


Figure 8.10: Résultats pour la teneur en métaux des résidus (mg/kg sec) des filtrats et des surnageants (mg/L) ainsi que volume relatif après 30 minutes de décantation (V.R.) et poids secs de résidu produit.

Tableau 8.3: Ions majeurs en solution, chaux consommée, forces ioniques et coefficients d'activités des ions.

Elements majeurs (mg/L)	pH 2.5 <sup>1</sup> (avant ajout de chaux)	3.5	4.0	4.5	7.0	8.0	10.0
Ca mesuré Ca (théorique) <sup>2</sup>	263	403 (398)	431 (418)	444 (479)	484 (472)	476 (466)	581 (587)
Mg	92.8	86.1	87.0	86.8	85.1	84.2	84.2
K	61.8	58.1	77.1	68.6	73.0	57.6	96.5
Na	14.5	13.2	15.2	13.2	15.2	13.6	15.8
P	3.9	0	0	0	0	0	0
S	264	237	236	238	233	236	242
Cummulatif de Ca(OH) <sub>2</sub> consommée g/g boue sèche (Boue 2% ST)	---	0.013	0.014	0.020	0.022	0.020	0.027
Force ionique I (mol/L)	0.034	0.030	0.030	0.030	0.030	0.032	0.030
Coefficient de l'activité des ions à charge +3 ou -3	0.21	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.23
Coefficient de l'activité des ions à charge +2 ou -2	0.50	0.52	0.52	0.52	0.52	0.51	0.52

<sup>1</sup> Potentiel d'oxydo-réduction = 529 mV

<sup>2</sup> Selon ajout de Ca(OH)<sub>2</sub>, 5%

total est d'environ  $10^{-5}$  mol/L. Les constantes chimiques sont seulement valables à l'équilibre et celui-ci n'est certainement pas atteint ici pour les pH de 8.0 et 10.0 car le  $\text{CO}_2$  ne diffuse pas assez vite vers la solution. Cette absence de précipitation du calcium par les carbonates est en fait fort heureuse car elle permet d'avoir un précipité à forte teneur en cuivre. Un soin particulier devrait donc être apporté afin de limiter le temps de décantation pour éviter l'augmentation de la teneur en  $\text{CO}_3^{2-}$ . La solubilité du calcium est donc dans ce cas (pour les pH de 8.0 et 10.0), contrôlée par le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  une fois les carbonates consommés. En considérant ceci, la droite représentant  $\text{CaOH}^+$  a été recalculée en se basant sur un contrôle par les ions hydroxydes. Cette nouvelle droite indique que le calcium est toujours présent sous forme de complexe monovalent ( $\text{CaOH}^+$ ). Ce fait concorde avec le concept de neutralité des charges nécessaire dans l'établissement de la force ionique. Le magnésium est obligatoirement sous forme  $\text{Mg}^{+2}$  aux pH 7, 8 et 10 afin que la condition d'électroneutralité soit respectée, ici le graphique (Figure 8.2) semble moins bien prédire car il indique à pH 7 une prédominance de  $\text{MgOH}^+$  (si  $[\text{Mg}^{+2}]$  est contrôlée par  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) et une précipitation du magnésium à pH 10 alors que seulement 10% du magnésium précipite ( $\approx 10 \text{ mg/L} / (84 + 10) \text{ mg/L}$  (voir tableau 8.3)) pour donner une teneur de près de 5% en Mg au précipité à pH 10. A noter que dans ce genre de graphique, une erreur d'un facteur 10 (1 unité de log) est généralement considérée comme bonne, la précision de ce graphique est donc acceptable. Il y a une présence significative de Mg dans les précipités à pH 7 et 8. La concentration en  $\text{Mg}^{2+}$  semble être contrôlée par  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  plutôt que par  $\text{MgCO}_3$ . La rareté des ions carbonates en serait une fois de plus la cause. A pH 2.5, le fer (III) est sous forme  $\text{FeOH}^{+2}$  (Figure 8.3) et l'aluminium sous forme  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ . Pour les autres forces ioniques, le fer (Figure 8.3) et l'aluminium (Figure 8.4) sont considérés trivalents. L'activité réelle des ions trivalents est de 21 à 23% fois celle de la concentration mesurée

alors que pour les ions divalents, elle est d'environ de 50% (Tableau 8.3).

### 8.2.2 Prédiction de la précipitation des métaux

#### Le fer

La figure 8.3 prédit que pour obtenir moins de 1 mg  $\text{Fe}^{+3}$  (0.2 mg  $\text{Fe}^{+3}/\text{L}$  d'activité réelle) par litre de solution ( $10^{-4.7}$  mol/L) un pH de 3.2 ( $\log [\text{FeOH}^{+2}] = 1.01 - 2\text{pH}$ ) est requis. A pH 2.5, 172 mg Fe/L sont dissous alors qu'à pH 3.5, il y a 1.40 mg Fe/L (Figure 8.10) de solubilisé qui correspond à 0.32 mg/L ( $1.40 \times 0.23$ ) d'activité réelle. Le fer ferreux serait, pour sa part, très soluble (Figure 8.3 supérieure). Avec un potentiel d'oxydo-réduction d'environ 529 mV, il y a peu de fer ferreux, ce qui est prouvé par la faible teneur en fer dissous à un pH > 3.5. Pour les pH 4.0, 4.5, 7.0, 8.0 et 10.0, les faibles teneurs de fer solubles sont très probablement dues à du fer ferreux. La précipitation du fer à un pH aux environs de 3.2 est très importante car elle permet de précipiter les hydroxydes de fer à un pH de 3.5 et ainsi d'obtenir un précipité à 44% en fer (83.5% en supposant  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) contenant très peu de métaux potentiellement dangereux (Cu: 979 mg/kg, Ni: 10, Cd: 5, Pb: 102, Cr: 1264, Zn: 76) (Figure 8.10). Ceci ouvre, donc, la voie à une gestion séparée des hydroxydes de fer qui pourrait être recyclés ou enfouis s'ils ne sont pas classés déchets dangereux alors que les précipités de métaux de valeurs pourraient être recyclés sur le marché des métaux. Ces hydroxydes de fer décantent très bien à un pH 3.5 puisqu'ils n'occupent que 60 ml/1000 ml après 30 minutes de décantation. En fait, la décantabilité des métaux est souvent augmentée par l'ajout de  $\text{Fe}^{+3}$  ou  $\text{Al}^{+3}$  (Wei et Basu, 1989), alors que l'hydroxyde ferreux rend la déshydratation d'un précipité de fer problématique (Kane, 1988). Le fort potentiel rédox qui résulte du procédé de solubilisation est donc avantageux car il favorise grandement la formation de fer ferrique.

La déshydratation d'hydroxyde métallique en présence de  $\text{FeCl}_3$  permet selon certains auteurs d'obtenir une boue jusqu'à 67% de solides totaux par déshydratation dans un filtre presse à plateaux (Yato *et al.*, 1988). L'hydroxyde ferrique représente environ 70% du poids sec des précipités de métaux recueillis. Un pH de précipitation de 3.5 est supérieur en performance à un pH de 4.0 ou 4.5 car les autres métaux précipitent peu ce qui permet d'avoir une teneur élevée en fer et une teneur élevée en cuivre pour le précipité subséquent (pH 7.0, pH 8.0 ou pH 10).

### L'aluminium

L'aluminium est le prochain métal à précipiter lorsque le pH est augmenté graduellement. Selon l'équation  $\log [\text{Al}^{+3}] = 9.0 - 3 \text{ pH}$  un pH de 4.7 (solubilité  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) est requis pour obtenir une concentration de 1.0 mg Al/L (activité réelle 0.2 mg/L). Les valeurs expérimentales indiquent une valeur de 2.88 mg Al/L (activité 0.66 mg/L) à un pH de 4.5. Ces valeurs sont en accord avec la théorie et implique que s'il était requis et/ou économique de séparer l'aluminium il serait sans doute facile de le réaliser. La solubilité de l'aluminium est très bien prédite par la figure 8.4.

### Le cuivre

La figure 8.5 présente la solubilité du cuivre et de ses complexes. Cette figure indique que l'oxyde de cuivre devrait contrôler la solubilité du cuivre, or ce n'est pas le cas car l'oxyde de cuivre est noir (CRC, 1988) alors que le précipité obtenu est nettement d'une couleur bleu vert. La malachite (couleur verte)  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  ne semble pas non plus contrôler la précipitation car il n'y a probablement pas assez de carbonate en solution

pour précipiter les quelques 34 mg Cu/L comme dans le cas de Mg et Ca. Le  $\text{Cu(OH)}_2$  (couleur bleu) semble le solide qui contrôle la solubilité de Cu, la valeur expérimentale à pH 7 tend à le prouver. Les droites des hydroxo-complexes ont été tracées en considérant ce contrôle par  $\text{Cu(OH)}_2$ . Pour Cu, Zn, Cd et Ni, les carbonato-complexes ne sont pas considérés car les ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  semblent faiblement présents. Selon  $\log [\text{Cu}^{+2}] = 8.68 - 2 \text{ pH}$ , un pH de 6.9 devrait résulter en une teneur de 1 mg Cu/L (activité réel de 0.52 mg/L), valeur retrouvée pratiquement à pH 7. Il est cependant à remarquer qu'aux pH supérieurs (8 et 10) il reste 0.15, 0.45, 0.57 et 0.71 mg Cu/L en solution (Figure 8.10). Ce fait est sans doute dû à une complexation d'une petite fraction du cuivre à de la matière organique soluble puisque le cuivre est un métal qui a une très forte constante de formation de complexe organo-métallique parmi les métaux ici étudiés (Theis & Hayes, 1980).

A l'étude de la Figure 8.10, il apparaît que pour favoriser une teneur maximale en cuivre il faudrait faire la première précipitation à pH 3.5 pour y perdre un minimum de cuivre et faire la deuxième précipitation à pH 7.0 (209000 mg Cu/kg sec, Figure 8.10) pour minimiser la précipitation du Zn, Mn et Ni (dans le précipité de cuivre) qui précipitent à des valeurs de pH plus élevées. Cependant, il peut être non économique d'opérer une troisième précipitation pour séparer les autres éléments (Zn, Mn, Ni, Cd). Un précipité contenant plus de 10% (critère du récupérateur) (probablement 15%) de cuivre pourrait être obtenu à pH 9 après que le fer ait été précipité à pH 3.5. Il est important de noter que ceci n'est vrai que pour une boue contaminée avec du cuivre ( $\approx 1700$  mg Cu/kg sec de boue; Couillard et Chartier, 1991).

## Le zinc, le nickel, le cadmium et le manganèse

La figure 8.6 présente le cas du zinc, dans ce cas l'oxyde de zinc contrôle la solubilité de cet élément puisqu'il tolère la plus faible concentration de zinc dissous. L'équation  $\log [Zn^{+2}] = 11.18 - 2 \text{ pH}$  décrit cette droite et prédit qu'un pH de 8.15 permet la dissolution de 1 mg Zn/L (activité réelle de 0.51 mg/L). La valeur expérimentale à pH 8.0 est de 0.46 mg/L. La théorie se vérifie donc bien et la figure 8.6 décrit assez précisément le comportement du zinc qu'il est possible de précipiter à un pH théorique de 8.15. Le nickel, pour sa part, voit sa solubilité contrôlée par  $Ni(OH)_2$  (Figure 8.7) avec l'équation  $\log [Ni^{+2}] = 10.8 - 2 \text{ pH}$  qui prévoit que pour obtenir 0.10 mg  $Ni^{+2}$ /L (activité réelle de 0.05 mg  $Ni^{+2}$ /L) un pH de 8.43 doit être maintenu. Cette valeur est légèrement différente de celle trouvée par McFadden *et al.* (1985) qui constatent que le seuil de transition (changement drastique de solubilité se situent entre 9 et 10). Le  $K_{ps}$  de  $Ni(OH)_2$  que ces auteurs utilisent est de  $10^{-14.7}$  contre une valeur équivalente à  $10^{-17.2}$  (Ball *et al.*, 1990) dans la présente étude. Un  $K_{ps}$  de  $10^{-14.7}$  semble surestimé la solubilité de  $Ni(OH)_2$ . Les valeurs expérimentales indiquent qu'à pH 8 il y a 0.86 mg Ni/L en solution, cette valeur est directement sur la droite de solubilité de  $Ni(OH)_2(s)$ . A pH 10 il ne reste que 0.04 à 0.18 mg Ni/L dissous, il est d'un point de vue pratique complètement précipité. Le cadmium (figure 8.8) précipite peu à pH 7, 0.11 mg Cd/L à 0.10 mg Cd/L (Figure 8.10). Si  $CdCO_3$  ( $\log [Cd^{+2}] = 7.85 - 2 \text{ pH}$ ) contrôlait sa solubilité il devrait ne rester que 0.05 mg Cd/L à un pH de 7.25 et 0.002 mg/L (limite de détection = 0.005 mg/L) à pH 8.0 alors qu'on en retrouve 0.06 mg/L. Les teneurs ici sont trop faibles pour pouvoir conclure à quel pH le cadmium précipite massivement et quel solide contrôle sa solubilité. Cependant, il apparaît qu'à pH 10 très peu de cadmium reste en solution et

qu'à pH 8 il ne reste que 0.06 mg Cd/L de dissous. Pratiquement, le cadmium est 10 fois plus concentré dans le précipité à pH 10 que dans celui à pH 7.0 lors de l'essai pH 4.0 7.0 10.0 indiquant une tendance à précipiter à de fortes valeurs de pH.

Le manganèse précipite peu à des pH de 8 et moins (Figure 8.10) alors qu'à pH 10 il est pratiquement complètement précipité (0.11 et 0.14 mg/L). Selon la figure 8.9, le contrôle de la précipitation de cet élément par le  $\text{MnCO}_3$  entraînerait un pH de 9.09 pour garder en solution 0.14 mg Mn/L (0.07 mg/L d'activité réelle) selon l'équation  $\log [\text{Mn}^{+2}] = 12.3 - 2 \text{ pH}$  alors que si le contrôle est effectué par  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  ce seuil serait à pH 10.55 selon l'équation  $\log [\text{Mn}^{+2}] = 15.2 - 2 \text{ pH}$ . Comme ce seuil (pH 10.55) n'est pas atteint, que la précision dans cette étude semble jusqu'à maintenant aux environs de 0.1 unité de pH et que le manganèse précipite nettement à pH 10, il apparaît que la précipitation de Mn est contrôlée par les carbonates pour la teneur expérimentale de 7 à 8 mg Mn/L. Il pourrait en être autrement si la teneur en manganèse était plus élevée, dans ce cas la diffusion du  $\text{CO}_2$  pourrait être trop lente pour assurer une précipitation sous forme de carbonate à l'intérieur des 30 minutes de décantation, comme c'est le cas pour les 35 mg Cu/L ainsi que pour Ca et Mg. La valeur expérimentale à pH 10 apparaît trop élevée si on la compare à la formation de  $\text{MnHCO}_3^+$  qui permet alors  $\log [\text{MnHCO}_3^+] = 2.8 - \text{pH} = -7.2$  mol/L en solution. Cependant, cet écart se comprend en terme de limite de détection. A pH 10, la valeur expérimentale de 0.14 mg Mn/L donne un  $\log [\text{Mn}^{+2}]$  de -5.9, cette valeur est très près de la limite de détection de la technique utilisé (0.05 mg Mn/L). Donc l'appareil ne peut distinguer de différence entre  $\log [\text{Mn}^{+2}] = -6$  ou  $-7$  ou  $-8$ , ce fait explique l'écart enregistré à pH 10. En résumé, le manganèse semble précipité à pH 9.1 sous forme de carbonate lorsqu'il est présent à une concentration de 7 à 8 mg/L, la précipitation et la décantation se font à l'intérieur d'une trentaine de minutes.

### 8.2.3 Considérations techniques d'application du procédé de précipitation sélective

La précipitation du fer, de l'aluminium, du cuivre, du zinc, du nickel et du manganèse se font théoriquement à des pH de 3.2, 4.7, 6.9, 8.15, 8.4 et 9.1 et les valeurs expérimentales appuient fortement ces constatations. Pour le cadmium un seuil ne peut être défini à partir des faibles valeurs mesurées dans cette étude. Théoriquement, donc, il serait possible d'obtenir 5 précipités successifs soit le fer, l'aluminium, le cuivre, le zinc et le nickel, puis le manganèse dans une dernière fraction. Le cadmium se partagerait sans doute de façon majoritaire dans le précipité de Zn et de Ni (pH 8.4) et dans le précipité de manganèse à  $\text{pH} > 9.1$ . Pratiquement cependant, il n'est pas nécessairement intéressant de fonctionner de la sorte pour une usine d'épuration. Ceci se révèle être compliqué et il est loin d'être certain que récupérer une fraction de faible valeur soit économique. Jusqu'à présent seul le cuivre est identifié comme commercialisable avec un prix de vente qui pourrait compenser en partie pour le travail que requiert sa concentration à plus de 10%. Le fait de faire 2 précipitations successives permet d'obtenir un résidu de cuivre commercialisable, la première à pH 3.5 pour précipiter le fer et la seconde à pH 9.1 s'il y a du nickel, du cadmium et du manganèse de façon significative ou pH 8.2 si ces métaux sont peu présents. En effet, un pH plus faible évite la précipitation de Ca et Mg et diminue la demande en acide pour resolubiliser ce résidu de cuivre. Celui-ci pourrait être envoyée dans un fondoir (pyrotechnique) mais il serait peut être énergétiquement plus intéressant de le traiter dans un centre régional de traitement (Brooks, 1986) qui traiterait aussi des boues métalliques de plaquage des métaux. Ce centre traiterait les résidus métalliques de plusieurs stations à l'aide de solubilisation biologique et/ou chimique et la récupération

des métaux à l'état métallique se ferait probablement par électroplaquage, l'économie d'échelle et la forte concentration des métaux rendant alors réalisable cette alternative. Dans cette optique, il est avantageux d'opérer la précipitation des métaux de valeurs à un pH le plus bas possible.

La fraction de précipité du cuivre représente environ 29% du poids total de résidus métalliques. Sans précipitation sélective la totalité de ce résidu aurait dû être traitée comme déchet dangereux à un coût de 300\$ Can/t sèche ce qui aurait représenté un coût supplémentaire pour le procédé de solubilisation biologique des métaux dans les boues d'épuration de 10 à 15% (= 24\$/t boue sèche). Avec la précipitation sélective près du tiers de ce coût est sûrement éliminé par le recyclage du résidu de cuivre et il est probable que l'hydroxyde de fer très faiblement contaminé soit recyclable ou enfouissable dans un site de déchets urbains. Si le procédé de précipitation sélective adopté est celui à pH 3.5 puis pH 9.1, la production de l'hydroxyde de fer serait d'environ 0.35 g/L de boue ou 17.5 Kg sec/t de boue sèche traitée alors que la production du précipité de cuivre serait d'environ 0.18 g/L de boue ou 9 kg sec/t de boue sèche traitée. Les hydroxydes de fer décantent très bien à pH 3.5 puisqu'ils n'occupent que les 60 ml au fond d'un cylindre de 1 000 mL après 30 minutes de décantation. Le précipité de cuivre à pH 8 et à pH 10 décantent aussi très bien en n'occupant respectivement que 90 ml/1 000 ml, 60 ml/1 000 ml et 80 ml/1000 ml après 30 minutes de décantation. La concentration en  $Al^{+3}$  (7.7 mg/L après la précipitation à pH 3.5) aide sans doute la coagulation du précipité de cuivre.

La décantation du deuxième précipité à pH 10 permet d'obtenir une boue de précipité ( $\approx$  100 ml/1000 ml) qui sera filtrée alors que le surnageant pour des raisons de

dimensionnement du filtre (Filtrer les 100 mL/1000 mL seulement) devrait retourner en tête de station de traitement des eaux usées. Ces surnageants ont donc été analysés afin de prévoir s'ils auraient un effet toxique sur la boue activée (traitement secondaire). En général le volume de boues d'une station correspond environ à 1% (Lester *et al.*, 1983) du volume d'eaux usées à traiter, c'est donc dire que le débit du surnageant serait d'environ 1% de celui de la station, donc, ce surnageant serait dilué par 100. En considérant les valeurs les plus élevées à pH 10 ceci pourrait donner une concentration dans l'effluent à traiter de 0.02 mg Cu/L et 0.0014 mg Pb/L et 0.0013 mg Ni/L. Il est à remarquer que la limite de détection pour le Pb est de 0.1 mg/L, donc 0.11 mg Pb/L peut aussi bien équivaloir à une concentration nulle. Couillard (1991) identifie des seuils de toxicité pour une boue activée à 1 mg Cu/L, 0.1 mg Pb/L et 1 à 6 mg Ni/L. Selon ces valeurs il n'y aurait pas de problème de toxicité pour la boue activée à retourner ce surnageant en tête de station.

En résumé, la précipitation sélective des métaux dissous par le procédé de solubilisation biologique est possible. Une première fraction d'hydroxyde de fer peu contaminé par d'autres métaux est obtenue avec un pH de 3.5. Ce fait devrait permettre de gérer 70% du résidu métallique par une méthode peu coûteuse soit la vente des hydroxydes de fer ou leur enfouissement sanitaire. Plusieurs autres fractions pourraient être obtenues ultérieurement soit, la fraction Al à pH 4.7, la fraction Cu à pH 6.9, la fraction Zn à pH 8.4 puis la fraction Mn à pH > 9.1. Le cadmium se distribuerait de façon majeure dans les 2 dernières fractions. Dans le cas présent des considérations économiques et environnementales influenceront fortement le choix du nombre de fractions à produire. Le procédé pourrait se limiter à 1 fraction de fer, et une fraction de cuivre (> 10%) (+ Zn, Ni, Mn, Cd) si aucun marché n'est disponible pour les autres métaux.

Les essais de précipitation sélective des métaux ont été faits avec une solution métallique provenant du traitement d'une boue aérobie. Lors du traitement d'une boue anaérobie, les conditions de pH et de POR et les teneurs en fer de la solution métallique sont les mêmes en fin de traitement. Ces faits portent à croire que les mêmes résultats seraient obtenus lors du traitement d'une boue anaérobie. En consultant la figure 8.10 pour la composition métallique du précipité à pH 3.5, il apparaît peu probable que celui-ci donnerait un lixiviat dépassant les normes des déchets dangereux qui ne comportent pas de norme pour le fer. Même celle des déchets enfouissables serait probablement respectée pour le Cu, le Zn et le Fe. En ce sens, le contrôle du pH entre 3.2 et 3.5 sera primordial puisqu'à pH 4, certains essais ont donné une teneur de près de 1% en Cu, contre 0.1% à pH 3.5, ce qui pourrait être critique pour la teneur en Cu du lixiviat à pH 4.5. Le sort du mercure sera aussi à identifier dans des essais ultérieurs qui devraient comporter la production d'une trentaine de gramme du résidu de fer pour pouvoir ensuite caractériser la teneur en mercure de ce résidu et du lixiviat de ce résidu.



## Références



## 9 Références

ADAMU, C.A., BELL, P.F. et MULCHI, C. (1989).

Residual metal concentrations in soils and leaf accumulations in tobacco a decade following farmland application of municipal sludge. Environ. Pollut. 56: 113-126

ADAMS, T.McM. et SANDERS, J.R. (1984).

The effects of pH on the release to solution of zinc, copper and nickel from metal-loaded sewage sludges. Environmental Pollution, B8: 85-94.

AHLBERG, N.R. et BOYKO, B.I. (1972).

Evaluation and design of aerobic digesters. Journal of Water Pollution Control Federation, 44(4): 634-643.

APHA (1985).

Standards methods for the examination of water and wastewater, 16th edition. American Public Health Association, Washington, D.C.

BALL, J.W., NORDSTROM, D.K. et JENNE, E.A. (1980).

Additional and revised thermochemical data and computer code for wateq 2. Report no WRI-78-116 of U.S. Geological Survey Water Resources Division, Menlo Park CA U.S.A. 109 pages.

BOS, P., HUBER, T.F., KOS, C.H., RAS, C. et KUENEN, J.G. (1986).

A dutch feasibility study of microbial coal desulphurization. *Process Metallurgy*, 4: 129-150.

BRIERLEY, C.L. (1978).

Bacterial leaching. *CRC Critical Reviews in Microbiology*, 6: 207-262.

BROOKS, C.S. (1986).

Metal recovery from industrial wastes. *J. of Metals*, 38(7): 50-57.

BROWN, M.J. et LESTER, J.N. (1979).

Metal removal in activated sludge: the role of extracellular polymer. *Water Research*, 19: 817-837.

BUNCH, R.L. (1982).

Water pollution control technology in the U.S.A. *Water Quality Bulletin*, 7: 107.

CALCUTT, T. et MOSS, J. (1984).

Sewage sludge treatment and disposal-the way ahead. *Water Pollut. Control.*, 83: 163.

CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., BOUGIE, R., TESSIER, A. et VILLENEUVE, J.P. (1983).

Speciation of aluminium in acidic freshwaters. *Anal. Chem.*, 55(14): 2246-2252.

CHANG, A.C., WARNEKE, J.E., PAGE, A.L. et LUND, L.J. (1984).

Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. J. Envir. Qual. 13(1): 87-91.

COUILLARD, D. (1991).

Réponse d'une chaîne de traitement biologique des eaux usées à des apports de ruissellement urbain. Accepté dans Can. J. Civ. Eng.

COUILLARD, D. et MERCIER, G. (1991a).

Optimum detention time for bacterial leaching of heavy metals from anaerobic sludge. Water Research, 25(2): 211-218.

COUILLARD, D. et MERCIER, G. (1991b).

Procédé d'extraction biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration: filtrabilité, neutralisation et teneur en N et P des boues traitées. Accepté pour publication dans Canadian Journal of Chemical Engineering.

COUILLARD, D. et CHARTIER, M. (1991a).

Influence des caractéristiques des boues digérées en aérobose sur la solubilisation biologique de métaux. Soumis dans Civil Engineering.

COUILLARD, D. et CHARTIER, M. (1991b).

Removal of metals from aerobic sludges by biological solubilization in batch reactors, Accepté dans Journal of Biotechnology.

COUILLARD, D. et MERCIER, G. (1990).

Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge bioreactors comparison.  
Environmental Pollution, 66: 237-252.

COUILLARD, D., CHARTIER, M. and MERCIER, G. (1991).

Major factors influencing bacterial leaching of heavy metals from anaerobic sludge. Soumis dans Journal of Biotechnology.

COUILLARD, D., MERCIER, G. et TYAGI, R.D. (1990a).

Procédé de solubilisation biologique des métaux dans les boues résiduaire. 4e Colloque sur les substances toxiques, 4-5 avril 1990, Montréal (Québec, Canada).

COUILLARD, D., CHARTIER, M. et MERCIER, G. (1990b).

Paramètres importants pour la solubilisation biologique des métaux dans des boues digérées en aérobiose. Soumis pour publication dans Environmental Technology Letters.

COUILLARD, D., CHARTIER, M. et MERCIER, G. (1990c).

Étude du procédé de solubilisation des métaux lourds dans les boues digérées aérobies pour fin de valorisation agricole. INRS-Eau, rapport scientifique No 285 présenté à la SQUAE, au CQVB et au Centre St-Laurent, 231 pages + annexes.

COUILLARD, D., CHARTIER, M. et MERCIER, G. (1990d).

Bacterial leaching of heavy metals from aerobic sludge. Accepté pour publication dans Bioresource Technology, 36: 000-000.

COUILLARD, D., MERCIER, G. et R.D. TYAGI (1988a).

Étude de la solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome I: Problématique des métaux lourds dans les boues résiduelles et revue de littérature sur les méthodes d'enlèvement de ces métaux. INRS-Eau, rapport scientifique no 262, 267 pages (Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse, Québec).

COUILLARD, D., MERCIER, G. et R.D. TYAGI (1988b).

Étude de la solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome II: Étude du procédé de solubilisation des métaux avec du sulfate ferreux de qualité laboratoire comme substrat. INRS-Eau, rapport scientifique no 263, 150 pages (Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse, Québec).

COUILLARD, D., MERCIER, G., PICHÉ, I. et R.D. TYAGI (1988c).

Étude de la solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome III: Recherche d'un substrat économique pour la solubilisation des métaux lourds dans les boues résiduelles. INRS-Eau, rapport scientifique no 264, 124 pages (Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse, Québec).

COUILLARD, D., MERCIER, G., TYAGI, R.D. et TRAN, F. (1988d).

Étude de la solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome IV: Étude du procédé de solubilisation des métaux avec du sulfate ferreux résiduelle de raffinage des

métaux: INRS-Eau, rapport scientifique no 265, 172 pages (Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse, Québec).

COUILLARD, D., LÉGARÉ, P. et POULIN, R. (1987).

Étude de valorisation agricole des boues provenant des stations d'épuration des eaux de la Communauté urbaine de Québec. (Étude exécutée en collaboration avec le Groupe Poulin, Tériault Itée et le consortium PCRB). INRS-Eau rapport scientifique 244, 142 pp. 6 annexes. (Pour la Communauté urbaine de Québec et le ministère de l'Environnement du Québec).

CRC (1988).

Handbook of chemistry and physics. CRC press. Boca Raton Florida p. B-89.

DAVIS, R.D. (1987).

Use of sewage sludge on land in the United Kingdom. Water Science and Technology, 19(8): 1-8.

DAVIS, R.D. (1986).

Cadmium in sludges used as fertilizer. Experientia Supplementum, 50: 55-56.

DEGRÉMONT (1978).

Mémento technique de l'eau. Technique et Documentation.

DUGAN, P.R. et APEL, W.A. (1973).

Microbiological desulfurization of coal. In: Metal application of bacterial leachings and related microbiological phenomena, A.E. Torma, L.E. Murr and J.A. Brierley (Eds). Academic Press, N.Y.: 223-250.

DUTRIZAC, J.E. et McDONALD, R.J.C. (1974). Ferric ion a a leaching medium. Minerals Sciences Engineering, 6(2): 59-100.

EDITEUR OFFICIEL DU QUÉBEC (1988).

Règlement sur les déchets solides. No. Q-2, r.14, Gouvernement du Québec, 26 pages.

EDITEUR OFFICIEL DU QUÉBEC (1985).

Règlement sur les déchets dangereux. No Q-2, r.12.1, Gouvernement du Québec, 49 pages.

ENVIRONNEMENT CANADA (1985).

L'épandage des eaux usées traitées et des boues d'épuration d'origine urbaine. Direction générale des programmes de protection de l'environnement, SPE6-EP-84-1, Ottawa, pp. 62-167.

ENVIRONNEMENT CANADA (1984).

Manual for land application of treated municipal wastewater and sludge. Environmental protection service report series, EP56-EP-84-1.

EPA (1984).

Environmental regulations and technology. Use and disposal of municipal wastewater sludge. United States Environmental Protection Agency. EPA-626/10-84-003, 76 pages.

FLETCHER, P. et BECKETT, P.H.T. (1987).

The chemistry of heavy metals in digested sewage sludge-I. Copper (II) complexation with soluble organic matter. *Water Research*, 21(10): 1153-1161.

FLYNN, F., JALBERT, J.M., ROBERT, R., ST-YVES, A., TERREAU, J.A. et TRUDEL, G. (1987).

Valorisation agricole des boues de stations d'épuration des eaux usées municipales - guide de bonnes pratiques. Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, Canada.

GOULD, M.S. et GENETELLI, E.J. (1975).

Heavy metal distribution in anaerobic sludge digestion. Proc. 30th Industrial Waste Conf. Purdue University, Purdue University, West Lafayette, Indiana, p. 689.

GUAY, R., SILVER, M. et TORMA, A.E. (1976).

Microbiological leaching of a low-grade uranium ore by Thiobacillus ferrooxidans, *European Journal of Microbiology*, 3: 157-167.

GUAY, R., TORMA, A.E. et SILVER, M. (1975). Oxydation de l'ion ferreux et mise en solution de l'uranium d'un minerai par Thiobacillus ferrooxidans. Annale de Microbiologie de l'Institut Pasteur, 126B: 209-219.

HAYES, T.D., JEWELL, W.J. et KABRICK, R.M. (1980).

Heavy metal removal from sludges using combined biological/chemical treatment. Dans: Proceeding of the 34th Conference on Industrial waste, Purdue University, Lafayette Indiana, 529-543.

HERSCH, P. (1988).

Three options; but how many choices? Water/Engineering and Management, 135(12): 22-36.

HUTCHINS, S.R., DAVIDSON, M.S. et BRIERLEY, C.L. (1986).

Microorganisms in reclamation of metals. Annual Review of Microbiology, 40: 311-336.

HYDE, H.C. (1976).

Utilization of wastewater sludge for agricultural soil enrichment. Journal of Water Pollution Control Federation, 48(1): 77-90.

JENKINS, R.L., SCHEYBELER, B.J., SMITH, M.L., BAIRD, R.D., LO, M.P. et HAUG, R.T. (1981).

Metal removal and recovery from municipal sludge. Journal of Water Pollution Control Federation, 53(1): 25-32.

KAMDEMIR, H. (1983).

Fate of sulphide moiety in bacterial oxidation of sulphide minerals: A quantitative approach. In: Process in biohydrometallurgy-Cagliari: 291-315.

KANE, J.E. (1988). The use of innovative treatment technologies to upgrade performance of an existing system to meet new discharge standards. Proc. 43<sup>th</sup> Ind. Waste Conf. Purdue University, Lafayette, Indiana, p. 707-710.

KELLY, D.P. (1982).

Biochemistry of the chemolithotrophic oxidation of inorganic sulphur. In: Trans. Royal Society of London, B298: 499-528.

LACEY, D.T. et LAWSON (1970).

Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium Thiobacillus ferrooxidans. Biotechnology and Bioengineering, Vol. XII: 29-50.

LAKE, D.L., KIRK, P.W.W. et LESTER, J.N. (1984).

Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: A review. Journal of Environmental Quality, 13(2): 175-183.

LAKE, D.L. (1987).

Sludge disposal to land. In: Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes: Volume II treatment and disposal: 125-129.

LESTER, J.N. (1987).

Biological treatment. In: Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes: Volume II treatment and disposal: 125-129.

LESTER, J.N., STERRIT, R.M. et KIRK, P.W.W. (1983).

Significance and behaviour of heavy metals in wastewater treatment process. II. Sludge treatment and disposal. *The Science of the Total Environment*, 30: 45-83.

LEVINE, M.B., HALL, A.T., BARRETT, G.W. et TAYLOR, D.H. (1989).

Heavy metal concentrations during ten years of sludge treatment to an old-field community. *J. Environ. Qual.* 18: 411-418.

LOGAN, T.J. et FELTZ, R.E. (1985). Effect of aeration, cadmium concentration and solids content on acid extraction of cadmium from a municipal wastewater sludge. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 57(5): 406-412.

LUE HING, C., ZENG, D.R., SAWYER, B., GUTH, E. et WHITEBLOOM, S. (1980).

Industrial waste pretreatment and EPA cadmium limitations. *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 52: 2538-2551.

LUNDGREN, D.G. et SILVER, M. (1980).

Ore leaching by bacterial. *Annual Review of Microbiology*, 34: 263-283.

MATTHEWS (1984).

Control of metal application rates from sewage sludge utilization in agriculture.  
CRC Rev. Envir. Control, 14(3): 199-250.

McFADDEN, F., BENEFIELD, L. et R.B. REED (1985).

Nickel removal from nickel plating wastewater using iron, carbonate, and polymers for precipitation and coprecipitation. Proc. 40th Ind. Waste Conf. Purdue University, Lafayette, Indiana, p. 417-429.

McGRATH, S.P. et LANE, P.W. (1989).

An explanation for the apparent losses of metals in a long-term field experiment with sewage sludge. Envir. Pollut., 60: 235-245 (1989).

MENVIQ (1988).

Procédure d'évaluation des caractéristiques physiques et chimiques des déchets solides et liquides. Ministère de l'Environnement, Direction des laboratoires, Gouvernement du Québec, 49 pages.

MERCIER, G. (1988).

L'extraction biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration. Mémoire de maîtrise, INRS-Eau, Université du Québec, Ste-Foy, Canada, 285 pages.

MUKAI, S., WAKAMATAU, T. et Y. NAKAIHIRO (1979).

Study on the removal of heavy metal ions in waste water by precipitation flotation method. In: Recent development in separation science, Vol. V., N.N. Li Ed., CRC Press, West Palm Beach, Fl. 67-80.

MURR, L.E. (1982).

Coal desulfurization by leaching involving acidophilic and thermophilic microorganisms. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol XXIV: 743-748.

OLIVER, B.G. et COSGROVE, E.G. (1974).

The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. *Water Research*, 8: 869-874.

PATTERSON, J.W. (1981).

Effect of carbonate ion on precipitation treatment of cadmium, copper, lead and zinc. *Proc. 36th Ind. Waste Conf. Purdue University, Lafayette, Indiana*, p. 579-602.

RAMALHO, R.S. (1983).

Introduction to wastewater treatment processes. Academic Press, New York, 580 pages.

ROBINSON, R.A. et R.H. STOKES (1965).

Electrolyte solutions. 2nd ed. Butterworths London 571 p.

ROSSIN, A.C., STERRITT, R.M. et LESTER, J.N. (1983).

The influence of flow conditions on the removal of heavy metals in the primary sedimentation process. *Water Air Soil Pollution*, 19: 105.

SCOTT, D.S. et HORLINGS, H. (1975).

Removal of phosphates and metals from sewage sludge. *Environmental Science and Technology*, 9(9): 849-855.

SMITH, R.M. et A.G. MARTELL (1976).

Critical stability constants. Vol. 4. Inorganic complexes. Plenum Press New York, 257 p.

STUMM, W. et J.J. MORGAN (1970).

Aquatic chemistry. Wiley Interscience, New York, 780 p.

ST-YVES, A. et BEAULIEU, R. (1988).

Caractérisation des boues de 34 stations d'épuration des eaux usées municipales (janvier, février, 1988). Direction générale de l'assainissement des eaux, Direction de l'assainissement agricole. Ministère de l'Environnement du Québec, Ste-Foy, Québec.

STEPHENSON, T. et LESTER, J.N. (1987).

Heavy metal removal during the activated sludge process. I. Extent of soluble and insoluble metal removal mechanisms: *The Science of Total Environment*, 63: 199-214.

STERRITT, R.M. and LESTER, J.N. (1980).

The value of sewage sludge to agriculture and effects of the agricultural use of sludge contaminated with toxic elements: a review. *Science Total Environment*, 16: 55.

THEIS, T.L. et HAYES, T.D. (1980).

Chemistry of heavy metals in anaerobic digestion. Dans: Chemistry of wastewater technology. Alan J. Rubin (ed.). Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 403-419.

TORMA, A.E. (1986).

Biohydrometallurgy as an emerging technology. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, No. 16: 49-63.

TRUMBORE, R.H. (1966).

The cell, chemistry and function. C>V. Mosby Co. Saint-Louirs, p. 104.

TYAGI, R.D., COUILLARD, D. et TRAN, F. (1988).

Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods. *Environmental Pollution*. 50: 295-316.

WEBBER, M.D. (1988).

Contrôle de la concentration de métaux lourds dans les sols après épandage de boues d'égout municipales: l'approche canadienne. *Sciences et Techniques de l'eau*, 21(1): 45-51.

WEI, I.W. et S. BASU (1989).

Role of solid-liquid separation in the removal of zinc by chemical precipitation.  
Proc. 44th Ind. Waste Conf. Purdue University, Lafayette, Indiana, p. 631-636.

WONG, L. et HENRY, J.G. (1984a).

Decontaminating biological sludge for agricultural use. Water Science and  
Technology, 17: 575-586.

WONG, L. et HENRY, J.G (1984b).

Biological removal and chemical recovery of metals from sludge. Dans:  
Proceeding of the 39th Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette  
Indiana: 515-520.

WONG, L. et HENRY, J.G. (1983).

Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludges.  
Water Pollution Research Journal of Canada, 18: 151-162.

WOZNIAK, D.J. and HUANG, J.Y.C. (1982).

Variables affecting metals removal from sludge. Journal of Water Pollution Control  
Federation, 54(12): 1574-1580.

YATO, K., REESER, D.M. et P.E. McPHERSON (1988).

A unique method for precipitating ceramic and metal complex waste produced in  
manufacturing multilayer ceramic capacitors. proc. 34th ind. Waste Conf. Purdue  
University, Lafayette, Indiana, p. 505-512.

Annexe 1a: Résultats pour le contrôle (non stérile, non-inoculé) (cuvée 30L) sur les boues aérobies de la Haute-Bécancour, 20°C, pH initial de 4 et POR = 278 mV

Temps (jours)	pH	POR (mV)	Solide totaux (%)	Cu		Zn		Mn		Ni	
				mg/L sol.	%	mg/L sol.	%	mg/L sol.	%	mg/L sol.	%
				mg/L Tot.	sol.	mg/L Tot.	sol.	mg/L Tot.	sol.	mg/L Tot.	sol.
0	3.81	188	2.38	0.17	0.4	1.48	10.0	0.71	73.6	0.32	8.5
				38.50		14.83		10.06		3.75	
0.25	3.50	228		4.37	11.4	9.81	66.1	7.06	70.2	1.17	31.2
				38.50		14.83		10.06		3.75	
1.0	3.32	276	2.37	8.47	22.0	9.68	65.2	6.71	66.7	1.18	31.5
				38.50		14.83		10.06		3.75	
1.5	3.30	290	2.39	11.10	28.8	10.06	70.2	6.83	69.2	1.21	32.3
				38.50		14.34		9.87		3.75	
1.9	3.28	300		14.72	40.6	10.35	72.2	7.01	70.9	1.23	34.9
				36.26		14.34		9.87		3.52	
2.2	3.22	306		15.59	43.0	10.80	75.3	7.15	72.4	1.28	36.4
				36.26		14.34		9.87		3.52	
3.0	3.20	316	2.38	16.74	46.2	11.17	77.9	7.22	73.2	1.29	36.6
				36.26		14.34		9.87		3.52	
3.25	3.27	314		17.70	48.1	11.47	76.5	7.43	78.4	1.31	37.2
				36.82		14.99		9.47		3.52	
4.0	3.23	323		19.55	53.1	12.25	81.7	7.73	81.6	1.40	40.6
				36.82		14.99		9.47		3.45	
7.0	2.90	394		30.75	83.5	14.98	100	9.63	102	1.71	49.6
				36.82		14.99		9.47		3.45	
Moyenne des solides totaux (%) 2.38 ± 0.01											
Métaux totaux moyens des boues du réacteur (mg/kg boue sèche)				1 594 ± 47		609 ± 13		418 ± 6		155 ± 5	

Annexe 1b: Résultats pour le contrôle (non stérile, non-inoculé) (cuvée 30L) sur les boues aérobies de la Haute-Bécancour, 20°C, pH initial de 4 et POR = 278 mV

Temps (jours)	S.T. %	Cd		Pb		Cr		Fe		Al	
		mg/L sol.	% sol.	mg/L sol.	% sol.	mg/L sol.	% sol.	mg/L sol.	% sol.	mg/L sol.	% sol.
0		0.01	7.1	0.03	0.5	0.03	0.07	0.5	0.04	0.01	0
		0.14		6.30		42.7		1 200		637	
0.25		0.07	50.0	0.17	2.6	0.10	0.23	645	53	2.80	0.4
		0.14		6.30		42.7		1 200		637	
1.0		0.07	50.0	0.18	2.8	0.08	0.18	613	51	4.51	0.7
		0.14		6.30		42.7		1 200		637	
1.5		0.08	57.1	0.20	3.2	0.09	0.21	575	45	5.67	0.9
		0.14		6.30		42.7		1 289		637	
1.9		0.08	53.3	0.18	2.9	0.09	0.21	552	43	6.70	1.0
		0.15		6.30		42.9		1 289		637	
2.2		0.08	53.3	0.18	2.9	0.10	0.23	554	43	7.33	1.1
		0.15		6.3		42.9		1 289		639	
3.0		0.08	53.3	0.19	3.0	0.11	0.25	520	42	8.30	1.2
		0.15		6.30		42.9		1 245		639	
3.25		0.09	60.0	0.20	3.2	0.12	0.27	526	42	8.95	1.4
		0.15		6.30		42.9		1 245		639	
4.0		0.09	60.0	0.20	3.2	0.14	0.33	527	42	10.20	1.7
		0.15		6.30		42.9		1 245		613	
7.0		0.11	73.3	0.23	3.7	0.22	0.51	375	30	15.58	2.5
		0.15		6.30		42.9		1 245		613	
* inférieurs à la limite de détection de 0,20 mg/L											
Métaux totaux moyens des boues du réacteur (mg/kg boue sèche)		6.2 ± 0.2		2.64 ± 1.5		1 795 ± 1		49 100 ± 4 000		26 550 ± 506	

Annexe 2a: Résultats pour le contrôle (non stérile, non-inoculé, sans  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (cuvée 30L) sur les boues aérobies de la Haute-Bécancour, 20°C avec pH initial de 4

Temps (jours)	pH	POR (mV)	Cu		Zn		Mn		Ni	
			mg/L sol.	%						
			mg/L Tot.	sol.						
0	4.02	315	0.44	2	2.13	20	0.83	12	0.36	14
			25.70		9.90		6.72		3.50	
0.8	4.43	269								
1.0	4.53	271	0.47	3	1.31	13	0.73	10	0.31	12
			25.70		9.90		6.72		2.50	
2.0	4.82	300	0.33	1	1.02	10	0.68	10	0.31	12
			25.70		9.90		6.72		2.50	
3.0	4.87	350	0.47	2	0.87	8	0.66	10	0.29	11
			25.70		9.90		6.72		2.50	
4.0	4.86	358	--	--	0.97	10	0.73	11	0.30	12
			--		9.90		6.72		2.50	
Moyenne des solides totaux (%)										
1.59										

Annexe 2b: Résultats pour le contrôle (non stérile, non-inoculé, sans  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (cuvée 30L) sur les boues aérobies de la Haute-Bécancour, 20°C, pH initial de 4.

Temps (jours)	Cd		Pb		Cr		Fe		Al	
	mg/L sol.	%								
	mg/L Tot.	sol.								
0	0.01	11	0.00	0	0,05	0.1	0.4	0.14	0.03	< 0.1
	0.06		4.20		28.53		276		425	
1.1	0.01	11	0.03	0.7	0.06	0.2	0.2	0.07	0.05	< 0.1
	0.09		6.20		28.53		276		425	
2.0	0.01	11	0.02	0.4	0.06	0.2	0.5	0.18	0.11	< 0.1
	0.06		4.20		28.53		276		425	
3.0	0.01	11	0.03	0.7	0.07	0.2	0.6	0.36	0.14	< 0.1
	0.09		4.20		28.53		276		425	
4.0	0.01	11	0.04	0.9	0.07	0.2	1.7	0.61	0.36	< 0.1
	0.09		4.20		28.53		276		425	



Annexe 4b: Teneur en métaux retrouvés dans les boues filtrées de la Haute-Bécancour provenant du test de filtration en cuvée, 20°C, 20% d'inoculum, pH initial de 4.0 et 2.38% ST en moyenne.

(mg/kg boue sèche) kg polymère t boue sèche	Cu	Zn	Mn	Ni	Cd	Pb	Cr	Fe	Al
0	131	42	54	99	0.7	---	1 545	---	32 400
1	326	97	63	87	1.2	232	1 349	35 000	31 000
3	253	76	50	95	0.9	190	1 399	28 000	27 800
Alimentation* (mg/kg boue sèche)	1 544 1 453 1 586 1 563	535 520 580 560	289 295 312 329	152 139 151 155	5.7 6.4 5.8 6.0	176 232 175 239	1 720 1 820 1 732 1 826	18 000 21 500 21 600 20 300	26 800 26 900 26 700 25 800
x	1 536 ± 58	548 ± 27	306 ± 18	149	6.0 ± 0.3	205 ± 35	1 775 ± 56	20 350 ± 1 674	26 550 ± 506

\* Valeur du réacteur dont on soustrait l'apport par  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Annexe 4b: Teneur en métaux retrouvés dans le filtrat des boues traitées de la Haute-Bécancour provenant du test de filtration en cuvée, 20°C, 20% d'inoculum, pH initial de 4.0.

(mg/kg boue sèche) kg polymère t boue sèche	Cu		Zn		Mn		Ni		Cd		Pb		Cr		Fe		Al	
	mg/L sol	% sol.																
	mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.	
0	30.12	78.1	13.46	86.7	8.68	82.4	1.45	39.4	0.10	71.4	0.22	4.1	0.25	0.6	266	20.1	12.31	2.1
	38.55		15.53		10.53		3.68		0.14		5.42		42.10		1 325		589	
1	29.18	75.7	13.17	84.8	8.27	78.5	1.38	37.5	0.10	71.4	0.19	3.5	0.27	0.6	253	19.1	11.45	1.9
	38.55		15.53		10.53		3.68		0.14		5.42		42.10		1 325		589	
3	28.43	73.7	12.54	80.7	8.02	76.1	1.33	36.1	0.09	64.3	0.19	3.5	0.24	0.6	248	18.7	11.47	1.9
	38.55		15.53		10.53		3.68		0.14		5.42		42.10		1 325		589	

Annexe 5a: Résultats bruts de la cuvée à 20°C, avec 10% d'inoculum et un pH initial de 4.0, 2.30% ST en moyenne sur les boues aérobies de la Haute-Bécancour.

Temps (jours)	pH	POR (mV)	Solide totaux (%)	Cu		Zn		Mn		Ni	
				mg/L sol.	%						
				mg/L Tot.	sol.						
0	3.52	250	2.20	1.50	5.0	8.50	55.2	4.20	47.9	0.87	21.1
				29.50		15.40		8.80		3.80	
0.7	3.60	288		11.90	40.3	11.10	72.1	4.90	55.8	1.10	28.9
				29.50		15.40		8.80		3.80	
1.0	3.55	289	2.19	13.10	44.4	11.60	75.3	5.10	57.6	1.20	31.5
				29.50		15.40		8.80		3.80	
1.2	3.52	317		14.00	48.3	10.20	66.2	5.00	57.0	1.20	31.6
				29.00		15.40		8.80		3.80	
1.7	3.46	328		15.70	54.1	12.80	81.0	5.20	57.3	1.20	30.8
				29.00		15.80		9.30		3.90	
2.0	3.43	341	2.33	16.90	58.3	13.60	86.1	5.30	57.4	1.30	33.3
				29.00		15.80		9.10		3.90	
2.7	3.15	380		22.80	65.5	15.70	84.4	5.80	60.4	1.40	35.9
				34.80		18.60		9.60		3.90	
3.0	3.05	414	2.31	26.70	76.7	16.90	90.8	6.10	59.2	1.50	34.9
				34.80		18.60		10.30		4.30	
3.7	2.75	520	2.45			15.40	82.7	5.60	54.4	1.30	30.2
						18.60		10.30		4.30	
4.0	2.73	548		28.80	82.8	17.70	95.2	6.20	60.2	1.60	37.2
				34.80		18.60		10.30		4.30	
Métaux boue originale (mg/kg sec)				1 402		760		418		176	

Annexe 5a (suite): Résultats bruts de la cuvée à 20°C, avec 10% d'inoculum et un pH initial de 4,0, 2,30% ST en moyenne sur les boues aérobies de la Haute-Bécancour.

Temps (jours)	Cd		Pb		Fe	
	mg/L sol. mg/L Tot.	% sol.	mg/L sol. mg/L Tot.	% sol.	mg/L sol. mg/L Tot.	% sol.
0	0.05	40.0	0.00	0.0	538	47.9
	0.15		5.30		1122	
0.7	0.08	53.3	0.01	0.2	459	40.9
	0.15		5.30		1122	
1.0	0.09	60.0	0.02	0.4	449	40.0
	0.15		5.30		1122	
1.2	0.09	60.0	0.03	0.6	445	39.7
	0.15		5.30		1122	
1.7	0.10	66.6	0.03	0.6	434	37.7
	0.15		5.30		1151	
2.0	0.11	73.3	0.06	1.0	432	37.5
	0.15		5.30		1151	
2.7	0.12	70.6	0.17	3.2	327	28.5
	0.17		5.30		1151	
3.0	0.13	76.4	0.30	5.1	185	16.1
	0.17		5.80		1151	
3.7	0.11	57.9	0.10	1.7	379	28.7
	0.19		6.00		1318	
4.0	0.14	73.7	0.35	5.8	172	13.0
	0.19		6.00		1318	
Métaux boue originale (mg/kg sec)	7.7		244		Alimentation 17 300	
					Réacteur 52 000	

Annexe 5b: Teneur en métaux retrouvés au jour 2.7 dans le filtrat et les boues traitées de la Haute-Bécancour provenant du test de filtration de la cuvée, 20°C, 10% d'inoculum, pH initial de 4 et 2,30% ST en moyenne.

Teneur en mg/kg boue sèche	Cu		Zn		Mn		Ni		Cd		Pb		Cr		Fe		Al	
	kg Percol 957	t boue sèche	mg/L sol	% sol.														
Boues	0	745	275	255	144	2.6	272	---	42 800	---								
	1	660	263	252	146	2.5	269	---	44 979	---								
Filtrat	0	21.40	61.5	15.60	83.9	5.49	57.2	1.31	33.6	0.09	52.9	0.07	1.3	---	219	19.0	---	---
		34.8		18.60		9.60		3.90		0.17		5.30			1151			
	1	21.10	60.6	15.00	80.6	5.48	57.1	1.31	33.6	0.12	65.9	0.10	1.9	---	327	28.4	---	---
		34.80		18.60		9.60		3.90		0.17		5.30			1151			
Boue d'alimentation		1 408	760	418	176	7.7	244	---	17 300	---								

Annexe 6a: Résultats de la cuvée à 20°C, avec 30% d'inoculum et un pH initial de 4 sur les boues aérobies de la Haute-Bécancour.

Temps (jours)	pH	POR (mV)	Solide Totaux (%) x=1.99	Cu		Zn		Mn		Ni	
				mg/L sol.	%						
				mg/L Tot.	sol.						
0	3.39	223	1.87	1.30	4.9	8.30	65.5	5.00	60.2	0.80	27.6
				26.70		12.70		8.30		2.90	
0.7	3.45	329		14.40	53.9	10.40	81.8	5.50	66.3	1.10	37.9
				26.70		12.70		8.30		2.90	
1.0	3.28	370	1.89	18.10	67.7	11.50	80.4	5.60	67.5	1.00	34.5
				26.70		14.30		8.30		2.90	
1.2	3.07	398		19.70	67.7	13.30	93.0	5.70	68.7	1.10	37.9
				29.10		14.30		8.30		2.90	
1.7	2.80	445	1.95	22.40	74.9	13.70	92.6	5.90	67.0	1.10	37.9
				29.90		14.80		8.80		2.90	
2.0	2.77	516		23.60	78.9	14.20	95.9	6.10	69.3	1.10	35.5
				29.90		14.80		8.80		3.10	
2.7	2.63	571		24.00	77.6	14.70	94.2	6.30	71.5	1.20	38.7
				30.90		15.60		8.80		3.10	
3.0	2.63	586	2.06	26.00	84.1	15.60	100	6.20	70.4	1.20	38.7
				30.90		15.60		8.80		3.10	
3.7	2.65	594	2.18	26.60	79.5	15.70	95,2	6.50	73.9	1.30	41.9
				33.50		15.60		8.80		3.10	
4.0	2.63	615		28.20	84.1	16.40	99,4	6.70	76.1	1.30	41.9
				33.50		16.50		8.80		3.10	
Métaux boue originale (mg/kg sec)				1 538		759		429		151	

## Annexe 6a (suite):

Temps (jours)	Cd		Pb		Fe	
	<u>mg/L sol.</u> mg/L Tot.	% sol.	<u>mg/L sol.</u> mg/L Tot.	% sol.	<u>mg/L sol.</u> mg/L Tot.	% sol.
0	<u>0.06</u> 0.15	40.0	<u>0.03</u> 3.90	0.8	<u>653</u> 1163	56.1
0.7	<u>0.09</u> 0.15	60.0	<u>0.08</u> 3.90	2.1	<u>577</u> 1163	49.6
1.0	<u>0.10</u> 0.15	66.6	<u>0.11</u> 3.90	2.8	<u>525</u> 1163	45.1
1.2	<u>0.11</u> 0.15	73.3	<u>0.16</u> 3.90	4.1	<u>476</u> 1163	40.9
1.7	<u>0.11</u> 0.15	73.3	<u>0.22</u> 3.90	5.6	<u>338</u> 1259	26.8
2.0	<u>0.11</u> 0.14	78.6	<u>0.26</u> 4.10	6.3	<u>247</u> 1259	19.6
2.7	<u>0.12</u> 0.14	85.7	<u>0.26</u> 4.10	6.3	<u>216</u> 1259	17.2
3.0	<u>0.13</u> 0.15	86.7	<u>0.26</u> 4.10	6.3	<u>210</u> 1095	16.7
3.7	<u>0.13</u> 0.15	86.7	<u>0.21</u> 4.30	4.9	<u>210</u> 1095	16.7
4.0	<u>0.13</u> 0.15	86.7	<u>0.17</u> 4.30	3.9	<u>210</u> 1095	16.7
Métaux boue originale (mg/kg sec)	7.5		206		Alimentation 18 700 Réacteur 59 000	

Annexe 6b: Teneur en métaux retrouvés au jour 2.7 dans le filtrat et les boues traitées de la Haute-Bécancour provenant du test de filtration de la cuvée, 20°C, 30% d'inoculum, pH initial de 4 avec 1,99 de solides totaux en moyenne.

Teneur en mg/kg boue sèche		Cu		Zn		Mn		Ni		Cd		Pb		Cr		Fe		Al	
kg Percol 757 t boue sèche																			
Boues	0	431		198		205		108		1.7		230		---		61 800		---	
	1	392		185		194		103		1.4		230		---		51 800		---	
Filtrat	0	mg/L sol	% sol.																
		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.	
	25.90		15.60		6.18		1.20		0.12		0.20		---		209		---		
	30.90	83.8	15.60	100	8.80	70.2	3.10	38.7	0.14	85.7	4.10	4.9	---	1259	16.6	---	---		
	24.70		14.60		5.96		1.13		0.11		0.21		---		200		---		
	30.90	79.9	15.60	93.5	8.80	67.7	3.10	36.4	0.14	78.6	4.10	5.1	---	1259	25.9	---	---		
Boue d'alimentation mg/kg sec		1 538		759		429		151		7.5		206		---		18 700		---	

## Annexe 8a: (suite)

Temps (jours)	S.T. %	Cd		Pb		Cr		Fe		Al	
		mg/L sol. mg/L Tot.	% sol.								
0		0.03	15	0.00	0	0.40	0.8	351	35	0.1	0.0
		0.20		5.80		47.00		999		444	
0.7		0.07	35	0.00	0	0.28	0.6	217	22	0.7	0.1
		0.20		5.40		44.00		977		491	
1.0		0.08	53	0.00	0	0.27	0.5	177	16	1.4	0.2
		0.15		6.10		50.00		1111		558	
1.7		0.10	67	0.00	0	0.28	0.6	157	15	0	0
		0.15		5.75		46.00		1660		504	
2.0		0.09	45	0.00	0	0.25	0.5	113	11	5.7	1
		0.20		5.90		48.00		1060		515	
2.3		0.12	60	0.00	0	0.35	0.7	77	6	6.8	1
		0.20		5.90		48.00		1173		515	
2.7		0.12	60	0.00	0	0.43	0.9	39	3	9.3	2
		0.20		5.85		48.00		1135		487	
3.0		0.12	60	0.00	0	0.46	0.9	35	3	9.7	2
		0.20		5.85		48.00		1135		487	
3.7		0.13	65	0.00	0	0.63	1	30	2	10.5	2
		0.20		6.00		49.00		1166		487	
4.0		0.13	65	0.00	0	0.65	1	29	2	11.4	2
		0.20		6.00		49.00		1170		490	
Métaux totaux moyens des boues du réacteur (mg/ kg boue sèche)		5.6		183 ± 7		1 486 ± 55		34 758 ± 1 977		15 502 ± 687	

Annexe 8b: Teneur en métaux retrouvés dans les boues filtrées (3 minutes de filtration) de la Haute-Bécancour lors du test de filtration en cuvée (30 L, avec 3.21% de solides totaux en moyenne).

Teneur en mg/kg boue sèche		Cu	Zn	Mn	Ni	Cd	Pb	Cr	Fe	Al
kg Percol 757 t boue sèche										
Jour 2	0	1 236	423	358	133	3.5	189	1 547	37 263	16 737
	1	1 073	334	295	129	3.6	195	1 636	38 007	17 122
	3	1 084	354	306	128	3.7	187	1 530	37 804	17 868
	X	1 131 ± 91	370 ± 47	320 ± 34	130 ± 3	3.6 ± 0.1	190 ± 4	1 571 ± 57	37 691 ± 384	17 242 ± 575
Jour 2.7 (3 min.)	0	957	---	---	131	3.5	195	1 586	42 842	18 070
	1	716	240	260	122	3.6	198	-----	44 783	17 330
	3	796	291	273	122	3.7	173	-----	41 342	17 780
Jour 2.7 (6 min.)	0	757	260	---	126	3.5	199	1 566	44 022	16 224
	1	593	187	219	115	3.6	195	1 610	44 521	17 268
	3	676	260	236	128	3.7	217	1 708	47 992	17 585
	X	708 ± 78	263 ± 21	247 ± 6	124 ± 6	3.5 ± 0.08	196 ± 14	1 617 ± 63	44 250 ± 2 229	17 376 ± 637
Alimentation (mg/kg boue sèche)		1 584	614	478	153	5.6	183	1 486	18 687	15 500

Annexe 9a: Résultats bruts de la cuvée (30 L) à 8°C avec 20% d'inoculum et pH initial de 4.0 et POR = 129 mV sur les boues de la Haute-Bécancour.

Temps (jours)	pH	POR (mV)	Solide totaux (%)	Cu		Zn		Mn		Ni	
				mg/L sol.	% sol.	mg/L sol.	% sol.	mg/L sol.	% sol.	mg/L sol.	% sol.
0	3.21	366	1.89	<u>3.40</u> 27.95	12.4	<u>7.00</u> 12.50	56.0	<u>5.10</u> 7.50	68.0	<u>0.50</u> 2.30	22.1
0.7	3.40	301		<u>9.30</u> 27.90	33.8	<u>9.20</u> 12.50	73.6	<u>5.70</u> 7.50	72.3	<u>0.69</u> 2.30	29.9
1.0	3.31	331		<u>12.30</u> 27.90	44.8	<u>9.80</u> 12.90	76.0	<u>5.70</u> 7.90	72.3	<u>0.66</u> 2.30	28.6
1.2	3.29	350	1.91	<u>13.80</u> 27.90	49.5	<u>10.40</u> 12.90	80.6	<u>5.60</u> 7.90	71.1	<u>0.70</u> 2.30	30.3
1.7	3.27	366		<u>16.40</u> 27.90	58.8	<u>11.80</u> 12.90	91.5	<u>5.70</u> 7.90	72.3	<u>0.71</u> 2.30	30.7
2.0	3.18	380	2.12	<u>17.90</u> 27.90	64.2	<u>12.50</u> 14.00	89.3	<u>5.80</u> 7.90	73.6	<u>0.73</u> 2.30	31.6
2.7	3.14	396		<u>19.80</u> 27.90	71.0	<u>13.50</u> 15.10	89.4	<u>6.00</u> 7.90	76.1	<u>0.77</u> 2.30	33.3
3.0	3.17	414	2.20	<u>20.80</u> 27.90	74.6	<u>13.70</u> 15.10	90.7	<u>5.90</u> 7.90	74.9	<u>0.78</u> 2.30	33.8
3.7	3.07	416	2.10	<u>21.60</u> 27.90	75.8	<u>14.10</u> 15.10	93.4	<u>6.10</u> 7.90	77.4	<u>0.79</u> 2.30	34.2
3.9	3.05	423	1.79	<u>22.60</u> 27.90	79.3	<u>14.70</u> 16.50	89.1	<u>6.30</u> 7.90	79.4	<u>0.80</u> 2.30	34.6
4.5	2.98	433		<u>23.50</u> 27.90	82.5	<u>14.90</u> 16.50	90.3	<u>6.30</u> 7.90	79.4	<u>0.82</u> 2.30	35.5
5.0	2.95	442	1.83	<u>23.90</u> 27.90	83.9	<u>14.90</u> 16.50	90.3	<u>6.30</u> 7.90	79.4	<u>0.84</u> 2.30	36.4
5.7	2.69	464	2.02	<u>25.40</u> 27.90	89.1	<u>15.20</u> 16.50	92.1	<u>6.30</u> 7.90	79.4	<u>0.86</u> 2.30	37.2
Moyenne des solides totaux (%) 1.98											
Métaux totaux moyens des boues d'alimentation (mg/ka boue sèche)				1 412		717		399		116	





Annexe 10a: Résultats bruts de la cuvée (30 L) à 14°C avec 20% d'inoculum et pH initial de 4.0 et POR = 325 mV sur les boues de la Haute-Bécancour.

Temps (jours)	pH	POR (mV)	Solide totaux (%)	Cu		Zn		Mn		Ni	
				mg/L sol.	%						
				mg/L Tot.	sol.						
0	3.36	245	1.83	6.40	24.6	5.90	40.7	4.50	69.7	0.45	22.5
				26.00		14.50		6.50		2.00	
0.7				8.90	34.3	8.40	57.9	4.80	74.4	0.60	30.0
				26.00		14.50		6.50		2.00	
1.0	3.44	301	1.84	13.60	52.4	9.70	66.9	4.80	74.4	0.58	29.0
				26.00		14.50		6.50		2.00	
1.2	3.30	368		15.60	60.1	10.80	74.5	4.90	75.9	0.60	30.0
				26.00		14.50		6.50		2.00	
1.7	3.09	403		19.00	69.9	12.40	85.5	5.10	74.1	0.63	31.5
				27.20		14.50		6.90		2.00	
2.0	3.15	422	1.84	20.10	73.9	12.80	88.3	5.10	74.1	0.68	31.9
				27.20		14.50		6.90		2.10	
2.7	2.90	465		22.20	81.6	13.20	88.1	5.20	75.6	0.69	32.4
				27.20		15.10		6.90		2.10	
3.0	2.83	507	1.81	22.90	84.3	13.30	88.1	5.50	79.9	0.71	33.3
				27.20		15.10		6.90		2.10	
3.6	2.78	564		25.10	82.9	14.10	93.4	5.70	82.8	0.73	34.3
				30.30		15.10		6.90		2.10	
4.0	2.76	565	1.85	25.80	85.3	14.00	92.7	5.70	82.8	0.75	35.2
				30.30		15.10		6.90		2.10	
4.5	2.76	576	1.86	27.10	89.6	14.70	97.3	5.80	79.5	0.78	36.6
				30.30		15.10		7.30		2.10	
5.0	2.76	573		27.30	90.2	14.70	97.3	5.40	74.1	0.80	37.6
				30.30		15.10		7.30		2.10	
5.7	2.76	583	1.71	28.20	93.2	15.40	93.0	5.80	79.5	0.85	39.9
				30.30		16.50		7.30		2.10	
6.0	2.72	587		27.80	91.9	15.00	91.9	6.00	82.2	0.83	38.9
				30.30		16.50		7.30		2.10	
6.7	2.68	583	1.81	29.30	96.8	15.90	96.4	5.90	80.8	0.89	42.0
				30.30		16.50		7.30		2.10	
Moyenne des solides totaux(%) 1.82											
Métaux totaux moyens des boues d'alimentation (mg/kg boue sèche)				1 529		843		379		113	

## Annexe 10a: (suite)

Temps (jours)	Cd		Pb		Cr		Fe		Al	
	<u>mg/L sol.</u> mg/L Tot.	% sol.	<u>mg/L sol.</u> mg/L Tot.	% sol.	<u>mg/L sol.</u> mg/L Tot.	% sol.	<u>mg/L sol.</u> mg/L Tot.	% sol.	<u>mg/L sol.</u> mg/L Tot.	% sol.
0	<u>0.05</u> 0.13	38.5	<u>0.00</u> 3.30	0	<u>0.24</u> 6.70	3.5	<u>543</u> 925	57.7	<u>2.6</u> 455	5.7
0.7	<u>0.08</u> 0.13	61.5	<u>0.02</u> 3.30	0.62	<u>0.23</u> 6.70	3.3	<u>483</u> 925	52.2	<u>5.1</u> 402	1.2
1.0	<u>0.09</u> 0.13	69.2	<u>0.05</u> 3.30	1.5	<u>0.21</u> 6.50	3.3	<u>428</u> 925	46.3	<u>5.6</u> 426	1.3
1.2	<u>0.10</u> 0.13	76.9	<u>0.08</u> 3.30	2.5	<u>0.23</u> 6.50	3.5	<u>403</u> 925	43.6	<u>6.1</u> 426	1.4
1.7	<u>0.09</u> 0.13	69.2	<u>0.13</u> 3.30	4.0	<u>0.25</u> 6.50	3.8	<u>341</u> 925	36.8	<u>6.9</u> 426	1.6
2.0	<u>0.11</u> 0.12	91.7	<u>0.14</u> 3.30	4.3	<u>0.25</u> 6.50	3.8	<u>305</u> 866	35.2	<u>7</u> 464	1.5
2.7	<u>0.11</u> 0.12	91.7	<u>0.17</u> 3.30	5.2	<u>0.30</u> 6.50	4.5	<u>234</u> 866	27.0	<u>7.4</u> 426	1.7
3.0	<u>0.11</u> 0.12	91.7	<u>0.18</u> 3.30	5.5	<u>0.30</u> 6.50	4.6	<u>207</u> 866	23.9	<u>7.4</u> 426	1.7
3.6	<u>0.11</u> 0.14	78.6	<u>0.17</u> 3.30	5.2	<u>0.36</u> 6.30	5.5	<u>191</u> 866	22.1	<u>8.1</u> 384	1.9
4.0	<u>0.12</u> 0.14	85.7	<u>0.17</u> 3.30	5.2	<u>0.39</u> 6.30	6.0	<u>185</u> 866	21.3	<u>7.7</u> 426	1.8
4.5	<u>0.13</u> 0.14	92.9	<u>0.15</u> 3.30	4.6	_____	_____	<u>182</u> 866	21.0	_____	_____
5.0	<u>0.13</u> 0.14	92.9	<u>0.14</u> 3.30	4.3	_____	_____	<u>176</u> 866	20.3	_____	_____
5.7	<u>0.13</u> 0.14	92.9	<u>0.12</u> 3.30	3.7	_____	_____	<u>177</u> 866	20.4	_____	_____
6.0	<u>0.14</u> 0.14	100	<u>0.09</u> 3.30	2.8	_____	_____	<u>173</u> 866	20.0	_____	_____
6.7	<u>0.14</u> 0.14	100	<u>0.09</u> 3.30	2.8	_____	_____	<u>174</u> 866	20.1	_____	_____
Métaux totaux moyens des boues du réacteur (mg/kg boue sèche)	7.1		181		357		Alimentation 11 700 Réacteur 49 200		23 400	



## Annexe 11:

Résultats statistiques concernant la relation entre le pH et le POR lors des divers essais en cuvée avec les boues aérobies de la Haute-Bécancour.

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: A:REGMGL.PH

Independent variable: A:REGMGL.POR

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	4.22978	0.07801	54.221	0
Slope	-2.74166E-3	1.77946E-4	-15.4072	0

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	6.07650	1	6.07650	237.38183	.00000
Error	1.535879	60	.025596		
Total (Corr.)	7.612374	61			

Correlation Coefficient = -0.893442  
Std. Error of Est. = 0.159994

R-squared = 79.82 percent

## Annexes 8b (suite)

Teneur en mg/kg boue sèche		Cu		Zn		Mn		Ni		Cd		Pb		Cr		Fe		Al	
kg Percol 757 t boue sèche		mg/L sol	% sol.	mg/L sol	% sol.	mg/L sol	% sol.	mg/L sol	% sol.	mg/L sol	% sol.	mg/L sol	% sol.						
		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.		mg/L tot.	
	0	24.50 50.00	19	14.90 20.00	74	11.00 16.00	69	1.50 4.70	32	0.10 0.20	50	0	0	0.35 48.00	0.7	107 1060	10	4.6 515	0.9
Jour 2.0	1	23.80 50.00	48	14.40 20.00	72	10.80 16.00	67	1.50 4.70	32	0.10 0.20	50	0	0	0.35 48.00	0.7	109 1060	10	4.9 515	1.0
	3	25.90 50.00	48	14.90 20.00	74	11.90 16.00	74	1.60 4.70	34	0.11 0.20	55	0	0	0.37 48.00	0.8	140 1060	13	5.3 515	1.0
	0	34.00 52.00	65	14.80 21.00	70	11.30 16.00	71	1.50 5.00	30	0.12 0.20	60	0	0	0.46 48.00	0.9	34 1135	3	7.5 487	1.5
Jour 2.7 (3 min.)	1	33.00 52.00	63	15.60 21.00	74	10.80 16.00	67	1.50 5.00	30	0.11 0.20	55	0	0	0.44 48.00	0.9	33 1135	3	7.8 487	1.6
	3	31.20 52.00	63	15.10 21.00	72	10.40 16.00	65	1.40 5.00	28	0.11 0.20	55	0	0	0.46 48.00	0.9	34 1135	3	7.7 487	1.6
	0	35.10 52.00	67	17.20 21.00	82	11.70 10.00	73	1.60 5.00	32	0.12 0.20	60	0	0	0.46 48.00	0.9	36 1135	3	8.6 487	1.7
Jour 2.7 (6 min.)	1	33.90 52.00	65	16.20 21.00	77	11.20 16.00	70	1.50 5.00	30	0.11 0.20	55	0	0	0.46 48.00	0.9	34 1135	3	6.9 487	1.4
	3	31.50 52.00	60	15.20 21.00	72	10.30 16.00	64	1.40 5.00	28	0.10 0.20	50	0	0	0.46 48.00	0.9	32 1135	3	7.6 487	1.5
Filtrat des boues natures (mg/L)		0.03 0.02 0.02		0.27 0.21 0.21		0.11 0.10 0.10		0.02 0.01 0.00		0 0 0		0 0 0	0	0.15 0.17 0.17		1.6 1.4 1.5		0.5 0.5 0.5	
X		0.02 ± 0.005		0.23 ± 0.03		0.10 ± 0.005		0.01 ± 0.01		0		0		0.16 ± 0.01		1.5 ± 0.1		0.5	

Annexe 12a: Résultats statistiques concernant la relation entre la solubilisation du Cu et les facteurs pH et POR (< 500 mV) lors des divers essais en cuvée avec les boues aérobies de la Haute-Bécancour.

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: A:REGCUSEU.Cu Independent variable: A:REGCUSEU.por

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-16.1347	2.29624	-7.02044	2.66248E-8
Slope	0.0927012	6.23248E-3	14.8739	0

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	1846.3711	1	1846.3711	321.2327	.00000
Error	308.73585	37	8.34583		

Total (Corr.) 2155.1670 38

Correlation Coefficient = 0.935591 R-squared = 85.67 percent  
 Std. Error of Est. = 2.88892

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: A:REGCUSEU.Cu Independent variable: A:REGCUSEU.pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	89.3629	7.81288	11.4379	1.04139E-13
Slope	-23.4144	2.42279	-9.25149	3.66052E-11

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	1504.6964	1	1504.6964	65.5900	.00000
Error	650.47063	37	17.58029		

Total (Corr.) 2155.1670 38

Correlation Coefficient = -0.835572 R-squared = 69.32 percent  
 Std. Error of Est. = 4.19289

Annexe 12b: Résultats statistiques concernant la relation entre la solubilisation du Cu et les facteurs pH et POR lors des divers essais en cuvée avec les boues aérobies de la Haute-Bécancour.

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: A:REGMGL.Cu Independent variable: A:REGMGL.POR

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-6.84851	2.06523	-3.3161	1.55308E-3
Slope	0.0640057	4.71094E-3	13.5866	0

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	3311.8031	1	3311.8031	184.5959	.00000
Error	1076.4496	60	17.9406		

Total (Corr.) 4388.2527 61

Correlation Coefficient = 0.868733 R-squared = 75.47 percent  
 Std. Error of Est. = 4.23566

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: A:REGMGL.Cu Independent variable: A:REGMGL.pH

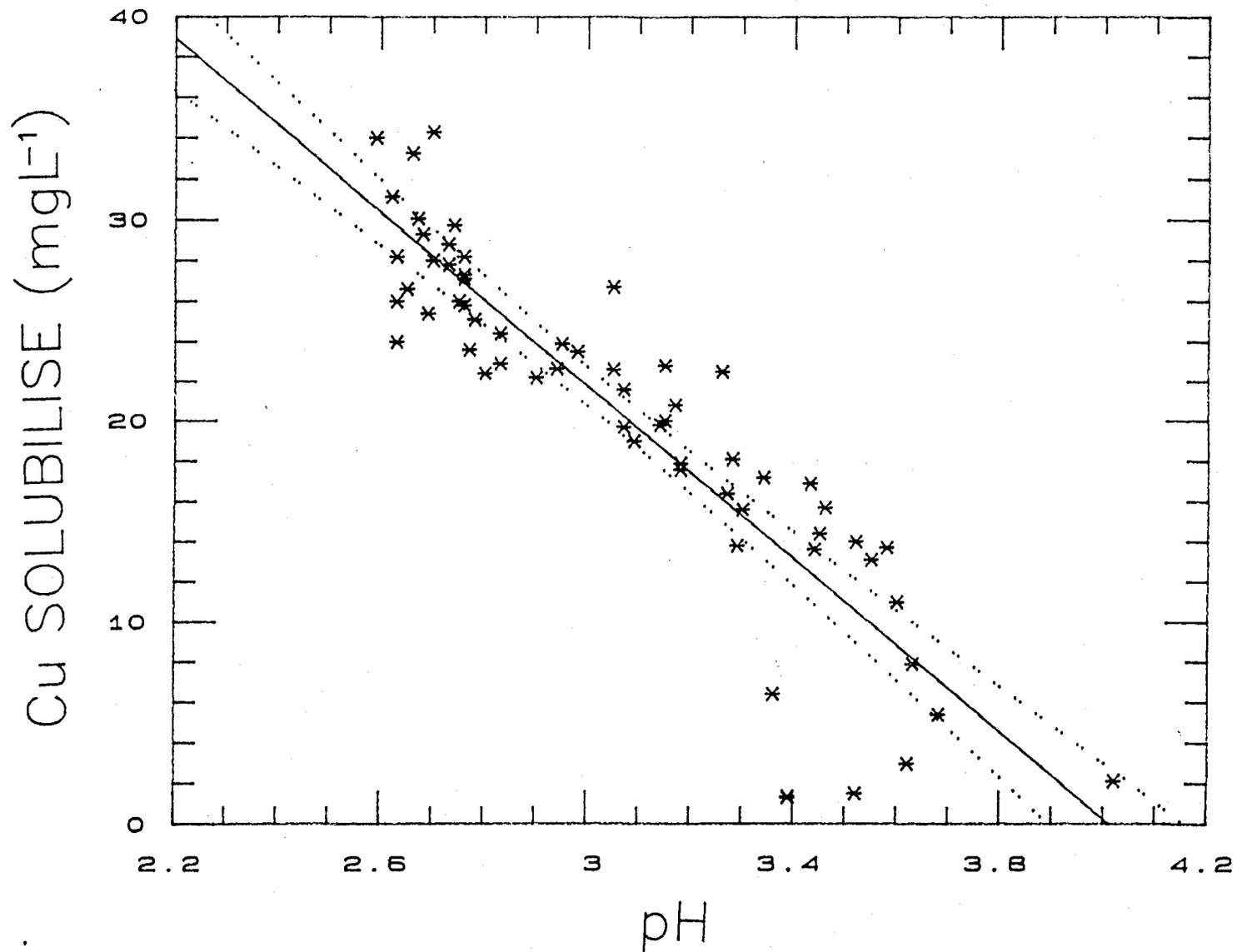
Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	86.2418	4.2601	20.2441	0
Slope	-21.5027	1.37899	-15.5931	0

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	3519.7040	1	3519.7040	248.1438	.00000
Error	868.54871	60	14.47561		

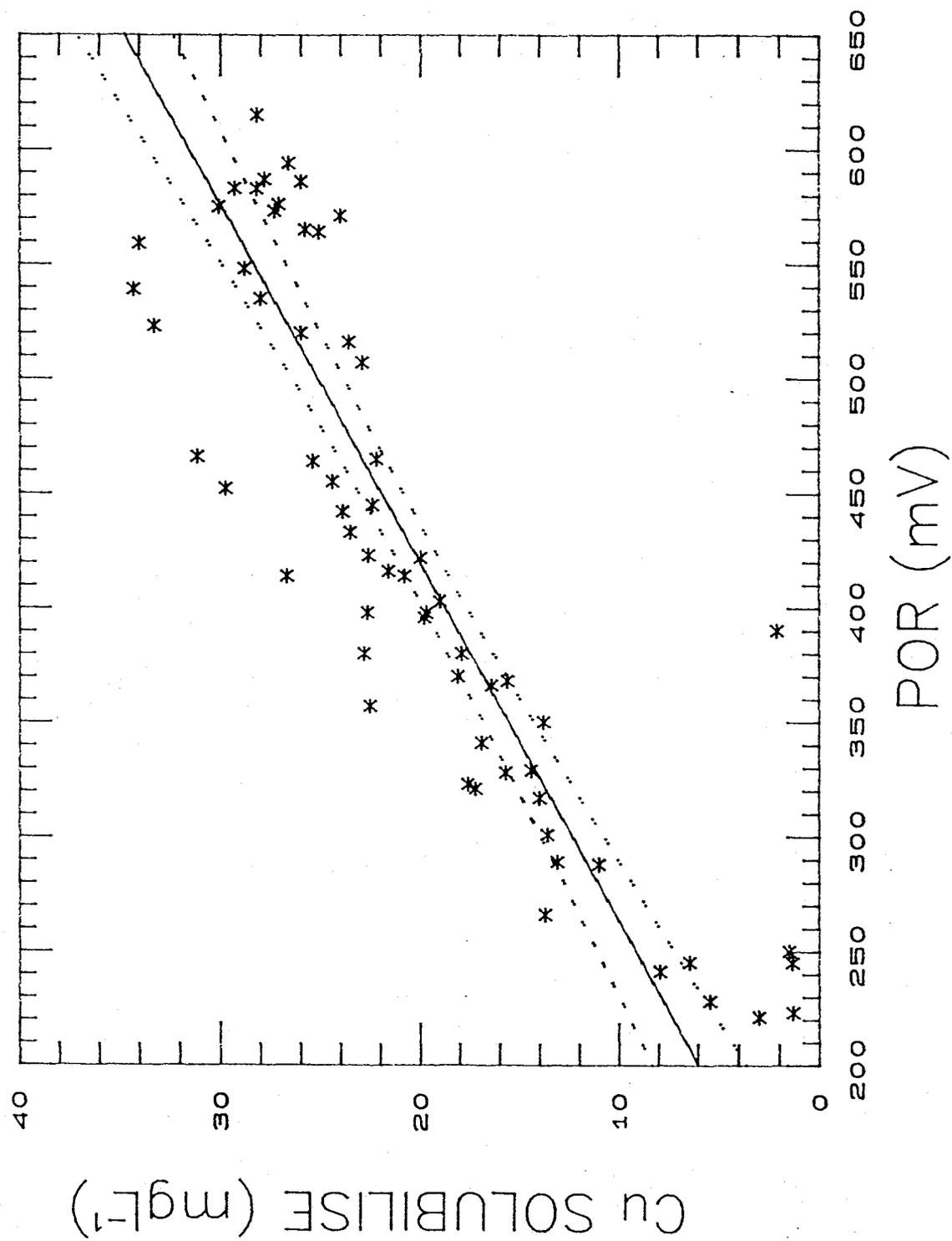
Total (Corr.) 4388.2527 61

Correlation Coefficient = -0.895586 R-squared = 80.21 percent  
 Std. Error of Est. = 3.80471



Annexe 12c:

Relation existant entre la solubilisation du Cu et le pH lors de l'opération du procédé de solubilisation en cuvée (n=62).



## Annexe 13:

Résultats statistiques concernant la relation entre la solubilisation du Zn et les facteurs pH et POR lors des divers essais en cuvée avec les boues aérobies de la Haute-Bécancour.

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: A:REGMGL.Zn

Independent variable: A:REGMGL.POR

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	5.27528	0.701273	7.52244	3.20557E-10
Slope	0.0181717	1.59966E-3	11.3598	2.22045E-16

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	266.94358	1	266.94358	129.04448	.00000
Error	124.11701	60	2.06862		

Total (Corr.) 391.06059 61

Correlation Coefficient = 0.826205

R-squared = 68.26 percent

Std. Error of Est. = 1.43827

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: A:REGMGL.Zn

Independent variable: A:REGMGL.pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	30.5941	1.71025	17.8887	0
Slope	-5.74307	0.553806	-10.3735	5.32907E-15

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	251.07825	1	251.07825	107.51854	.00000
Error	139.98234	60	2.33304		

Total (Corr.) 391.06059 61

Correlation Coefficient = -0.801277

R-squared = 64.20 percent

Std. Error of Est. = 1.52743

**Annexe 14: Résultats statistiques concernant la relation entre la solubilisation du Mn et les facteurs pH et POR lors des divers essais en cuvée avec les boues aérobies de la Haute-Bécancour.**

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: A:REGMGL.Mn                      Independent variable: A:REGMGL.pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	11.5713	1.07793	10.7347	1.33227E-15
Slope	-1.81387	0.348925	-5.19845	2.54674E-6

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	25.045614	1	25.045614	27.023920	.00000
Error	55.607657	60	.926794		
Total (Corr.)	80.653271	61			

Correlation Coefficient = -0.557256                      R-squared = 31.05 percent  
 Std. Error of Est. = 0.962702

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: A:REGMGL.Mn                      Independent variable: A:REGMGL.POR

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	4.23984	0.513743	8.25285	1.81704E-11
Slope	4.16774E-3	1.17188E-3	3.55644	7.41034E-4

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	14.041980	1	14.041980	12.648288	.00074
Error	66.611291	60	1.110188		
Total (Corr.)	80.653271	61			

Correlation Coefficient = 0.417257                      R-squared = 17.41 percent  
 Std. Error of Est. = 1.05365

Annexe 15: Résultats statistiques concernant la relation entre la solubilisation du Ni et les facteurs pH et POR lors des divers essais en cuvée avec les boues aérobies de la Haute-Bécancour.

Regression Analysis - Linear model: Y = a+bX

Dependent variable: A:REGMGL.Ni Independent variable: A:REGMGL.pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	2.03583	0.331605	6.13932	7.1841E-8
Slope	-0.350401	0.10734	-3.2544	1.8141E-3

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.934656	1	.934656	10.656339	.00181
Error	5.262537	60	.087709		
Total (Corr.)	6.197194	61			

Correlation Coefficient = -0.388355 R-squared = 15.08 percent  
 Std. Error of Est. = 0.296157

Regression Analysis - Linear model: Y = a+bX

Dependent variable: A:REGMGL.Ni Independent variable: A:REGMGL.POR

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	0.616651	0.14981	4.11521	1.19401E-4
Slope	8.11966E-4	3.41728E-4	2.37606	0.0207084

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.5329703	1	.5329703	5.6456492	.02071
Error	5.664233	60	.094404		
Total (Corr.)	6.197194	61			

Correlation Coefficient = 0.293261 R-squared = 8.60 percent  
 Std. Error of Est. = 0.307253

Annexe 16: Résultats statistiques concernant la relation entre la solubilisation du Cd et les facteurs pH et POR lors des divers essais en cuvée avec les boues aérobies de la Haute-Bécancour.

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: A:REGMGL.Cdtotaltal Independent variable: A:REGMGL.pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	0.244382	0.0178651	13.6737	0
Slope	-0.0448527	5.78291E-3	-7.75608	1.27835E-10

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.015314	1	.015314	60.156703	.00000
Error	.015274	60	.000255		
Total (Corr.)	.030589	61			

Correlation Coefficient = -0.707568 R-squared = 50.07 percent  
 Std. Error of Est. = 0.0159554

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: A:REGMGL.Cdtotaltal Independent variable: A:REGMGL.POR

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	0.0417451	6.77981E-3	6.15727	6.7E-8
Slope	1.53258E-4	1.54652E-5	9.90984	2.9976E-14

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	.018988	1	.018988	98.205026	.00000
Error	.011601	60	.000193		
Total (Corr.)	.030589	61			

Correlation Coefficient = 0.787874 R-squared = 62.07 percent  
 Std. Error of Est. = 0.013905





Annexe 18:

Résultats statistiques concernant la relation entre la solubilisation du Fe et le pH lors des essais en cuvée avec les boues aérobies de la Haute-Béancour.

Regression Analysis - Linear model:  $Y = a + bX$

Dependent variable: A:REGMCL.Fe

Independent variable: A:REGMCL.pH

Parameter	Estimate	Standard Error	T Value	Prob. Level
Intercept	-742.221	119.726	-6.19935	5.69363E-8
Slope	363.614	38.755	9.38236	2.25597E-13

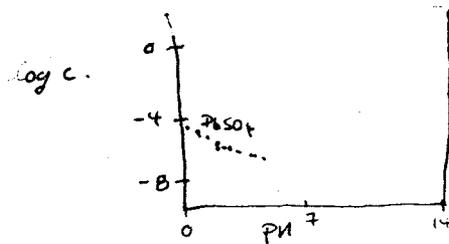
Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	Prob. Level
Model	1006469.5	1	1006469.5	88.0	.00000
Error	688004.92	50	11483.42		
Total (Corr.)	1692474.4	61			

Correlation Coefficient = 0.771151

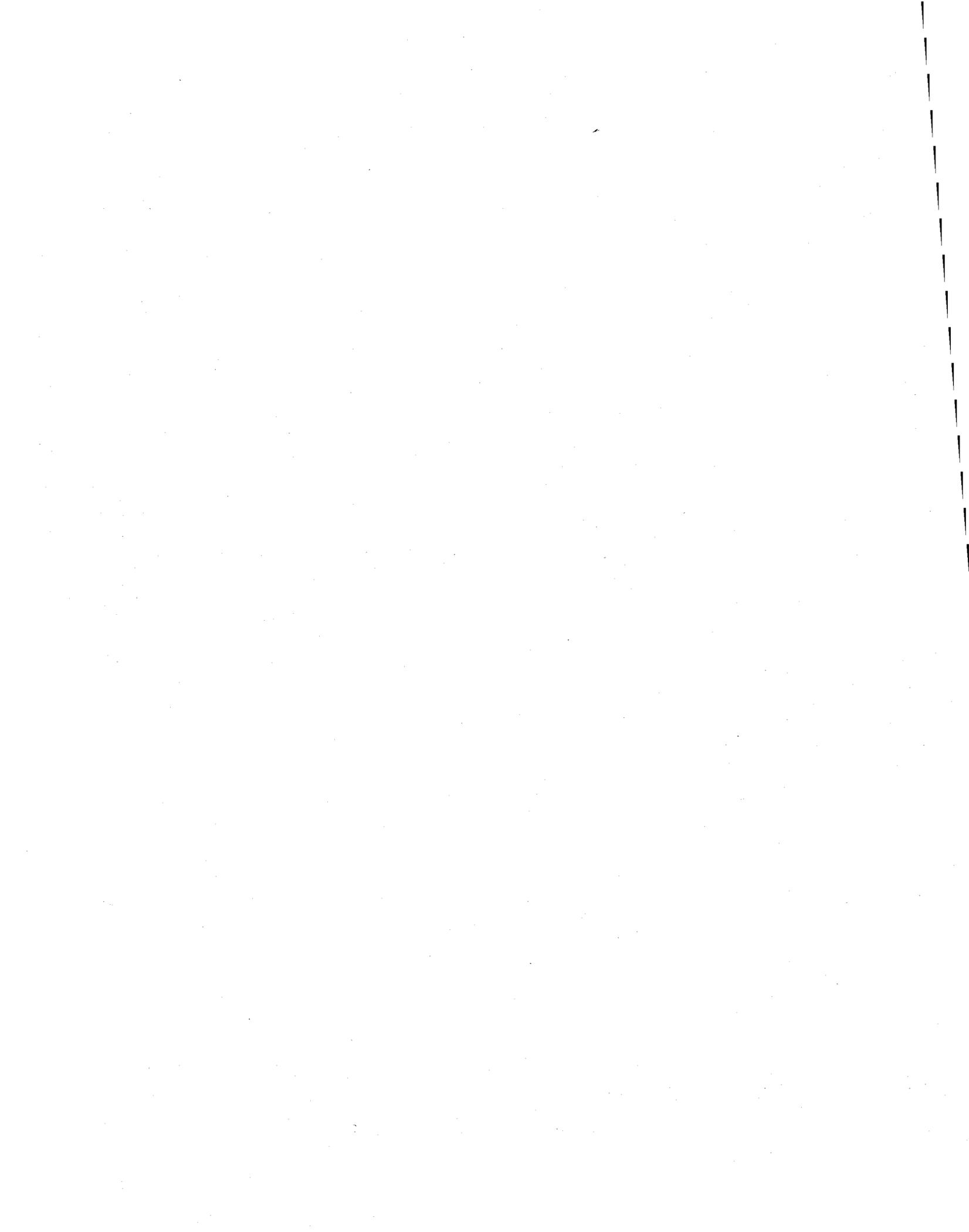
R-squared = 59.47 percent

Std. Error of Est. = 106.927



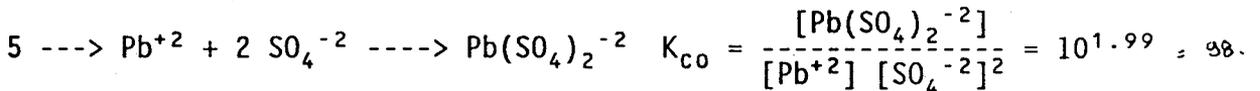
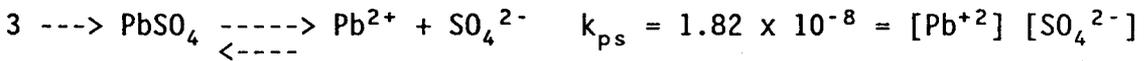
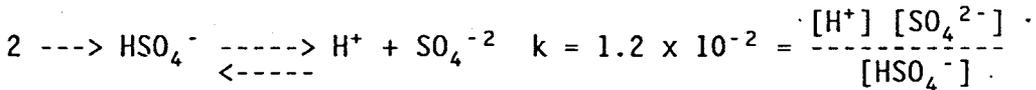
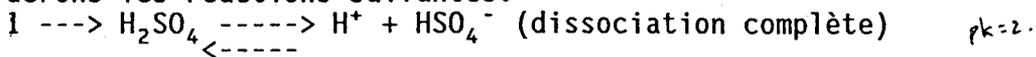
Peut-on considérer indépendamment la fonction des complexes.

Trouvait-il y avait d'autres espèces? Phosphate, carbonate, oxyde, borate, chlorure.



Annexe 19: Établissement du diagramme du plomb et des prévisions de solubilisation.

Considérons les réactions suivantes:



Le fort potentiel rédox conduit probablement à une oxydation totale du soufre sous forme  $\text{S}^{+6}$  donc Soufre total =  $S_T = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$  6  
 $[\text{HSO}_4^-] = S_T - [\text{SO}_4^{2-}]$  7.

et l'analyse donne  $S_T = 8.2 \times 10^{-3}$  mol/L à pH 2.5 au chapitre 7

de 2:  $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} [\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]}$

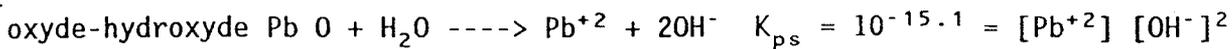
7 dans 8:  $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} [8.2 \times 10^{-3} - \text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]}$   $\Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{9.84 \times 10^{-5}}{[\text{H}^+] + 1.2 \times 10^{-2}}$

Il est possible de calculer  $[\text{SO}_4^{2-}]$  à chaque pH et avec  $[\text{SO}_4^{2-}]$  le calcul de  $[\text{HSO}_4^-]$  se fait selon l'équation ce qui donne les valeurs du tableau 19.1.

de 3:  $\log 1.82 \times 10^{-8} = \log [\text{Pb}^{2+}] + \log [\text{SO}_4^{2-}]$  limite  
 $-7.74 - \log [\text{SO}_4^{2-}] = \log [\text{Pb}^{2+}]$  ce la inclut-il le seul fait  
 pour pH? Non, mais pour les autres pH.

Tableau 19.1: Concentrations des espèces en mol/L pour  $S_T = 8.2 \times 10^{-3}$  mol/L

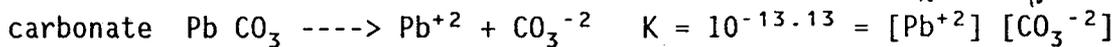
pH	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{HSO}_4^-]$	$\log [\text{Pb}^{2+}]$	$\log [\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{-2}]$	$\log [\text{Pb}(\text{SO}_4)_3^{-4}]$
1	$8.78 \times 10^{-4}$	$7.32 \times 10^{-3}$	- 4.68 4.32 mg $\text{Pb}^{2+}$ /L	- 4.99 2.1 mg éq Pb/L	- 8.80 négligeable
2.5	$6.45 \times 10^{-3}$	$1.75 \times 10^{-3}$	- 5.55 0.49 mg $\text{Pb}^{2+}$ /L	- 4.99 2.1 mg éq Pb/L	- 8.80 négligeable
3.0	$7.56 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-4}$	- 5.62 contrôle 0.58 mg $\text{Pb}^{2+}$ /L	- 4.99 2.1 mg éq Pb/L	- 7.94 négligeable
5.0	$8.19 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-5}$	- 5.65 contrôle 0.46 mg $\text{Pb}^{2+}$ /L	- 4.99 2.1 mg éq Pb/L	- 7.83 négligeable
7.06	$8.19 \times 10^{-3}$	$< 10^{-8}$	- 5.65 contrôle	- 4.99 2.1 mg éq Pb/L	- 7.83 négligeable
10.0	$8.2 \times 10^{-3}$	$< 10^{-8}$	- 5.65 contrôlé par carbonate	-----	-----
14.0	$8.2 \times 10^{-3}$	$< 10^{-8}$	contrôlé par carbonate	-----	-----



$\log 10^{-15.1} = \log [Pb^{2+}] [OH^-]^2$   
 $-15.1 = \log Pb^{2+} + 2 \log [OH^-]$   
 $-15.1 - 2(-14 + pH) = \log [Pb^{2+}]$   
 $+12.9 - 2 pH = \log [Pb^{2+}]$   
 Remarque:  $PbO$  est équivalent à  $Pb(OH)_2$

Tableau 19.2

pH	log [Pb <sup>2+</sup> ]
1	10.9
5	2.9
10	-7.1



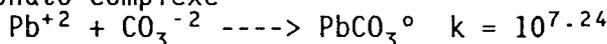
$\log 10^{-13.13} = \log [Pb^{2+}] [CO_3^{-2}]$   
 $-13.13 = \log Pb^{2+} + \log [CO_3^{-2}]$   
 $-13.13 - (-21.6 + 2pH) = \log [Pb^{2+}]$   
 (voir annexe 21 pour  $\log [CO_3^{-2}] = -21.6 + 2pH$ )

Tableau 19.3

pH	log [Pb <sup>2+</sup> ]
1	6.47
5	-1.53
7	-5.50
7.06	-5.65
10	-11.53
14	-19.53

Système ouvert.

carbonato-complexe



$10^{7.24} = \frac{[PbCO_3^0]}{[Pb^{2+}] [CO_3^{-2}]} = 1.7 \times 10^7$

$7.24 + \log [Pb^{2+}] + \log [CO_3^{-2}] = \log [PbCO_3^0]$

de pH 7.06 à 14,  $Pb^{2+}$  est contrôlé par  $PbCO_3$  donc  $\log [Pb^{2+}] = 8.47 - 2pH$

et, donc:  $7.24 + (8.47 - 2pH) + (-21.6 + 2pH) = \log [PbCO_3^0]$   
 $-5.89 = \log [PbCO_3^0]$

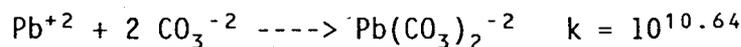
pH 0 à 7.6  $\log [Pb^{2+}]$  est contrôlé par  $PbSO_4$  et les valeurs sont prises au tableau 19.1.

à pH 1.0:  $\log [PbCO_3^0] = 7.24 - 4.68 + (-21.6 + 2) = -17.04$

à pH 2.5:  $\log [PbCO_3^0] = 7.24 - 5.55 + (-21.6 + 5) = -14.91$

à pH 5.0:  $\log [PbCO_3^0] = 7.24 - 5.65 + (-21.6 + 10) = -10.01$

à pH 7.06:  $\log [PbCO_3^0] = 7.24 - 5.65 + (-21.6 + 14.12) = -5.89$



$10^{10.64} = \frac{[Pb(CO_3)_2^{-2}]}{[Pb^{2+}] [CO_3^{-2}]^2}$

$10.64 + \log [Pb^{2+}] + 2 \log [CO_3^{-2}] = \log [Pb(CO_3)_2^{-2}]$   
 $10.64 + \log [Pb^{2+}] + 2(-21.6 + 2pH) = \log [Pb(CO_3)_2^{-2}]$   
 $10.64 + \log [Pb^{2+}] - 43.2 + 4pH = \log [Pb(CO_3)_2^{-2}]$

$\log [Pb^{2+}] - 32.56 + 4pH = \log [Pb(CO_3)_2^{-2}]$

pH	log [Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ]
1	-33.24
5	-18.21
10	-4.09
14	3.91

De 4:  $\log 10^{-2.75} + \log [Pb^{+2}] + \log [SO_4^{-2}] = \log [PbSO_4^{\circ}]$  pour pH=1  
L<sub>PbSO4</sub> = 1,03 x 10<sup>-5</sup>

de pH 0 à 7.06 PbSO<sub>4</sub> contrôle la solubilité et il est facile de calculer les valeurs de  $\log [Pb^{+2}]$

De 5:  $10^{1.99} = \frac{[Pb(SO_4)_2^{-2}]}{[Pb^{+2}] [SO_4^{-2}]^2}$

$[Pb(SO_4)_2^{-2}] = 10^{1.99} [Pb^{+2}] [SO_4^{-2}]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$  pour pH 1.0

Pour  $S_T = Cte = 8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = [SO_4^{-2}] + [HSO_4^{-}]$

Note:  $HSO_4^{-} \rightleftharpoons H^{+} + SO_4^{-2} \quad K = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{[H^{+}] [SO_4^{-2}]}{[HSO_4^{-}]}$

pour pH 2.5  $\rightarrow [H^{+}] = 3.16 \times 10^{-3}$

$[SO_4^{-2}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} (8.2 \times 10^{-3} - [SO_4^{-2}])}{[H^{+}]} = \frac{9.84 \times 10^{-5} - 1.2 \times 10^{-2} [SO_4^{-2}]}{[H^{+}]}$

$[SO_4^{-2}] = \frac{9.8 \times 10^{-5}}{[H^{+}]} - \frac{1.2 \times 10^{-2} [SO_4^{-2}]}{[H^{+}]}$

$[SO_4^{-2}] = 6.45 \times 10^{-3}$  et  $\log [Pb^{+2}] = -7.74 - \log [SO_4^{-2}] = -5.55$

$[SO_4] = \frac{9.84 \times 10^{-5}}{[H^{+}] + 1.2 \times 10^{-2}}$

A pH 5.0  $\rightarrow [H^{+}] = 10^{-5} \text{ mol/L}$

$[SO_4^{-2}] = \frac{9.84 \times 10^{-5}}{10^{-5}} - \frac{1.2 \times 10^{-2} [SO_4^{-2}]}{10^{-5}} = 8.19 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$\log [Pb^{+2}] = -7.74 - \log [SO_4^{-2}] = -5.65$

A pH 10.0  $\rightarrow [H^{+}] = 10^{-10} \text{ mol/L}$

$[SO_4^{-2}] = \frac{9.84 \times 10^{-5}}{10^{-10}} - \frac{1.2 \times 10^{-2} [SO_4^{-2}]}{10^{-10}} = 8.2 \times 10^{-3}$

$\log [Pb^{+2}] = -7.74 - \log 8.2 \times 10^{-3} = -5.65$

A pH 1.0  $\rightarrow [H^{+}] = 10^{-1} \text{ mol/L}$

$[SO_4^{-2}] = \frac{9.84 \times 10^{-5}}{0.1} - \frac{1.2 \times 10^{-2} [SO_4^{-2}]}{0.1} = 8.78 \times 10^{-4}$

$\log [Pb^{+2}] = -7.74 - \log 8.78 \times 10^{-4} = -4.68$

A pH 3.0  $[SO_4^{-2}] = \frac{9.84 \times 10^{-5}}{0.001} - \frac{1.2 \times 10^{-2} [SO_4^{-2}]}{0.001} = 7.56 \times 10^{-3}$

$\log [Pb^{+2}] = -7.74 - \log 7.56 \times 10^{-3} = -5.62$

$[PbSO_4^{\circ}] = 10^{-2.75} \cdot 10^{-5.62} \cdot 7.56 \times 10^{-3} = 1.02 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

pH=3

$(6.3 \times 10^{-3})^2 = 4 \times 10^{-8}$

Tableau 19.1

log 1,87 x 10<sup>-2</sup>

Tableau 19.1

Tableau 19.4

pH	log [Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup> ]	log [PbCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> ]
1	- 33.24	- 17.04
2.5	- 28.11	- 14.91
5.0	- 18.21	- 10.01
7.06	- 9.97	- 5.89
10.0	- 4.09	- 5.89
14.0	3.91	- 5.89

*PbHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>*



$\frac{Pb HCO_3^+}{[Pb^{+2}] [HCO_3^-]} = 10^{2.9}$

*HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>*  
*non contr. 21.*  
*HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>*

PbSO<sub>4</sub> contrôle

pH 2.5:  $2.9 + \log [Pb^{+2}] + \log [HCO_3^+] = \log [PbHCO_3^+]$   
 $2.9 + (-5.55) + (-11.3 + pH) = -11.45$   
 pH 5.0:  $2.9 - 5.65 + (-6.3) = -9.05$   
 pH 1.0:  $2.9 - 4.68 + (-11.3 + 1) = -12.08$   
 pH 7.0:  $2.9 - 5.65 + (-11.3 + pH) = -7.05$   
 pH 7.06:  $2.9 - 5.65 + (-11.3 + 7.06) = -6.99$

PbCO<sub>3</sub> contrôle

pH 10.0:  $2.9 - 11.53 + (-11.3 + 10) = -9.93$   
 pH 14.0:  $2.9 - 19.53 + (-11.3 + 14) = -13.93$

Tableau 19.5

pH	log [PbHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]
1.0	-12.05
2.5	-11.45
5.0	- 9.05
7.0	- 7.05
7.06	- 6.99 - changement de contrôle
10.0	- 9.93
14.0	-13.93

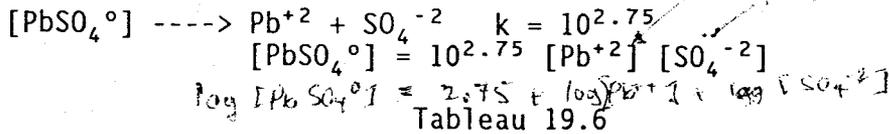


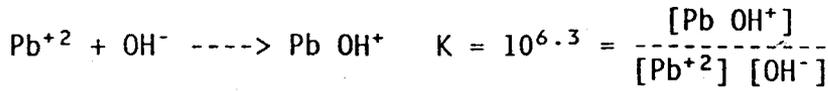
Tableau 19.6

pH	log [PbHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]
1.0	-4.99
2.5	-4.99
3.0	-4.99
5.0	-4.99
7.06	-4.99
7.5	-5.86
8.0	-6.87
8.5	-7.87
10.0	-10.87
14.0	-18.87

Pb<sup>+2</sup> contrôlé par PbCO<sub>3</sub>

Hydroxo-complexes:

A)  
Pb(OH)<sup>+</sup>



$$6.3 + \log [\text{Pb}^{+2}] + \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Pb OH}^+]$$

$$6.3 + \log [\text{Pb}^{+2}] - 14 + \text{pH} = \log [\text{Pb OH}^+]$$

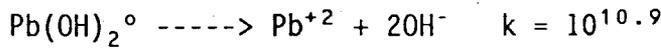
$$- 7.7 + \log [\text{Pb}^{+2}] + \text{pH} = \log [\text{Pb OH}^+]$$

le log [Pb<sup>+2</sup>] est pris dans le tableau 19.1 ce qui donne:  
19,3

Tableau 19.7

pH	log [Pb <sup>+2</sup> ]	log [PbOH <sup>+</sup> ]
1	- 4.68	- 11.38, contrôlé par PbSO <sub>4</sub>
2.5	- 5.62	- 10.75, contrôlé par PbSO <sub>4</sub>
5.0	- 5.65	- 8.35 contrôlé par PbSO <sub>4</sub>
7.06	- 5.65	- 6.25 changement de contrôle
10.0	- <del>1.65</del> -11.53	- 9.35 contrôlé par PbCO <sub>3</sub>
14.0	- 19.53	- 13.23 contrôlé par PbCO <sub>3</sub>

B)  
Pb(OH)<sub>2</sub><sup>o</sup>



$$10^{10.9} = \frac{[\text{Pb(OH)}_2^o]}{[\text{Pb}^{+2}] [\text{OH}^-]^2}$$

$$10.9 + \log [\text{Pb}^{+2}] + 2 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Pb(OH)}_2^o]$$

1° pH 1.0 contrôle par PbSO<sub>4</sub> ---> [Pb<sup>+2</sup>] = -4.68

$$10.9 - 4.68 + 2(-14 + \text{pH}) = \log [\text{Pb(OH)}_2^o] = -20.78$$

2° pH 2.5 à 7.06 contrôle par PbSO<sub>4</sub> ----> log [Pb<sup>+2</sup>] = -7.74 - log [SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>]

$$10.9 + \log [\text{Pb}^{+2}] + 2 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Pb(OH)}_2^o]$$

$$-17.1 + \log [\text{Pb}^{+2}] + 2 \text{pH} = \log [\text{Pb(OH)}_2^o]$$

Tableau 19.8

pH	log [Pb <sup>2+</sup> ]	log [Pb(OH) <sub>2</sub> <sup>°</sup> ]
1	- <del>5.65</del> -4,63	- <del>20.78</del> -19,78
2.5	- 5.55	- 17.65
5.0	- 5.65	- 12.75
7.06	- 5.65	- 8.63
10.0	- 11.53	- 8.63
14.0	- <del>11.53</del> -10,53	- 8.63

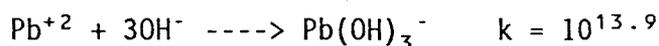
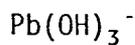
3° pH 7.06 à 14.0 Contrôle par PbCO<sub>3</sub>

Tableau 19.9

pH	log [Pb <sup>2+</sup> ]
7.06	- 5.65
10.0	-11.53
14.0	-19.53

↑ dans  $-17.1 + \log [Pb^{2+}] + 2 \text{ pH} = \log [Pb(OH)_2^\circ]$ . Ce qui donne les résultats du tableau 19.9.

c)



$$10^{13.9} \frac{[Pb(OH)_3^-]}{[Pb^{2+}] [OH^-]^3}$$

$$13.9 + \log [Pb^{2+}] + 3 \log [OH^-] = \log [Pb(OH)_3^-]$$

$$13.9 + \log [Pb^{2+}] + 3 (-14 + \text{pH}) = \log [Pb(OH)_3^-]$$

$$- 28.1 + \log [Pb^{2+}] + 3 \text{ pH} = \log [Pb(OH)_3^-]$$

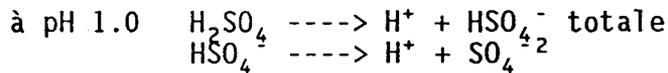
Les valeurs de log [Pb<sup>2+</sup>] selon le sel qui contrôle la solubilité sont prises dans les tableaux 19.1 et 19.3.

Tableau 19.10

pH	log [Pb <sup>2+</sup> ]	log [Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
1	- 4.68	- 29.78 contrôlé par PbSO <sub>4</sub>
2.5	- 5.55	- 26.15 contrôlé par PbSO <sub>4</sub>
5.0	- 5.65	- 18.75 contrôlé par PbSO <sub>4</sub>
7.06	- 5.65	- 12.57 changement de contrôle
10.0	- 11.53	- 9.63 contrôlé par PbCO <sub>3</sub>
14.0	- <del>11.53</del>	- 5.63 contrôlé par PbCO <sub>3</sub>

Partie B: Prédiction de la solubilisation par ajout de  $H_2SO_4$  ou de  $HNO_3$

pH 1 par  $H_2SO_4$  ---->  $S_T$  non constant



donc, 1 mol/L  $H_2SO_4$  libère 1 mole/L  $H^+$   
 0.1 mol/L libère 0.1 mol/L (pH 1.0)

$$S_T = 0.1 \text{ mol/L} = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] \quad (1)$$

$$\frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1.2 \times 10^{-2} = k$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} [0.1 - [SO_4^{2-}]]}{0.1}$$

$$[SO_4^{2-}] = 1.2 \times 10^{-2} - 0.12 [SO_4^{2-}]$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-2}}{1.12}$$

$$[SO_4^{2-}] = 1.07 \times 10^{-2}$$

donc,  $[HSO_4^-] = 0.1 - 1.07 \times 10^{-2} = 8.93 \times 10^{-2}$  de (1).

Solubilité de Pb/PbSO<sub>4</sub> =  $\log [Pb^{2+}] = -7.74 - \log [SO_4^{2-}]$   
 $= -7.74 - \log 1.07 \times 10^{-2}$   
 $= -5.76 \rightarrow [Pb^{2+}] = 10^{-5.76} \text{ mol/L} \times$   
 $207.2 \text{ g/mol} \times 1000 \text{ mg/g} = 0.36 \text{ mg/L}$

complexe  $[PbSO_4^0] = 10^{2.75} [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}]$   
 $= 10^{2.75} \times 10^{-5.76} \times 1.07 \times 10^{-2} = 1.04 \times 10^{-5} \rightarrow 2.2 \text{ mg éq Pb/L}$

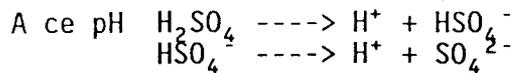
complexe  $[Pb(SO_4)_2^{2-}] = 10^{1.99} [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}]^2$   
 $= 10^{1.99} \cdot 10^{-5.76} \cdot (1.07 \times 10^{-2})^2 = 1.94 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \rightarrow 0.004 \text{ mg Pb éq/L}$   
 donc, négligeable

Coût supplémentaire:  $0.1 \text{ mol/L} - 0.008 \text{ mol/L} = 9.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 98 \text{ g/mol}$   
 $H_2SO_4 = 92/L \rightarrow 9.0 \text{ kg} \rightarrow 20 \text{ kg de boue sèche (2\% ST = 20 g/L)}$   
 $x \rightarrow 1000 \text{ kg}$

$9.0 \text{ kg/L}$   
 $x = \frac{450 \text{ kg}}{t}$  ou  $0.45 \text{ t/t} \times 122\$/t = 54.90\$/t$  de boue sèche.  $T = 2, 56 \text{ mg}$



pH 1.5 par ajout de  $H_2SO_4$



de la figure 5.14  $[SO_4^{2-}] \approx [HSO_4^-]$

donc, 1 mole  $H_2SO_4$  libère 1.5 mol  $H^+$

donc,  $2.1 \times 10^{-2}$  mol  $H_2SO_4/L$  libère  $[H^+] = 3.15 \times 10^{-2}$  mol/L (pH 1.5)

$$S_T = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] = 2.1 \times 10^{-2}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} [HSO_4^-]}{[H^+]}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} [2.1 \times 10^{-2} - [SO_4^{2-}]]}{3.16 \times 10^{-2}}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{2.52 \times 10^{-4}}{3.15 \times 10^{-2}} - \frac{1.2 \times 10^{-2}}{3.16 \times 10^{-2}} [SO_4^{2-}]$$

$$1.38 [SO_4^{2-}] = 7.97 \times 10^{-3}$$

$$[SO_4^{2-}] = 5.78 \times 10^{-3} \text{ donc } [HSO_4^-] = 1.52 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{Solubilité de Pb/PbSO}_4 &\text{ --> } \log [Pb^{2+}] = -7.74 - \log [SO_4^{2-}] \\ &= -7.74 - \log (5.78 \times 10^{-3}) \\ &= -5.50 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{donc, } [Pb^{2+}] &= 10^{-5.50} \text{ mol/L} \times 1000 \times 207.2/\text{mol} \\ &= 0.66 \text{ mg éq Pb/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Complexe } [PbSO_4^0] &= 10^{2.75} [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}] \\ &= 10^{2.75} \cdot 10^{-5.50} \cdot 5.78 \times 10^{-3} = 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2.13 \\ &\text{mg éq Pb/L} \end{aligned}$$

$$\text{Complexe } [Pb(SO_4)_2^{-2}] = 10^{1.99} [Pb^{2+}] [SO_4^{2-}]^2 = 1.03 \times 10^{-8} = 0.002 \text{ mg éq Pb/L}$$

$$\text{Coût: } 2.1 \times 10^{-3} - 8.2 \times 10^{-3} = 1.28 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} 1.28 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 98 \text{ g/mol} &= 1.25 \text{ g pour } 20 \text{ g de boue} \\ 1.25 \text{ kg --> } 20 \text{ kg de boue} \\ x &\text{ --> } 1000 \end{aligned}$$

$$x = 62.5 \text{ --> } 0.062 \text{ t } H_2SO_4/\text{t boue} \times 122\$/\text{t} = 7.6\$/\text{t de boue}$$

$$T = 2,792 \text{ mg/L}$$

Si pH = 2.0 par ajout  $H_2SO_4$  --->  $2H^+ + SO_4^{2-}$

$5 \times 10^{-3}$  mol/L ---> 0.01 mol/L et à pH 2  $[SO_4^{2-}] \approx [HSO_4^-]$   
donc,  $6.6 \times 10^{-3}$  mol/L libère 0.01 mol/L

Il y a déjà  $8.2 \times 10^{-3}$  mol/L à pH 2.5

$$S_T = 8.2 \times 10^{-3} + 6.6 \times 10^{-3} = 14.8 \times 10^{-3} = 1.48 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Considérons l'addition  $S_T = 1.48 \times 10^{-2}$  mol/L =  $[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$

$$\frac{[H^+] [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1.2 \times 10^{-2} = k$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} [\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} [1.49 \times 10^{-2} - (\text{SO}_4^{-2})]}{0.01}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = \frac{1.78 \times 10^{-4}}{0.01} - \frac{1.2 \times 10^{-2} (\text{SO}_4^{-2})}{0.01}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 1.78 \times 10^{-2} - 1.2 [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$2.2 [\text{SO}_4^{-2}] = 1.78 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 8.09 \times 10^{-3} \text{ et } \begin{cases} [\text{HSO}_4^-] = 1.49 \times 10^{-2} - 8.09 \times 10^{-3} \\ [\text{HSO}_4^-] = 6.8 \times 10^{-3} \end{cases}$$

Solubilité de Pb/PbSO<sub>4</sub>  $\log [\text{Pb}^{+2}] = -7.74 - \log [\text{SO}_4^{-2}]$   
 $= -7.74 - \log (8.09 \times 10^{-3})$   
 donc  $[\text{Pb}^{+2}] = 10^{-5.65} \times 1000 \text{ mg/g} \times 207.2 \text{ g/mol} = 0.46 \text{ mg/L}$

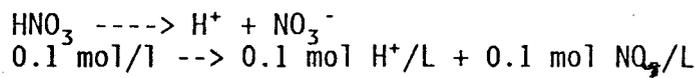
Complexe  $[\text{PbSO}_4^0] = 10^{2.75} [\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}]$   
 $= 10^{2.75} \cdot 10^{-5.65} \cdot 8.09 \times 10^{-3} = 1.01 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \rightarrow$   
 2.11 mg éq Pb/L

Complexe  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{-2}] = 10^{1.99} [\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}]^2 = 8.24 \times 10^{-8}$  négligeable

Coût:  $6.67 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 98 \text{ g/mol} = 0.649 \text{ g pour } 20 \text{ g de boue}$   
 0.649 kg pour 20 kg  
 x  $\rightarrow$  1000

$x = 32.45 \text{ kg/t} = 0.324 \text{ t/t boue H}_2\text{SO}_4 \times 122\$/\text{t H}_2\text{SO}_4 = 3.96 \text{ \$/t boue}$   
 $r = 2.57 \text{ mg/L}$

Solubilisation à pH 1.0 avec un ajout de HNO<sub>3</sub>



$$S_T = 8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} [8.2 \times 10^{-3} - (\text{SO}_4^{-2})]}{0.1}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 9.84 \times 10^{-4} - 0.12 [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 8.78 \times 10^{-4} \text{ donc } \begin{cases} [\text{HSO}_4^-] = 8.2 \times 10^{-3} - 8.78 \times 10^{-4} \\ [\text{HSO}_4^-] = 7.32 \times 10^{-3} \end{cases}$$

Solubilité de Pb<sup>2+</sup>/PbSO<sub>4</sub>  $\log [\text{Pb}^{+2}] = -7.74 - \log [\text{SO}_4^{-2}]$   
 $= -7.74 - \log (8.78 \times 10^{-4})$   
 $= 10^{-4.68} \text{ mol/L} = 4.32 \text{ mg Pb/L}$

Complexe:  $[\text{PbSO}_4^0] = 10^{2.75} [\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}]$   
 $= 10^{2.75} \cdot 10^{-4.68} \cdot 8.78 \times 10^{-4}$   
 $= 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2.13 \text{ mg/L}$

Complexe:  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{-2}] = 10^{1.99} [\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}]^2$   
 $= 10^{1.99} \cdot 10^{-4.68} \cdot (8.78 \times 10^{-4})^2 = 1.57 \times 10^{-9}$  donc négligeable

Tableau 19.13: Évaluation préliminaire des procédés chimiques de solubilisation du plomb.

pH	Procédé au $\text{Na}_2\text{CO}_3$			Coût en $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (à 2% ST)	$[\text{Pb}^{+2}]$ mg/L	Procédé au $\text{FeCl}_3$ ( $S_T=8.2 \times 10^{-3}$ mol/L)				Coût en $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (à 2% ST)	
	$[\text{PbCO}_3^0]$	$[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}]$	$\text{Pb}_{\text{soluble total}}$			$[\text{PbSO}_4^0]$	$[\text{PbCl}^+]$	$[\text{PbCl}_2^0]$	$[\text{PbCl}_3^-]$		$\text{Pb}_{\text{soluble total}}$
pH 1.5					1.68	2.13	60.9	87.8	63.4	215.9	967.0\$/t sèche
pH 2.0					0.84	2.11	1.51	0.11		4.50	49.15\$/t sèche
pH 2.2					0.70	2.13	0.45	0.01		3.29	16.97\$/t sèche
pH 2.5					0.58	2.11	0.12	0.00		2.81	5.71\$/t sèche
pH 9.5	0.27	1.70	1.97	6.00\$/t sèche							
pH 9.8	0.27	6.70	6.97	24.11\$/t sèche							
pH 10	0.27	16.84	17.41	60.52\$/t sèche							
pH 11	0.27	1 684	1 684.27	6 051.00\$/t sèche							

$$\begin{aligned} \text{Complexe: } [\text{PbNO}_3^+] &= \text{Pb}^{+2} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{PbNO}_3^+ \\ [\text{PbNO}_3^+] &= 10^{1.17} [\text{Pb}^{+2}] [\text{NO}_3^-] \\ &= 10^{1.17} \cdot 10^{-4.68} \cdot 0.1 \\ &= 3.09 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 6.40 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

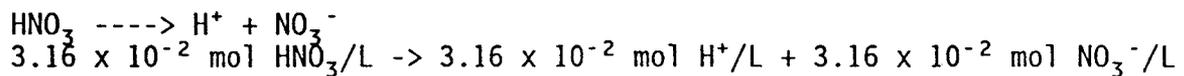
Coût supplémentaire en  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HNO}_3$  conc. = 67% coûte 300\$/t

$$\begin{aligned} 0.1 \text{ mol/L} \times 6.3 \text{ g/mol} &= 6.3 \text{ g/L} \rightarrow 20 \text{ g} \\ 6.3 \text{ kg} &\rightarrow 20 \text{ kg} \\ \times &\rightarrow 1\,000 \text{ kg} \\ x_1 &= 315 \text{ kg HNO}_3 \text{ pur} \\ 0.315 \text{ t} \times 100\%/67\% &= 0.470 \text{ t HNO}_3 \text{ conc.} \end{aligned}$$

$$0.47 \text{ t HNO}_3 \text{ conc.} \times \frac{300\$}{\text{t HNO}_3 \text{ conc.}} = 141\$/\text{t}$$

$$T = 12.85 \text{ mg/L}$$

HNO<sub>3</sub> pH 1.5



$$S_T = 8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} [8.2 \times 10^{-3} - (\text{SO}_4^{-2})]}{3.16 \times 10^{-2}}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 3.11 \times 10^{-3} - 0.38 [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 2.25 \times 10^{-3} \text{ donc } [\text{HSO}_4^-] = 8.2 \times 10^{-3} - 2.25 \times 10^{-3} = 5.95 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{Solubilité de Pb}^{+2}/\text{PbSO}_4 &\rightarrow \log [\text{Pb}^{+2}] = -7.74 - \log [\text{SO}_4^{-2}] \\ &= -7.74 - \log (2.25 \times 10^{-3}) \\ &= 10^{-5.09} \text{ mol/L} = 1.68 \text{ mg Pb}^{+2}/\text{L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Complexe: } [\text{PbSO}_4^0] &= 10^{2.75} [\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] \\ &= 10^{2.75} \cdot 10^{-5.09} \cdot 2.25 \times 10^{-3} \\ &= 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2.13 \text{ mg éq Pb/L} \end{aligned}$$

$$\text{Complexe: } [\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{-2}] = 10^{1.99} [\text{Pb}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}]^2 = 4.02 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \text{ donc négligeable}$$

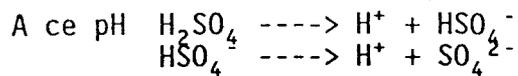
$$\begin{aligned} \text{Solubilité } [\text{PbNO}_3^+] &= 10^{1.17} [\text{Pb}^{+2}] [\text{NO}_3^-] \\ &= 10^{1.17} \cdot 10^{-5.09} \cdot 3.16 \times 10^{-2} \\ &= 3.80 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 0.78 \text{ mg éq Pb/L} \end{aligned}$$

Coût supplémentaire en  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HNO}_3$  conc. = 67% coûte 300\$/t

$$\begin{aligned} 3.16 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 63 \text{ g/mol} &= 1.99 \text{ g} \rightarrow 20 \text{ g} \\ 1.99 \text{ kg} &\rightarrow 20 \text{ kg} \\ \times &\rightarrow 1\,000 \text{ kg} \\ x_1 &= 99.5 \text{ kg HNO}_3 \text{ pur} \\ = 0.0995 \text{ t HNO}_3 \text{ pur} \times 100\%/67\% &= 0.149 \text{ t HNO}_3 \text{ conc./t boue sèche} \times 300 = \\ &44.57\$/\text{t sèche} \end{aligned}$$

$$T = 4.59 \text{ mg/L}$$

pH 1.5 par ajout de  $H_2SO_4$



de la figure 5.14  $[SO_4^{-2}] \approx [HSO_4^-]$

donc, 1 mole  $H_2SO_4$  libère 1.5 mol  $H^+$

donc,  $2.1 \times 10^{-2}$  mol  $H_2SO_4/L$  libère  $[H^+] = 3.15 \times 10^{-2}$  mol/L (pH 1.5)

$$S_T = [SO_4^{-2}] + [HSO_4^-] = 2.1 \times 10^{-2}$$

$$[SO_4^{-2}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} [HSO_4^-]}{[H^+]}$$

$$[SO_4^{-2}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} [2.1 \times 10^{-2} - [SO_4^{-2}]]}{3.16 \times 10^{-2}}$$

$$[SO_4^{-2}] = \frac{2.52 \times 10^{-4}}{3.15 \times 10^{-2}} - \frac{1.2 \times 10^{-2}}{3.16 \times 10^{-2}} [SO_4^{-2}]$$

$$1.38 [SO_4^{-2}] = 7.97 \times 10^{-3}$$

$$[SO_4^{-2}] = 5.78 \times 10^{-3} \text{ donc } [HSO_4^-] = 1.52 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{Solubilité de Pb/PbSO}_4 \text{ --> } \log [Pb^{+2}] &= -7.74 - \log [SO_4^{-2}] \\ &= -7.74 - \log (5.78 \times 10^{-3}) \\ &= -5.50 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{donc, } [Pb^{+2}] &= 10^{-5.50} \text{ mol/L} \times 1000 \times 207.2/\text{mol} \\ &= 0.66 \text{ mg éq Pb/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Complexe } [PbSO_4^0] &= 10^{2.75} [Pb^{+2}] [SO_4^{-2}] \\ &= 10^{2.75} \cdot 10^{-5.50} \cdot 5.78 \times 10^{-3} = 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2.13 \\ &\text{mg éq Pb/L} \end{aligned}$$

$$\text{Complexe } [Pb(SO_4)_2^{-2}] = 10^{1.99} [Pb^{+2}] [SO_4^{-2}]^2 = 1.03 \times 10^{-8} = 0.002 \text{ mg éq Pb/L}$$

$$\text{Coût: } 2.1 \times 10^{-3} - 8.2 \times 10^{-3} = 1.28 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} 1.28 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 98 \text{ g/mol} &= 1.25 \text{ g pour } 20 \text{ g de boue} \\ 1.25 \text{ kg --> } 20 \text{ kg de boue} \\ x \text{ --> } 1000 \end{aligned}$$

$$x = 62.5 \text{ --> } 0.062 \text{ t } H_2SO_4/\text{t boue} \times 122\$/\text{t} = 7.6\$/\text{t de boue}$$

Si pH = 2.0 par ajout  $H_2SO_4$  ---->  $2H^+ + SO_4^{2-}$

$$\begin{aligned} 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \text{ ----> } 0.01 \text{ mol/L} \text{ et à pH } 2 [SO_4^{-2}] &\approx [HSO_4^-] \\ \text{donc, } 6.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L libère } 0.01 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

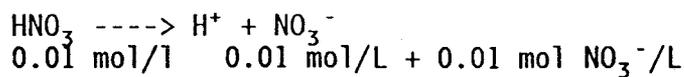
Il y a déjà  $8.2 \times 10^{-3}$  mol/L à pH 2.5

$$S_T = 8.2 \times 10^{-3} + 6.6 \times 10^{-3} = 14.8 \times 10^{-3} = 1.48 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Considérons l'addition  $S_T = 1.48 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = [HSO_4^-] + [SO_4^{-2}]$

$$\frac{[H^+] [SO_4^{-2}]}{[HSO_4^-]} = 1.2 \times 10^{-2} = k$$

HNO<sub>3</sub> pH 2.0



$$S_T = 8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = \frac{1.2 \times 10^{-2} [8.2 \times 10^{-3} - (\text{SO}_4^{-2})]}{0.01}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 9.84 \times 10^{-3} - 1.2 [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 4.47 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \text{ donc } [\text{HSO}_4^-] = 8.2 \times 10^{-3} - 4.47 \times 10^{-3}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 3.73 \times 10^{-3}$$

Solubilité de Pb<sup>2+</sup>/PbSO<sub>4</sub>:  $\log [\text{Pb}^{+2}] = -7.74 - \log [\text{SO}_4^{-2}]$   
 $= -7.74 - \log (4.47 \times 10^{-3})$   
 $= 10^{-5.39} = 0.84 \text{ mg Pb/L}$

Complexe:  $[\text{PbSO}_4^0] = 10^{2.75} [\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}]$   
 $= 10^{2.75} \cdot 10^{-5.39} \cdot 4.47 \times 10^{-3} = 1.02 \times 10^{-5} = 2.11 \text{ mg éq Pb/L}$

Complexe:  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{-2}] = 10^{1.99} [\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}]^2$   
 $= 10^{1.99} \cdot 10^{-5.39} \cdot (4.47 \times 10^{-3})^2 = 7.95 \times 10^{-9} \text{ donc négligeable}$

Complexe  $[\text{PbNO}_3^+] = [\text{PbNO}_3^+] = 10^{1.17} [\text{Pb}^{+2}] [\text{NO}_3^-]$   
 $= 10^{1.17} \cdot 10^{-5.39} \cdot 0.01$   
 $= 6.03 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = 0.12 \text{ mg Pb éq/L}$

Coût supplémentaire en HNO<sub>3</sub>

$$0.01 \text{ mol/L} \times 6.3 \text{ g/mol} = 0.63 \text{ g} \text{ ----> } 20 \text{ g}$$

$$0.63 \text{ kg} \text{ ----> } 20 \text{ kg}$$

$$x_1 \text{ ----> } 1 \text{ 000 kg}$$

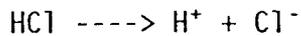
$$x_1 = 31.5 \text{ kg HNO}_3 \text{ pur}$$

$$31.5 \text{ t} \times 100\%/67\% = 47.0 \text{ kg HNO}_3 \text{ conc/t boue sèche}$$

$$0.047 \text{ t/t} \times 300\$/\text{t} = 14.10\$/\text{t boue sèche}$$

$$T = 3,07 \text{ mg/L}$$

HCl pH 1.0

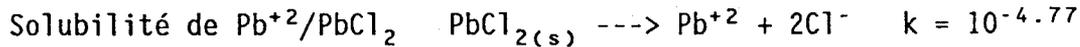


$$0.1 \text{ mol/l} \rightarrow 0.1 \text{ mol H}^+/\text{L} + 0.1 \text{ mol Cl}^-/\text{L}$$

$$S_T = 8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L et } [\text{SO}_4^{2-}] = 8.78 \times 10^{-4}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 7.32 \times 10^{-3}$$

$$\text{de PbSO}_4 \rightarrow \begin{aligned} [\text{Pb}^{2+}] &= 10^{-4.68} \text{ mol/L} = 4.32 \text{ mg Pb/L} \\ [\text{PbSO}_4^0] &= 1.03 \times 10^{-5} = 2.13 \text{ mg \acute{e}q Pb/L} \end{aligned}$$

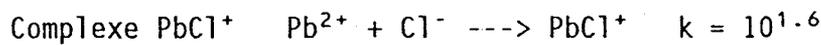


$$10^{-4.77} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$$

$$-4.77 - 2 \log [\text{Cl}^-] = \log [\text{Pb}^{2+}]$$

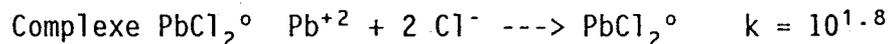
$$-4.77 - 2 \log 0.1 = -2.77 \rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 10^{-2.77} \text{ mol/L} = 351.9 \text{ mg Pb/L}$$

donc  $\text{PbCl}_2$  ne contrôle pas la solubilité car beaucoup plus soluble que  $\text{PbSO}_4$



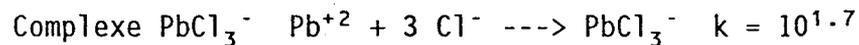
$$10^{1.6} = \frac{[\text{PbCl}^+]}{[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]}$$

$$\begin{aligned} [\text{PbCl}^+] &= 10^{1.6} [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-] \\ &= 10^{1.6} \cdot 10^{-4.68} \cdot 0.1 = 8.31 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \\ &= 17.23 \text{ mg \acute{e}q Pb/L} \end{aligned}$$



$$10^{1.8} = \frac{[\text{PbCl}_2^0]}{[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2}$$

$$\begin{aligned} [\text{PbCl}_2^0] &= 10^{1.8} [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 \\ &= 10^{1.8} \cdot 10^{-4.68} \cdot (0.1)^2 = 1.32 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \\ &= 2.73 \text{ mg \acute{e}q Pb/L} \end{aligned}$$



$$10^{1.7} = \frac{[\text{PbCl}_3^-]}{[\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^3}$$

$$\begin{aligned} [\text{PbCl}_3^-] &= 10^{1.7} [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^3 = 10^{1.7} \cdot 10^{-4.68} \cdot (0.1)^3 \\ &= 1.05 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 0.21 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

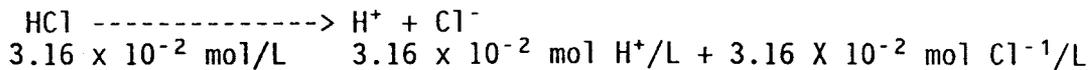
Coût supplémentaire:  $0.1 \text{ mol/L} \times 36.5 \text{ g/mol} = 3.65 \text{ g} \rightarrow 20 \text{ g (2\% ST)}$

$$x_1 = 182500 \text{ g} = x_1 = 182.5 \text{ kg/t boue} \times 100\%/31.45\% = 580 \text{ kg HCl conc./t boue}$$

$$0.580 \text{ t HCl conc./t boue s\^eche} \times 163\$/\text{t} = 94.54\$/\text{t boue s\^eche}$$

$$T = 26,62 \text{ mg/L}$$

↓ Avec HCl pH 1.5



$$S_T = 8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (\text{identique à HNO}_3 \text{ pH 1.5 car } S_T \text{ est constant et même pH})$$
$$[\text{SO}_4^{-2}] = 2.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$
$$[\text{HSO}_4^-] = 5.95 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

de  $\text{PbSO}_4$   $[\text{Pb}^{+2}] = 10^{-5.09} \text{ mol/L} = 1.68 \text{ mg Pb}^{+2}/\text{L}$   
 $[\text{PbSO}_4^0] = 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2.13 \text{ mg éq Pb/L}$   
 $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{-2}] = \text{négligeable}$

$\text{PbCl}^+$   $[\text{PbCl}^+] = 10^{1.6} \cdot [\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-]$   
 $= 10^{1.6} \cdot 10^{-5.09} \cdot 3.16 \times 10^{-2} = 1.02 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$   
 $= 2.11 \text{ mg Pb éq/L}$

$\text{PbCl}_2^0$   $[\text{PbCl}_2^0] = 10^{1.8} \cdot [\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-]^2$   
 $= 10^{1.8} \cdot 10^{-5.09} [3.16 \times 10^{-2}]^2 = 5.12 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$   
 $= 0.1 \text{ mg Pb éq/L}$

$\text{PbCl}_3^- = \text{négligeable}$

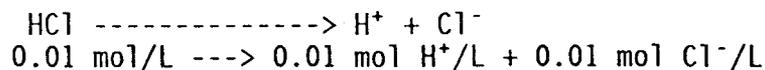
Calcul du coût supplémentaire: HCl conc. = 31.45% et coûte 163\$/tm

$$3.16 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 36.5 \text{ g/mole} = 1.15 \text{ g} \text{ ---} \rightarrow 1 \text{ L} \text{ ---} \rightarrow 20 \text{ g (2\% ST)}$$
$$1.15 \text{ kg} \text{ ---} \rightarrow 20 \text{ Kg}$$
$$x_1 \text{ ---} \rightarrow 1000 \text{ kg}$$
$$x_1 = 57.67 \text{ kg HCl pur/t boue sèche}$$

$$57.67 \text{ kg/t} \times 100\%/31.45\% = 183.4 \text{ kg HCl conc./t} \text{ ---} \rightarrow$$
$$0.183 \text{ t HCl conc/t boue sèche} \times 162\$/\text{t} = 29.8\$/\text{t}$$

$$F = 6.02$$

↓ Avec HCl pH 2.0



$$S_T = 8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (\text{équivalent à HNO}_3 \text{ à pH 2.0 car } S_T \text{ est constant et } [\text{H}^+] = 0.01 \text{ mol/L})$$
$$[\text{SO}_4^{-2}] = 4.47 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$
$$[\text{HSO}_4^-] = 3.73 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

de  $\text{PbSO}_4$   $[\text{Pb}^{+2}] = 10^{-5.39} \text{ mol/L} = 0.84 \text{ mg éq Pb/L}$   
 $[\text{PbSO}_4^0] = 1.02 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2.11 \text{ mg éq Pb/L}$

Complexe  $[\text{PbCl}^+] = 10^{1.6} \cdot [\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-]$   
 $= 10^{1.6} \cdot 10^{-5.39} \cdot 0.01 = 1.62 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 0.33 \text{ mg éq Pb/L}$

complexe  $[\text{PbCl}_2^0] = 10^{1.8} \cdot 10^{-5.39} \cdot (0.01)^2 = 2.57 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  donc négligeable

$$= 10^{1.8} \cdot 10^{-5.39} \cdot (0.01)^2 = 2.57 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$
 donc négligeable

Coût supplémentaire : HCl 20° Baumé = 31.45 % HCl = 163\$/tm

$$0.01 \text{ mol/L} \times 36.5 \text{ g/mol} = 0.365 \text{ g} \text{ ---} \rightarrow 1 \text{ L} \text{ ---} \rightarrow 20 \text{ g}$$
$$0.365 \text{ kg} \text{ ---} \rightarrow 20 \text{ kg}$$
$$x \text{ kg} \text{ ---} \rightarrow 1000 \text{ kg}$$

$$x = 18.25 \text{ kg HCl pur} \times 100/31.45 = 58.0 \text{ kg HCl conc.} = 0.058 \text{ t}$$

$$0.058 \text{ t HNO}_3 \text{ conc./t boue} \times 163\$/\text{t} = 9.45\$/\text{t}$$

$T = 3,28 \text{ d}$

Autre type de procédé

Déshydratation partielle (décantation ou filtration) pour enlever 2/3 des sulfates et reprise dans HCl pour solubiliser le plomb. Au départ, nous avons pH 2.5 et  $8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  de  $S_T =$   
Supposons qu'on enlève les 2/3 des sulfate donc,  $S_T$  devient égal à  $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

Si le milieu est acidifié à pH 1 par HCl = conc.

$$SO_4^{-2} = \frac{1.2 \times 10^{-2} (2.7 \times 10^{-3} - [SO_4^{-2}])}{[H^+]} = \frac{3.24 \times 10^{-5}}{[H^+]} - \frac{1.2 \times 10^{-2} [SO_4^{-2}]}{[H^+]}$$

$$[SO_4^{-2}] = \frac{3.24 \times 10^{-5}}{0.1} \times \frac{1.2 \times 10^{-2} [SO_4^{-2}]}{0.1}$$

$$[SO_4^{-2}] = 2.89 \times 10^{-4} \text{ et } HSO_4^- = 2.7 \times 10^{-3} - 2.89 \times 10^{-3} = 2.41 \times 10^{-3}$$

$$\log [Pb^{+2}] = -7.74 - \log (SO_4^{-2})$$

$$= -4.2 \text{ mol/L} = 13.1 \text{ mg Pb}^{+2}/\text{L}$$

Solubilité  $PbCl_2 \rightarrow \log [Pb^{+2}] = -4.77 - 2 \log [Cl^-]$   
 $= -4.77 - 2 \log 0.1 = 2.77$  donc ne contrôle pas car soluble

Complexe:  $[PbCl^+] = 10^{1.6} [Pb^{+2}] [Cl^-]$   
 $= 10^{1.6} (6.30 \times 10^{-5}) \cdot 0.1 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 51.9 \text{ mg Pb éq/L}$

Complexe:  $[PbCl_2^0] = 10^{1.8} [Pb^{+2}] [Cl^-]^2$   
 $= 10^{1.8} \cdot 6.3 \times 10^{-5} \cdot (0.1)^2 = 3.97 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 8.2 \text{ mg Pb éq/L}$

Complexe:  $[PbCl_3^-] = 10^{1.7} \cdot 6.3 \times 10^{-5} (0.1)^3 = 3.16 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 0.6 \text{ mg Pb éq/L}$

Complexe:  $PbSO_4^0 = 10^{2.75} [Pb^{+2}] [SO_4^{-2}]$   
 $= 10^{2.75} \cdot 10^{-4.2} \cdot 2.89 \times 10^{-4} = 1.02 \times 10^{-5} = 2.11 \text{ mg éq Pb/L}$

Coût supplémentaire: 94.54 \$ HCl/t boue sèche + déshydratation

$T = 75,31 \text{ mg/L}$

$S_T = 2.7 \times 10^{-3}$  (déshydratation) et pH à 1.5 avec HCl conc.

$$[SO_4^{-2}] = \frac{3.24 \times 10^{-5}}{3.16 \times 10^{-2}} - \frac{1.2 \times 10^{-2} (SO_4^{-2})}{3.16 \times 10^{-2}}$$

$$[SO_4^{-2}] = 7.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\log [Pb^{+2}] = -7.74 - \log (7.4 \times 10^{-4}) = -4.6$$

$$[Pb^{+2}] = 10^{-4.6} = 5.2 \text{ mg Pb/L}$$

$$\text{Complexe } [\text{PbSO}_4^0] = 10^{2.75} \cdot [\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] = 10^{2.75} \cdot 10^{-4.6} \cdot 7.4 \times 10^{-4} \\ = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2.17 \text{ mg \u00e9q Pb/L}$$

$$\text{Complexe } [\text{PbCl}^+] = 10^{1.6} [\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-] \\ = 10^{1.6} \cdot 10^{-4.6} \cdot 3.16 \times 10^{-2} = 3.16 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 6.55 \text{ mg \u00e9q Pb/L}$$

$$\text{Complexe } [\text{PbCl}_2^0] = 10^{1.8} \cdot 10^{-4.6} (3.16 \times 10^{-2})^2 = 1.58 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \\ = 0.33 \text{ mg \u00e9q Pb/L}$$

$$\text{Complexe } [\text{PbCl}_3^-] = \text{n\u00e9gligeable} \quad 3.97 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{Co\u00fbt suppl\u00e9mentaire} = 29.88\$/\text{t boue s\u00e8che} + \text{d\u00e9shydratation} \quad T = 14.25 \text{ mg/L}$$

pH 2.0 avec HCl conc. apr\u00e8s d\u00e9shydratation partielle

$$[\text{SO}_4^{-2}] = \frac{3.24 \times 10^{-5}}{0.01} - \frac{1.2 \times 10^{-2} (\text{SO}_4^{-2})}{0.01}$$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = 1.47 \times 10^{-3} \\ = -4.91$$

$$\log [\text{Pb}^{+2}] = -7.74 - \log 1.47 \times 10^{-3} \\ [\text{Pb}^{+2}] = 10^{-4.91} \text{ mol/L} = 1.23 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2.55 \text{ mg \u00e9q Pb/L}$$

$$\text{Complexe } [\text{PbSO}_4^0] = 10^{2.75} \cdot [\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] = 10^{2.75} \cdot 10^{-4.91} \cdot 1.47 \times 10^{-3} \\ = 1.02 \times 10^{-5} = 2.11 \text{ mg \u00e9q Pb/L}$$

$$\text{Complexe } [\text{PbCl}^+] = 10^{1.6} [\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-] \\ = 10^{1.6} \cdot 10^{-4.91} \cdot 0.01 = 4.9 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 1.01 \text{ mg \u00e9q Pb/L}$$

$$\text{Complexe } [\text{PbCl}_2^0] = 10^{1.8} [\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-]^2 \\ = 10^{1.8} \cdot 10^{-4.91} \cdot (0.01)^2 = 7.76 \times 10^{-8} \text{ mol/L} = 0.02 \text{ mg \u00e9q Pb/L}$$

$$\text{Co\u00fbt suppl\u00e9mentaire} = 9.45\$/\text{t boue s\u00e8che} + \text{d\u00e9shydratation}$$

$$T = 5.69 \text{ mg/L}$$

C) Traitement avec Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (satur\u00e9 en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

$$\text{A pH 10 } \log [\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}] = -4.09 \text{ (voir tableau 19.4 dans cette annexe)}$$

$$\text{donc } [\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}] = 10^{-4.09} \text{ mol/L} = 8.13 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = \underline{16.84 \text{ mg Pb \u00e9q/L}}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106 \text{ g/mol}; \text{ \u00e0 pH 10, } \log [\text{CO}_3^{-2}] = -21.6 + 2\text{pH} \\ [\text{CO}_3^{-2}] = 10^{-1.6} = 2.66 \text{ g/L}$$

En fonctionnant \u00e0 20% ST (20 g solides/L)

$$2.66 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ ---> } 20 \text{ g sec} \\ x \text{ ---> } 1000 \text{ g sec}$$

$$x = 133 \text{ g/kg} = 133 \text{ kg Na}_2\text{CO}_3/\text{t s\u00e8che boue} \times 455\$/\text{t Na}_2\text{CO}_3 = \underline{60.52\$}$$

$$\text{si fonctionne \u00e0 40\% ST; co\u00fbt} = 30.26\$/\text{t}$$

$$\text{\u00e0 pH 9.5 } \log [\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}] = 10.64 + \log [\text{Pb}^{+2}] - 43.2 + 4 \text{ pH} \\ \log [\text{Pb}^{+2}] = 8.47 - 2 \text{ pH (contr\u00f4l\u00e9 par PbCO}_3) \\ = 8.47 - 19 \\ = -10.53$$

$$\log [\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}] = 10.64 - 10.53 - 43.2 + 4 (9.5) \\ = -5.09 = 8.12 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 1.7 \text{ mg \u00e9q Pb/L}$$

$$\text{Co\u00fbt Na}_2\text{CO}_3 = \log [\text{CO}_3^{-2}] = -21.6 + 2 \text{ pH} = -2.6 \text{ donc, } [\text{Na}_2(\text{CO}_3)] = 10^{-2.6} \\ = 0.266 \text{ g/L} \\ = 0.266 \text{ g/L donc } \underline{6\$/t} \text{ (10 x moins) si 2\% ST}$$

Un pH de 9.5 est donc insuffisant alors qu'un pH de 10 solubilise beaucoup de plomb.

$$\text{\u2190 \u00c0 pH 9.8, } \log [\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}] = 10.64 + (8.47 - 2 \text{ pH}) - 43.2 + 4 (9.8) = -4.49 \\ [\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}] = 10^{-4.49} \text{ mol/L} = \underline{6.70 \text{ mg Pb \u00e9q/L}}$$

Co\u00fbt \u00c0 2% ST

$$\log [\text{CO}_3^{-2}] = -21.6 + 2(9.8) = -2 \\ [\text{Na}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{-2}] = 10^{-2} = 0.01 \text{ mol/L} \times 106 \text{ g/mol} = 1.06 \text{ g/L}$$

$$1.06 \text{ g NaCO}_3 \text{ ---> } 20 \text{ g} \\ x \text{ ---> } 1 \text{ 000 g}$$

$$x = 53 \text{ kg Na}_2\text{CO}_3/\text{t boue s\u00e8che} = 0.053 \text{ t Na}_2\text{CO}_3/\text{t boue s\u00e8che} \times 455\$/\text{t} \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 = \underline{24.11\$/\text{t s\u00e8che}}$$

$$\text{\u2190 \u00c0 pH 11, } \log [\text{CO}_3^{-2}] = -21.6 + 2 \text{ pH} = -21.6 + 22 = 0.4 \\ [\text{CO}_3^{-2}] = 10^{0.4} = 2.51 \text{ mol/L} \times 106 \text{ g/mol} = 266 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ g/L}$$

$$266 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ ---> } 20 \text{ g sec de boue} \\ x \text{ ---> } 1 \text{ 000 g sec de boue}$$

$$x = 13 \text{ 300 g/kg} = 13.3 \text{ kg/kg} = 13.3 \text{ t/t} \times 455\$/\text{t} = \underline{6 \text{ 051.00\$/t}}$$

C'est 100 fois plus qu'\u00c0 pH 10.0

$$\log [\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}] = 10.64 + \log [\text{Pb}^{+2}] - 43.2 + 4 \text{ pH} \\ = 10.64 + 8.47 - 2 \text{ pH} - 43.2 + 4 \text{ pH} \\ = -24.09 + 2 \text{ pH} \\ = -24.09 + 2 (11) \\ = -2.09$$

$$[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}] = 10^{-2.09} \text{ mol/L} = \underline{1 \text{ 684 mg \u00e9q Pb/L}}$$

$$\text{\u2190 \u00c0 pH 10.5, } \log [\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}] = -24.09 + 2 (10.5) \\ = -3.09$$

$$[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}] = 10^{-3.09} = \underline{168.4 \text{ mg \u00e9q Pb/L}}$$

co\u00fbt

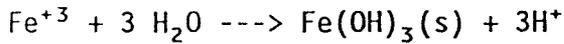
$$\log [\text{CO}_3^{-2}] = -21.6 + 2 (10.5) = 10^{-0.6} \text{ M} = 0.25 \text{ M} \\ 0.25 \text{ mol/L} \times 106 \text{ g/mole} = 26.6 \text{ g Na}_2\text{CO}_3/\text{L}$$

$$26.6 \text{ g ---> } 20 \text{ g sec de boue}$$

$$x \text{ ---> } 1 \text{ 000 g sec de boue}$$

$$x = 1 \text{ 330 g} = 1.3 \text{ kg/kg} = 1.3 \text{ t/t} \times 455\$/\text{t} = \underline{591.5\$/t}$$

D) Solubilisation à l'aide de  $\text{FeCl}_3$



La constante exprimée à l'envers selon Mukai et al., 1979



$$10^{3.96} = [\text{Fe}^{3+}]/[\text{H}^+]^3$$

$$\begin{aligned} 3.96 + 3 \log [\text{H}^+] &= \log [\text{Fe}^{3+}] \\ - 3 \text{pH} &= \log [\text{Fe}^{3+}] - 3.96 \\ \text{pH} &= (\log [1.53 \times 10^{-2}] - 3.96)/3 \\ \text{pH} &= 1.93 \end{aligned}$$

ça suppose une précipitation complète des  $1.53 \times 10^{-2}$  mol  $\text{Fe}^{3+}/\text{L}$  à un pH de 1.93.

↙ Effet de l'ajout de 4 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  par litre contenant 2% ST

Expérimentalement 4g/L de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  donne un pH  $\approx 2.0$

$$55.85 + 106.35 + 108 = 270.35 = \text{poids moléculaire}$$

$$[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 4\text{g}/270.35 \approx 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L } \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$[\text{Cl}^-] = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 3 (\text{Fe}_i - \text{Fe}^{3+})$$

$$\begin{aligned} \text{Protons libérés} &= 3 \text{ fois la concentration de fer précipité } (\text{Fe}_i - \text{Fe}^{3+}) \\ &= 3 \times (\text{Fe}_{\text{initial}} - \text{Fe}^{3+}_{\text{soluble}}) \end{aligned}$$

Prenons la constante de Mukai et al., 1979

$$10^{3.96} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{9 (\text{Fe}_i - [\text{Fe}^{3+}])^3}$$

On sait que ça donne = pH 2.0

$$9 \times 120 \times 9 (\text{Fe}_i - \text{Fe}^{3+})^3 = [\text{Fe}^{3+}]$$

$$82 \ 080 ([\text{Fe}_i] - [\text{Fe}^{3+}])^3 = [\text{Fe}^{3+}]$$

à pH 2 =  $\log [\text{Fe}^{3+}] \approx 3.96 - 3 \text{pH} = -2.04$  selon  $\text{Fe(OH)}_3$   
 $[\text{Fe}^{3+}] \approx 9.12 \times 10^{-3}$ , mais cette réponse considère que tout le fer est soluble

On peut faire le calcul de  $[\text{Fe}^{3+}]$  par essai et erreur en partant d'une valeur approximative de  $1 \times 10^{-2}$  mol  $\text{Fe}^{3+}/\text{L}$

$$82 \ 080 ([\text{Fe}_i] - [\text{Fe}^{3+}])^3 = [\text{Fe}^{3+}]$$

supposons $[\text{Fe}^{3+}]$	on trouve $[\text{Fe}^{3+}]$	$\Delta$
$1 \times 10^{-2}$	$1.29 \times 10^{-2}$	0.29
$1.05 \times 10^{-2}$	$0.96 \times 10^{-2}$	0.29
$1.07 \times 10^{-2}$	$0.85 \times 10^{-2}$	0.18
$1.03 \times 10^{-2}$	$1.08 \times 10^{-2}$	0.05
$1.02 \times 10^{-2}$	$1.15 \times 10^{-2}$	0.13
$1.04 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$	0.04
$1.035 \times 10^{-2}$	$1.057 \times 10^{-2}$	0.021

La réponse est  $[\text{Fe}^{3+}] = 1.035 \times 10^{-3}$

$$\begin{aligned} \text{donc, le précipité formé: } \text{Fe(OH)}_3(\text{s}) &= 1.54 \times 10^{-2} - 1.035 \times 10^{-2} \\ &= 5.05 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\text{et pH} = (\log [\text{Fe}^{+3}] - 3.96)/-3 = (\log [1.035 \times 10^{-2}] - 3.96)/-3 = 1.98$$

pH 1.98

Il est très difficile de prévoir la teneur de sulfate dans la boue avec un tel traitement.

Lors de la solubilisation biologique il y avait:

$$\frac{0.04 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{\text{g boue sèche}} \text{ soit } \frac{0.8 \text{ g}}{\text{L boue traitée (2\% ST)}} = 8.15 \times 10^{-3} \text{ mol SO}_4^{2-}/\text{L}$$

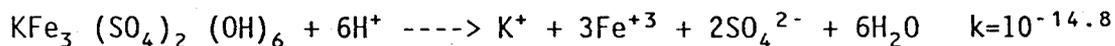
$$+ \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \quad 4\text{g/L} = 4 \text{ g}/277.8 \text{ g/mol} = 1.44 \times 10^{-2} \text{ mol SO}_4^{2-}/\text{L}$$

$$+ \text{S}^{-2} \xrightarrow{\text{bactérie}} \text{SO}_4^{2-} = ?$$

$$\text{Au total, il y a au moins} = 2.25 \times 10^{-2} \text{ mol SO}_4^{2-}/\text{L}$$

Or, dans le filtrat contenant les métaux lourds, il y a seulement  $8.2 \times 10^{-3}$  mol  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ . Il y a donc eu précipitation de sulfate et il est fort probable que ce soit sous la forme de jarosite de potassium ( $\text{KFe}_3 (\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6$ ) et de sodium ( $\text{Na Fe}_3 (\text{SO}_4)_2 (\text{OH})_6$ )

Si on prend la jarosite la moins soluble:



$$10^{-14.8} = \frac{[\text{K}^+] [\text{Fe}^{+3}]^3 [\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{H}^+]^6}$$

$$-14.8 = \log [\text{K}^+] + 3 \log [\text{Fe}^{+3}] + 2 \log [\text{SO}_4^{2-}] - 6 \log [\text{H}^+]$$

$$\log [\text{Fe}^{+3}] = \frac{14.8 + \log [\text{K}^+] + 2 \log [\text{SO}_4^{2-}] + 6 \text{ pH}}{-3}$$

si on considère que  $[\text{K}^+] = 61 \text{ mg/L}$  et  $\text{SO}_4^{2-} = 8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  dans le filtrat acide (pH = 2.5) contenant les métaux ceci donne:

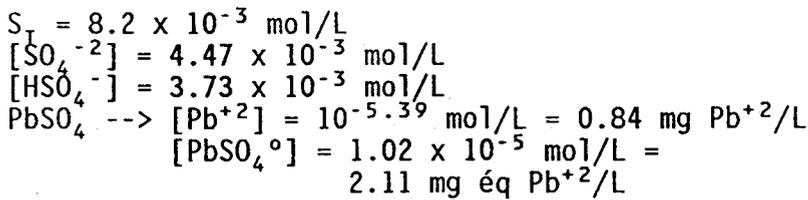
$$\log [\text{Fe}^{+3}] = \frac{14.8 - 2.81 - 4.17 + 6 (2.5)}{-3} = -7.61$$

$$[\text{Fe}^{+3}] = 10^{-7.61} = < 0.001 \text{ mg/L}$$

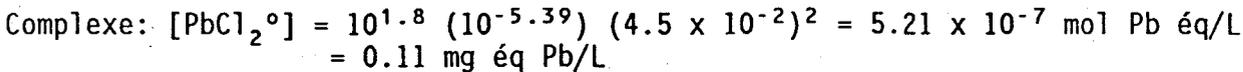
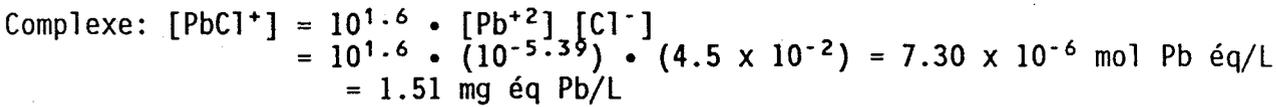
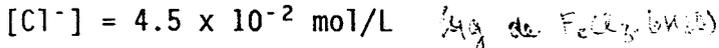
Comme il y a environ 150 mg Fe/L, il s'agit de  $\text{Fe}^{+2}$  à moins que l'équilibre de précipitation de la jarosite ne soit pas atteint.

Au niveau d'un procédé avec  $\text{FeCl}_3$ , ceci impliquerait que tout le  $\text{Fe}^{+3}$  précipiterait le sulfate sous forme de jarosite et qu'il y aurait, donc, très peu de sulfate dans le filtrat acide. Prenons tout de même la même valeur de  $8.2 \times 10^{-3} \text{ mol SO}_4^{2-}/\text{L}$  pour garder les pires conditions (Beaucoup de  $\text{SO}_4^{2-}$  ce qui précipite Pb).

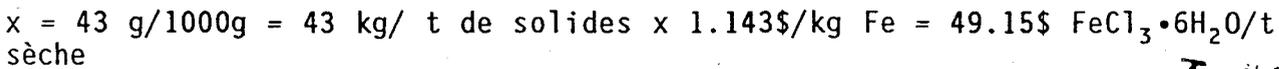
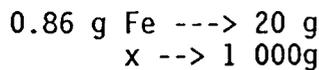
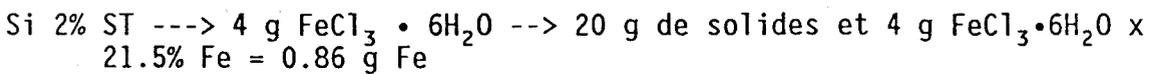
Il y aurait à pH 2.0



équivalent à HNO<sub>3</sub> à  
 pH 2.8 ou à HCl à  
 pH 2.0  
 car S<sub>I</sub> = constante  
 et [H<sup>+</sup>] = 10<sup>-2</sup> mol/L

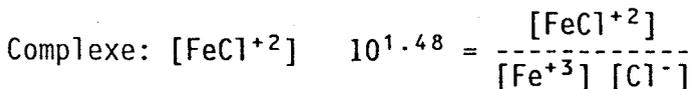
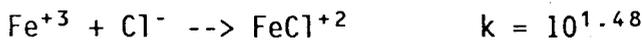


Co\u00fbt d'un tel proc\u00e9d\u00e9 en FeCl<sub>3</sub> (vendu \u00e0 1.14\$/kg Fe dans un rayon de 100 km de Varennes)

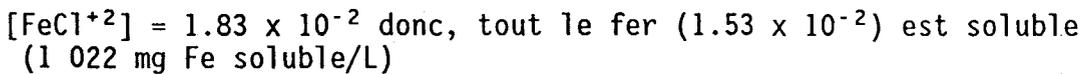
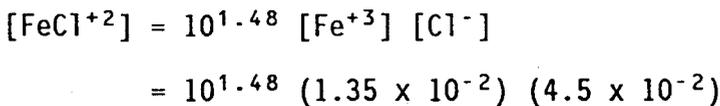


*T = 4,57 mg/L*

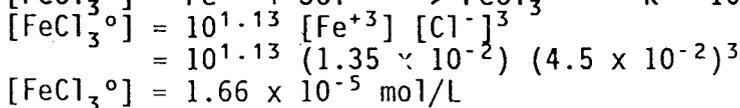
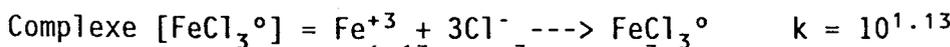
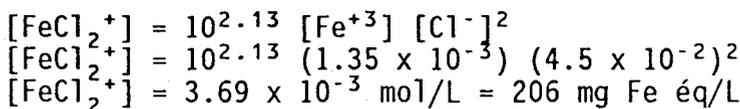
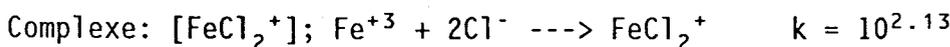
Toujours \u00e0 pH 2.0



*1.22!*



Ceci implique qu'\u00e0 ce pH, le fer ne se concentrera pas dans le substrat trait\u00e9.



Fe soluble total = 754 mg Fe<sup>3+</sup>/L + 1022 mg Fe éq/L + 206 mg Fe éq/L = 1 982 mg Fe éq/L

Lors de la précipitation sélective à pH 3.2 qu'arrivera-t-il?

$$\begin{aligned} \log [Fe^{3+}] &= 3.96 - 3 \text{ pH} \\ &= 3.96 - 3 (3.2) = - 5.64 \quad \Rightarrow [Fe^{3+}] = 2,20 \times 10^{-6} \\ \text{et } [Cl^-] &= 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

donc, Complexe;  $[FeCl^{2+}] = 10^{1.48} [Fe^{3+}] [Cl^-]$   
 $= 10^{1.48} (10^{-5.64}) 4.5 \times 10^{-2}$   
 $= 3.11 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 0.17 \text{ mg Fe soluble/L}$

Donc, le fer devrait précipiter massivement, les 2 autres chlorocomplexes de fer étant beaucoup moins solubles.

✓ Procédé au FeCl<sub>3</sub> pH 1.5

$$\begin{aligned} \log [Fe^{3+}] &= 3.96 - 3 \text{ pH selon } k_{ps} \text{ de } Fe(OH)_3 \\ &= 3.96 - 3 (1.5) \\ &= -0.54 \\ [Fe^{3+}] &= 0.288 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

et 82 080  $([Fe_i] - [Fe^{3+}])^3 = [Fe^{3+}]$   
 82 080  $([Fe_i] - 0.288)^3 = 0.288$   
 $(-0.288) + [Fe_i]^3 = 3.51 \times 10^{-6} + 0.288 \quad \Rightarrow [Fe_i] = 1,578 \times 10^{-2} + 0,288$   
 $[Fe_i] = 0.303 \text{ mol/L}$  pour obtenir FeCl<sub>3</sub> si seul  
 $Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$  libère des H<sup>+</sup>

de l'essai HCl pH 1.5 on sait que

$$\begin{aligned} S_T &= 8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [SO_4^{-2}] &= 2.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [HSO_4^-] &= 5.95 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ PbSO_4 \rightarrow [Pb^{2+}] &= 10^{-5.09} = 1.68 \text{ mg Pb}^{2+}/L \\ [PbSO_4^0] &= 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2.13 \text{ mg éq Pb/L} \\ [Pb(SO_4)_2^{-2}] &= \text{négligeable} \end{aligned}$$

$Cl^- = 3 \times Fe_i = 3 \times 0.303 = 0.909 \text{ mol/L}$  → *pas en présence de persulfate  
dans présence de Fe*

Complexe  $[PbCl^+] = 10^{1.6} (10^{-5.09}) (0.909) = 2.94 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   
 $= 60.95 \text{ mg éq Pb/L}$

Complexe  $[PbCl_2^0] = 10^{1.8} (10^{-5.09}) (0.909)^2 = 4.23 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   
 $= 87.8 \text{ mg éq Pb/L}$

Complexe  $[PbCl_3^-] = 10^{1.7} (10^{-5.09}) (0.909)^3 = 3.05 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$   
 $= 63.4 \text{ mg éq Pb/L}$

Coût d'un tel procédé en FeCl<sub>3</sub>:

Si 2% ST --> 0.303 mol Fe --> 20 g  
 x --> 10<sup>6</sup> g  
 x = 15150 mol  
 15150 mol x 55.86 g/mol Fe x 1 kg/1000g x 1.143\$/kg Fe = 967\$/t sèche

pH 1.5 avec FeCl<sub>3</sub>

$$\begin{aligned} \text{Complexe } [\text{FeCl}^{+2}]; [\text{FeCl}^{+2}] &= 10^{1.48} [\text{Fe}^{+3}] [\text{Cl}^{-}] \\ &= 10^{1.48} (0.303) (0.909) \\ &= 8.31 \text{ mol/L} = 464 \text{ g \u00e9q Fe/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Complexe } [\text{FeCl}_2^+]; [\text{FeCl}_2^+] &= 10^{2.13} [\text{Fe}^{+3}] [\text{Cl}^{-}]^2 \\ &= 10^{2.13} 0.303 (0.909)^2 \\ &= 33.8 \text{ mol/L} = 1886 \text{ g \u00e9q Fe/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Complexe } [\text{FeCl}_3^0]; [\text{FeCl}_3^0] &= 10^{1.13} [\text{Fe}^{+3}] [\text{Cl}^{-}]^3 \\ &= 10^{1.13} (0.303) (0.909)^3 \\ &= 3.07 \text{ mol/L} = 171 \text{ g \u00e9q Fe/L} \end{aligned}$$

Fe soluble total = 464 + 1886 + 171 ≠ (0.288 x 55.85) = 2537 g/L.

Il est donc th\u00e9oriquement possible de solubiliser beaucoup plus de fer que ce qu'il est mis par l'ajout de FeCl<sub>3</sub>

Proc\u00e9d\u00e9 au FeCl<sub>3</sub> \u00e0 pH 2.5

$$\begin{aligned} \text{On sait que } \log [\text{Fe}^{+3}] &= 3.96 - 3\text{pH selon } K_{ps} \text{ de } \text{Fe}(\text{OH})_3 \\ &= 3.95 - 3(2.5) \\ &= -3.54 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{et } 82\ 080 ([\text{Fe}_i] - [\text{Fe}^{+3}])^3 &= [\text{Fe}^{+3}] \\ 82\ 080 ([\text{Fe}_i] - 10^{-3.54})^3 &= 10^{-3.54} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}_i] &= \sqrt[3]{3.51 \times 10^{-9} + 10^{-3.54}} \\ [\text{Fe}_i] &= 1.81 \times 10^{-3} \text{ mol/L (FeCl}_3 \text{ \u00e0 ajouter pour obtenir un pH 2.5)} \end{aligned}$$

Du tableau 19.1

$$\begin{aligned} \text{avec } S_T &= 8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [\text{SO}_4^{-2}] &= 6.45 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [\text{HSO}_4^-] &= 1.75 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ \text{PbSO}_4 \text{ -->} [\text{Pb}^{+2}] &= 10^{-5.55} \text{ mol/L} = 0.58 \text{ mg Pb}^{+2}/\text{L} \\ \text{et } [\text{PbSO}_4^0] &= 10^{-4.99} \text{ mol/L} = 2.11 \text{ mg \u00e9g Pb/L} \\ [\text{Pb}(\text{SO}_4)^{-2}] &\text{ est n\u00e9gligeable} \end{aligned}$$

$$[\text{Cl}^-] = 3 \times [\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 3 \times 1.81 \times 10^{-3} = 5.43 \times 10^{-3}$$

*Sans tenir compte de la complexation par Fe car la m\u00e2tre est n\u00e9gligeable*

$$\begin{aligned} \text{Complexe } [\text{PbCl}^+] &= 10^{1.6} [\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-] \\ &= 10^{1.6} \cdot 10^{-5.55} \cdot 5.43 \times 10^{-3} = 6.09 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \\ &= 0.12 \text{ mg \u00e9q Pb}^{+2}/\text{L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Complexe } [\text{PbCl}_2^0] &= 10^{1.8} [\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-]^2 \\ &= 10^{1.8} \cdot 10^{-5.55} \cdot (5.43 \times 10^{-3})^2 = 5.24 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \\ &= \text{n\u00e9gligeable} \end{aligned}$$

Co\u00fbt th\u00e9orique en FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O

$$\begin{aligned} \text{Si } 2\% \text{ ST;} & 1.81 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}^{+3}/\text{L} \times 55.85 \text{ g/mol Fe} = 0.10 \text{ g Fe/L donc} \\ & 0.10 \text{ g Fe/20 g sec} = 5 \text{ g/1000 g} \end{aligned}$$

$$\text{ou } 5 \text{ Kg Fe/t} \times 1.143\$/\text{kgFe} = 5.72\$/\text{t s\u00e8che}$$

$$r = 2,81 \text{ mg/l}^2$$

A pH 2.5 avec  $\text{FeCl}_3$ , on solubilise

Complexe:  $[\text{FeCl}^{2+}]$ ;  $[\text{FeCl}^{2+}] = 10^{1.48} [\text{Fe}^{3+}] [\text{Cl}^-]$   
 $= 10^{1.48} (2.88 \times 10^{-4}) (5.43 \times 10^{-3})$   
 $[\text{FeCl}^{2+}] = 4.72 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2.64 \text{ mg Fe \u00e9q/L}$  peu soluble

Complexe  $[\text{FeCl}_2^+]$ ;  $[\text{FeCl}_2^+] = 10^{2.13} [\text{Fe}^{3+}] [\text{Cl}^-]^2$   
 $= 10^{2.13} (2.88 \times 10^{-4}) (5.43 \times 10^{-3})^2$   
 $= 1.15 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 0.06 \text{ mg Fe soluble/L}$

Complexe  $[\text{FeCl}_3^0]$ ;  $[\text{FeCl}_3^0] = 10^{1.13} [\text{Fe}^{3+}] [\text{Cl}^-]^3$   
 $= 10^{1.13} (2.88 \times 10^{-4}) (5.43 \times 10^{-3})^3$   
 $= 6.22 \times 10^{-10}$  n\u00e9gligeable

Fe soluble total =  $(2.88 \times 10^{-4} \text{ mol Fe}^{3+}/\text{L} \times 55.85 \text{ g/mol} \times 1000 \text{ mg/L})$   
 $+ 2.64 \text{ mg Fe \u00e9q/L} = 18.72$

Lors de la pr\u00e9cipitation du fer \u00e0 pH 3.2 qu'arrivera-t-il?  
 $\log [\text{Fe}^{3+}] = -5.64$

Complexe  $[\text{FeCl}^{2+}] = 10^{1.48} (10^{-5.64}) (5.43 \times 10^{-3})$   
 $= 3.76 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = 0.02 \text{ mg Fe soluble/L}$

$\text{Fe}_{\text{soluble total}} = (10^{-5.64} \text{ mol Fe}^{3+}/\text{L} \times 55.85 \times 1000) + 0.02 = 0.14 \text{ mg Fe \u00e9q/L}$

Donc, le fer devrait pr\u00e9cipiter massivement car les 2 autres chlorocomplexes de fer sont beaucoup moins solubles. Il pourrait \u00eatre difficile de pr\u00e9cipiter le plomb \u00e0 pH  $\approx 2.5$  de fa\u00e7on s\u00e9lective sans pr\u00e9cipiter le fer puisque celui-ci n'est soluble qu'\u00e0 environ 18 mg/L \u00e0 pH 2.5 et qu'on en a ajout\u00e9 860 mg Fe/L pour avoir un pH 2.0 solubilisant le plomb ou 297 mg Fe/L pour obtenir un pH 2.2.

Proc\u00e9d\u00e9 au  $\text{FeCl}_3$  \u00e0 pH 2.2

$\log [\text{Fe}^{3+}] = 3.96 - 3 \text{ pH}$   
 $= 3.96 - 3 (2.2)$   
 $= -2.64$   
 $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-2.64}$

et 82 080  $([\text{Fe}_i] - [\text{Fe}^{3+}])^3 = [\text{Fe}^{3+}]$   
 $82 080 ([\text{Fe}_i] - 10^{-2.64})^3 = 10^{-2.64}$

$[\text{Fe}_i] = \sqrt[3]{2.79 \times 10^{-8} + 10^{-2.64}}$   
 $[\text{Fe}_i] = 5.32 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = \text{ajout de FeCl}_3$

si  $S_T = 8.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = [\text{SO}_4^{-2}] + [\text{HSO}_4^-]$

de la formule 8 page 1 de l'annexe  $[\text{SO}_4^{-2}] = (1.2 \times 10^{-2} [8.2 \times 10^{-3} - \text{SO}_4^{-2}]) / [\text{H}^+]$

$[\text{SO}_4^{-2}] = 1.56 \times 10^{-2} - 1.90 [\text{SO}_4^{-2}]$   
 $[\text{SO}_4^{-2}] = 5.38 \times 10^{-3}$

$\text{PbSO}_4(s) \rightarrow \log [\text{Pb}^{2+}] = -7.74 - \log [\text{SO}_4^{-2}] = -5.47$   
 $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-5.47} \text{ mol/L} = 3.39 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 0.70 \text{ mg Pb/L}$

Complexe  $[\text{PbSO}_4^0] = 10^{2.75} [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{-2}]$   
 $= 10^{2.75} \times 3.39 \times 10^{-6} \times 5.38 \times 10^{-3}$   
 $= 1.02 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2.13 \text{ mg \u00e9q Pb/L}$

Tableau 19.11: Solubilisation du plomb selon divers scénarios après solubilisation biologique (pH 2.5)

	Acidification avec HNO <sub>3</sub> S <sub>T</sub> = 8.2 x 10 <sup>-3</sup> mol/L <sup>3</sup>					Acidification avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> S <sub>T</sub> non constant			
	[Pb <sup>+2</sup> ] mg Pb/L	[Pb SO <sub>4</sub> <sup>0</sup> ]	[Pb NO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]	[Total soluble]	Coût Supplé- mentaire	[Pb <sup>+2</sup> ] mg Pb/L	[Pb SO <sub>4</sub> <sup>0</sup> ]	[total soluble]	Coût Supplé- mentaire
	mg équivalent Pb/L					mg équivalent Pb/L			
pH 2.5	--	--	--	--	---	0.58	2.11	2.59	0
pH 2.0	0.84	2.11	0.12	3.07	14.10 \$/t boue sèche	0.45	2.11	2.56	3.96 \$/t boue sèche
pH 1.5	1.68	2.13	0.78	4.59	44.57 \$/t boue sèche	0.65	2.13	2.78	7.60 \$/t boue sèche
pH 1.0	4.32	2.13	6.40	12.85	141.00 \$/t boue sèche	0.36	2.20	2.56	54.00 \$/t boue sèche

	Acidification avec HCl S <sub>T</sub> = 8.2 x 10 <sup>-3</sup> mol/L							Coût supplémentaire pour achat HCl
	[Pb <sup>+2</sup> ] mg/L	[Pb SO <sub>4</sub> <sup>0</sup> ]	[Pb Cl <sup>+</sup> ]	[Pb Cl <sub>2</sub> <sup>0</sup> ]	[Pb Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[Total soluble]		
	mg équivalent Pb/L							
pH 2.5	--	--	--	--	--	--	--	
pH 2.0	0.84	2.11	0.33	0.00	0.00	3.28	9.45\$/t boue sèche	
pH 1.5	1.68	2.13	2.11	0.10	0.00	6.02	29.88\$/t boue sèche	
pH 1.0	4.32	2.13	17.23	2.73	0.21	26.62	94.54\$/t boue sèche	

	Déshydratation (enlèvement 2/3 S <sub>T</sub> ) puis acidification avec HCl conc.						
	[Pb <sup>+2</sup> ] mg/L	[Pb SO <sub>4</sub> <sup>0</sup> ]	[Pb Cl <sup>+</sup> ]	[Pb Cl <sub>2</sub> <sup>0</sup> ]	[Pb Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[Total soluble]	Coût supplémentaire
	mg équivalent Pb/L						
pH 2.5	--	--	--	--	--	--	--
pH 2.0	2.55	2.11	1.01	0.02	0.00	5.69	9.45\$/t boue sèche + déshydratation
pH 1.5	5.20	2.17	6.55	0.33	0.00	14.25	29.88\$/t boue sèche + déshydratation
pH 1.0	13.10	2.10	51.90	8.20	0.60	75.90	94.54\$/t boue sèche + déshydratation



17  
Complexe  $[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{-2}]$  négligeable  
 $[\text{Cl}^-] = 3 \times [\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 3 \times (5.32 \times 10^{-3}) = 1.60 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

Complexe  $[\text{PbCl}^+] = 10^{1.6} [\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-]$   
 $= 10^{1.6} (3.39 \times 10^{-6}) (1.6 \times 10^{-2}) = 2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$   
 $= 0.45 \text{ mg éq Pb/L}$

Complexe  $[\text{PbCl}_2^0] = 10^{1.8} [\text{Pb}^{+2}] [\text{Cl}^-]^2$   
 $= 10^{1.8} (3.39 \times 10^{-6}) (1.6 \times 10^{-2})^2 = 5.47 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$   
 $= 0.01 \text{ mg éq Pb/L}$

Coût théorique en  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Si 2% ST  $5.32 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}^{+3}/\text{L} \times 55.85 \text{ g/mol Fe} = 0.297 \text{ g Fe/L}$  donc  
 $0.297 \text{ g Fe}/20 \text{ g sec} = 14.86 \text{ g/kg sec}$

ou  $14.86 \text{ Kg Fe/t sèche} \times 1.143\$/\text{kgFe} = 16.97\$/\text{t sèche}$

pH 2.2 avec  $\text{FeCl}_3$

Complexe  $[\text{FeCl}^{+2}]$ ;  $[\text{FeCl}^{+2}] = 10^{1.48} [\text{Fe}^{+3}] [\text{Cl}^-]$   
 $= 10^{1.48} (10^{-2.64}) (1.6 \times 10^{-2})$   
 $[\text{FeCl}^{+2}] = 1.11 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 61.8 \text{ mg Fe éq/L}$   
donc, soluble en plus de  $[\text{Fe}^{+3}] = 126.9 \text{ mg Fe}^{+3}/\text{L}$

Complexe  $[\text{FeCl}_2^+]$ ;  $[\text{FeCl}_2^+] = 10^{2.13} (10^{-2.64}) (1.6 \times 10^{-2})^2$   
 $= 7.91 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 4.42 \text{ mg Fe soluble éq/L}$

Complexe  $[\text{FeCl}_3^0]$   $[\text{FeCl}_3^0] = 10^{1.13} (2.29 \times 10^{-3}) (1.6 \times 10^{-2})^3$   
 $= 1.26 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = 0.007 \text{ mg Fe soluble éq/L}$

Fe soluble total =  $[\text{Fe}^{+3}] + [\text{FeCl}^{+2}] + [\text{FeCl}_2^+] + [\text{FeCl}_3^0]$   
 $= 127.9 \text{ mg Fe} + 61.8 \text{ mg Fe éq/L} + 4.42 \text{ mg éq Fe/L} = 194.12$

Comme on en a ajouté 297 il en précipitera  $102.88 \text{ mg Fe/L}$  dans le substrat  
( $\approx 33\%$ ).

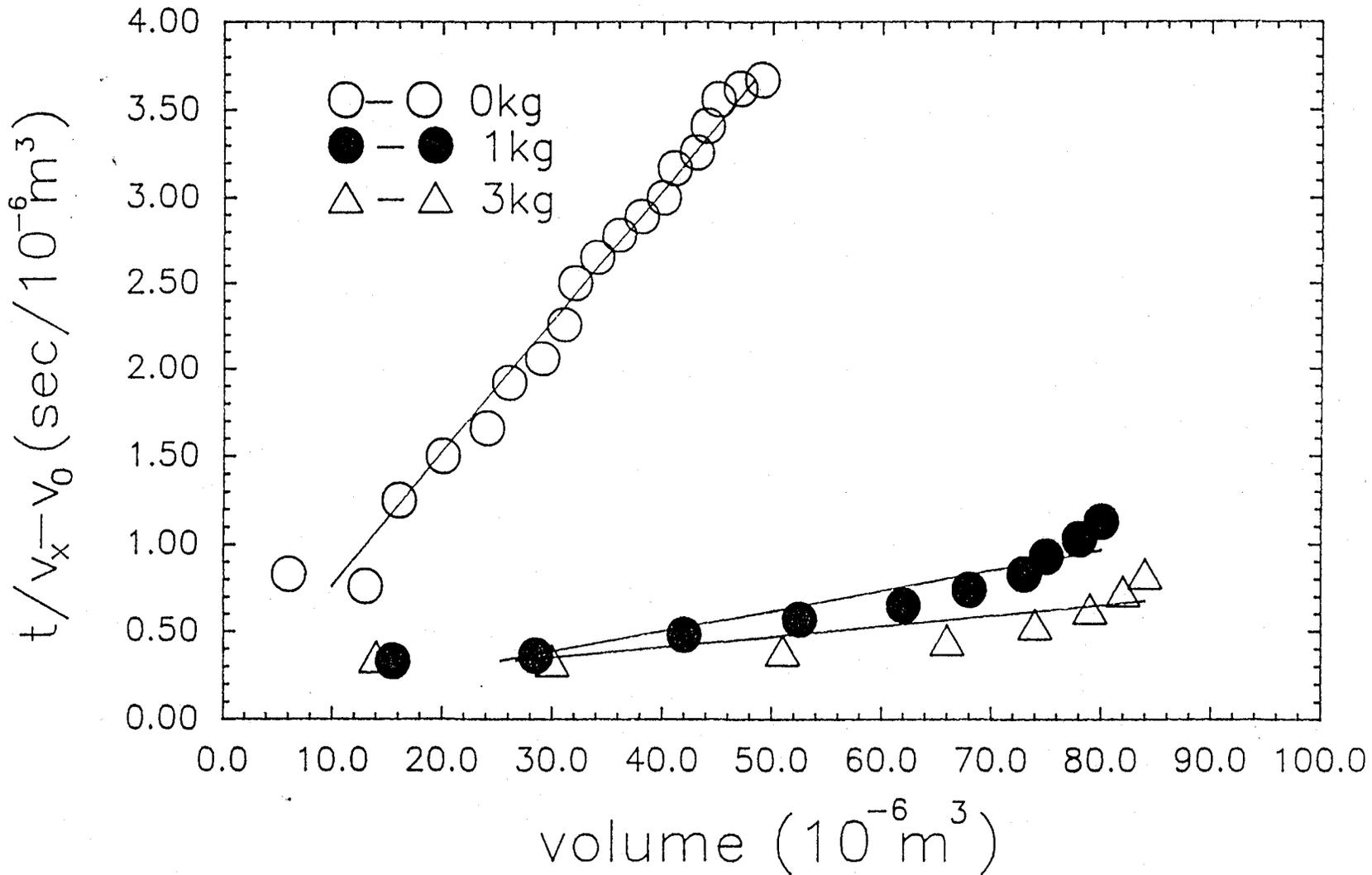
Tableau 19.12: Devenir du fer lors du traitement avec le procédé au  $\text{FeCl}_3$  et possibilité de précipitation sélective du plomb.

	Ajout théorique de $\text{Fe}^{+3}$ (mg/L)	Solubilité total de Fe(III) (mg/L)	Solubilité total du plomb (mg/L)	% qui précipitera dans le substrat (boue, sol, sédiment)
pH 2.5	101	18.7	2.81	81%
pH 2.2	297	194	3.29	33%
pH 2.0	860	1 928	4.50	0%
pH 1.5	16 992	totale	215.0	0%
pH 3.2	---	0.1	2.11*	---

\* (peu probable) complexation avec matière organique

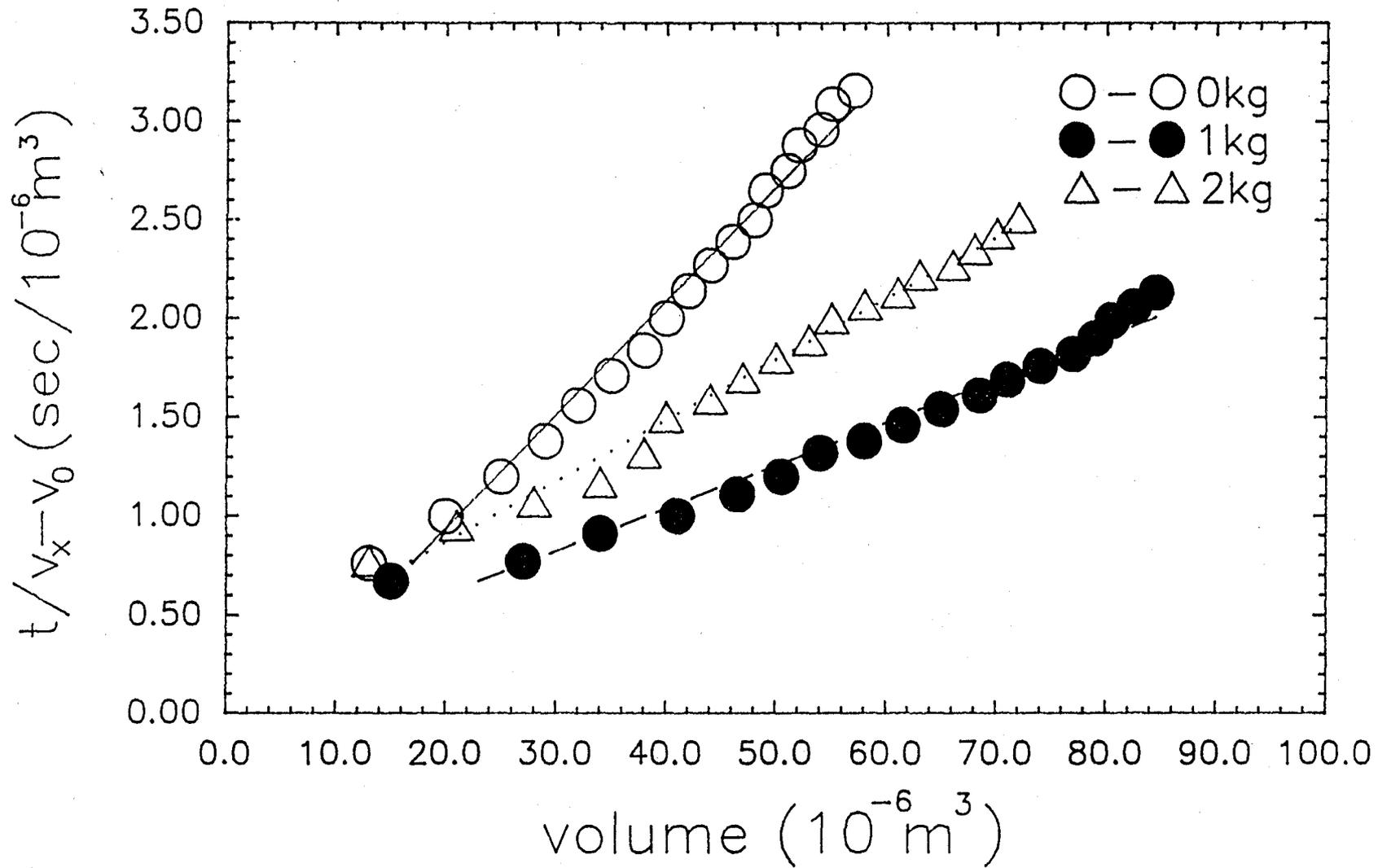
Tableau 19.13: Évaluation préliminaire des procédés chimiques de solubilisation du plomb.

	Procédé au $\text{Na}_2\text{CO}_3$			Coût en $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (à 2% ST)	$[\text{Pb}^{+2}]$ mg/L	Procédé au $\text{FeCl}_3$ ( $S_T=8.2 \times 10^{-3}$ mol/L)				Coût en $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (à 2% ST)	
	$[\text{PbCO}_3^0]$	$[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2}]$	$\text{Pb}_{\text{soluble total}}$			$[\text{PbSO}_4^0]$	$[\text{PbCl}^+]$	$[\text{PbCl}_2^0]$	$[\text{PbCl}_3^-]$		$\text{Pb}_{\text{soluble total}}$
pH 1.5					1.68	2.13	60.9	87.8	63.4	215.9	967.0\$/t sèche
pH 2.0					0.84	2.11	1.51	0.11		4.50	49.15\$/t sèche
pH 2.2					0.70	2.13	0.45	0.01		3.29	16.97\$/t sèche
pH 2.5					0.58	2.11	0.12	0.00		2.81	5.71\$/t sèche
pH 9.5	0.27	1.70	1.97	6.00\$/t sèche							
pH 9.8	0.27	6.70	6.97	24.11\$/t sèche							
pH 10	0.27	16.84	17.41	60.52\$/t sèche							
pH 11	0.27	1 684	1 684.27	6 051.00\$/t sèche							

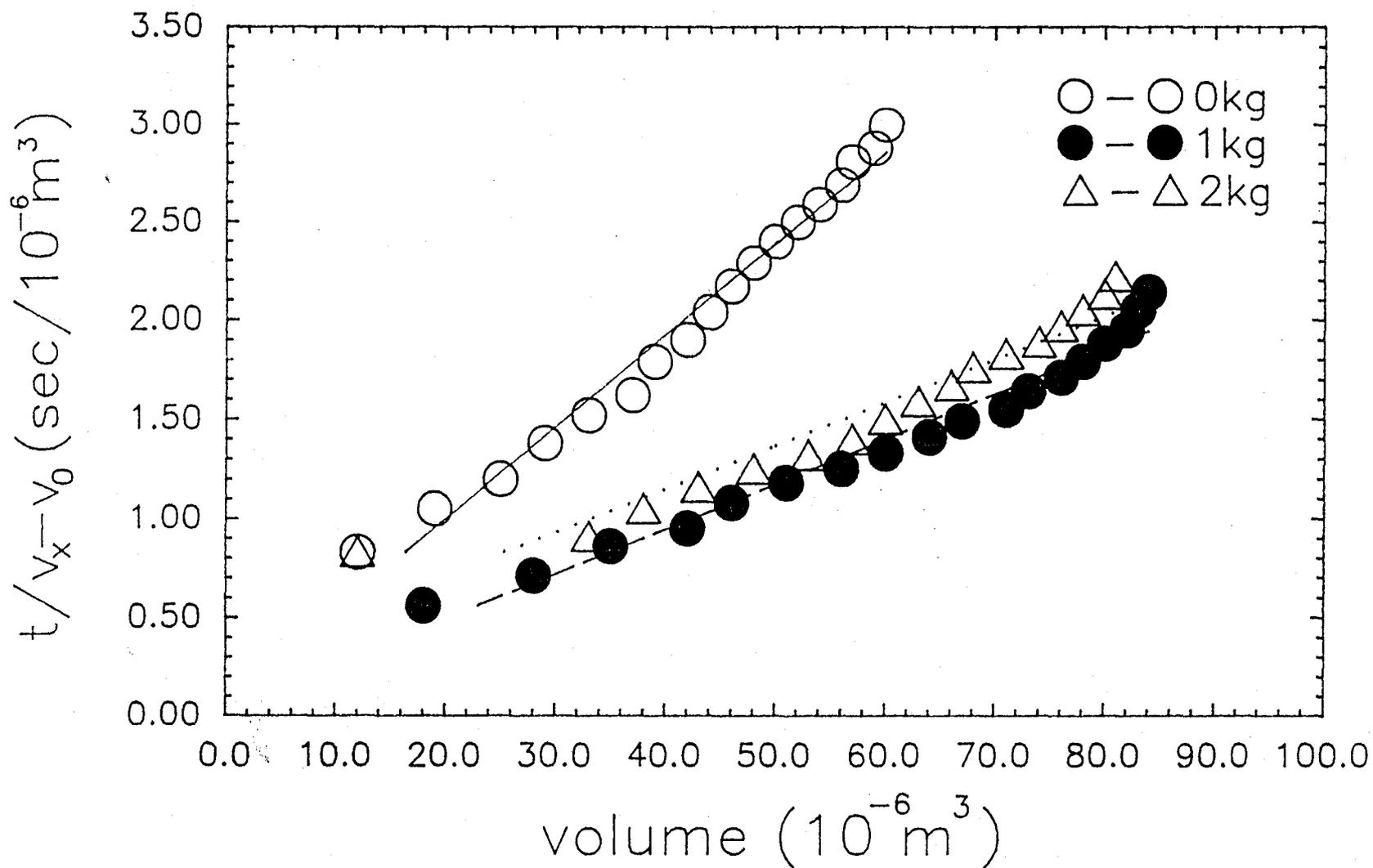


Annexe 20a:

Détermination des pentes ayant servi au calcul du coefficient de résistance spécifique ( $r_{0.5}$ ), avec différentes doses de polymère, avec les boues naturelles de la Haute-Bécancour.

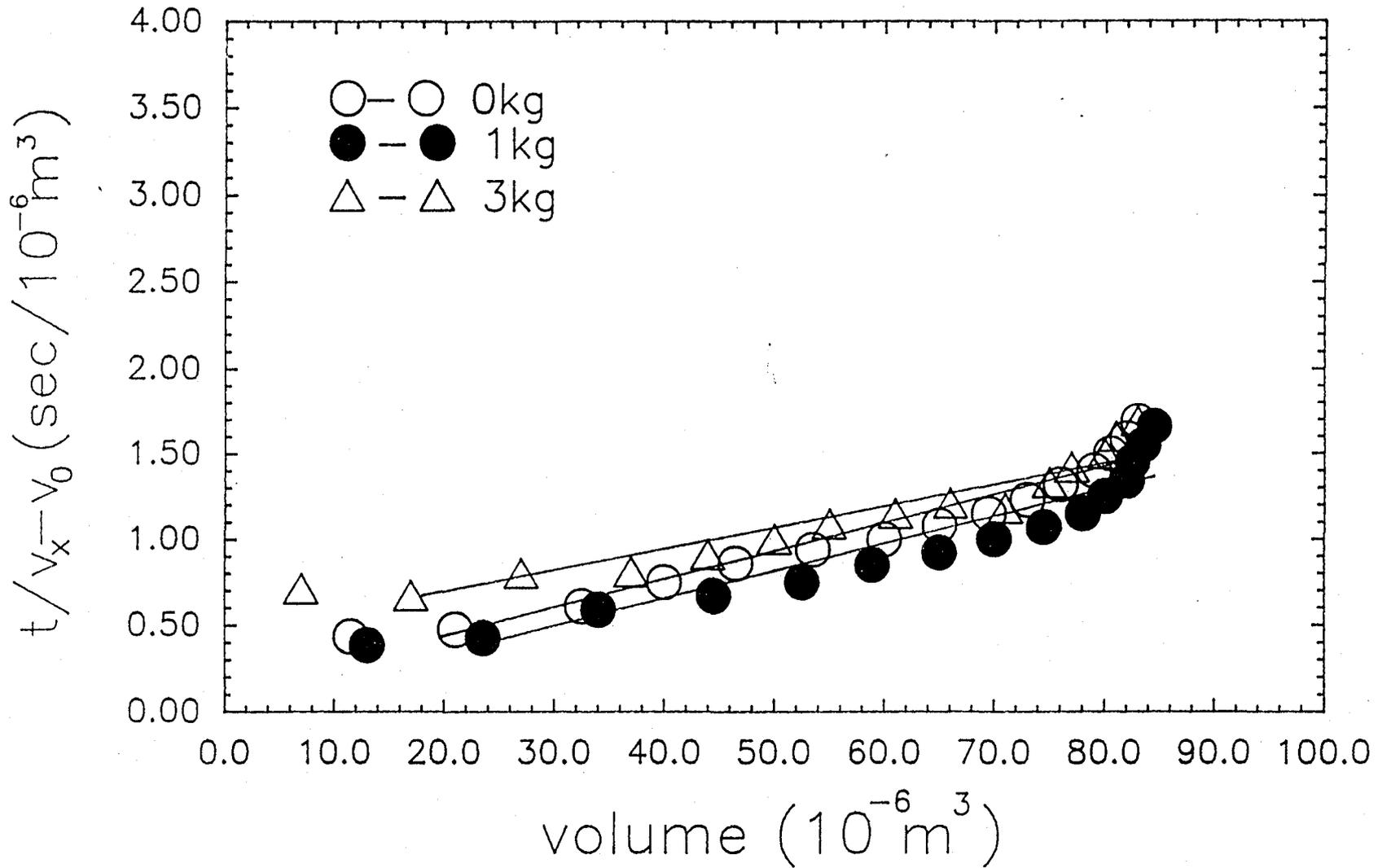


Annexe 20b: Détermination des pentes ayant servi au calcul du coefficient de résistance spécifique ( $r_{0,5}$ ), avec différentes doses de polymère, en cuvée à 20°C avec 30% d'inoculation avec les boues de la Haute-Bécancour.



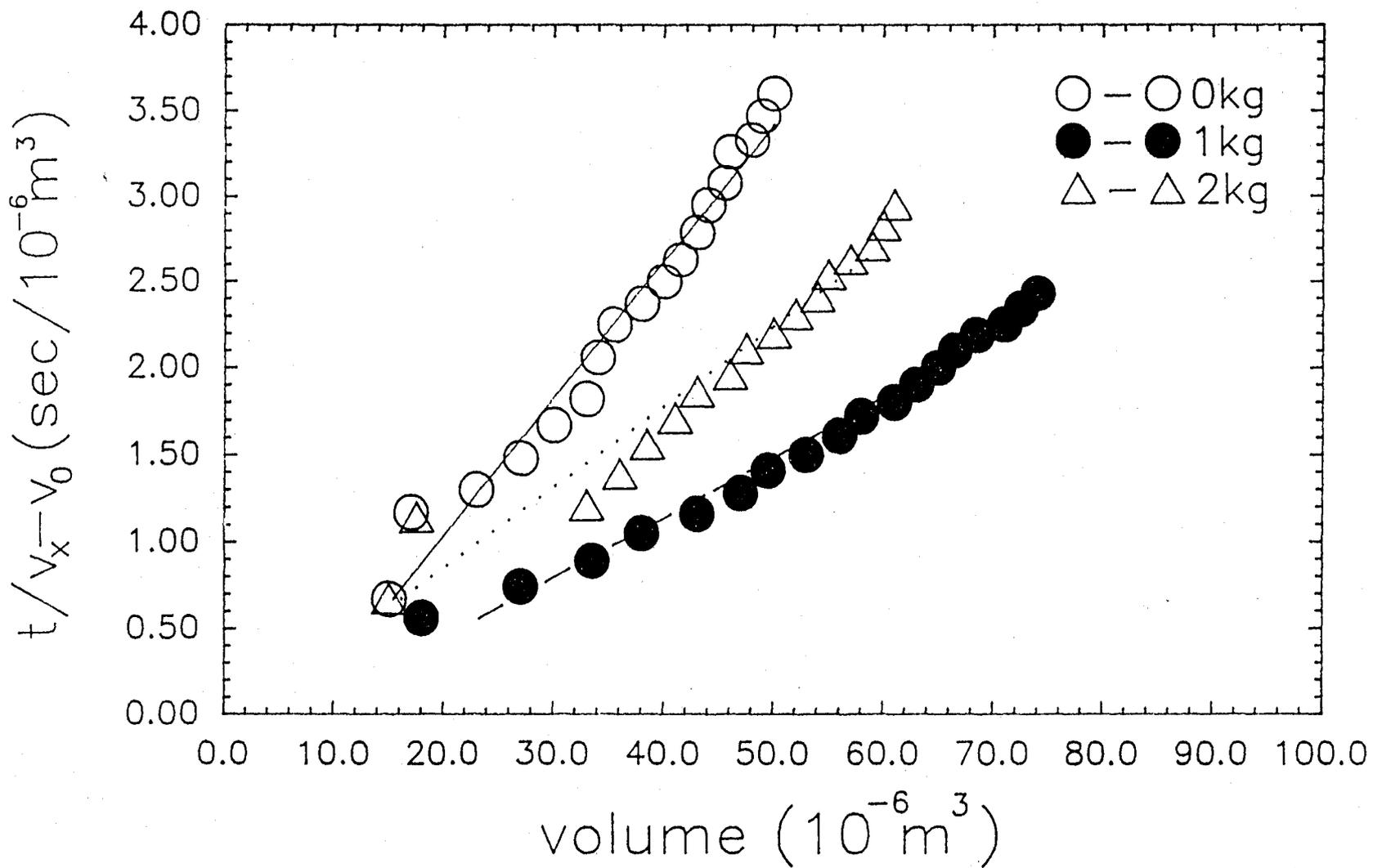
Annexe 20c:

Détermination des pentes ayant servi au calcul du coefficient de résistance spécifique ( $r_{0,5}$ ), avec différentes doses de polymère, en cuvée à 20°C avec 10% d'inoculation, avec les boues de la Haute-Béancour.



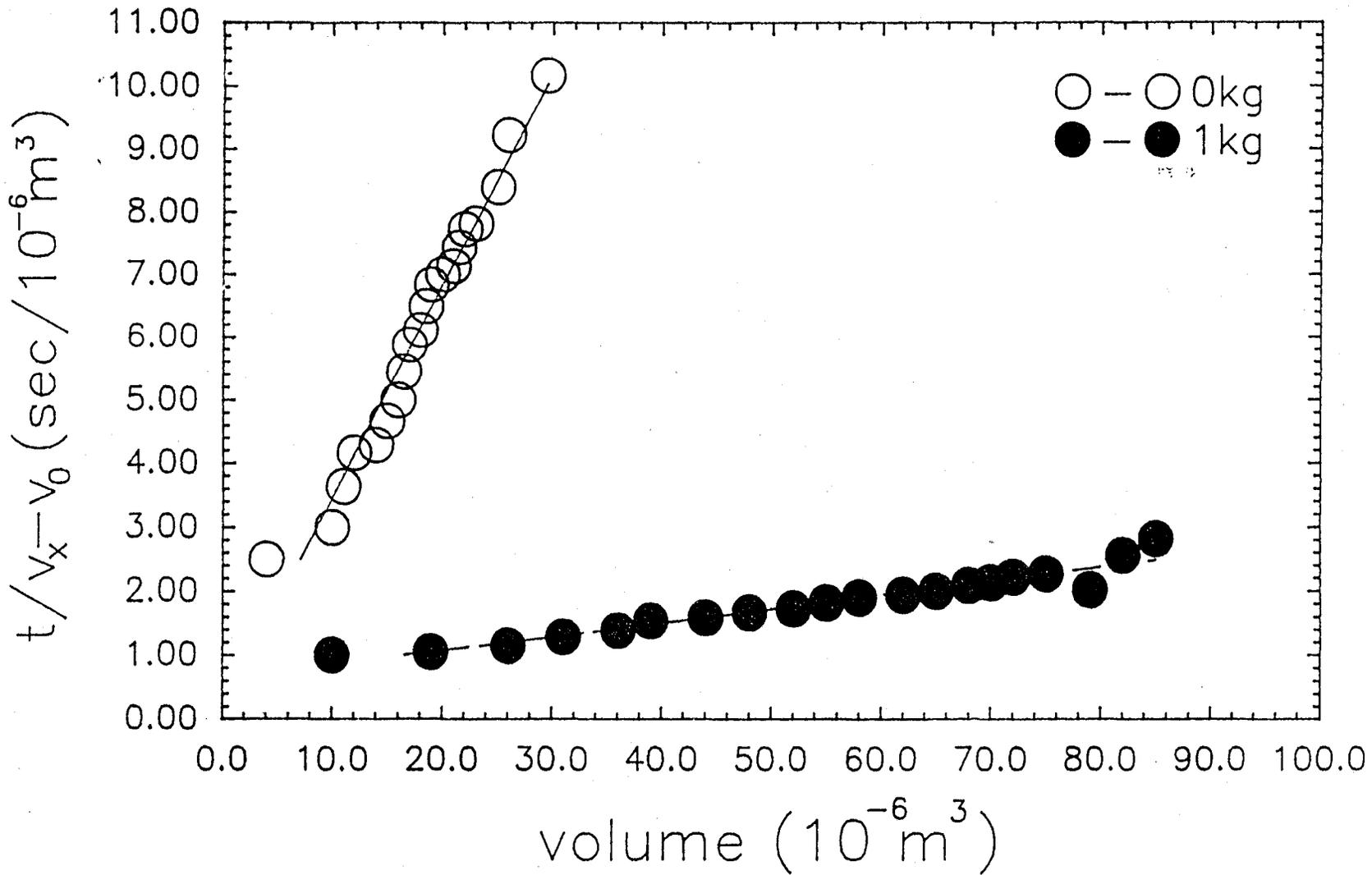
Annexe 20d:

Détermination des pentes ayant servi au calcul du coefficient de résistance spécifique ( $r_{0.5}$ ), avec différentes doses de polymère, en cuvée à 20°C avec 20% d'inoculation, avec les boues de la Haute-Béancour.



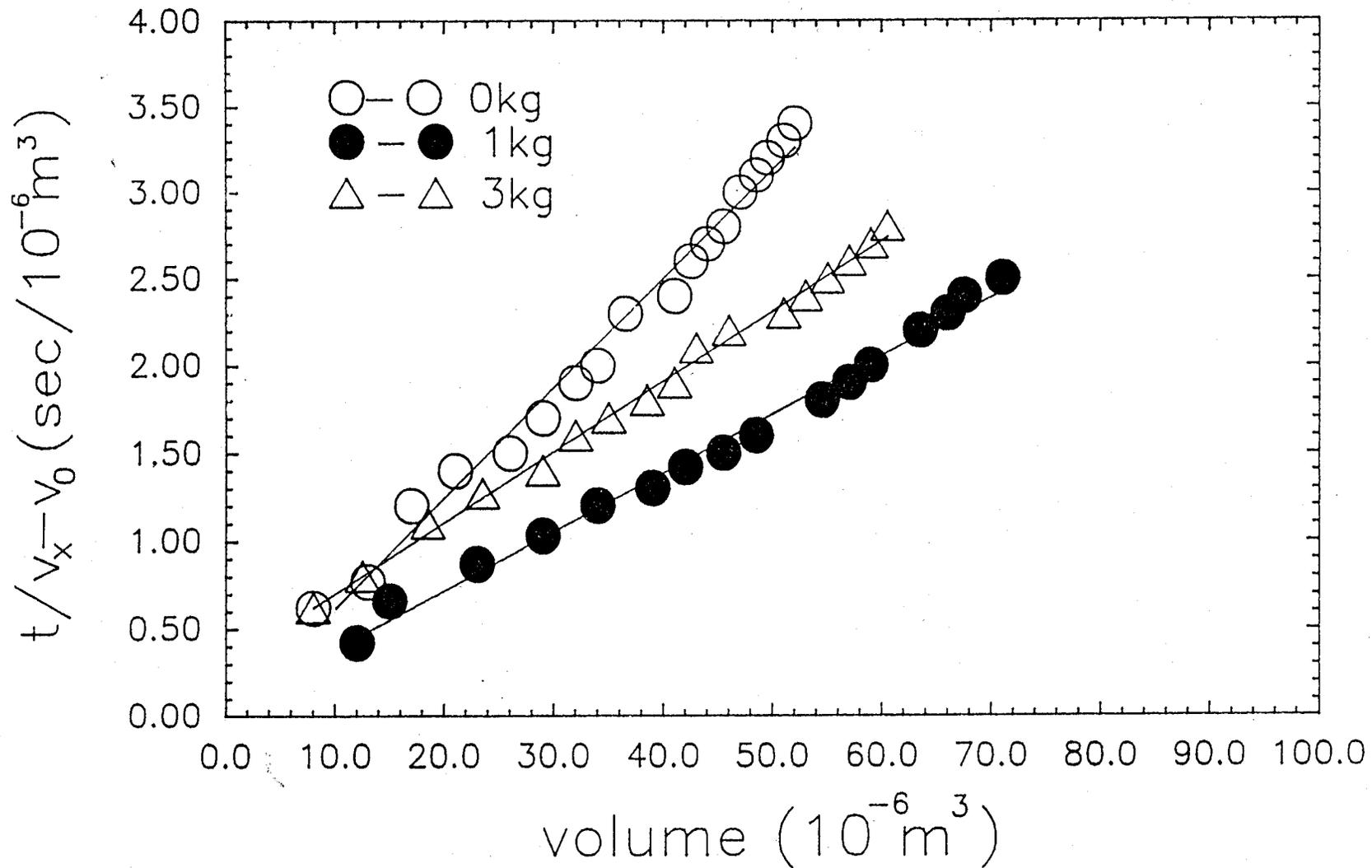
Annexe 20e:

Détermination des pentes ayant servi au calcul du coefficient de résistance spécifique ( $r_{0.5}$ ), avec différentes doses de polymère, en cuvée à 14°C avec 20% d'inoculation, avec les boues de la Haute-Bécancour.



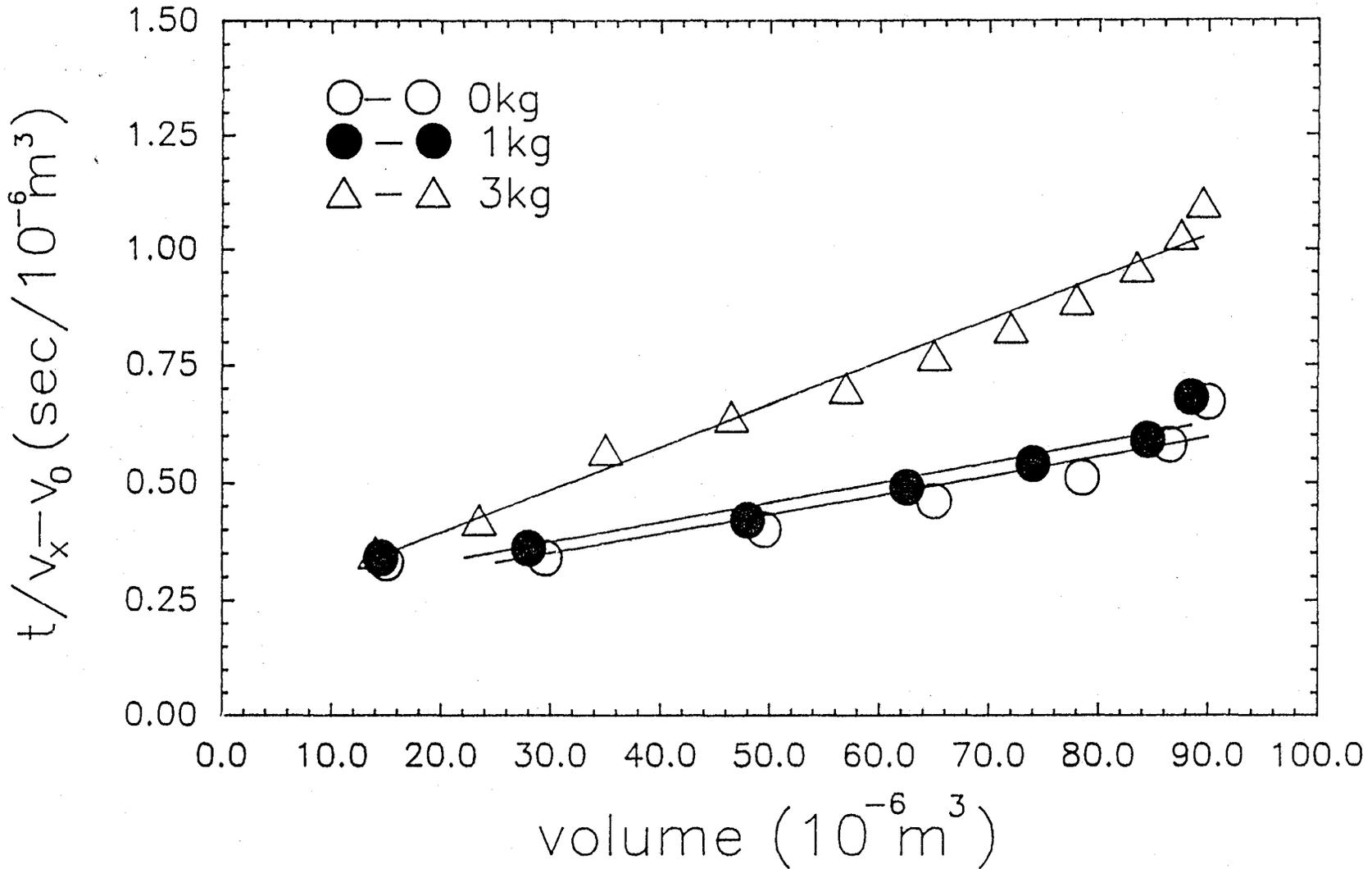
Annexe 20f:

Détermination des pentes ayant servi au calcul du coefficient de résistance spécifique ( $r_{0.5}$ ), avec différentes doses de polymère, en cuvée à 20°C avec 20% d'inoculation, avec les boues de la Haute-Bécancour.



Annexe 20g:

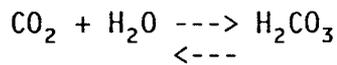
Détermination des pentes ayant servi au calcul du coefficient de résistance spécifique ( $r_{0.5}$ ), avec différentes doses de polymère, en cuvée avec 3% ST au jour 2.7, avec les boues de la Haute-Bécancour.



Annexe 20h:

Détermination des pentes ayant servi au calcul du coefficient de résistance spécifique ( $r_{0.5}$ ), avec différentes doses de polymère, en cuvée avec 1% ST au jour 2, avec les boues de la Haute-Bécancour.

Annexe 21: Etablissement des diagrammes de solubilité des métaux en fonction du pH.



$$K_H = 10^{-1.5} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / p\text{CO}_2 \quad \text{Système ouvert à l'atmosphère}$$

$$p\text{CO}_2 = 10^{-3.5} \text{ atm.} \rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = p\text{CO}_2 \times 10^{-1.5} = 10^{-3.5} \times 10^{-1.5} \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$(1) \quad \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6.30}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] 10^{-6.3}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-11.3}}{[\text{H}^+]} \Rightarrow \log [\text{HCO}_3^-] = -11.3 + \text{pH}$$

$$\text{et (2)} \quad \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.25} \Rightarrow$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{HCO}_3^-] 10^{-10.25}}{[\text{H}^+]}$$

$$1 \text{ dans } 2 \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] 10^{-6.3} 10^{-10.25}}{[\text{H}^+] [\text{H}^+]}$$

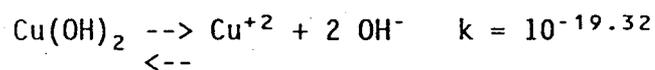
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] 2.82 \times 10^{-17}}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1 \times 10^{-5} \times 2.82 \times 10^{-17}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = -21.6 + 2 \text{ pH}$$

Tableau 21.1: Concentration des carbonates à l'équilibre en fonction du pH.

pH	H <sup>+</sup> mol/L	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> mol/L
1	10 <sup>-1</sup>	2.82 x 10 <sup>-20</sup>
2	10 <sup>-2</sup>	2.82 x 10 <sup>-18</sup>
3	10 <sup>-3</sup>	2.82 x 10 <sup>-16</sup>
4	10 <sup>-4</sup>	2.82 x 10 <sup>-14</sup>
5	10 <sup>-5</sup>	2.82 x 10 <sup>-12</sup>
6	10 <sup>-6</sup>	2.82 x 10 <sup>-10</sup>
7	10 <sup>-7</sup>	2.82 x 10 <sup>-8</sup>
8	10 <sup>-8</sup>	2.82 x 10 <sup>-6</sup>
9	10 <sup>-9</sup>	2.82 x 10 <sup>-4</sup>
10	10 <sup>-10</sup>	2.82 x 10 <sup>-2</sup>
11	10 <sup>-11</sup>	2.82

Voir page 11-8  
note chimie des eaux.



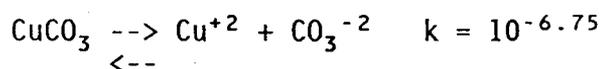
$$\log [\text{OH}^-] = -14 + \text{pH}$$

$$\begin{aligned} \log [\text{Cu}^{+2}] &= -19.32 - 2 \log [\text{OH}^-] \\ &= -19.32 - 2(-14 + \text{pH}) \end{aligned}$$

$$\log [\text{Cu}^{+2}] = 8.68 - 2 \text{pH}$$

Tableau 21.2: Solubilité de l'hydroxyde cuivrique en fonction du pH

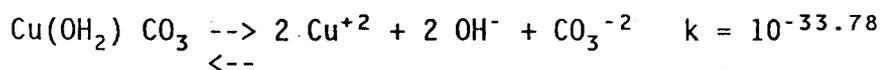
pH	log [Cu <sup>+2</sup> ]
1	6.68
2	4.68
5	-1.32
7	-5.32
10	-11.32
14	-19.32



$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{+2}] [\text{CO}_3^{-2}] &= 10^{-6.75} \\ \log [\text{Cu}^{+2}] &= -6.75 - \log [\text{CO}_3^{-2}] \\ \log [\text{Cu}^{+2}] &= -6.75 - (-21.6 + 2 \text{pH}) \\ &= 14.85 - 2 \text{pH} \end{aligned}$$

Tableau 21.3: Solubilité du carbonate cuivrique en fonction du pH

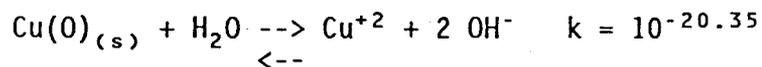
pH	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	log [Cu <sup>+2</sup> ]
1	2.82 x 10 <sup>-20</sup>	12.8
4	2.82 x 10 <sup>-14</sup>	6.79
5	2.82 x 10 <sup>-12</sup>	4.79
6	2.82 x 10 <sup>-8</sup>	0.80
10	2.82 x 10 <sup>-2</sup>	-5.2
14	2.82 x 10 <sup>-6</sup>	-13.2



$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{+2}]^2 [\text{OH}^-]^2 [\text{CO}_3^{-2}] &= 10^{-33.78} \\ 2 \log [\text{Cu}^{+2}] + 2 \log [\text{OH}^-] + \log [\text{CO}_3^{-2}] &= -33.78 \\ 2 \log [\text{Cu}^{+2}] + 2(-14 + \text{pH}) + (-21.6 + 2 \text{pH}) &= -33.78 \\ 2 \log [\text{Cu}^{+2}] - 28 + 2 \text{pH} - 21.6 + 2 \text{pH} &= -33.78 \\ 2 \log [\text{Cu}^{+2}] + 4 \text{pH} &= 15.82 \\ \log [\text{Cu}^{+2}] &= (15.82 - 4 \text{pH})/2 \\ \log [\text{Cu}^{+2}] &= 7.91 - 2 \text{pH} \end{aligned}$$

Tableau 21.4: Solubilité de la malachite ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) en fonction du pH

pH	$\text{OH}^-$	$\text{CO}_3^{-2}$	$\log \text{Cu}^{+2}$
1	$10^{-13}$	$2.82 \times 10^{-20}$	5.89
5	$10^{-9}$	$2.82 \times 10^{-12}$	-2.11
7			-6.00
10	$10^{-4}$	$2.82 \times 10^{-2}$	-12.09

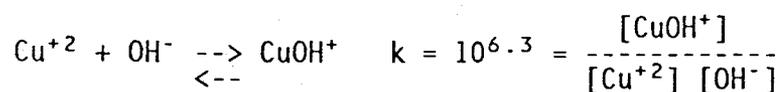


$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{+2}] &= [\text{OH}^-]^2 = 10^{-20.35} \\ [\text{Cu}^{+2}] &= 10^{-20.35} / [\text{OH}^-]^2 \\ \log [\text{Cu}^{+2}] &= -20.35 - 2 \log [\text{OH}^-] \\ &= -20.35 - 2 (-14 + \text{pH}) \\ &= 7.65 - 2 \text{pH} \end{aligned}$$

Tableau 21.5: Solubilité de l'oxyde de cuivre (couleur noir) en fonction du pH

pH	$\log [\text{Cu}^{+2}]$
1	5.65
5	-2.35
7	-6.35
10	-12.35

### Hydroxocomplexes

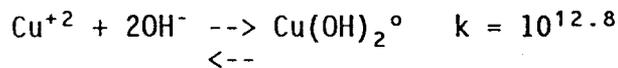


$$\begin{aligned} 6.3 &= \log [\text{CuOH}^+] - \log [\text{Cu}^{+2}] - \log [\text{OH}^-] \\ \log [\text{CuOH}^+] &= 6.3 + (8.68 - 2 \text{pH})^{*1} + (-14 + \text{pH}) \\ \log [\text{CuOH}^+] &= 0.98 - \text{pH} \end{aligned}$$

\*1 = équation considérant que la solubilité est contrôlée par  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  voir figure 8.5

Tableau 21.6: Formation du complexe  $\text{CuOH}^+$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{CuOH}^+]$
1	0.02
5	-4.02
10	-9.02



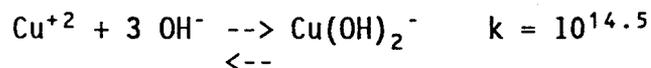
$$10^{12.8} = \frac{[\text{Cu(OH)}_2^0]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2}$$

$$12.8 = \log [\text{Cu(OH)}_2^0] - \log [\text{Cu}^{2+}] - 2 \log [\text{OH}^-]$$

$$\log [\text{Cu(OH)}_2^0] = 12.8 + (8.68 - 2 \text{ pH})^*2 + (-14 + \text{pH})$$

$$\log [\text{Cu(OH)}_2^0] = -6.5 = \text{constante}$$

\*2 En assumant le contrôle de la solubilité de  $\text{Cu}^{2+}$  par  $\text{Cu(OH)}_2$



$$10^{14.5} = \frac{[\text{Cu(OH)}_3^-]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^3}$$

$$14.5 = \log [\text{Cu(OH)}_3^-] - \log [\text{Cu}^{2+}] - 3 \log [\text{OH}^-]$$

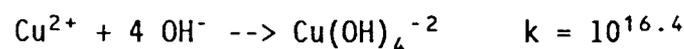
$$14.5 + \log [\text{Cu}^{2+}] + 3 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Cu(OH)}_3^-]$$

$$14.5 + (8.68 - 2 \text{ pH})^*3 + 3 (-14 + \text{pH}) = 18.82 + \text{pH} = \log [\text{Cu(OH)}_3^-]$$

Tableau 21.7: Formation du complexe  $\text{Cu(OH)}_3^-$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Cu(OH)}_3^-]$
1	-17.81
5	-13.82
10	-8.82

\*3: Considérant le contrôle de  $\text{Cu}^{2+}$  par  $\text{Cu(OH)}_2$



$$10^{16.4} = \frac{[\text{Cu(OH)}_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^4}$$

$$16.4 = \log [\text{Cu(OH)}_4^{2-}] - \log [\text{Cu}^{2+}] - 4 \log [\text{OH}^-]$$

$$16.4 + \log [\text{Cu}^{2+}] + 4 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Cu(OH)}_4^{2-}]$$

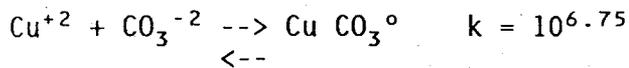
$$16.4 + (8.68 - 2 \text{ pH})^*3 + 4 (-14 + \text{pH}) = -30.92 + 2 \text{ pH} = \log [\text{Cu(OH)}_4^{2-}]$$

Tableau 21.8: Formation du complexe  $\text{Cu(OH)}_4^{2-}$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Cu(OH)}_4^{2-}]$
1	-28.92
5	-20.92
10	-10.92

Assumant le contrôle de  $\text{Cu}^{2+}$  par  $\text{Cu(OH)}_2$

S'il y avait suffisamment de carbonate il y aurait:

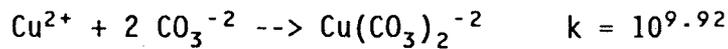


$$10^{6.75} = \frac{[\text{CuCO}_3^{\circ}]}{[\text{Cu}^{+2}] [\text{CO}_3^{-2}]}$$

$$6.75 + \log [\text{Cu}^{+2}] + \log [\text{CO}_3^{-2}] = \log [\text{CuCO}_3^{\circ}]$$

$$6.75 + (7.91 - 2 \text{ pH})^{*4} + (-21.6 + 2 \text{ pH}) = -6.86 = \log [\text{CuCO}_3^{\circ}]$$

\*4 Basé sur le contrôle de  $\text{Cu}^{+2}$  par la malachite, car on suppose que les carbonates sont en concentrations importantes.



$$10^{9.92} = \frac{[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{-2}]}{[\text{Cu}^{+2}] [\text{CO}_3^{-2}]^2}$$

$$9.92 + \log [\text{Cu}^{+2}] + 2 \log [\text{CO}_3^{-2}] = \log [\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{-2}]$$

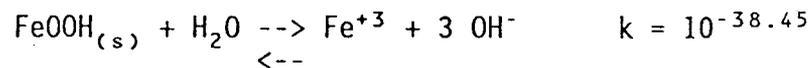
$$9.92 + (7.91 - 2 \text{ pH})^{*5} + 2(-21.6 + 2 \text{ pH}) = \log [\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{-2}]$$

Tableau 21.9: Formation du complexe  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{-2}$  en fonction du pH  
En assumant une concentration importante de carbonate à l'équilibre

pH	$\log \text{Cu}(\text{OH})_4^{-2}$
1.0	-23.37
5.0	-15.37
10.0	- 5.37
11.0	- 3.37

\*5 = En assumant le contrôle de  $\text{Cu}^{+2}$  par  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

#### Diagramme de solubilité du fer



$$[\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^-]^3 = 10^{-38.45}$$

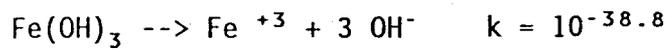
$$\log [\text{Fe}^{+3}] = -38.45 - 3 \log [\text{OH}^-]$$

$$= -38.45 - 3(-14 + \text{pH})$$

$$\log [\text{Fe}^{+3}] = 3.55 - 3 \text{ pH}$$

Tableau 21.10: Solubilité de FeOOH en fonction du pH

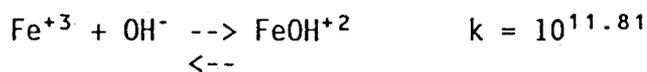
pH	$\log [\text{Fe}^{+3}]$
1	0.55
5	-11.45
7	-17.45
10	-26.45



$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^-]^3 &= 10^{-38.8} \\ \log [\text{Fe}^{+3}] &= -38.8 - 3 \log [\text{OH}^-] \\ &= -38.8 - 3 (-14 + \text{pH}) \\ &= 3.2 - 3 \text{pH} \end{aligned}$$

Tableau 21.11: Solubilité de  $\text{Fe(OH)}_3$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Fe}^{+3}]$
1	0.2
5	-11.8
7	-17.8
10	-26.8



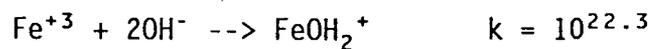
$$10^{11.81} = \frac{[\text{FeOH}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^-]}$$

$$\begin{aligned} 11.81 &= \log [\text{FeOH}^{+2}] - \log [\text{Fe}^{+3}] - \log [\text{OH}^-] \\ 11.81 + (3.2 - 3 \text{pH}) + (-14 + \text{pH}) &= \log [\text{FeOH}^{+2}] \\ 1.01 - 2 \text{pH} &= \log [\text{FeOH}^{+2}] \end{aligned}$$

Tableau 21.12: Formation du complexe  $\text{FeOH}^{+2}$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{FeOH}^{+2}]$
1	-0.99
5	-8.99
10	-18.99

N.B. Pour tous les complexes de  $\text{Fe}^{+3}$ , le contrôle de la solubilité de  $\text{Fe}^{+3}$  se fait par  $\text{Fe(OH)}_3$  donc,  $\log [\text{Fe}^{+3}] = 3.2 - 3 \text{pH}$

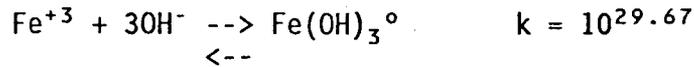


$$10^{22.3} = \frac{[\text{Fe(OH)}_2^+]}{[\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^-]^2}$$

$$\begin{aligned} 22.3 &= \log [\text{Fe(OH)}_2^+] - \log [\text{Fe}^{+3}] - 2 \log [\text{OH}^-] \\ 22.3 + (3.2 - 3 \text{pH}) + 2 (-14 + \text{pH}) &= \log [\text{Fe(OH)}_2^+] \\ -2.5 - \text{pH} &= \log [\text{Fe(OH)}_2^+] \end{aligned}$$

Tableau 21.13: Formation du complexe  $[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$
1	-3.5
5	-7.5
10	-12.5



$$10^{29.67} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^0]}{[\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^-]^3}$$

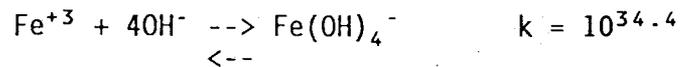
$$29.67 = \log [\text{Fe}(\text{OH})_3^0] - \log [\text{Fe}^{+3}] - 3 \log [\text{OH}^-]$$

$$29.67 + (3.2 - 3 \text{ pH}) + 3 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Fe}(\text{OH})_3^0]$$

$$-9.13 = \log [\text{Fe}(\text{OH})_3^0]$$

Tableau 21.14: Formation du complexe  $[\text{Fe}(\text{OH})_3^0]$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Fe}(\text{OH})_3^0]$
1	-9.13
5	-9.13
10	-9.13



$$10^{34.4} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^-]^4}$$

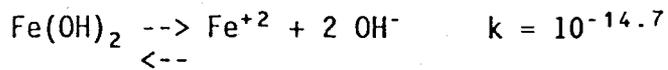
$$34.4 = \log [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] - \log [\text{Fe}^{+3}] - 4 \log [\text{OH}^-]$$

$$34.4 + (3.2 - 3 \text{ pH}) + 4 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$$

$$-18.4 + \text{pH} = \log [\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$$

Tableau 21.15: Formation du complexe  $[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$  en fonction du pH

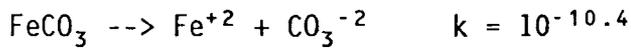
pH	$\log [\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$
1	-17.4
5	-13.4
7	-11.4
10	-8.4



$$\begin{aligned} 10^{-14.7} &= [\text{Fe}^{+2}] [\text{OH}^-]^2 \\ -14.7 - 2 \log [\text{OH}^-] &= \log [\text{Fe}^{+2}] \\ + 13.3 - 2 \text{pH} &= \log [\text{Fe}^{+2}] \end{aligned}$$

Tableau 21.16: Solubilité du  $\text{Fe(OH)}_2$  en fonction du pH

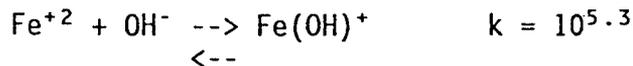
pH	$\log [\text{Fe(OH)}^{+2}]$
1	11.3
5	3.3
7	-6.7
10	-14.7



$$\begin{aligned} 10^{-10.4} &= [\text{Fe}^{+2}] [\text{CO}_3^{-2}] \\ -10.4 - \log [\text{CO}_3^{-2}] &= \log [\text{Fe}^{+2}] \\ -10.4 - (-21.6 + 2 \text{pH}) &= \log [\text{Fe}^{+2}] \\ 11.2 - 2 \text{pH} &= \log [\text{Fe}^{+2}] \end{aligned}$$

Tableau 21.17: Solubilité du  $\text{FeCO}_3$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Fe(OH)}^{+2}]$
1	9.2
5	1.2
7	-2.8
10	-8.8
14	-16.8



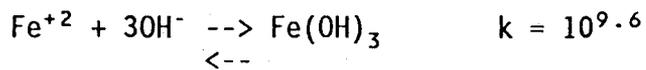
$$10^{5.3} = \frac{[\text{Fe(OH)}^+]}{[\text{Fe}^{+2}] [\text{OH}^-]}$$

$$\begin{aligned} 5.3 + \log [\text{Fe}^{+2}] - \log [\text{OH}^-] &= \log [\text{FeOH}^+] \\ 5.3 + (11.2 - 2 \text{pH}) + (-14 + \text{pH}) &= \log [\text{FeOH}^+] \\ 2.5 - \text{pH} &= \log [\text{FeOH}^+] \end{aligned}$$

Tableau 21.18: Formation du complexe [FeOH<sup>+</sup>] en fonction du pH

pH	log [FeOH <sup>+</sup> ]
1	1.5
5	-2.5
7	-4.5
10	-7.5

N.B. Pour Fe<sup>2+</sup> il n'est pas possible à l'aide des essais réalisés de savoir quel solide contrôle sa solubilité, nous hypothétisons donc, que FeCO<sub>3</sub> exerce ce contrôle et donc, log [Fe<sup>2+</sup>] = 11.2 - 2 pH pour la formation des complexes.



$$9.6 + \log [\text{Fe}^{2+}] - 3 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Fe}(\text{OH})_3^-]$$

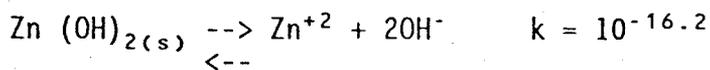
$$9.6 + (11.2 - 2 \text{ pH}) + 3 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Fe}(\text{OH})_3^-]$$

$$-21.2 + \text{pH} = \log [\text{Fe}(\text{OH})_3^-]$$

Tableau 21.19: Formation du complexe [Fe(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>] en fonction du pH

pH	log [Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
1	-20.2
5	-16.2
10	-11.2
14	-7.2

Diagramme de solubilité du zinc

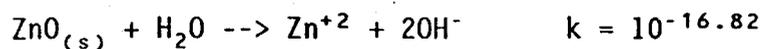


$$-16.2 - 2 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$$11.8 - 2 \text{ pH} = \log [\text{Zn}^{2+}]$$

Tableau 21.20: Solubilité de Zn (OH)<sub>2</sub> en fonction du pH

pH	log [Zn <sup>2+</sup> ]
1	9.8
5	1.8
10	-8.2



$$10^{16.82} = [\text{Zn}^{+2}] [\text{OH}^-]^2$$

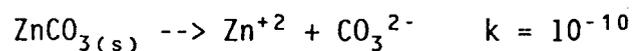
$$-16.82 - 2 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Zn}^{+2}]$$

$$-16.82 - 2(-14 + \text{pH}) = \log [\text{Zn}^{+2}]$$

$$11.18 - 2 \text{pH} = \log [\text{Zn}^{+2}]$$

Tableau 21.21: Solubilité de ZnO en fonction du pH

pH	log [Zn <sup>+2</sup> ]
1	9.18
5	-1.18
10	-8.82



$$10^{-10} = [\text{Zn}^{+2}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$-10 = \log [\text{Zn}^{+2}] + (-21.6 + 2 \text{pH})$$

$$-10 - (-21.6 + 2 \text{pH}) = \log [\text{Zn}^{+2}]$$

$$11.6 - 2 \text{pH} = \log [\text{Zn}^{+2}]$$

Tableau 21.22: Solubilité de ZnCO<sub>3</sub> en fonction du pH

pH	log [Zn <sup>+2</sup> ]
1	9.6
5	1.6
10	-8.4



$$10^{5.0} = \frac{[\text{ZnOH}^+]}{[\text{Zn}^{+2}] [\text{OH}^-]}$$

$$5.0 = \log [\text{ZnOH}^+] - \log [\text{Zn}^{+2}] - \log [\text{OH}^-]$$

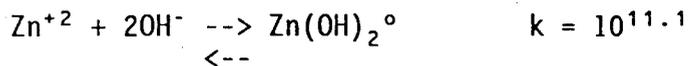
$$5.0 + \log [\text{Zn}^{+2}] + \log [\text{OH}^-] = \log [\text{ZnOH}^+]$$

$$5.0 + (11.18 - 2 \text{pH}) + [-14 + \text{pH}] = 2.18 - \text{pH} = \log [\text{Zn OH}^+]$$

Tableau 21.23: Solubilité de ZnOH<sup>+</sup> en fonction du pH

pH	log [ZnOH <sup>+</sup> ]
1	1.18
5	-2.82
10	-7.82

N.B.: Le contrôle de la solubilité de  $Zn^{+2}$  semble dû à  $ZnO$  donc  $\log [Zn^{+2}] = 11.18 - 2 \text{ pH}$  lorsqu'on considère la formation des complexes de Zn.



$$10^{11.1} = \frac{[Zn(OH)_2^{\circ}]}{[Zn^{+2}] [OH^{-}]^2}$$

$$11.1 = \log [Zn(OH)_2^{\circ}] - \log [Zn^{+2}] - 2 \log [OH^{-}]$$

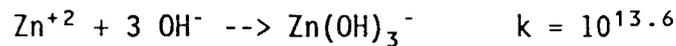
$$11.1 + \log [Zn^{+2}] + 2 \log [OH^{-}] = \log [Zn(OH)_2^{\circ}]$$

$$11.1 + (11.18 - 2 \text{ pH}) + 2 [-14 + \text{pH}] = \log [Zn(OH)_2^{\circ}]$$

$$-5.72 - \text{pH} = \log [Zn(OH)_2^{\circ}]$$

Tableau 21.24: Formation du complexe  $Zn(OH)_2^{\circ}$  en fonction du pH

pH	$\log [Zn(OH)_2^{\circ}]$
1	-5.72
5	-5.72
10	-5.72



$$10^{13.6} = \frac{[Zn(OH)_3^{-}]}{[Zn^{+2}] [OH^{-}]^3}$$

$$13.6 = \log [Zn(OH)_3^{-}] - \log [Zn^{+2}] - 3 \log [OH^{-}]$$

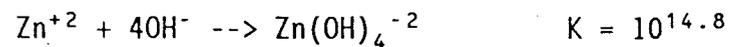
$$13.6 + \log [Zn^{+2}] + 3 \log [OH^{-}] = \log [Zn(OH)_3^{-}]$$

$$13.6 + (11.18 - 2 \text{ pH}) + 3 (-14 + \text{pH}) = \log [Zn(OH)_3^{-}]$$

$$-17.22 + \text{pH} = \log [Zn(OH)_3^{-}]$$

Tableau 21.25: Formation de  $Zn(OH)_3^{-}$  en fonction du pH

pH	$\log [Zn(OH)_3^{-}]$
1	-16.22
5	-12.22
10	-7.22



$$10^{14.8} = \frac{[Zn(OH)_4^{-2}]}{[Zn^{+2}] [OH^{-}]^4}$$

$$14.8 + \log [Zn^{+2}] + 4 \log [OH^{-}] = \log [Zn(OH)_4^{-2}]$$

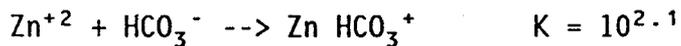
$$14.8 + (11.18 - 2 \text{ pH}) + 4 (-14 + \text{pH}) = \log [Zn(OH)_4^{-2}]$$

$$-30.02 + 2 \text{ pH} = \log [Zn(OH)_4^{-2}]$$

Tableau 21.26: Formation de  $Zn(OH)_4^{2-}$  en fonction du pH

pH	$\log [Zn(OH)_4^{2-}]$
1	-28.02
5	-20.02
10	-10.02

Si les carbonates étaient présents, nous pourrions avoir:

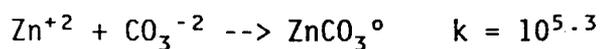


$$10^{2.1} = \frac{[ZnHCO_3^+]}{[Zn^{2+}] [HCO_3^-]}$$

$$2.1 + \log [Zn^{2+}] + \log [HCO_3^-] = \log [ZnHCO_3^+]$$

$$2.1 + (11.18 - 2 \text{ pH}) + (11.3 + \text{pH}) = \log [ZnHCO_3^+]$$

$$1.98 - \text{pH} = \log [ZnHCO_3^+]$$



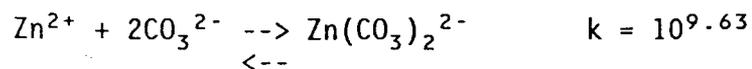
$$10^{5.3} = \frac{[ZnCO_3^0]}{[Zn^{2+}] [CO_3^{2-}]}$$

$$5.3 + \log [Zn^{2+}] + \log [CO_3^{2-}] = \log [ZnCO_3^0] = 5.3 + (11.18 - 2 \text{ pH}) + (-21.6 + 2 \text{ pH})$$

$$\log [ZnCO_3^0] = -5.12$$

Tableau 21.27: Formation des complexes de carbonate et bicarbonate en fonction du pH si les carbonates sont présents selon l'équilibre

pH	$\log [ZnHCO_3^+]$	$\log [ZnCO_3^0]$	$\log [Zn(CO_3)_2^{2-}]$
1	0.98	-5.12	-20.39
2	-0.02	-5.12	-18.39
5	-3.02	-5.12	-12.39
7	-5.02	-5.12	-8.39
10	-8.02	-5.12	-2.39
11	-9.02	-5.12	-0.39
14	-10.02	-5.12	5.61



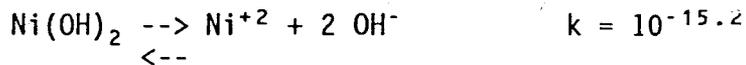
$$10^{9.63} = \frac{[Zn(CO_3)_2^{2-}]}{[Zn^{2+}] [CO_3^{2-}]^2}$$

$$9.63 + \log [\text{Zn}^{+2}] + 2 \log [\text{CO}_3^{2-}] = \log [\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$$

$$9.63 + (11.18 - 2 \text{ pH}) + 2 (-21.6 + 2 \text{ pH}) = \log [\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$$

$$-22.39 + 2 \text{ pH} = \log [\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$$

Ni



$$10^{-15.2} = [\text{Ni}^{+2}] [\text{OH}^-]^2$$

$$-15.2 - 2 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Ni}^{+2}]$$

$$-15.2 - 2 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Ni}^{+2}]$$

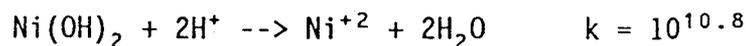
$$12.8 - 2 \text{ pH} = \log [\text{Ni}^{+2}]$$

Tableau 21.28: Solubilité de NiOH<sub>2</sub> en fonction du pH

pH	log [Ni <sup>+2</sup> ]**
1	10.8
5	2.8
7	-1.2
10	-7.2

\*\* Prédit beaucoup trop de Ni en solution

N.B.: Voici une autre constante pour Ni(OH)<sub>2</sub> tiré de Ball et al., 1980.  
Celle-ci est considérée car elle prédit mieux la solubilité.



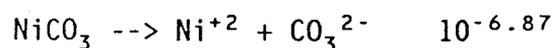
$$10^{10.8} = \frac{[\text{Ni}^{+2}]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$10.8 + 2 \log [\text{H}^+] = \log [\text{Ni}^{+2}]$$

$$10.8 - 2 \text{ pH} = \log [\text{Ni}^{+2}]$$

Tableau 21.29: Solubilité de Ni(OH)<sub>2</sub> en fonction du pH

pH	log [Ni <sup>+2</sup> ]
1	8.8
5	0.8
7	-3.2
10	-9.2



$$10^{-6.87} = [\text{Ni}^{+2}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$-6.87 - \log [\text{CO}_3^{2-}] = \log [\text{Ni}^{+2}]$$

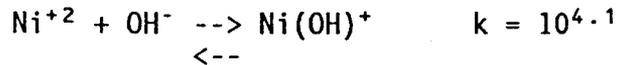
$$-6.87 - (-21.6 + 2 \text{ pH}) = \log [\text{Ni}^{+2}]$$

$$14.73 - 2 \text{ pH} = \log [\text{Ni}^{+2}]$$

Tableau 21.30: Solubilité de NiCO<sub>3</sub> en fonction du pH

pH	log [Ni <sup>2+</sup> ]
1	12.73
5	4.73
10	-5.27

N.B.; Ni(OH)<sub>2</sub> contrôle la solubilité de Ni<sup>2+</sup> et log [Ni<sup>2+</sup>] = 10.8 - 2 pH sera considéré pour la formation des complexes.



$$10^{4.1} = \frac{[\text{NiOH}^+]}{[\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]}$$

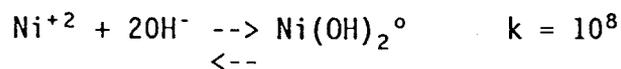
$$4.1 = \log [\text{NiOH}^+] - \log [\text{Ni}^{2+}] - \log [\text{OH}^-]$$

$$4.1 + \log [\text{Ni}^{2+}] + \log [\text{OH}^-] = \log [\text{NiOH}^+]$$

$$4.1 + (10.8 - 2 \text{ pH}) - 14 + \text{pH} = 0.9 - \text{pH} = \log [\text{NiOH}^+]$$

Tableau 21.31: Formation du complexe NiOH<sup>+</sup> en fonction du pH

pH	log [NiOH <sup>+</sup> ]
1	-0.1
5	-4.1
10	-9.1



$$\log \text{Ni}^{2+} + 2 \log [\text{OH}^-] + 8.0 = \log [\text{Ni(OH)}_2^{\circ}]$$

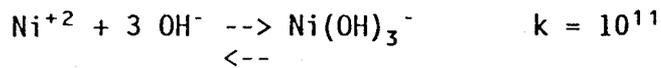
$$8.0 + (10.8 - 2 \text{ pH}) - 28 + 2 \text{ pH} = \log [\text{Ni(OH)}_2^{\circ}]$$

$$-9.2 = \log [\text{Ni(OH)}_2^{\circ}]$$

Tableau 21.32: Formation du complexe Ni(OH)<sub>2</sub><sup>°</sup> en fonction du pH

pH	log [Ni(OH) <sub>2</sub> <sup>°</sup> ]
1	-9.2
5	-9.2
10	-9.2

---



$$11 + \log [\text{Ni}^{+2}] + 3 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Ni}(\text{OH})_3^-]$$

$$11 + (10.8 - 2 \text{ pH}) + 3 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Ni}(\text{OH})_3^-] = -20.2 + \text{pH}$$

Tableau 21.33: Formation du complexe  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Ni}(\text{OH})_3^-]$
1	-19.2
5	-15.2
10	-10.2

Sort de Ni s'il y avait beaucoup de carbonates à l'équilibre avec l'atmosphère pour chaque pH.

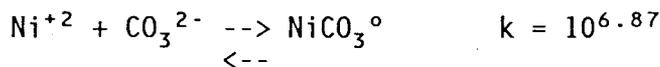


$$10^{2.14} = \frac{[\text{NiHCO}_3^+]}{[\text{Ni}^{+2}] [\text{HCO}_3^-]}$$

$$2.14 + \log [\text{Ni}^{+2}] + \log [\text{HCO}_3^-] = \log [\text{NiHCO}_3^+]$$

$$2.14 + 10.8 - 2 \text{ pH} + (-11.3 + \text{pH}) = \log [\text{NiHCO}_3^+]$$

$$1.64 - \text{pH} = \log [\text{NiHCO}_3^+]$$

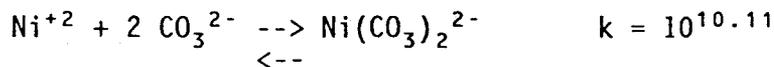


$$10^{6.87} = \frac{[\text{NiCO}_3^0]}{[\text{Ni}^{+2}] [\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$6.87 + \log [\text{Ni}^{+2}] + \log [\text{CO}_3^{2-}] = \log [\text{NiCO}_3^0]$$

$$6.87 + 10.8 (-21.6) = \log [\text{NiCO}_3^0]$$

$$-3.93 = \log [\text{NiCO}_3^0]$$



$$10^{10.11} = \frac{[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}]}{[\text{Ni}^{+2}] [\text{CO}_3^{2-}]^2}$$

$$10.11 + \log [\text{Ni}^{+2}] + 2 \log [\text{CO}_3^{2-}] = \log [\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$$

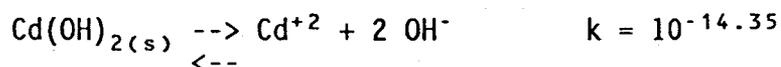
$$10.11 + (10.8 - 2 \text{ pH}) + 2 (-21.6 + 2 \text{ pH}) = \log [\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$$

$$-22.29 + 2 \text{ pH} = \log [\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$$

Tableau 21.34: Formation des complexes de bicarbonate et de carbonate avec le nickel

pH	log [NiHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]	log [NiCO <sub>3</sub> <sup>°</sup> ]	log [Ni(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup> ]
1	0.64	-3.93	
5	-3.36	-3.93	
7	-5.36	-3.93	-8.29
10	-8.36	-3.93	-2.29
11	-9.36	-3.93	-0.29
14	-12.36	-3.93	5.71

Diagramme de solubilité du cadmium



$$10^{-14.35} = [\text{Cd}^{+2}] [\text{OH}^-]^2$$

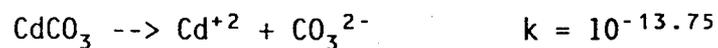
$$-14.35 - 2 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Cd}^{+2}]$$

$$-14.35 - 2(-14 + \text{pH}) = \log [\text{Cd}^{+2}]$$

$$13.65 - 2 \text{pH} = \log [\text{Cd}^{+2}]$$

Tableau 21.35: Solubilité de Cd(OH)<sub>2</sub> en fonction du pH

pH	log [Cd <sup>+2</sup> ]
1	11.65
5	3.65
10	-6.35



$$10^{-13.75} = [\text{Cd}^{+2}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$-13.75 - \log [\text{CO}_3^{2-}] = \log [\text{Cd}^{+2}]$$

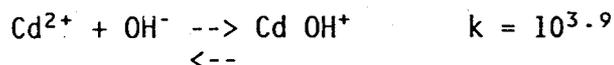
$$-13.75 - (-21.6 + 2 \text{pH}) = \log [\text{Cd}^{+2}]$$

$$7.85 - 2 \text{pH} = \log [\text{Cd}^{+2}]$$

Tableau 21.36: Solubilité de CdCO<sub>3</sub> en fonction du pH

pH	log [Cd <sup>+2</sup> ]
1	5.85
5	-2.15
10	-12.15

N.B.: Vu la faible quantité de Cd nous assumons que  $\text{CdCO}_3$  contrôle la solubilité de Cd tel que prédit par la théorie, donc,  $\log [\text{Cd}^{2+}] = 7.85 - 2 \text{ pH}$  servira à la formation des complexes.



$$10^{3.9} = \frac{[\text{Cd OH}^+]}{[\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-]}$$

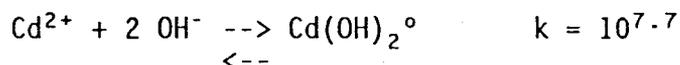
$$3.9 + \log [\text{Cd}^{2+}] + \log [\text{OH}^-] = \log [\text{CdOH}^+]$$

$$3.9 + (7.85 - 2 \text{ pH}) + (-14 + \text{pH}) = \log [\text{CdOH}^+]$$

$$-2.25 - \text{pH} = \log [\text{CdOH}^+]$$

Tableau 21.37: Formation du complexe  $\text{CdOH}^+$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Cd OH}^+]$
1	-3.25
5	-7.25
10	-12.25



$$10^{7.7} = \frac{[\text{Cd (OH)}_2^{\circ}]}{[\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-]^2}$$

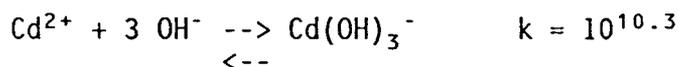
$$7.7 + \log [\text{Cd}^{2+}] + 2 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Cd(OH)}_2^{\circ}]$$

$$7.7 + (7.85 - 2 \text{ pH}) + 2 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Cd(OH)}_2^{\circ}]$$

$$-12.45 = \log [\text{Cd(OH)}_2^{\circ}]$$

Tableau 21.38: Formation du complexe  $\text{Cd(OH)}_2^{\circ}$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Cd(OH)}_2^{\circ}]$
1	-12.45
5	-12.45
10	-12.45



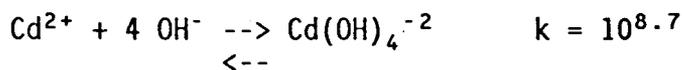
$$10.3 + \log [\text{Cd}^{2+}] + 3 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Cd (OH)}_3^-]$$

$$10.3 + (7.85 - 2 \text{ pH}) + 3 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Cd (OH)}_3^-]$$

$$-23.85 + \text{pH} = \log [\text{Cd(OH)}_3^-]$$

Tableau 21.39: Formation du complexe  $\text{Cd(OH)}_3^-$  en fonction du pH

pH	log [Cd(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup> ]
1	-22.85
5	-18.85
10	-13.85



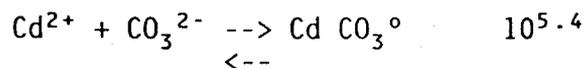
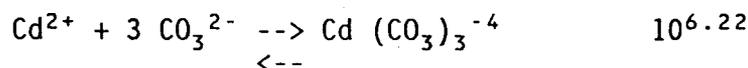
$$8.7 + \log [\text{Cd}^{2+}] + 4 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Cd(OH)}_4^{-2}]$$

$$8.7 + (7.85 - 2 \text{ pH}) + 4 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Cd(OH)}_4^{-2}]$$

$$-39.45 + 2 \text{ pH} = \log [\text{Cd(OH)}_4^{-2}]$$

Tableau 21.40: Formation du complexe  $\text{Cd(OH)}_4^{-2}$  en fonction du pH

pH	log [Cd(OH) <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ]
1	-37.45
5	-29.45
10	-19.45



$$10^{5.4} = \frac{[\text{CdCO}_3^0]}{[\text{Cd}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$5.4 + \log [\text{Cd}^{2+}] + \log [\text{CO}_3^{2-}] = \log [\text{CdCO}_3^0]$$

$$\text{si CdCO}_{3(s)} \text{ contrôle } \rightarrow 5.4 + (7.85 - 2 \text{ pH}) + (-21.6 + 2 \text{ pH}) = \log [\text{CdCO}_3^0]$$

$$-8.35 = \log [\text{CdCO}_3^0]$$

$$10^{6.22} = \frac{[\text{Cd(CO}_3)_3^{-4}]}{[\text{Cd}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]^3}$$

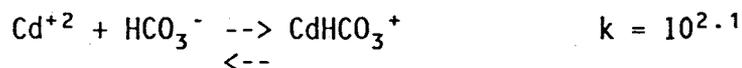
$$6.22 + \log [\text{Cd}^{2+}] + 3 \log [\text{CO}_3^{2-}] = \log [\text{Cd(CO}_3)_3^{-4}]$$

$$6.22 + (7.85 - 2 \text{ pH}) + 3 (-21.6 + 2 \text{ pH}) = \log [\text{Cd(CO}_3)_3^{-4}]$$

$$-50.73 + 4 \text{ pH} = \log [\text{Cd(CO}_3)_3^{-4}]$$

Tableau 21.41: Formation des complexes de carbonate et de bicarbonate en fonction du pH

pH	log [CdCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> ]	log [Cd(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup> ]	-log [CdHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]
1	-8.35	-46.73	-2.35
2	-8.35	-42.73	
5	-8.35	-30.74	-6.35
7	-8.35	-22.73	-8.35
10	-8.35	-10.73	-11.35
11	-8.35	-6.27	
14	-8.35	5.27	-15.35



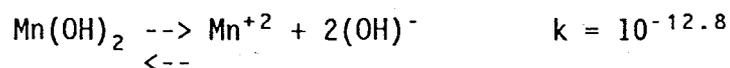
$$10^{2.1} = \frac{[\text{CdHCO}_3^+]}{[\text{Cd}^{+2}] [\text{HCO}_3^-]}$$

$$2.1 + \log [\text{Cd}^{+2}] + \log [\text{HCO}_3^-] = \log [\text{CdHCO}_3^+]$$

$$2.1 + 7.85 - 2 \text{ pH} + (-11.3 + \text{pH}) = \log [\text{CdHCO}_3^+]$$

$$-1.35 - \text{pH} = \log [\text{CdHCO}_3^+]$$

Diagramme de solubilité du manganèse



$$10^{-12.8} = [\text{Mn}^{+2}] [\text{OH}^-]^2$$

$$-12.8 - 2 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Mn}^{+2}]$$

$$-12.8 - 2 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Mn}^{+2}]$$

$$15.2 - \text{pH} = \log [\text{Mn}^{+2}]$$

Tableau 21.42: Soluilité de Mn(OH)<sub>2</sub> en fonction du pH

pH	log [Mn <sup>+2</sup> ]
1	13.2
5	5.2
10	-4.8

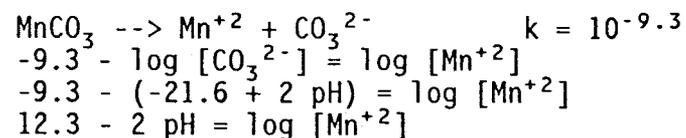
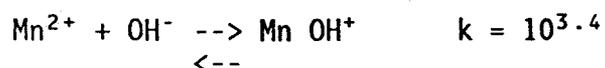


Tableau 21.43: Solubilité de  $\text{MnCO}_3$  en fonction du pH

pH	log $[\text{Mn}^{2+}]$
1	10.3
5	2.3
10	-7.7

N.B.:  $\text{MnCO}_3$  semble contrôler la solubilité de  $\text{Mn}^{2+}$  donc,  $\log [\text{Mn}^{2+}] = 12.3 - 2 \text{ pH}$  pour la formation des complexes



$$10^{3.4} = \frac{[\text{Mn OH}^+]}{[\text{Mn}^{2+}] [\text{OH}^-]}$$

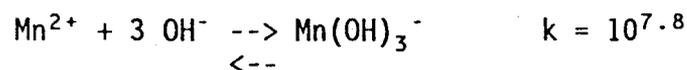
$$3.4 + \log [\text{Mn}^{2+}] + \log [\text{OH}^-] = \log [\text{MnOH}^+]$$

$$3.4 + (12.3 - 2 \text{ pH}) + (-14 + \text{pH}) = \log [\text{MnOH}^+]$$

$$1.7 - \text{pH} = \log [\text{MnOH}^+]$$

Tableau 21.44: Formation du complexe  $\text{MnOH}^+$  en fonction du pH

pH	log $[\text{Mn OH}^+]$
1	0.7
5	-3.3
10	-8.3



$$10^{7.8} = \frac{[\text{Mn(OH)}_3^-]}{[\text{Mn}^{2+}] [\text{OH}^-]^3}$$

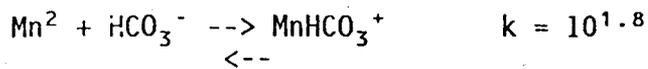
$$7.8 + \log [\text{Mn}^{2+}] + 3 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Mn(OH)}_3^-]$$

$$7.8 + (12.3 - 2 \text{ pH}) + 3 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Mn(OH)}_3^-]$$

$$-21.9 + \text{pH} = \log [\text{Mn(OH)}_3^-]$$

Tableau 21.45: Formation du complexe  $\text{Mn(OH)}_3^-$  en fonction du pH

pH	log $[\text{Mn OH}^+]$
1	-20.9
5	-16.9
10	-11.9



$$10^{1.8} = \frac{[\text{MnHCO}_3^+]}{[\text{Mn}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]}$$

$$1.8 + \log [\text{Mn}^{2+}] + \log [\text{HCO}_3^-] = \log [\text{MnHCO}_3^+]$$

$$1.8 + (12.3 - 2 \text{ pH}) + (-11.3 + \text{pH}) = \log [\text{MnHCO}_3^+]$$

$$1.8 + 12.3 - 2 \text{ pH} - 11.3 + \text{pH} = \log [\text{MnHCO}_3^+]$$

$$2.8 - \text{pH} = \log [\text{MnHCO}_3^+]$$

Tableau 21.46: Formation du complexe  $\text{MnHCO}_3^+$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{MnHCO}_3^+]$
1	1.8
5	-2.2
10	-7.2

Concentration de  $\text{HCO}_3^-$  en fonction du pH à l'équilibre dans un système ouvert à l'atmosphère

$$10^{-6.3} = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$-6.3 = \log [\text{HCO}_3^-] + \log [\text{H}^+] - \log [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$-6.3 + \log (1 \times 10^{-5}) - \log [\text{H}^+] = \log [\text{HCO}_3^-]$$

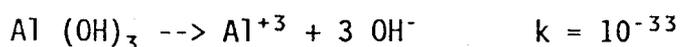
$$-6.3 - 5 + \text{pH} = \log [\text{HCO}_3^-]$$

$$-11.3 + \text{pH} = \log [\text{HCO}_3^-]$$

Tableau 21.47: Teneur en carbonate et en bicarbonate en fonction du pH si l'équilibre est atteint

pH	$\log [\text{HCO}_3^-]$	$\log [\text{CO}_3^{2-}]$
1	-10.3	-19.6
5	-6.3	-11.6
7	-4.3	-7.6
8	-3.3	-5.6
10	-1.3	-1.6
14	2.7	6.4

### Diagramme de solubilité de l'aluminium



$$10^{-33} = [\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

$$-33 = \log [\text{Al}^{3+}] + 3 \log [\text{OH}^-]$$

$$-33 - 3(-14 + \text{pH}) = \log [\text{Al}^{3+}]$$

$$9 - 3 \text{ pH} = \log [\text{Al}^{3+}]$$

Tableau 21.48: Solubilité de  $Al(OH)_3$  en fonction du pH

pH	log $[Al^{+3}]$
1	6
5	-6
10	-21

N.B.: La solubilité de  $Al^{+3}$  est contrôlée par  $Al(OH)_3$  donc, pour la formation des complexes  $\log [Al^{+3}] = 9 - 3 \text{ pH}$



$$10^{9.27} = \frac{[AlOH^{2+}]}{[Al^{+3}] [OH^-]}$$

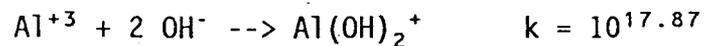
$$9.27 + \log [Al^{+3}] + \log [OH^-] = \log [AlOH^{2+}]$$

$$9.27 + (9 - 3 \text{ pH}) + (-14 + \text{pH}) = \log [AlOH^{2+}]$$

$$4.27 - 2 \text{ pH} = \log [AlOH^{2+}]$$

Tableau 21.49: Formation du complexe  $AlOH^{2+}$  en fonction du pH

pH	log $[AlOH^{2+}]$
1	2.27
5	-5.73
10	-15.73



$$10^{17.87} = \frac{[Al(OH)_2^+]}{[Al^{+3}] [OH^-]^2}$$

$$17.87 + \log [Al^{+3}] + 2 \log [OH^-] = \log [Al(OH)_2^+]$$

$$17.87 + (9 - 3 \text{ pH}) + 2 (-14 + \text{pH}) = \log [Al(OH)_2^+]$$

$$17.87 + 9 - 3 \text{ pH} - 2.8 + 2 \text{ pH} = \log [Al(OH)_2^+]$$

$$-1.13 - \text{pH} = \log [Al(OH)_2^+]$$

Tableau 21.50: Formation du complexe  $Al(OH)_2^+$  en fonction du pH

pH	log $[Al(OH)_2^+]$
1	-2.13
5	-6.13
10	-11.13

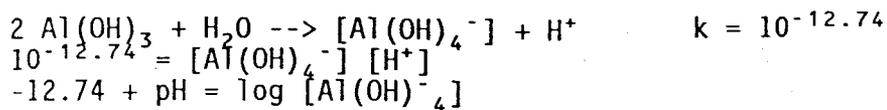
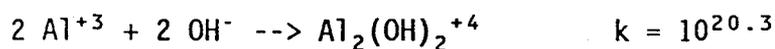


Tableau 21.51: Formation du complexe  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$
1	-11.74
5	-7.74
10	-2.74



$$10^{20.3} = \frac{[\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}]}{[\text{Al}^{+3}]^2 [\text{OH}^-]^2}$$

$$20.3 + 2 \log [\text{Al}^{+3}] + 2 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}]$$

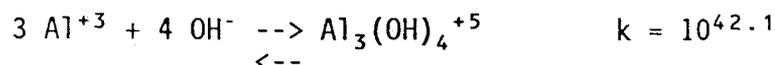
$$20.3 + 2(9 - 3 \text{pH}) + 2(-14 + \text{pH}) = \log [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}]$$

$$20.3 + 18 - 6 \text{pH} - 28 + 2 \text{pH} = \log [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}]$$

$$10.3 - 4 \text{pH} = \log [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}]$$

Tableau 21.52: Formation du complexe  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}]$
1	6.3
3	-1.7
5	-9.7
10	-29.7



$$10^{42.1} = \frac{[\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}]}{[\text{Al}^{+3}]^3 [\text{OH}^-]^4}$$

$$42.1 + 3 \log [\text{Al}^{+3}] + 4 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}]$$

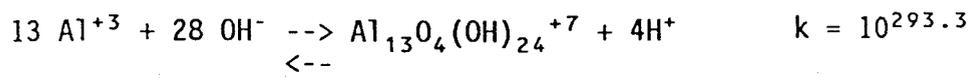
$$42.1 + 3(9 - 3 \text{pH}) + 4(-14 + \text{pH}) = \log [\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}]$$

$$42.1 + 27 - 9 \text{pH} - 56 + 4 \text{pH} = \log [\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}]$$

$$13.1 - 5 \text{pH} = \log [\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}]$$

Tableau 21.53: Formation du complexe  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}]$
1	8.1
5	-11.9
10	-36.9



$$10^{293.3} = \frac{[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}]}{[\text{Al}^{+3}]^{13} [\text{OH}^-]^{28}}$$

$$293.3 + 13 \log [\text{Al}^{+3}] + 28 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}]$$

$$293.3 + 13 (9 - 3 \text{ pH}) + 28 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}]$$

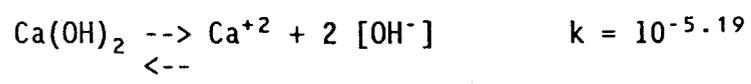
$$293.3 + 117 - 39 \text{ pH} - 392 + 28 \text{ pH} = \log [\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}]$$

$$18.3 - 11 \text{ pH} = \log [\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}]$$

Tableau 21.54: Formation du complexe  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}]$
1	7.3
5	-36.7
10	-91.7

Diagramme de solubilité du calcium



$$10^{-5.19} = \frac{[\text{Ca}^{+2}] [\text{OH}^-]^2}{}$$

$$-5.19 - 2 \log [\text{OH}^-] = \log [\text{Ca}^{+2}]$$

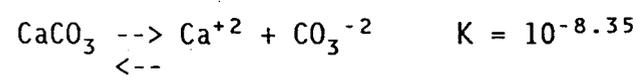
$$-5.19 - 2 (-14 + \text{pH}) = \log [\text{Ca}^{+2}]$$

$$-5.19 + 28 - 2 \text{ pH} = \log [\text{Ca}^{+2}]$$

$$22.81 - 2 \text{ pH} = \log [\text{Ca}^{+2}]$$

Tableau 21.55: Solubilité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{Ca}^{+2}]$
1	20.81
5	12.81
10	2.81



$$10^{-8.35} = \frac{[\text{Ca}^{+2}] [\text{CO}_3^{-2}]}{}$$

$$-8.35 - \log [\text{CO}_3^{-2}] = \log [\text{Ca}^{+2}]$$

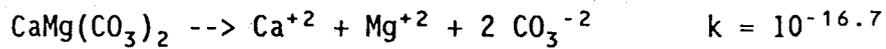
$$-8.35 - (-21.6 + 2 \text{ pH}) = \log [\text{Ca}^{+2}]$$

$$-8.35 + 21.6 - 2 \text{ pH} = \log [\text{Ca}^{+2}]$$

$$13.25 - 2 \text{ pH} = \log [\text{Ca}^{+2}]$$

Tableau 21.56: Solubilité de  $\text{CaCO}_3$  en fonction du pH

pH	log $[\text{Ca}^{+2}]$
1	11.25
5	3.25
10	-6.75



$$10^{-16.7} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{Mg}^{+2}] [\text{CO}_3^{-2}]^2$$

$$-16.7 - \log [\text{Mg}^{+2}] - 2 \log \text{CO}_3^{-2} = \log [\text{Ca}^{+2}]$$

$$-16.7 - (14.14 - 2 \text{pH})^* - 2(-21.6 + 2 \text{pH}) = \log [\text{Ca}^{+2}]$$

$$30.84 + 2 \text{pH} + 43.2 - 4 \text{pH} = \log [\text{Ca}^{+2}]$$

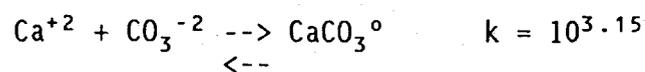
$$12.36 - 2 \text{pH} = \log [\text{Ca}^{+2}]$$

\*6 En prenant que  $\text{MgCO}_3$  contrôle la solubilité de  $\text{Mg}^{+2}$  (voir suite)

Tableau 21.57: Solubilité de  $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$  en fonction du pH

pH	log $[\text{Ca}^{+2}]$
1	10.36
5	2.36
9.2	-6.1
10	-7.64

N.B.: La solubilité de  $\text{Ca}^{+2}$  semble contrôlée par  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  donc,  $\log (\text{Ca}^{+2}) = 12.36 - 2 \text{pH}$



$$10^{3.15} = \frac{[\text{CaCO}_3^0]}{[\text{Ca}^{+2}] [\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$3.15 + \log [\text{Ca}^{+2}] + \log [\text{CO}_3^{-2}] = \log [\text{CaCO}_3^0]$$

$$3.15 + (12.36 - 2 \text{pH}) + (-21.6 + 2) = \log [\text{CaCO}_3^0]$$

$$-6.1 = \log [\text{CaCO}_3^0]$$

Tableau 21.58: Formation du complexe  $\text{CaCO}_3^0$  en fonction du pH

pH	log $[\text{CaCO}_3^0]$
1	-6.1
5	-6.1
10	-6.1

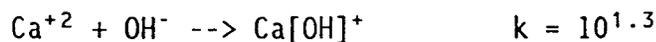


$$10^{1.0} = \frac{[\text{CaHCO}_3^+]}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]}$$

$1.0 + \log [\text{Ca}^{2+}] + \log [\text{HCO}_3^-] = \log [\text{CaHCO}_3^+]$   
 $1.0 + (12.36 - 2 \text{ pH}) + (-11.3 + \text{pH}) = \log [\text{CaHCO}_3^+]$   
 $1.0 + 12.36 - 2 \text{ pH} - 11.3 + \text{pH} = \log [\text{CaHCO}_3^+]$   
 $2.06 - \text{pH} = \log [\text{CaHCO}_3^+]$

Tableau 21.59: Formation du complexe CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> en fonction du pH

pH	log [CaHCO <sub>3</sub> ]
1	1.06
5	-2.94
10	-7.94

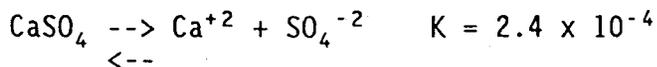


$$10^{1.3} = \frac{[\text{CaOH}^+]}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]}$$

$1.3 + \log [\text{Ca}^{2+}] + \log [\text{OH}^-] = \log [\text{CaOH}^+]$   
 $1.3 + (12.36 - 2 \text{ pH}) * 1 + (-14 + \text{pH}) = \log [\text{CaOH}^+]$   
 $1.3 + (22.81 - 2 \text{ pH}) + (-14 + \text{pH}) * 2 = \log \text{CaOH}^+$   
 $-0.34 - \text{pH} = \log [\text{CaOH}^+] \text{ --> contrôle par CaMg(CO}_3)_2 = *1$   
 $10.11 - \text{pH} = \log [\text{CaOH}^+] \text{ --> contrôle par Ca(OH)}_2 = *2$

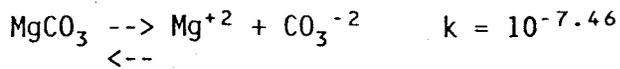
Tableau 21.60: Formation du complexe CaOH<sup>+</sup> en fonction du pH

pH	log [CaOH <sup>+</sup> ]*1	log [CaOH <sup>+</sup> ]*2
1	-1.34	9.11
5	-5.34	5.11
10	-10.34	0.11



2.4 x 10<sup>-4</sup> = [Ca<sup>2+</sup>] [SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>] CaSO<sub>4</sub> est donc très soluble si SO<sub>4</sub> ≈ 10<sup>-3</sup> mol/L

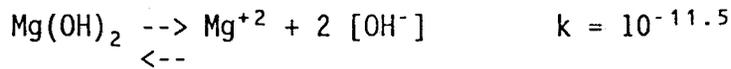
### Diagramme de solubilité du magnésium



$$\begin{aligned} -7.46 - \log [\text{CO}_3^{-2}] &= \log [\text{Mg}^{+2}] \\ -7.46 - (-21.6 + 2 \text{ pH}) &= \log [\text{Mg}^{+2}] \\ 14.14 - 2 \text{ pH} &= \log [\text{Mg}^{+2}] \end{aligned}$$

Tableau 21.61: Solubilité de  $\text{MgCO}_3$  en fonction du pH

pH	log $[\text{Mg}^{+2}]$
1	12.14
5	4.14
10	-5.86



$$\begin{aligned} -11.5 - 2 \log [\text{OH}^-] &= \log [\text{Mg}^{+2}] \\ -11.5 - 2 (-14 + \text{pH}) &= \log [\text{Mg}^{+2}] \\ 16.5 - 2 \text{ pH} &= \log [\text{Mg}^{+2}] \end{aligned}$$

Tableau 21.62: Solubilité de  $\text{Mg(OH)}_2$  en fonction du pH

pH	log $[\text{Mg}^{+2}]$
1	14.5
5	6.5
10	-3.5

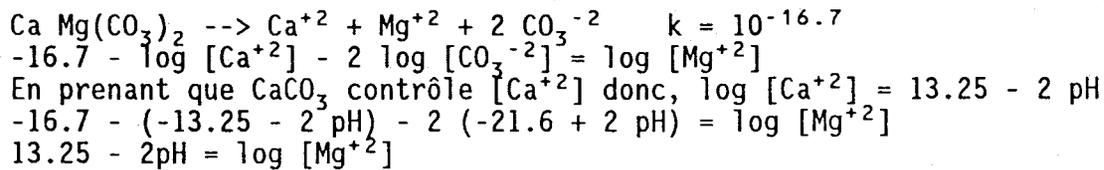


Tableau 21.63: Solubilité de  $\text{CaMg(CO}_3)_2$  en fonction du pH

pH	log $[\text{Mg}^{+2}]$
1	11.25
5	3.25
10	-6.75

---



$$2.88 + \log [\text{Mg}^{+2}] + \log [\text{CO}_3^{-2}] = \log [\text{MgCO}_3^{\circ}]$$

En prenant que  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  contrôle la solubilité de  $\text{Mg}^{+2}$  donc,  $\log [\text{Mg}^{+2}] = 13.25 - 2 \text{ pH}$

$$2.88 + 13.25 - 2 \text{ pH} - 21.6 + 2 \text{ pH} = \log [\text{MgCO}_3^{\circ}]$$

$$-5.47 = \log [\text{MgCO}_3^{\circ}] = \text{constante en fonction du pH}$$



$$2.58 + \log [\text{Mg}^{+2}] + \log [\text{OH}^-] = \log [\text{MgOH}^+]$$

1er cas: Les points expérimentaux démontrent que  $\text{CO}_3^{-2}$  est présent en quantité trop faible pour contrôler la solubilité de  $\text{Mg}^{+2}$  c'est donc  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  qui la contrôle et  $\log [\text{Mg}^{+2}] = 16.5 - 2 \text{ pH}$

$$2.58 + (16.5 - 2 \text{ pH}) + (-14 + \text{pH}) = \log [\text{MgOH}^+]$$

$$5.08 - \text{pH} = \log [\text{MgOH}^+]$$

2e cas: Contrôle de  $\text{Mg}^{+2}$  par  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  donc,  $\log [\text{Mg}^{+2}] = 13.25 - 2 \text{ pH}$

$$2.58 + (13.25 - 2 \text{ pH}) + (-14 + \text{pH}) = \log [\text{MgOH}^+]$$

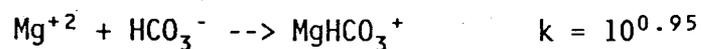
$$1.83 - \text{pH} = \log [\text{MgOH}^+]$$

Tableau 21.64: Formation du complexe  $\text{MgOH}^+$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{MgOH}^+]*1$	$\log [\text{MgOH}^+]*2$
1	4.08	0.83
5	0.08	-3.17
10	-4.92	-8.17

\*1= contrôle par  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (cas le plus probable ici)

\*2= contrôle par  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$



$$10^{0.95} = \frac{[\text{MgHCO}_3^+]}{[\text{Mg}^{+2}] [\text{HCO}_3^-]}$$

$$0.95 + \log [\text{Mg}^{+2}] + \log [\text{HCO}_3^-] = \log [\text{MgHCO}_3^+]$$

$$0.95 + (14.14 - 2\text{pH})*1 + (-11.3 - \text{pH}) = \log [\text{MgHCO}_3^+]$$

$$0.95 + 14.14 - 2 \text{ pH} - 11.3 + \text{pH} = \log [\text{MgHCO}_3^+]$$

$$3.79 - \text{pH} = \log [\text{MgHCO}_3^+]$$

Tableau 21.64: Formation du complexe  $\text{MgHCO}_3^+$  en fonction du pH

pH	$\log [\text{MgHCO}_3^+]$ *1
1	2.79
5	-1.21
10	-6.21

\*1 = Ici on doit supposer que  $\text{MgCO}_3$  contrôle la solubilité de  $\text{Mg}^{+2}$  car si les carbonates sont insuffisamment présents, il n'y aurait pas de  $\text{MgHCO}_3^+$

rapport au % solubilisé (3 à 9 unités de %) ainsi que celle du cuivre (0 à 9 unités de %). De façon générale, cette reprécipitation amène une réduction réelle moyenne d'environ 5 unités de %.

Le fer voit sa teneur doublé ou triplé dans les boues car le  $\text{Fe}^{2+}$  est transformé en  $\text{Fe}^{3+}$  qui est passablement insoluble à pH 2.8 (voir chapitre 8). Cette augmentation de fer n'est pas problématique car le fer n'est pas considéré comme toxique et n'est, donc, pas réglementé, en fait, il semble qu'un apport de fer soit bénéfique pour l'agriculture (Matthews, 1984). Pb, Cr sont peu solubilisés et les écarts entre les valeurs de solubilisation dans le réacteur et l'enlèvement réel sont principalement dus à des variations dans les analyses (0 à 5%). L'aluminium solubilise légèrement et l'enlèvement moyen se situe aux environs de 5%. Un pH plus faible lors de la solubilisation serait requis pour augmenter cette solubilisation (voir chapitre 8).

## **2 Effet de la température du % de solides totaux et du % d'inoculum sur le coefficient de résistance spécifique à la filtration ( $r_{0,5}$ )**

L'annexe 20 présente les résultats permettant le calcul de  $r_{0,5}$ . Le coefficient de résistance spécifique à la filtration augmente avec la diminution de la température (Tableau 7.4). A 8°C et 14°C, 1 Kg Percol 757/t de boue sèche est requis pour abaisser le  $r_{0,5}$  à moins de  $8 \times 10^{12}$  m/kg, valeur acceptable pour l'usage de filtre presse à plateaux (Degrémont, 1978). A ces 2 températures, 3 minutes de filtration sont insuffisantes pour atteindre de fortes teneurs en solides totaux lors de la filtration. Il est cependant possible d'obtenir de bonnes siccités de gâteaux en utilisant 1 Kg Percol/757/t boue sèche et un temps de filtration supérieur soit de 6 à 10 minutes.

Tableau 7.4: Coefficient de résistance spécifique à la filtration ( $r_{0.5}$ ) en fonction de la température, du pourcentage d'inoculum et du pourcentage de solides totaux avec les boues de la Haute-Bécancour

Température (°C)	Coefficient de résistance spécifique ( $10^{12}$ m/kg)		
	8°C	14°C	20°C
% d'inoculum (%)			
Boue nature	(kg poly/t boue sèche)	(kg poly/t boue sèche)	(kg poly/t boue sèche)
			0 13.5 (5.3) <sup>1</sup> 1 4.06 (15.1) <sup>1</sup> 3 4.29 (11.9) <sup>1</sup>
10			0 7.70 (9.35) <sup>1</sup> 1 3.80 (15.7) <sup>1</sup> 2 3,68 (---)
20	0 47.0 (19.5) <sup>2</sup> 1 3.08 (6.43) <sup>1</sup> 2	0 14.2 (6.3) <sup>1</sup> 1 6.12 (9.6) <sup>1</sup> 2 8.28 (5.0) <sup>1</sup>	1.28% ST <sup>4</sup> 2.37 % ST 3.28% ST 0 1.13 (24.1) <sup>1</sup> 2.33 (18.5) <sup>1</sup> 6.80 (9.9) <sup>3</sup> 1 1.17 (24.1) <sup>1</sup> 2.33 (20.7) <sup>1</sup> 3.56 (16.6) <sup>3</sup> 3 2.52 (22.8) <sup>1</sup> 1.89 (20.2) <sup>1</sup> 4.32 (12.5) <sup>3</sup>
30			0 10.12 (13.02) <sup>1</sup> 1 3.83 (11.0) <sup>1</sup> 2 5.40 (7.1) <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Le chiffres entre parenthèses représentent le % de solides totaux obtenu après 3 min. de filtration sauf si indication contraire (siccité du gâteau)

<sup>2</sup> Après 10 min. de filtration au lieu de 3 min.

<sup>3</sup> Après 6 min. de filtration au lieu de 3 min. qui ne suffisent pas.

<sup>4</sup> % ST = % de solides totaux présent dans le réacteur au cours de la solubilisation.

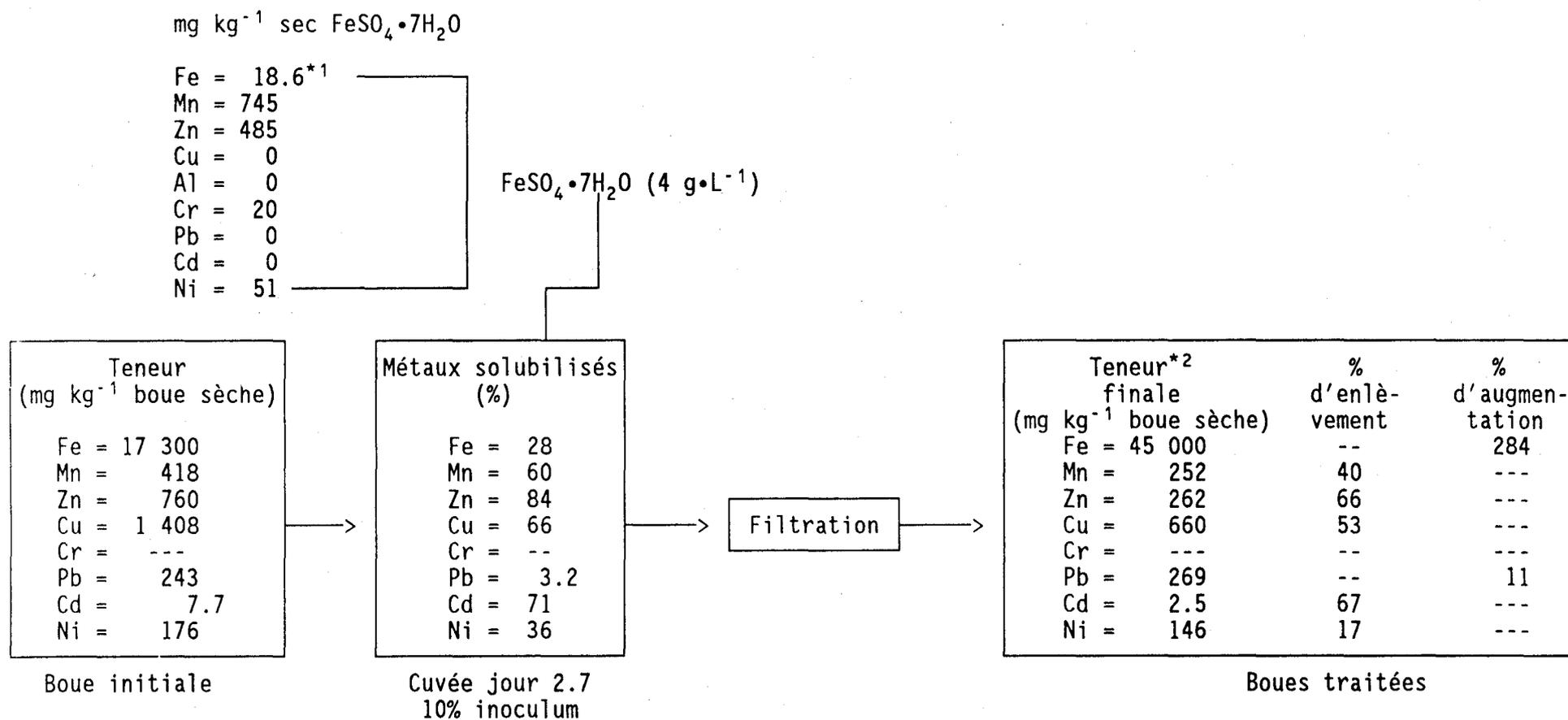
Le pourcentage d'inoculum optimal pour faire la filtration semble être 20% puisque la comparaison des valeurs à 2.38% et 20% d'inoculum aux pourcentages d'inoculum de 10% d'inoculum (2% ST) et 30% (2% ST), il ressort qu'à 20% d'inoculum, aucun ajout de polymère n'est requis pour avoir un  $r_{0.5}$  inférieur à  $8 \times 10^{12}$  m/kg et que la siccité du gâteau se situe à 18.5% ST comparativement à 9.35% ST pour 10% d'inoculum et 13.0% ST à 30% d'inoculum. Ceci est fort heureux puisqu'il a été mentionné au chapitre 4 que 20% d'inoculum est aussi la valeur optimale pour la solubilisation.

Le pourcentage de solides totaux influence grandement la filtrabilité, moins il y a de solides présents plus le coefficients  $r_{0.5}$  est faible et plus la siccité du gâteau obtenu est grande; siccité de 24.1% à 1.28% ST contre 18.5% à 2.38% ST et 9.9% à 3.28% ST (Tableau 7.4). Néanmoins, les valeurs de  $r_{0.5}$  et de siccité du gâteau de boue à 2.38% ST (dans le réacteur) sont très bonnes et ne requièrent pas d'ajout de polymère à 20°C. Comme il a déjà été conclu que ce % de ST semble optimal (efficacité versus coût), il est important de noter que la filtration se fait efficacement à ce % de ST et à cette température. Globalement, un fonctionnement entre 2 et 2.5% ST dans le réacteur à des températures de 8 à 20°C et 20% d'inoculum permet une filtration efficace qui prendra plus de temps et 1 Kg de Percol/t sèche pour de basses températures (8°C à 14°C). Mais, comme il a été démontré qu'avec un minimum de précautions, il est possible de maintenir la température des digesteurs aérobie entre 13°C et 25°C à l'année longue en Ontario (Ahlberg et Boyko, 1972), il ne devrait pas y avoir de problèmes importants à ce sujet. Il faut toujours se rappeler qu'actuellement la plupart des usines québécoises d'épuration opèrent déjà une filtration en tout temps sur des filtres presse à bande et que par conséquent, les problèmes de filtration ne devraient pas augmenter. Les coûts de déshydratation pourraient en réalité diminuer car le procédé résulte en des

économies substantielles de polymère qui se vend 5.50\$/kg et les stations en utilisent souvent de 3 à 5 kg de Percol 757/t boue sèche (16.5\$ à 27.5\$/t boue sèche). Avec le procédé, la consommation de polymère serait nulle à 20°C et de 1 Kg/t sèche à 8 et 14°C.

### 3 Suivi des métaux lors des tests de filtrabilité

Les figures 7.1 à 7.9 font état du suivi des métaux tout au long du procédé (solubilisation et séparation solide-liquide) pour les diverses cuvées. De façon générale, le % d'enlèvement réel est légèrement inférieure au pourcentage de solubilisation dans le réacteur pour Mn et Zn car le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en contient et la méthode de calcul implique un biais tel qu'expliqué à la section 7.1. Cependant, la forte baisse de 30 unité de % pour Mn de la figure 7.6 s'explique aussi par le fait qu'avec 3.21% de solides totaux dans le réacteur, la complexation organométallique du Mn et du Zn a pu être favorisée lors de la filtration. Cu, Cd et Ni sont aussi passablement retenus (-12 unité de %) lors de cet essai. Il faut aussi noter qu'au jour 2, les conditions de pH et de POR étaient de 2.94 (Annexe 8) et 378 mV. Au niveau du POR, il s'agit d'une valeur non-optimale et il vaudrait mieux attendre le jour 2.7 (Figure 7.7) où le pH = 2.76 et le POR = 541 mV (annexe 8). Sur la figure 7.7, au jour 2.7 à 3.21% ST, il n'y a pas une reprécipitation ou une recomplexation aussi importante des métaux (Mn = -20 unité de %, Cu = -5, Zn = -5, Ni = -7) seul Cd semble problématique et ici la précision d'une mesure de 3.6 mg Cd/kg peut être mise en doute. Donc, même avec des teneurs élevées (3.21%) de solides totaux, les phénomènes réels (moins effet du Mn et Zn dans  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) de reprécipitation ou recomplexation sont minimisés si la séparation solide-liquide est opérée lorsque le pH et le POR sont à des valeurs optimales. La cuvée avec 1.29% ST ne subit pas cet effet même si les paramètres au jour 1.2 (Figure 7.8), pH = 2.89 et



\*<sup>1</sup> La teneur est en pourcentage car il s'agit du composant majeur

\*<sup>2</sup> Avec 1 Kg de Percol 757 / kg de boue sèche lors de la filtration

Figure 7.1: Suivi des métaux effectué lors de la cuvée avec 10% d'inoculum au jour 2.7 (20°C, 2%ST) sur les boues de la Haute-Bécancour.