

Record Number:**Author, Monographic:** Couillard, D.//Mercier, G.//Piché, I.//Tyagi, R. D.**Author Role:****Title, Monographic:** Étude sur 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 résiduaire**Translated Title:****Reprint Status:****Edition:****Author, Subsidiary:****Author Role:****Place of Publication:** Québec**Publisher Name:** INRS-Eau**Date of Publication:** 1988**Original Publication Date:** Décembre 1988**Volume Identification:****Extent of Work:** ix, 123**Packaging Method:** pages incluant 3 annexes**Series Editor:****Series Editor Role:****Series Title:** INRS-Eau, Rapport de recherche**Series Volume ID:** 264**Location/URL:****ISBN:** 2-89146-261-0**Notes:** Rapport annuel 1988-1989**Abstract:** Rapport rédigé pour le Centre québécois de valorisation de la biomasse (CQVB)
Avec R262 et R263 et R265
20.00\$**Call Number:** R000264**Keywords:** rapport/ ok/ dl

ÉTUDE SUR 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

Rapport scientifique No 264

Présenté au

Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse

par

Couillard, Denis

Mercier, Guy

Piché, Isabelle

Tyagi, Rajeshwar Dayal

Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau)

Université du Québec

2700, rue Einstein - C.P. 7500

Sainte-Foy (Québec)

G1V 4C7

Décembre 1988

REMERCIEMENTS

Les auteurs adressent leurs remerciements au Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (subvention OGP0004984 et OGP0006514), au ministère de l'Éducation du Québec (subvention 89-EQ-3029), aux programmes de développements académiques du réseau de l'Université du Québec, au programme de recherche en conservation du sol et de l'eau de l'entente auxiliaire Canada-Québec sur le développement agro-alimentaire et aux programmes d'emploi pour étudiants d'été (DEFI-87, DEFI-88, bourse du 1er cycle CRSNG) qui ont financé la moitié des dépenses reliées au projet. L'autre partie des dépenses a été supportée par le Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse (CQVB).

PARTICIPANTS À L'ÉTUDE*

COUILLARD, D.	Professeur - génie chimique (01-07-87 au -)**
TYAGI, R.D.	Professeur - génie chimique (01-07-87 au -)
JAIN, D.K.	Associé de recherche - microbiologie (11-04-88 au 11-11-88)
TRAN, F.	Associé de recherche - génie chimique (01-07-87 au 31-08-88)
BURELLE, S.	Assistante de recherche - génie chimique (14-11-88 au -)
GARIÉPY, S.	Assistant de recherche - génie rural (14-09-87 au 30-06-88)
MERCIER, G.	Assistant de recherche - chimiste (01-08-88 au -)
DUBREUIL, B.	Professionnel responsable du laboratoire (***)
BASTILLE, C.	Technicien - chimie analytique (***)
BÉLANGER, D.	Technicien - génie chimique (07-01-88 au 31-03-88)
BÉLOUADI, C.	Technicien - chimie (01-07-87 au 31-12-87)
BERTHIAUME, F.	Technicien - environnement (27-06-88 au 06-09-88)
CHARTIER, M.	Technicienne - chimie (09-05-88 au 09-09-88****)
DALPE, P.	Technicien - génie chimique (***)
DUSSAULT, S.	Technicienne (***)
FOURNIER, F.	Technicien - assainissement (06-09-88 au -)
GEOFFROY, M.	Technicienne (***)
GOUVEIA, S.	Technicienne - biochimie (16-05-88 au 09-09-88*****)
MARTINEAU, B.	Technicienne - biologie (01-07-87 au 31-12-87)
PARENT, A.	Technicien (***)
PARENT, E.	Technicienne
ST-PIERRE, S.	Technicienne - chimie analytique (***)
VEILLEUX, B.	Technicien de laboratoire (**)
WAGNER, E.	Technicien - assainissement (08-02-88 au 15-07-88)

* Au besoin, plusieurs étudiants gradués (A. Bédard, L.M. Barrette, M. Lafond, J. Lareau, Y. Lefebvre, I. Piché, P.A. Thompson, E. Van Bochove) ont assisté ou aidé les techniciens et les assistants de recherche lors des surcroît de travail.

** Période de la participation au projet (souvent à temps partiel). Un tirait signifie que la personne participe encore au projet.

*** Techniciens spécialisés employés pendant une période limitée pour effectuer certaines analyses spécialisées ou pour opérer des appareils sophistiqués.

**** Du 26-10-87 au 15-12-88 et du 12-09-88 au 03-11-88 à raison de 3 jours/semaine.

***** Du 12-09-88 au 16-12-88 à raison de 1 journée/semaine.

ÉTUDE SUR 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 résiduaires

Rapport scientifique No 264

Présenté au

Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse

par

Couillard, Denis

Mercier, Guy

Piché, Isabelle

Tyagi, Rajeshwar Dayal

Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau)

Université du Québec

2700, rue Einstein - C.P. 7500

Sainte-Foy (Québec)

G1V 4C7

Décembre 1988

RÉSUMÉ

Le procédé de lixiviation bactérienne des métaux lourds dans les boues résiduelles anaérobies a déjà fait ses preuves. Afin d'optimiser le rendement, il est indispensable de fournir aux bactéries de la souche Thiobacillus ferrooxidans un supplément énergétique. Jusqu'à maintenant, le sulfate ferreux commercial-laboratoire ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a rempli ce rôle. Il convient de trouver un substitut moins coûteux et tout aussi efficace afin d'apporter une issue économique au procédé.

Différents substrats sont testés, pyrite, résidus miniers d'Aldermac, liqueur d'acide usée, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ résiduel de Sidbec-Dosco, à l'aide d'un système en discontinu, à une température de 28°C et un pH initial de 4.0. La capacité d'assimilation des bactéries face à ces produits ainsi que l'efficacité du rendement de solubilisation des métaux sont évaluées. Pour ce faire, l'effet de l'activité bactérienne sur le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (POR), le taux et le pourcentage de solubilisation des métaux lourds (Cr, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn) en fonction du temps sont étudiés. À partir d'un pH de 3.0 et moins et d'un POR de 400 mv et plus, la solubilisation des métaux atteint un rendement satisfaisant.

L'utilisation de la pyrite dans le procédé de lixiviation bactérienne permet de solubiliser; 83 à 86 % de Zn, 60 à 80% de Cu, 35 à 50% de Cd et entre 0 à 10% de Ni, Cr et Pb. La nature insoluble du produit cause des problèmes d'homogénéité de ce substrat avec le milieu (la boue anaérobie). Les résidus miniers d'Aldermac contaminent la boue à un degré trop élevé pour les considérer comme un substrat au substitut de sulfate ferreux commercial-laboratoire. La liqueur d'acide usée contamine la boue avec le chrome. Le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco surclasse tous les substrats étudiés avec un rendement de: 85% Zn, 75% Cu, 70% Ni, 67% Cd, 10% Cr, peu de Pb.

La substitution du sulfate ferreux commercial-laboratoire par le sulfate ferreux résiduel peut donc être envisagée, réduisant ainsi le coût de substrat du procédé de lixiviation bactérienne par un facteur de 291.

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 3.1: Analyse des métaux lourds contenus dans les boues résiduelles anaérobiques	13
Tableau 3.2: Analyse des métaux lourds pour les substrats	14
Tableau 3.3: Description des échantillons préparés pour les différentes expériences	22
Tableau 4.1: Synthèse des résultats: taux de solubilisation atteints à l'équilibre	28
Tableau 4.2: Période d'acclimatation des bactéries au substrat et quantité de substrat pour un rendement optimal	29
Tableau 4.3i: Effet de la pyrite sur la variation du POR en fonction du temps pour A) pyrite broyée (B1 et B2) et témoin (T1 et T2), B: pyrite non-broyée (NB1 et NB2)	35
Tableau 4.3ii: Effet de la pyrite sur la variation du pH en fonction du temps pour A) pyrite broyée (B1 et B2) et témoin (T1 et T2), B: pyrite non-broyée (NB1 et NB2)	35
Tableau 4.4i: Effet de la pyrite broyée (0.6 g à 3.2 g/100 ml de boue) sur la variation du POR en fonction du temps	38
Tableau 4.4ii: Effet de la pyrite broyée (0.6 g à 3.2 g/100 ml de boue) sur la variation du pH en fonction du temps	38
Tableau 4.5: Pourcentage de solubilisation du nickel en fonction du temps pour 0.5 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue ...	41
Tableau 4.6i: Variation du POR avec les résidus miniers Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S ₁ , S ₂ /100 ml de boue)	46
Tableau 4.6ii: Variation du pH avec les résidus miniers Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S ₁ , S ₂ /100 ml de boue)	46
Tableau 4.7i: Variation du POR en fonction du temps pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire (C) (1.6 et 0.7 g C/100 ml boue) et résiduel (R) (1.6 à 2.0 g R/100 ml de boue)	51
Tableau 4.7ii: Variation du pH en fonction du temps pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire (C) (1.6 et 0.7 g C/100 ml boue) et résiduel (R) (1.6 à 2.0 g R/100 ml de boue)	51

TABLE DES MATIÈRES (suite)

	Page
CHAPITRE 5 - DISCUSSION	57
5.1 Concentration des métaux dans les boues	57
5.2 Tendance générale	57
5.2.1 pH	57
5.2.2 POR	57
5.2.3 Solubilisation des métaux lourds	57
5.2.4 Adaptation des bactéries	62
5.3 Discussion des résultats	62
5.3.1 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: expériences 1 et 5	62
5.3.2 Pyrite (FeS_2) (expériences 2, 3 et 4)	68
5.3.2.1 Expérience 2	68
5.3.2.2 Expérience 3	70
5.3.3 Résidus miniers d'Aldermac (substitut de pyrite)	74
5.3.4 Liqueur acide usée (résidu de la compagnie NL Chem. Canada)	76
5.4 Comparaison de l'efficacité des différents substrats	77
5.4.1 Pyrite et pyrite	78
5.4.2 Pyrite et résidus miniers d'Aldermac	81
5.4.3 Pyrite et liqueur acide usée	83
5.4.4 Pyrite et sulfate ferreux commercial-laboratoire	83
5.4.5 Sulfate ferreux commercial-laboratoire et résiduel de Sidbec-Dosco	84
CHAPITRE 6 - CONCLUSION	87
6.1 Possibilité de remplacer le sulfate ferreux commercial- laboratoire	87
6.2 Les substrats testés	87
6.3 Choix final	89
RÉFÉRENCES	91

ANNEXES

TABLE DES MATIÈRES

	Page
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION	2
1.1 But de l'étude	2
1.2 Cadre de l'étude	2
1.3 Cheminement général	3
CHAPITRE 2 - CHOIX EXPÉRIMENTAL ET OBJECTIFS	7
2.1 Justification	7
2.2 Objectifs	7
CHAPITRE 3 - PHASE EXPÉRIMENTALE	11
3.1 Montage expérimental	11
3.1.1 Matériel	11
3.1.2 Milieu de culture	12
3.2 Méthode expérimentale	15
3.2.1 Protocole	15
3.2.1.1 Acclimatation de la souche <u>T. ferrooxidans</u> à la boue	15
3.2.1.2 Acclimatation aux différents substrats	16
3.2.1.3 Lixiviation des métaux	18
3.2.2 Technique d'analyse	24
3.3 Calcul du pourcentage de solubilisation	24
3.4 Calcul du taux de solubilisation	24
CHAPITRE 4 - PRÉSENTATION DES RÉSULTATS	27
4.1 Effet du substrat sur le pH, le POR et la solubilisation des métaux	27
4.1.1 Expérience 1: Optimisation du sulfate ferreux	27
4.1.2 Expérience 2: Essai de la pyrite	34
4.1.3 Expérience 3: Optimisation de la pyrite (FeS ₂)	36
4.1.4 Expérience 4: Essai de substrats	45
4.1.5 Expérience 5: FeSO ₄ ·7H ₂ O résiduel	50

LISTE DES TABLEAUX (suite)

	Page
Tableau 5.1: Procédé de solubilisation des métaux par acidification des boues: résultats obtenus par différents chercheurs	60
Tableau 5.2: Synthèse des résultats pour 4 jours d'opération: pH, POR et pourcentages de solubilisation des métaux	79
Tableau 5.3: Synthèse des résultats: taux de solubilisation au 4 ième jour	80

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 3.1: Acclimatation des <u>Thiobacillus ferrooxidans</u>	16
Figure 3.2: Acclimatation des <u>Thiobacillus ferrooxidans</u> aux différents substrats	17
Figure 3.3: Différentes étapes de l'étude de la lixiviation bactérienne des métaux	20
Figure 4.1: Variation du POR en fonction du temps pour: a) 0.6 à 1.4 g FeSO ₄ ·7H ₂ O/100 ml boue; b) 1.8 à 2.8 g FeSO ₄ ·7H ₂ O/100 ml boue	30
Figure 4.2: Variation du pH en fonction du temps pour: a) 0.6 à 1.4 g FeSO ₄ ·7H ₂ O/100 ml boue; b) 1.8 à 2.8 g FeSO ₄ ·7H ₂ O/100 ml boue	31
Figure 4.3: Pourcentage de solubilisation du cuivre pour: a) 0.6 à 1.4 g FeSO ₄ ·7H ₂ O/100 ml boue; b) 1.8 à 2.8 g FeSO ₄ ·7H ₂ O/100 ml boue	32
Figure 4.4: Pourcentage de solubilisation du zinc pour: a) 0.6 à 1.4 g FeSO ₄ ·7H ₂ O/100 ml boue; b) 1.8 à 2.8 g FeSO ₄ ·7H ₂ O/100 ml boue	33
Figure 4.5: Pourcentage de solubilisation du cuivre (a) et du zinc (b) pour la pyrite broyée (B1 et B2), non broyée (NB1 et NB2) et le témoin (T1 et T2)	37
Figure 4.6: Pourcentage de solubilisation du zinc pour: a) 0.6 à 1.6 g pyrite broyée/100 ml de boue; b) 2.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue	39
Figure 4.7: Pourcentage de solubilisation du cuivre pour: a) 0.6 à 1.6 g pyrite broyée/100 ml de boue; b) 2.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue	40
Figure 4.8: Pourcentage de solubilisation du plomb pour: a) 0.6 à 1.6 g pyrite broyée/100 ml de boue; b) 2.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue	42
Figure 4.9: Pourcentage de solubilisation du chrome pour 1.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue	43
Figure 4.10: Pourcentage de solubilisation du cadmium pour: 1.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue	44

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 4.11: Pourcentage de solubilisation du zinc (a) et du cuivre (b) pour les résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S/100 ml de boue)	47
Figure 4.12: Pourcentage de solubilisation du cadmium (a) et du nickel (b) pour des résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S/100 ml de boue)	48
Figure 4.13: Pourcentage de solubilisation du chrome (a) et du plomb (b) pour les résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S/100 ml de boue) .	49
Figure 4.14: Pourcentage de solubilisation du zinc (a) et du cuivre (b) pour le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire (0.7 et 1.6 g C/100 ml de boue) et résiduel (0.7 à 2.0 g R/100 ml de boue)	53
Figure 4.15: Pourcentage de solubilisation du cadmium (a) et du nickel (b) pour le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire (0.7 et 1.6 g C/100 ml de boue) et résiduel (0.7 à 2.0 g R/100 ml de boue)	54
Figure 4.16: Pourcentage de solubilisation du chrome (a) et du plomb (b) pour le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire (0.7 et 1.6 g C/100 ml de boue) et résiduel (0.7 à 2.0 g R/100 ml de boue)	55

CHAPITRE 1

Introduction

1. INTRODUCTION

1.1 BUT DE L'ÉTUDE

Le but global de cette étude vise à l'obtention d'un procédé optimal de valorisation agricole des boues d'épuration par enlèvement biologique des métaux lourds. Cette première phase du projet s'est attaquée au cas des boues anaérobies d'épuration, car la connaissance scientifique sur la solubilisation biologique des métaux lourds dans les boues d'épuration se limitait à ce genre de boue. En fait, il semble qu'il n'y a que ce type de boues d'épuration qui contient naturellement assez de sulfures pour développer un procédé applicable sans ajout de substrat extérieur.

1.2 CADRE DE L'ÉTUDE

Avec le programme d'assainissement des eaux du Québec et la construction de nombreux systèmes d'épuration des eaux résiduaires (Couillard, 1988a; Couillard et al., 1986; Crowley et al., 1986), la production de boues d'épuration croît à un rythme très rapide (Couillard, 1989a; 1988b). Les divers modes de gestion de ces boues sont l'enfouissement sanitaire, l'épandage agricole et sylvicole (Couillard, 1989b; 1989c; Couillard et Grenier, 1987; Grenier et Couillard, 1987), l'incinération ou le rejet en mer qui est une solution inacceptable qui de toute façon est peu applicable au Québec. L'enfouissement sanitaire nécessite la disponibilité de sites appropriés de plus en plus rares; il y a aussi les risques de contamination des nappes souterraines et la valeur de la biomasse des boues est perdue. L'épandage agricole est plus économique que

l'incinération qui est une méthode destructrice et potentiellement polluante (Couillard et al., 1987).

Cependant, plus de 50% des boues contiennent trop de métaux lourds pour être épandues. Cette étude vise donc à enlever à peu de frais les métaux de ces boues (Tyagi et Couillard, 1989). Le procédé étudié est un procédé biologique utilisant des micro-organismes aptes à solubiliser les métaux par production biologique d'acide sulfurique. L'étude de divers types de réacteurs et des paramètres de contrôle du procédé sont les principales préoccupations de ce projet et ce en vue de l'évaluation du potentiel économique du procédé.

1.3 CHEMINEMENT GÉNÉRAL

Le présent rapport portant sur la solubilisation biologique des métaux lourds des boues d'épuration anaérobies pour fin de valorisation agricole, comprend quatre tome qui, en ordre chronologique, permettent de suivre l'évolution du projet de recherche.

Tome I: Problématique des métaux lourds dans les boues résiduaires et revue de littérature sur les méthodes d'enlèvement de ces métaux.

Tome II: Étude du procédé de solubilisation des métaux avec du sulfate ferreux de qualité commercial-laboratoire comme substrat.

Tome III: Recherche d'un substrat économique pour la solubilisation des métaux lourds dans les boues résiduaires.

Tome IV: Étude du procédé de solubilisation des métaux avec du sulfate ferreux résiduaire de raffinage des métaux.

Dans le tome I, la problématique des métaux dans les boues résiduaires est détaillée. Par la suite, une revue de littérature portant sur les micro-organismes ayant un potentiel pour la solubilisation bactérienne des métaux et sur les méthodes d'extraction chimiques et biologiques de solubilisation des métaux lourds dans les boues permet de faire le point au début du présent projet de recherche.

Le tome II comprend les résultats de la première étude du procédé de solubilisation bactérienne des métaux dans les boues résiduaires réalisée en réacteurs en continu avec et sans recyclage. Même si l'étude de la littérature reproduite dans le tome I démontre que, théoriquement, les boues anaérobies d'épuration contiennent naturellement assez de sulfures pour développer un procédé applicable sans ajout de substrat extérieur, les premiers essais en réacteurs ont vite montrés qu'il fallait ajouter une certaine quantité de substrat pour assurer la croissance bactérienne si on désirait obtenir un procédé potentiellement rentable en réduisant le temps de séjour dans le réacteur. Les essais ont été faits avec un substrat (sulfate ferreux) de qualité commercial-laboratoire. Les quantités de substrat alors utilisées étaient minimales étant donné le fort coût du sulfate ferreux commercial-laboratoire (16\$/kg). Ce tome permet de cerner les paramètres importants pour le procédé. Cette partie de l'étude a permis d'identifier que l'adaptation des micro-organismes à un substrat plus économique était absolument indispensable à l'économie du procédé.

Le tome III comprend les résultats d'une étude comparative de divers substrats économiques pouvant influencer la cinétique du procédé de solubilisation bactérienne des métaux lourds et par ricochet l'économie du procédé. En effet, les résultats des premières études sur le procédé avaient permis d'identifier qu'il fallait réduire au minimum les coûts en matières premières (substrat) si on désirait minimiser les coûts d'opération du procédé à grande échelle et obtenir un procédé économiquement viable. Cette partie de l'étude a permis d'évaluer la pyrite, un résidu minier (pyrite et pyrrotine) de la compagnie d'Aldermac, un résidu de liqueur d'acide usée et un résidu de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de la compagnie Sidbec-Dosco. Ces expériences ont permis de choisir le substrat adéquat au niveau du rendement et du coût.

Le tome IV est l'étude comparative de deux types de réacteurs, chacun ayant été retenu pour leurs avantages. Il s'agit d'un simple réacteur aéré et agité qui est un type de réacteur très économique et d'un bioréacteur à ascension pneumatique connu pour son excellent transfert d'oxygène. Chacun des réacteurs est opéré à 4 temps de séjour hydraulique différents. De plus, ce tome comprend un bilan sur les métaux, la recherche d'une quantité minimale d'acide pour la préacidification, des mesures sur les teneurs en nutriments, des essais de filtrabilité de la boue traitée et de neutralisation du surnageant acide contenant les métaux. Tous ces travaux permettent d'évaluer la faisabilité du procédé à l'échelle pilote.

CHAPITRE 2

Choix expérimental et objectifs

2. CHOIX EXPÉRIMENTAL ET OBJECTIFS

2.1 JUSTIFICATION

L'étude de la littérature reproduite dans le tome 1 de ce rapport démontre que, théoriquement, les boues anaérobies d'épuration contiennent naturellement assez de sulfures pour développer un procédé applicable sans ajout de substrat extérieur. En effet (section 2.6 du tome I), Schönborn et Hartmann (1978) ont été les premiers à effectuer des essais de solubilisation des métaux avec des thiobacilles dans des boues résiduaires anaérobies. Le choix de ces boues avait été déterminé par la présence d'une plus grande quantité de sulfures métalliques. Ce substrat fournit l'énergie nécessaire pour permettre la croissance des Thiobacillus ferrooxidans. De plus, les boues anaérobies sont recommandées pour l'épandage sur les terres agricoles parce que le potentiel de contamination bactériologique est minime; ces boues étant stabilisées (Couillard et al., 1987).

Cependant, les premiers essais en réacteurs (voir tomes I et II) ont vite montrés qu'il faut ajouter une certaine quantité de substrat pour assurer les besoins énergétiques des bactéries afin d'obtenir un procédé potentiellement économique en réduisant les temps de séjours des réactifs dans le réacteur et le temps d'aération pour la réaction de solubilisation. Après quelques essais, il fut décidé d'utiliser du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire comme substrat à la croissance bactérienne. Or, le prix d'achat s'élevant à \$16 le kilogramme de sulfate de fer (grade commercial-laboratoire), a obligé l'équipe de recherche à effectuer les premiers essais de solubilisation des métaux avec des quantités minimales de substrats ($< 3 \text{ g L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), même si les conditions optimum du procédé n'étaient pas complètement atteintes.

Suite à ces premiers résultats, il apparaît évident que pour réduire au minimum les coûts en matières premières et pour minimiser les coûts d'opération du procédé à grande échelle, il est primordial d'étudier l'adaptation des Thiobacillus ferrooxidans à des substrats plus économiques qui contiennent des sulfures métalliques ou du fer ferreux qui servent de source d'énergie aux bactéries.

2.2 OBJECTIFS

Cette étude vise à trouver un substrat économique pour le procédé de lixiviation bactérienne des métaux lourds dans les boues résiduaire anaérobies. Pour ce faire, le substrat normalement utilisé pour assurer la croissance bactérienne dans les boues soit le sulfate ferreux grade commercial-laboratoire ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a été substitué par des produits moins onéreux provenant généralement de résidus miniers ou de procédés industriels. Afin d'évaluer leur rendement, ces substrats à base de fer ferreux ou de sulfures métalliques ont été testés dans le procédé de lixiviation. Le choix des substrats de substitution a été effectué selon les critères suivants:

- économie et disponibilité (distance, transport, quantité en tonne) du produit;
- contenu suffisant en substrat par poids de produit pour les besoins énergétiques des bactéries;
- efficacité dans le rendement du procédé de lixiviation des métaux lourds:
 - effet positif sur le pH et potentiel redox ou le potentiel d'oxydo-réduction (POR),
 - solubilisation optimale des métaux lourds,
 - et accroissement ou maintien de la population bactérienne;
- danger de contamination minimal pour la boue (addition de métaux lourds, inhibition chez les bactéries).

Les produits à l'essai sont:

- pyrite (minéral plus ou moins pur);
- résidu de la mine d'Aldermac (pyrite et pyrrotine), en Abitibi;
- liqueur d'acide usée ("spent acid solution"), résidu de la compagnie NL Chem Canada, Varenne;
- sulfate ferreux, résidus de la compagnie Sidbec-Dosco, Montréal.

Les principaux objectifs de cette recherche consistent à:

- 1- Etablir la possibilité de remplacer le substrat de sulfate ferreux commercial-laboratoire par les produits suivants: pyrite, résidus de mines (pyrite et pyrrotine), liqueur d'acide usée, sulfate ferreux résiduel;
- 2- Evaluer le rendement de solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies avec les substituts comme substrat pour les bactéries;
- 3- Évaluer le comportement générale de la lixiviation bactérienne sur le pH, le POR et la solubilisation des métaux lourds;
- 4- Obtenir une solubilisation biologique optimale au niveau des métaux lourds étudiés (Cu, Cr, Pb, Cd, Zn, Ni);
- 5- Déterminer la disponibilité du substrat de remplacement (coût, quantité);
- 6- S'assurer que la composition du substrat de remplacement évite toute contamination de la boue.

CHAPITRE 3

Phase expérimentale

3. PHASE EXPÉRIMENTALE

3.1 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

3.1.1 MATÉRIEL

Les expériences de lixiviation bactérienne des métaux lourds, dans les boues anaérobies, ont toutes été effectuées dans des erlenmeyers de 500 ml, agités à 200 rpm (pour fournir l'aération nécessaire) et chauffés (28°C) à l'aide d'un incubateur-agitateur de marque Gallenkamp (modèle 26, New Brunswick Scientific Co. Inc., N.Y.). Afin d'évaluer le pourcentage de solubilisation des métaux obtenu en fonction du temps suite à la lixiviation bactérienne avec différents substrats, des échantillons de 10 ml ont été prélevés à chaque jour dans les erlenmeyers pour recueillir, après centrifugation, la partie liquide qui contient les métaux solubilisés. Ce pourcentage de solubilisation des métaux est calculé à l'aide d'un bilan entre la quantité des métaux totaux (contenus dans les boues et dans le substrat) et celle des métaux solubilisés. De plus, des données de pH et de POR (prises respectivement avec une électrode de verre et une électrode de platine branchées toutes deux sur un pHmètre modèle 805 MP de Fisher) sont nécessaires afin de suivre l'évolution de la lixiviation bactérienne.

Tous les matériaux (erlenmeyers, béchers, etc.) mis en contact avec la boue traitée sont en verre ou en plastique. Ils ont été lavés, trempés à l'acide nitrique 15% et rincés trois fois à l'eau bi-distillée avant utilisation. La boue anaérobie utilisée provient de la station d'épuration des eaux de la ville Deux-Montagnes, Québec. Pour fin d'analyse des métaux lourds totaux (Cd, Cr,

Cu, Pb, Ni, Zn), la boue a été attaquée avec de l'acide nitrique concentré et de l'acide fluorydrique 49% afin de libérer les métaux emprisonnés dans la matière organique et inorganique. L'analyse des métaux totaux retrouvés dans la boue digérée a été effectuée à l'aide de la spectrophotométrie à absorption atomique suivant les recommandations du manuel "Standard method for examination of water and wastewater" (APHA, 1985). L'analyse de cette boue est fournie au Tableau 3.1. De plus, les minéraux ou liquide utilisés comme substrats ont aussi été soumis à une analyse des métaux lourds. L'analyse des métaux lourds pour ces produits (liquide inclu) est fournie au Tableau 3.2.

3.1.2 MILIEU DE CULTURE

La souche de T. ferrooxidans (souche ATCC 23270) s'est développée et a été maintenue en vie dans des éprouvettes contenant le médium 9K formé de 70% de solution A et de 30% de solution B (Silverman et Lundgren, 1959; Lacey et Lawson, 1970):

SOLUTION A

sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.14 g
chlorure de potassium KCl	0.07 g
orthophosphate de potassium et d'hydrogène KH_2PO_4	0.36 g
sulfure de magnésium $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.36 g
nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.01 g
acide sulfurique H_2SO_4 (10N)	0.50 ml
eau distillée	500 ml

Tableau 3.1: Analyse des métaux lourds contenus dans les boues résiduaires anaérobiques

Métaux lourds	Concentration		Normes Obligatoires Boues (mg/kg)*
	(mg/L)	(mg/kg)	
Cd	(1) 0.11	3.7	20
	(2) 0.12	4.0	
Ni	(1) 0.92	30.57	120
	(2) 0.81	27.00	
Pb	(1) 6.27	209	500
	(2) 5.33	178	
Cr	(1) 1.42	47.4	500 à 1 000
	(2) 1.26	42.0	
Cu	(1) 27.44	916	500 à 1 000
	(2) 25.30	843	
Zn	(1) 23.16	775	1 850
	(2) 20.35	678	

(1) Première boue (exp. 1-2-3)

(2) Deuxième boue (exp. 4-5)

(*) Webber et al., 1983

Tableau 3.2 Analyse des métaux lourds pour les substrats.

Substrat	Cu	Zn	Pb (ppm)	Ni	Cr	Cd	Mn
Pyrite (FeS ₂)	55.12	42.6	10	21.34	50.55	0	--
Résidus Aldermac	1 544.6	2 513.0	42.4	4.1	95.6	6.79	--
Liqueur acide (résidu de NL Chem, Canada, Varenne)	0	2.54	0.27	2.71	65.0	0	--
FeSO ₄ ·7H ₂ O (résidu de Sidbec-Dosco, Montréal)	2.7	282.4	8.8	29.2	3.8	0	1 488
FeSO ₄ ·7H ₂ O (commercial- laboratoire)	← traces →						

SOLUTION B

sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (14.75%)

Le pH final du médium est de 2.4 et la culture est incubée aérobiquement à 23°C. Les bactéries (1 ml d'inoculum) sont transférées une fois par semaine dans 10 ml de médium frais et incubées de nouveau à 23°C. La population se situe aux alentours de 1×10^6 bactéries/ml.

3.2 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

3.2.1 PROTOCOLE

3.2.1.1 Acclimatation de la souche T. ferrooxidans à la boue

Les bactéries ont besoin d'une période d'acclimatation (Landesman et al., 1966; Kargi, 1982). Dans un erlenmeyer de 500 ml, 30 ml de solution B et 70 ml de solution A y sont ajoutées et 10 ml d'inoculum y est transféré. L'erlenmeyer est placé dans l'incubateur-agitateur à 200 rpm et 28°C. A chaque jour pendant 10 jours, 5 ml de boue anaérobie est ajoutée afin d'y acclimater graduellement les bactéries. Une baisse de pH, une élévation du POR ainsi qu'une élévation de population dénombrée à l'aide d'une lame Petroff-Hausser confirme le succès de l'opération. La Figure 3.1 montre les différentes étapes d'acclimatation des T. ferrooxidans à la boue.

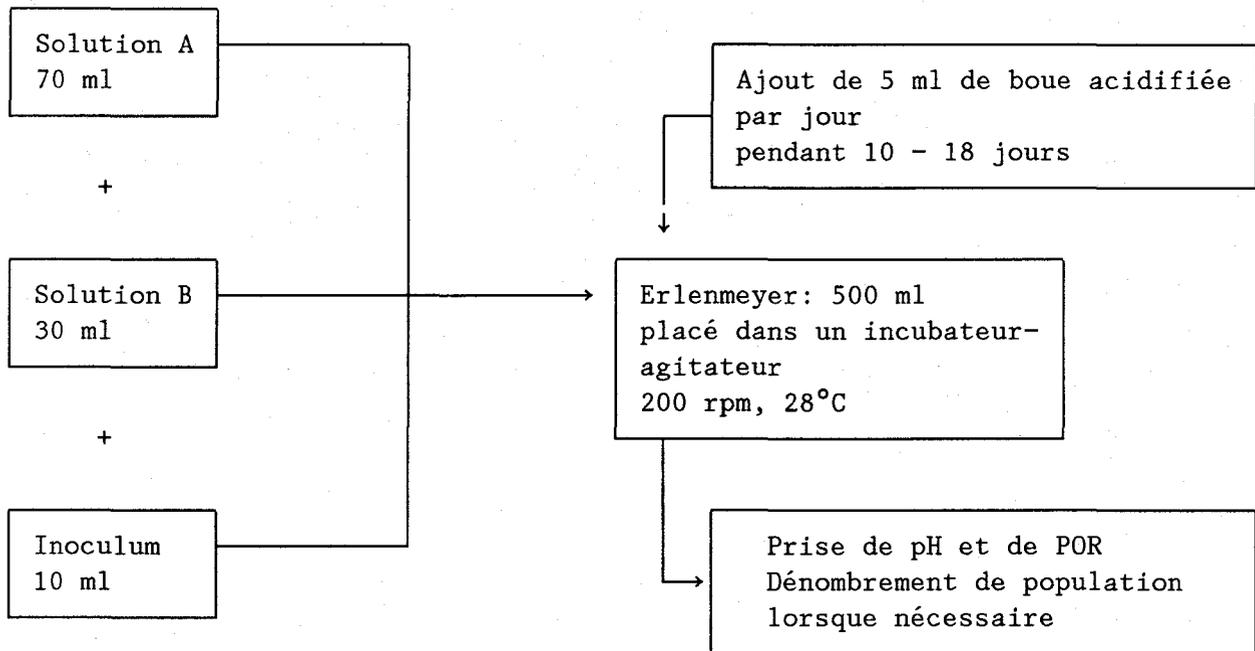


Figure 3.1: Acclimatation des Thiobacillus ferrooxidans à la boue

3.2.1.2 Acclimatation aux différents substrats

L'acclimatation des bactéries aux différents substrats (pyrite, résidus miniers, liqueur d'acide et sulfate ferreux résiduel) est réalisée d'une manière relativement semblable à l'acclimatation des bactéries à la boue. Un volume de 90 ml de boue acidifiée à l'aide d'acide sulfurique (H_2SO_4 à 5%) jusqu'à un pH de 4.0 (favorise la croissance bactérienne) et 10 ml d'inoculum (bactéries acclimatées à la boue anaérobie, Figure 3.1) sont mis dans un erlenmeyer de 500 ml. L'utilisation de l'acide sulfurique (HNO_3 et HCl étant toxiques: voir tome I), pour acidifier la boue, est très avantageuse de par son faible coût (122\$/tonne). Le substrat à l'étude est rajouté à chaque jour en quantité prédéterminée afin d'y acclimater les bactéries de façon graduelle. La période d'acclimatation est de 8 à 10 jours en moyenne (Kargi, 1982). Le pH, le POR ainsi que le dénombrement de la population, sont notés chaque deux jours ou lorsque nécessaire. Le comportement du pH et du POR devient un indice du succès de l'acclimatation. Une baisse de pH et une élévation du POR constantes sont annonciatrices d'une bonne acclimatation des bactéries au substrat. La Figure 3.2 montre les étapes d'acclimatation de la souche de T. ferrooxidans aux différents substrats.

3.2.1.3 Lixiviation des métaux

Toutes les expériences ont été effectuées en système discontinu dans des erlenmeyers de 500 ml. La boue utilisée est avant tout acidifiée avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) jusqu'à un pH de 4.0 afin de favoriser la croissance bactérienne. A noter que pour l'expérience 1, la boue fut acidifiée après l'ajout de l'inoculum. Comme les bactéries semblaient affectées par le transfert

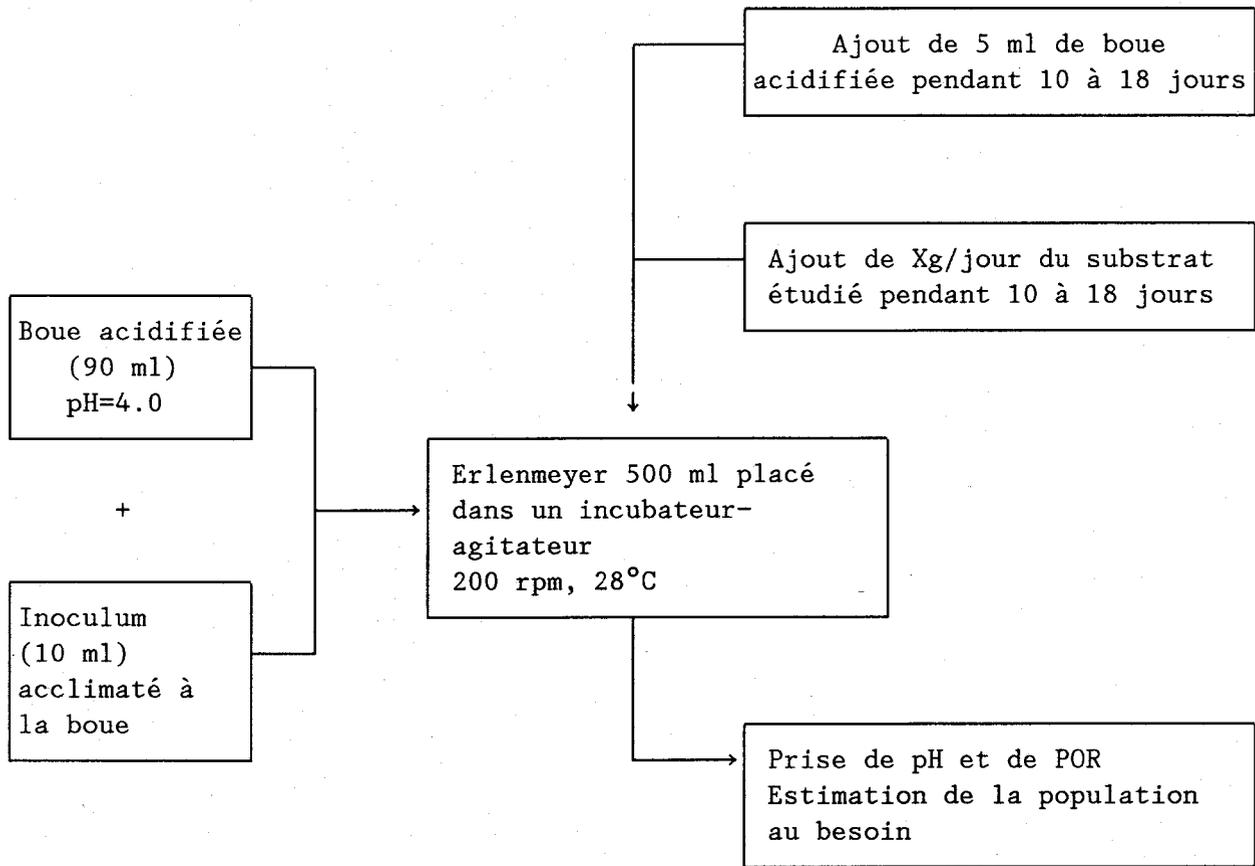


Figure 3.2: Acclimatation des Thiobacillus ferrooxidans aux différent substrats

de l'inoculum (pH=2.0) à la boue (pH=7.0), la méthode d'acidification fut rectifiée. La boue et l'inoculum (10%) sont préparés et mis dans un erlenmeyer. Selon l'expérience en cours, le substrat à l'étude est ajouté. L'erlenmeyer est ensuite placé, pour le temps de l'expérience, dans l'incubateur-agitateur à 200 rpm et à 28 degrés celcius. A chaque jour, de l'eau bi-distillée est ajoutée afin de suppléer à la perte d'eau par évaporation.

Les diverses étapes effectuées lors de ces expériences sont montrées à la Figure 3.3 et décrites ci-dessous:

Etape 1: Cette étape consiste à préparer des erlenmeyers avec des quantités variables du substrat à l'étude ainsi: boue anaérobie acidifiée + 10% d'inoculum + Xg de substrat. Un erlenmeyer sans substrat (témoin) est toujours préparé (boue + inoculum) afin de servir de contrôle et de comparer son rendement par rapport aux échantillons avec substrat. La quantité de substrat n'a pas toujours fait l'objet d'étude (expérience 2 et 5). Dans le cas contraire, la variation de la quantité de substrat permet d'établir quelle quantité produirait une baisse de pH et une solubilisation des métaux lourds satisfaisante et optimale. Par conséquent, de 2 à 8 erlenmeyers du même substrat (en quantité variable) peuvent être préparés dans le but de maintenir les mêmes conditions expérimentales pour fin de comparaison.

Etape 2: Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction (POR) sont notés pour chaque erlenmeyer au début de l'expérience et au cours des jours que dure l'expérience (7 à 10 jours). Ces lectures sont prises après avoir compenser la perte d'eau par évaporation.

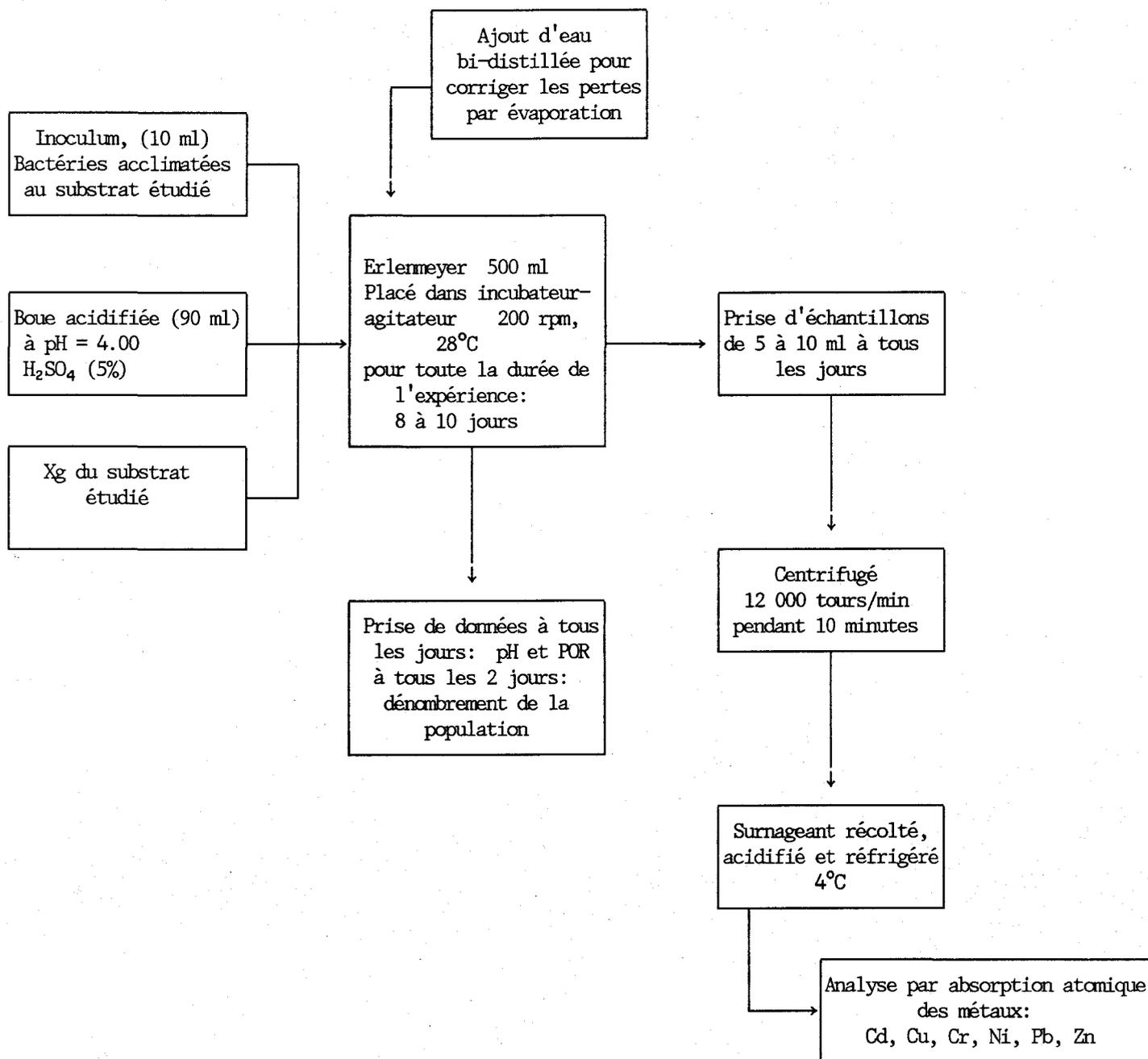


Figure 3.3: Différentes étapes de l'étude de la lixiviation bactérienne des métaux.

Etape 3: Un échantillon de 10 ml est prélevé dans chaque erlenmeyer en même temps que s'effectue la lecture du POR et du pH. Ces échantillons sont ensuite centrifugés à 12 000 rpm pendant 10 minutes afin de séparer le liquide du solide. Le surnageant est récolté, acidifié et réfrigéré à 4°C pour une analyse ultérieure des métaux lourds.

Etape 4: Le dénombrement de la population est faite régulièrement à chaque jour ou tous les deux jours pour chaque échantillon en cours. Un volume déterminé de l'échantillon (0.5 à 1 ml) est dilué dans de l'eau bi-distillée. Le dénombrement est fait à l'aide d'une lame Petroff-Hausser. L'évaluation de la population bactérienne est déterminée en effectuant la moyenne des bactéries T. ferrooxidans dénombrées sur une trentaine de carrés. Le facteur de dilution est ensuite calculé. L'identification des bactéries T. ferrooxidans s'est avérée très difficile et ambiguë (population bactérienne présente dans les boues étant trop hétérogène) affectant ainsi la validité des résultats du dénombrement de la population de T. ferrooxidans. Pour cette raison, les résultats de l'estimation de la population en fonction du temps (annexe 3) ne sont pas considérés dans cette étude. Il serait intéressant d'élaborer, à l'avenir, une méthode qui permettrait d'estimer la population des bactéries lors du procédé de lixiviation bactérienne dans les boues résiduaire.

Le Tableau 3.3 présente la description des échantillons préparés pour les différentes expériences:

Tableau 3.3: Description des échantillons préparés pour les différentes expériences.

No d'expérience	Code	Description
1	T	0 g FeSO ₄ ·7H ₂ O commercial-laboratoire / 100 ml de boue (témoin)
	0.6 g	0.6 g FeSO ₄ ·7H ₂ O commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	1.0 g	1.0 g FeSO ₄ ·7H ₂ O commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	1.4 g	1.4 g FeSO ₄ ·7H ₂ O commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	1.8 g	1.8 g FeSO ₄ ·7H ₂ O commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	2.0 g	2.0 g FeSO ₄ ·7H ₂ O commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	2.4 g	2.4 g FeSO ₄ ·7H ₂ O commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	2.8 g	2.8 g FeSO ₄ ·7H ₂ O commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	2	T1
T2		0 g de pyrite (FeS ₂) / 100 ml de boue (témoin)
B1		2.0 g de FeS ₂ broyée / 100 ml de boue
B2		2.0 g de FeS ₂ broyée / 100 ml de boue
NB1		2.0 g de FeS ₂ non-broyée / 100 ml de boue
NB2		2.0 g de FeS ₂ non-broyée / 100 ml de boue
3	T	0 g de pyrite (FeS ₂) / 100 ml de boue (témoin)
	0.6	0.6 g FeS ₂ / 100 ml de boue
	1.0	1.0 g FeS ₂ / 100 ml de boue
	1.6	1.6 g FeS ₂ / 100 ml de boue
	2.0	2.0 g FeS ₂ / 100 ml de boue
	2.8	2.8 g FeS ₂ / 100 ml de boue
	3.2	3.2 g FeS ₂ / 100 ml de boue
4	T	0 g de substrat / 100 ml de boue (témoin)
	1.3 A	1.3 g d'Aldermac / 100 ml de boue
	1.7 A	1.7 g d'Aldermac / 100 ml de boue
	1.3 P	1.3 g de pyrite / 100 ml de boue
	1.7 P	1.7 g de pyrite / 100 ml de boue
	S1	3.5 ml de liqueur d'acide usée / 100 ml de boue
	S2	3.5 ml de liqueur d'acide usée / 100 ml de boue
5	0.7 C	0.7 g FeSO ₄ ·7H ₂ O commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	1.6 C	1.6 g FeSO ₄ ·7H ₂ O commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	0.7 R	0.7 g FeSO ₄ ·7H ₂ O résiduel / 100 ml de boue
	1.6 R	1.6 g FeSO ₄ ·7H ₂ O résiduel / 100 ml de boue
	2.0 R	2.0 g FeSO ₄ ·7H ₂ O résiduel / 100 ml de boue

Expérience 1 - Optimisation du sulfate ferreux commercial-laboratoire.

L'expérience consiste à faire varier la quantité de sulfate ferreux dans 100 ml de boue afin d'optimiser le procédé de lixiviation au niveau du rendement et du coût.

Expérience 2 - Essai du substrat de pyrite (FeS_2): L'utilisation de la

pyrite comme substrat pour les bactéries dans les boues résiduelles est testée. Les variations du pH et du POR en fonction du temps sont évaluées, de même que le rendement de solubilisation des métaux. Des échantillons contenant respectivement de la pyrite broyée ($53 \mu\text{m}$) et non-broyée ($300 \mu\text{m}$) sont comparés aux témoins, tous ces échantillons étant en duplicat.

Expérience 3 - Optimisation de la pyrite (FeS_2): L'expérience

consiste à faire varier la quantité de pyrite ($53 \mu\text{m}$) dans 100 ml de boue afin d'optimiser le procédé de lixiviation au niveau du rendement et du coût.

Expérience 4 - Essai des substrats de résidus miniers d'Aldermac et

de liqueur d'acide usée: L'utilisation de ces produits comme substrats pour les bactéries dans les boues résiduelles est testée. Les variations du pH et du POR en fonction du temps sont évaluées, de même que le rendement de solubilisation des métaux.

Expérience 5 - Essai du sulfate ferreux résiduel: Cette expérience consiste à évaluer le rendement de solubilisation des métaux lourds obtenu avec les résidus de la compagnie Sidbec-Dosco comme substrat et à le comparer avec celui obtenu avec le sulfate ferreux commercial-laboratoire.

3.2.2 TECHNIQUE D'ANALYSE

Le surnageant est retiré du réfrigérateur dans lequel il est gardé à 4°C pendant un maximum de 12 jours. Une partie est diluée 5 fois pour l'analyse du Cu et du Zn. La partie concentrée sert à l'évaluation des métaux comme le Pb, le Cr, le Cd, et le Ni. L'analyse par absorption atomique à flamme est ensuite effectuée sur chaque échantillon pour la détermination du contenu en métaux lourds.

3.3 CALCUL DU POURCENTAGE DE SOLUBILISATION

Le pourcentage de solubilisation est établi par un bilan entre les concentrations des métaux totaux retrouvés dans la boue (Tableau 3.1) et le substrat (Tableau 3.2) et les concentrations en métaux retrouvés dans le surnageant, donc solubilisés (annexe 2), selon l'équation suivante:

$$\% \text{ de solubilisation} = \frac{(B - C)}{A} * 100 \quad (3.1)$$

où: A: total des métaux présents dans la boue (ppm) au début de l'expérience
soit: métaux lourds dans la boue et métaux lourds dans le substrat.

B: quantité de métaux solubilisés (ppm) dans la partie récoltée par centrifugation.

C: quantité (ppm) de métaux analysés dans la partie soluble au temps zéro principalement due à la solubilisation chimique.

Le témoin sert à vérifier:

- 1) l'évolution de la lixiviation sans ajout de substrat
- 2) soustraire l'effet produit sur la solubilisation des métaux par l'ajout d'acide (C) utilisé au début de l'expérience pour abaisser le pH à 4.

3.4. CALCUL DU TAUX DE SOLUBILISATION

Le taux de solubilisation permet d'évaluer la quantité de métaux solubilisés par jour (mg/L/jr) selon l'équation suivante:

$$T = \frac{B}{D} \times F \quad (3.2)$$

T = taux de solubilisation en ppm/jour

D = temps d'opération correspondant à la valeur B (jour)

F = facteur de correction = 24

Ce taux est calculé au moment où le procédé de lixiviation bactérienne devient stationnaire. Cette période de stabilité dans la solubilisation des métaux varie pour chaque expérience.

CHAPITRE 4

Présentation des résultats

4.0 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

4.1 EFFET DU SUBSTRAT SUR LE PH, LE POR ET LA SOLUBILISATION DES MÉTAUX

Le Tableau 4.1 présente pour chaque expérience le taux et le pourcentage de solubilisation des métaux. Le temps d'opération optimal, pour le procédé de lixiviation bactérienne, varie selon l'expérience. C'est pourquoi le temps d'opération utilisé pour effectuer le calcul est précisé dans le tableau. Les résultats ont été regroupés par substrat. Le Tableau 4.2 montre les différents temps d'acclimatation des bactéries pour les différents substrats ainsi que la quantité optimale de substrat pour un litre de boue.

4.1.1 EXPERIENCE 1: OPTIMISATION DU SULFATE FERREUX

Le POR de la culture débute aux alentours de 210 mv pour atteindre des valeurs allant jusqu'à 546 mv (Figure 4.1). Le POR de l'échantillon témoin, sans ajout de substrat, monte moins rapidement et n'atteint que 271 mv.

La baisse de pH de la culture, chez les échantillons avec ajout de sulfate ferreux, est presque immédiate (Figure 4.2). On peut remarquer une légère hausse pour les deux premiers jours. Au 9 ième jour, le pH se situe entre 3.66 et 2.17 correspondant respectivement à des ajouts de 0.6 g et de 2.8 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml de boue. Pour l'échantillon témoin, une hausse de pH allant jusqu'à 6.95 est observé.

Le pourcentage de solubilisation du Cu et du Zn est faible dans l'échantillon témoin (Figures 4.3 et 4.4). Par contre, pour les échantillons avec ajout de

Tableau 4.1: Synthèse des résultats: taux de solubilisation atteints à l'équilibre.

Métaux lourds	Sulfate ferreux (FeSO ₄ ·7H ₂ O) 0.6 à 0.7 g / 100 ml						Pyrite (FeS ₂) 1.6 g / 100 ml						Résidus miniers d'Aldermac 1.7 g/ 100 ml (88 hrs)		Liqueur acide usée 3.5 ml/ 100 ml (88 hrs)	
	exp 1 (65.3 hrs)		exp 5 (89 hrs)				exp 2 (116 hrs)		exp 3 (41 hrs)		exp 4 (88 hrs)		exp 4 (88 hrs)			
	%	T	%(C)	T	%(R)	T	%	T	%	T	%	T	%	T	%	T
Zn	39	3.4	87	4.8	85	5.1	65	2.2	86	11.9	59	3.4	45	6.7	46	3.1
Cu	43	4.4	54	3.7	74	5.1	64	2.5	60	9.7	68	4.9	33	4.2	45	3.1
Cd	—	—	67	0.02	67	0.02	—	—	45	0.04	67	0.02	81	0.05	63	0.03
Ni	—	—	67	0.14	69	0.19	—	—	0	0	42	0.12	30	0.07	26	0.10
Cr	—	—	8	0.03	10	0.03	—	—	3	0.06	8	0.04	2	0.01	4	0.02
Pb	—	—	3	0.05	2	0.03	—	—	0	0	7	0.10	1	0.02	1	0.02

C: FeSO₄·7H₂O commercial-laboratoire

R: FeSO₄·7H₂O résidus de Sidbec-Dosco, Montréal

T: Taux de solubilisation (mg métaux/L·jour)

Tableau 4.2: Période d'acclimatation des bactéries au substrat et quantité de substrat pour un rendement optimal.

Substrat	Période d'acclimatation (jours)	Quantité substrat optimale (g / Litre)
FeSO ₄ ·7H ₂ O (commercial-laboratoire)	10	10 g/L
Pyrite	16	10 à 16 g/L
Résidus miniers d'Aldermac	10	--
Liqueur d'acide usée	10	--
FeSO ₄ ·7H ₂ O (résidus de Sidbec-Dosco)	4	7 à 10 g/L

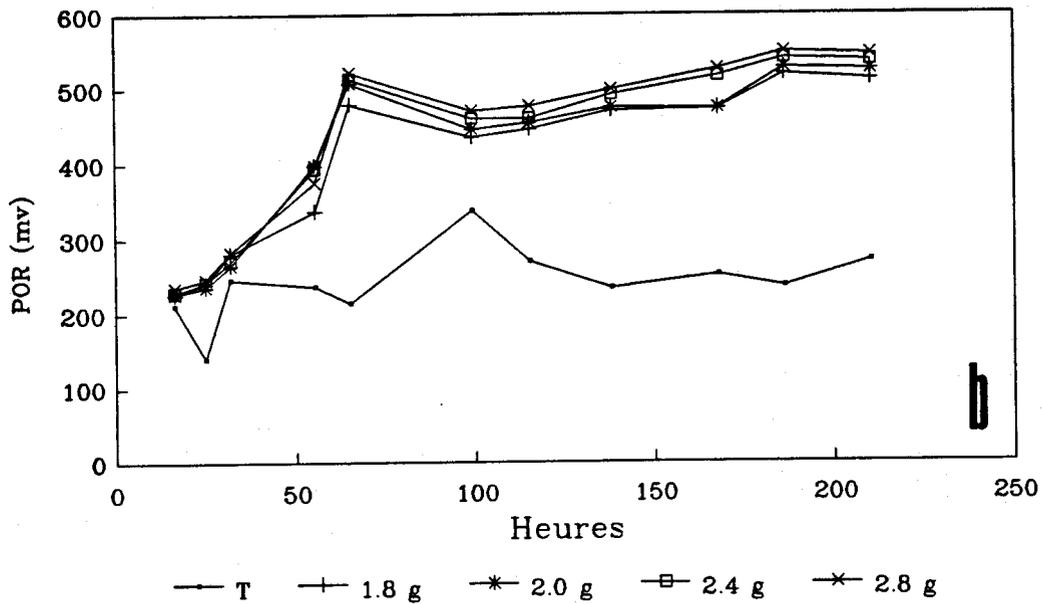
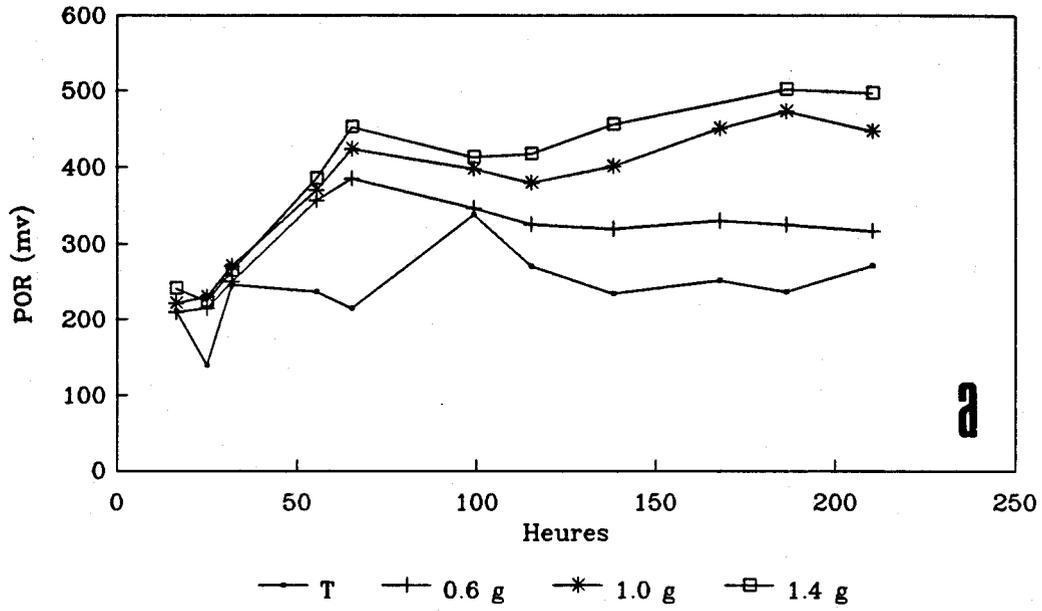


Figure 4.1: Variation du POR en fonction du temps pour:

a) 0.6 à 1.4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue;

b) 1.8 à 2.8 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue.

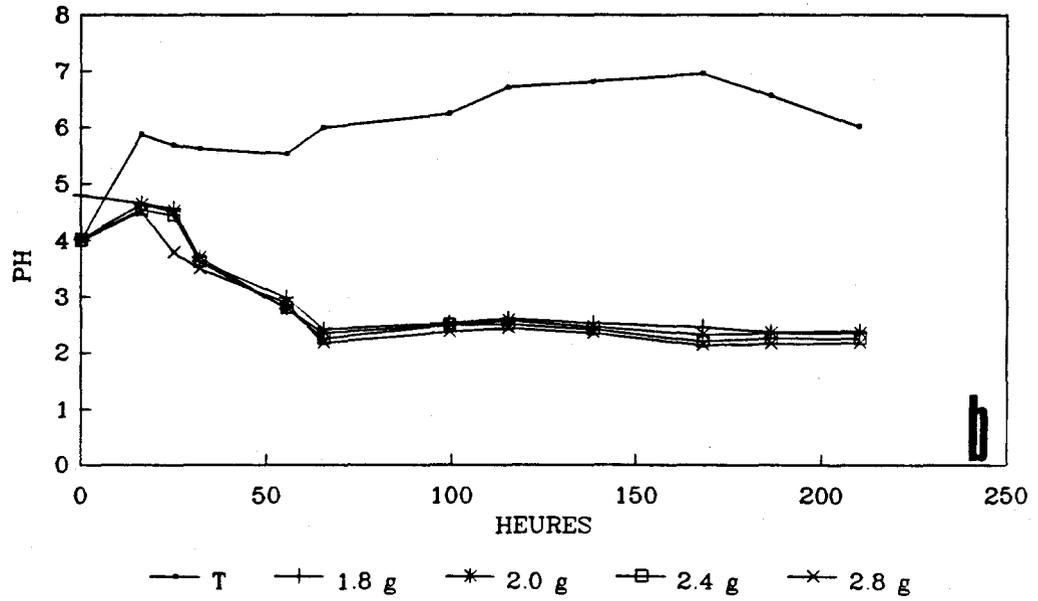
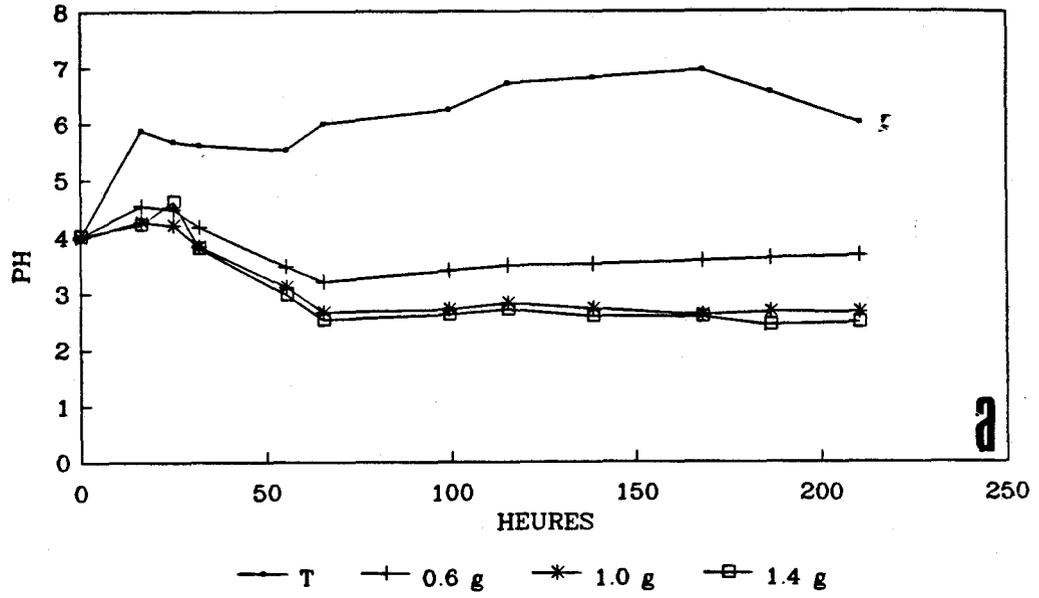


Figure 4.2: Variation du pH en fonction du temps pour:

- a) 0.6 à 1.4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue;
- b) 1.8 à 2.8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue.

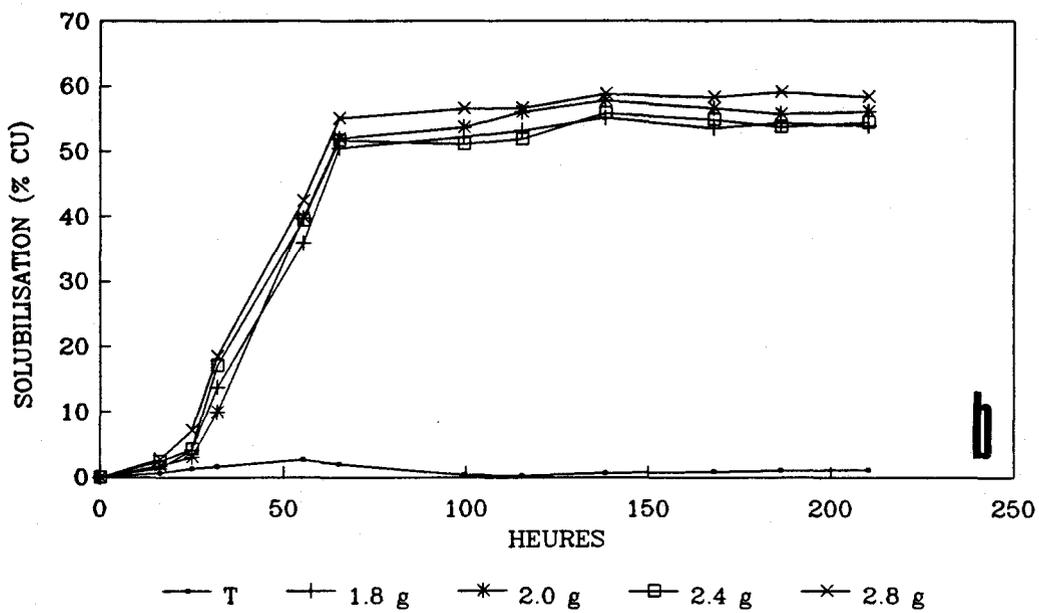
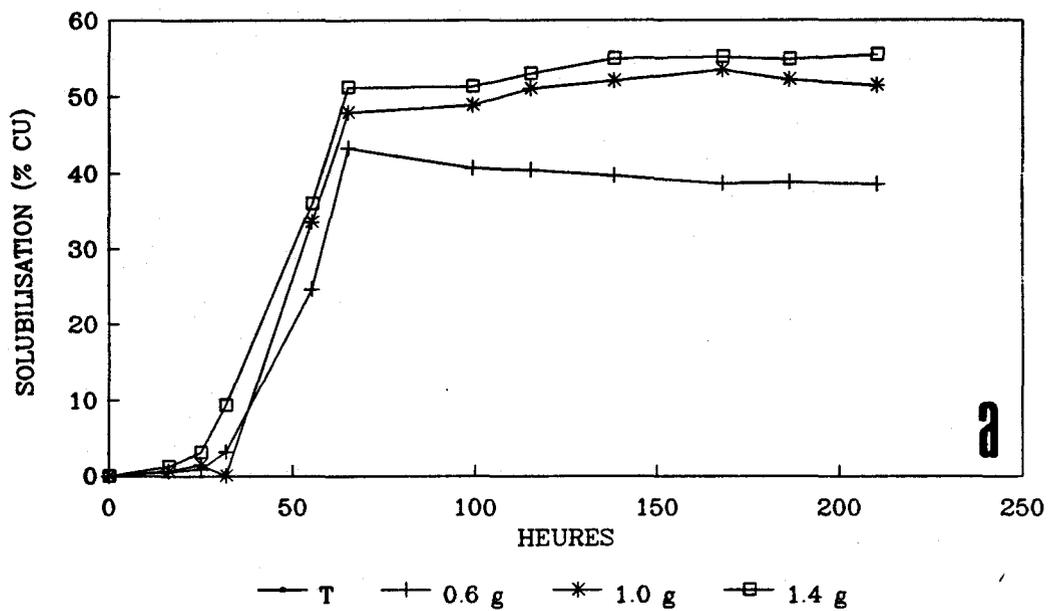


Figure 4.3: Pourcentage de solubilisation du cuivre pour:

a) 0.6 à 1.4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue;

b) 1.8 à 2.8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue.

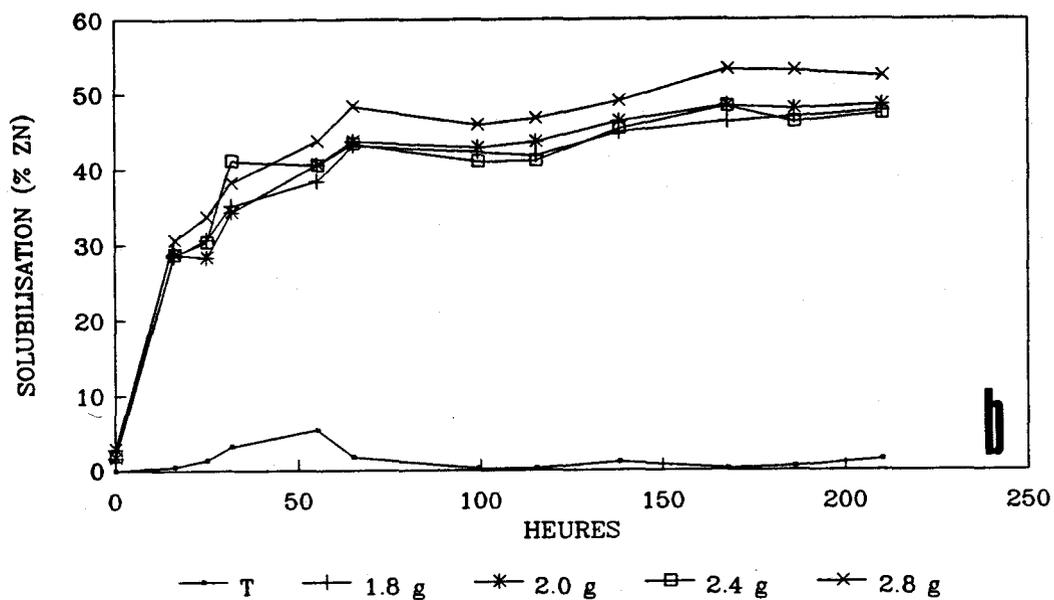
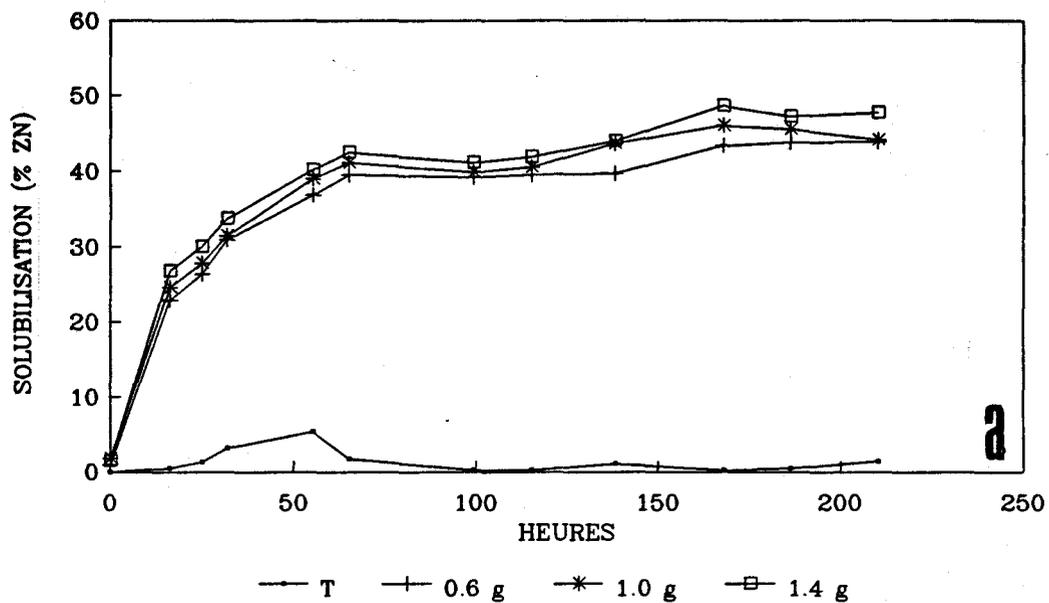


Figure 4.4: Pourcentage de solubilisation du zinc pour:

- a) 0.6 à 1.4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue;
- b) 1.8 à 2.8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, des pourcentages de solubilisation de 40 à 60 % pour le Cu (Figure 4.3) et de 44 à 52% pour le Zn (Figure 4.4) sont atteints. Après 65.3 heures, les solubilisations du Cu et du Zn se stabilisent; c'est à ce moment que le taux de solubilisation reproduit au tableau 4.1 est calculé. Malheureusement, par suite d'un mauvais rodage technique, les autres métaux lourds (Cr, Cd, Pb, Ni) n'ont pu être analysés pour les expériences 1 et 2.

4.1.2 EXPÉRIENCE 2: ESSAI DE LA PYRITE

Le POR, le pH et la solubilisation des métaux lourds dans les boues anaérobies sont étudiés simultanément dans le but de vérifier l'efficacité de la pyrite comme substrat pour la lixiviation bactérienne avec la souche T. ferrooxidans. Trois séries d'essais différents sont préparés soient: deux témoins (T1 et T2), de la pyrite non-broyée ayant un diamètre de 300 μm (NB1 et NB2; 2 g / 100 ml de boue) et de la pyrite broyée ayant un diamètre de 53 μm (B1 et B2; 2 g / 100 ml de boue).

Les échantillons avec ajout de pyrite (broyée (B) et non broyée (NB)) enregistrent une augmentation du POR de 140 à 350 mv beaucoup plus élevé que pour le POR du témoin, sans substrat, qui est de 116 à 260 (Tableau 4.3i). Une baisse de pH de la culture, de 4.0 à 3.0, a lieu pour les échantillons contenant le substrat de pyrite de diamètre 300 μm , . Pour les échantillons contenant la pyrite de 53 μm , après une légère baisse, le pH a tendance à s'élever à nouveau (Tableau 4.3ii). Le pH du témoin accuse une augmentation continuelle.

Tableau 4.3i: Effet de la pyrite sur la variation du POR en fonction du temps pour A) pyrite broyée (B1 et B2) et témoin (T1 et T2), B) pyrite non broyée (NB1 et NB2).

A)

Heures	B1	B2	T1	T2
0.00	nd	nd	nd	nd
19.30	141.00	142.00	116.00	121.00
43.00	320.00	320.00	223.00	204.00
116.00	352.00	343.00	215.00	229.00
139.30	368.00	360.00	230.00	244.00
163.00	356.00	361.00	258.00	243.00
187.00	381.00	367.00	258.00	271.00
214.00	407.00	368.00	286.00	295.00
234.30	355.00	352.00	286.00	295.00

B)

Heures	NB1	NB2
0.00	nd	nd
20.30	190.00	178.00
93.30	332.00	312.00
117.00	320.00	322.00
140.30	325.00	321.00
164.30	353.00	337.00

Tableau 4.3ii: Effet de la pyrite sur la variation du pH en fonction du temps pour A) pyrite broyée (B1 et B2) et témoin (T1 et T2), B) pyrite non-broyée (NB1 et NB2).

A)

Heures	B1	B2	T1	T2
0.00	4.00	4.00	4.00	4.00
19.30	3.77	3.03	4.76	4.79
43.00	2.96	3.03	4.43	4.52
116.00	3.41	3.50	5.55	6.04
139.30	3.38	3.49	5.88	6.21
163.00	3.43	3.60	6.10	5.92
187.00	3.43	3.65	5.74	6.03
214.00	3.37	3.70	5.75	6.11
234.30	3.30	3.77	5.81	6.14

B)

Heures	NB1	NB2
0.00	4.00	4.00
20.30	3.35	3.35
93.30	3.33	3.41
117.00	3.44	3.56
140.30	3.70	3.81
164.30	3.91	4.08

La solubilisation des métaux est de 30 à 46% pour le Cu et de 42% pour le Zn avec de la pyrite 300 µm (non broyée) et 53 µm (broyée) respectivement (Figure 4.5). Le témoin démontre une faible solubilisation des métaux: 2 % de Cu et 10% de Zn. Au bout de 116 heures de lixiviation, la solubilisation des métaux change peu, le taux de solubilisation reproduit au tableau 4.1 est donc calculé à cette période d'opération.

4.1.3 EXPÉRIENCE 3: OPTIMISATION DE LA PYRITE (FeS₂)

Le POR de la culture pour le témoin augmente de 230 à 360 mv. Les valeurs du POR, pour la culture de T. ferrooxidans contenant 1.0 g de pyrite broyée / 100 ml de boue, ont atteint des valeurs allant jusqu'à 540 - 560 mv (Tableau 4.4i). Avec un ajout de seulement 0.6 g de pyrite broyée (53 µm) / 100 ml de boue, le POR monte un peu moins soit à 370 - 400 mv.

Le pH de la culture s'abaisse à 3.5 et 1.60 pour des ajouts respectifs de 0.6 g et 3.2 g de pyrite broyée / 100 ml de boue (Tableau 4.4ii). Pour le témoin, on note une augmentation de pH allant jusqu'à 4.67.

Le pourcentage de solubilisation est peu significatif pour le témoin: 28% de Zn (Figure 4.6), 16% de Cu (Figure 4.7), 4% de Ni (Tableau 4.5), 0% de Pb (Figure 4.8) et de Cr (Figure 4.9). Par contre, il y a solubilisation de 45% de Cd (Figure 4.10) pour l'échantillon témoin. Un ajout de 0.6 g de pyrite broyée (53 µm)/100 ml de boue permet grandement d'augmenter l'efficacité de lixiviation des métaux soit: 42% de Cu, 78% de Zn, 55% Cd et peu de Pb, de Ni et de Cr. Par la suite, les ajouts de 1.0 à 3.2 g pyrite broyée / 100 ml de boue entraînent une solubilisation des métaux de: 77 à 83% de Zn, 83 à 86% de Cu, 45 à 54% de Cd, 12 à 24% de Ni, 8 à 10% de Pb et 0 à 20% de Cr (Figures 4.6 à 4.10 et Tableau

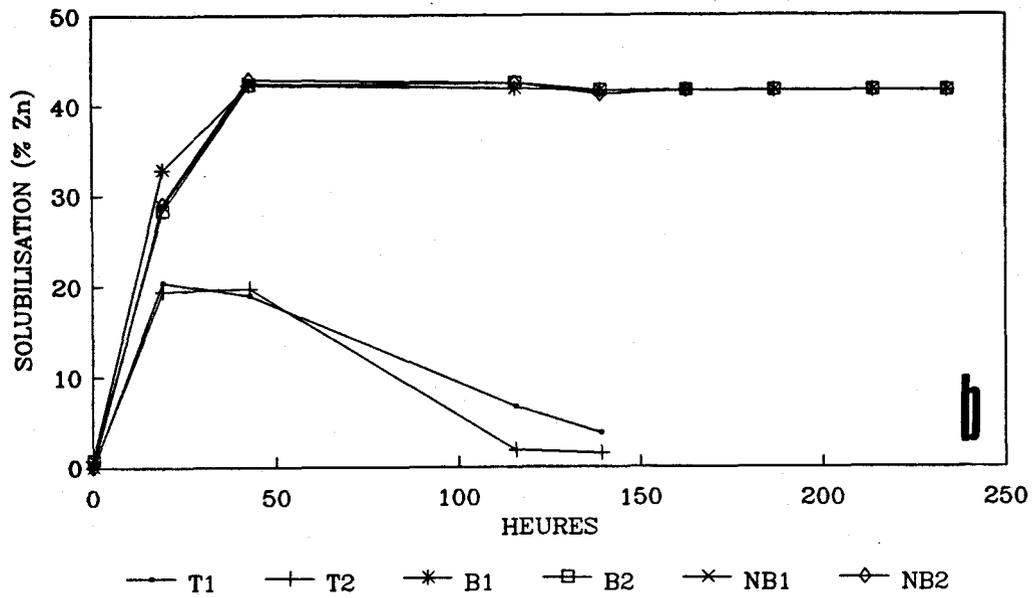
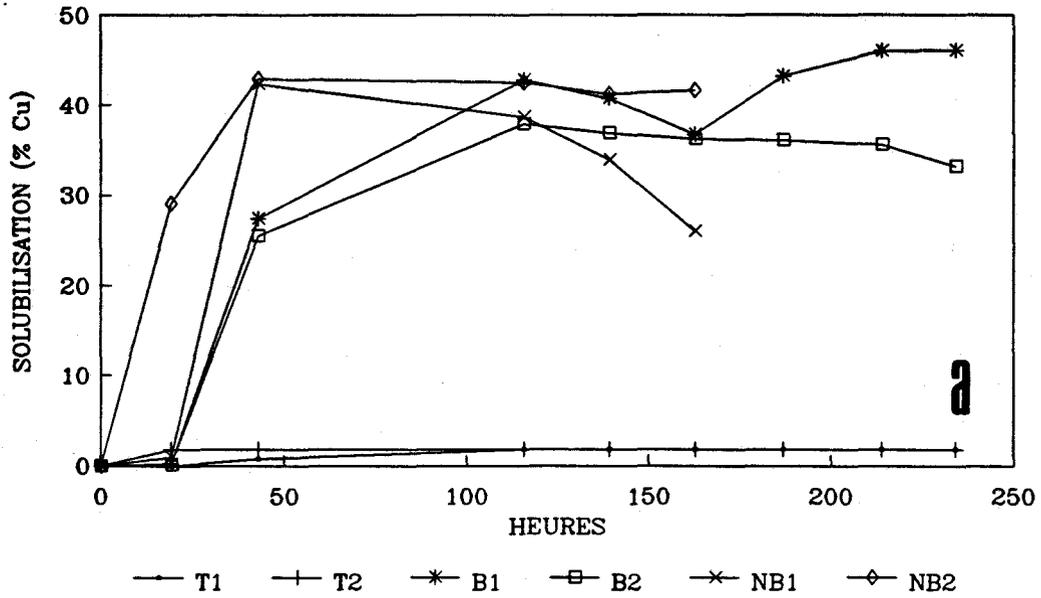


Figure 4.5: Pourcentage de solubilisation du cuivre (a) et du zinc (b) pour la pyrite broyée (B1 et B2), non broyée (NB1 et NB2) et le témoin (T1 et T2).

Tableau 4.4i: Effet de la pyrite broyée (0.6 g à 3.2 g/100 ml de boue) sur la variation du POR en fonction du temps.

Heures	T*	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2
0.0	229	226	219	231	251	254	236
24.0	352	382	409	411	420	432	432
41.0	347	380	398	382	427	443	444
65.3	335	373	415	415	465	469	468
90.0	329	368	424	478	492	489	487
116.3	332	367	479	514	518	510	505
137.0	334	367	467	526	525	516	510
160.3	318	370	493	503	513	512	508
192.0	366	367	512	533	529	522	522
209.0	369	394	523	542	534	530	528
233.0	368	397	528	543	536	528	542
306.0	357	390	541	553	559	548	537

Tableau 4.4ii: Effet de la pyrite broyée (0.6 g à 3.2 g/100 ml de boue) sur la variation du pH en fonction du temps.

Heures	T*	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2
0.0	2.87	3.14	2.80	2.95	2.52	2.70	2.55
24.0	3.33	3.06	2.96	2.87	2.65	2.55	2.48
41.0	3.58	3.22	3.08	2.96	2.58	2.42	2.39
65.3	3.82	3.38	3.14	2.89	2.44	2.32	2.29
90.0	4.05	3.39	3.10	2.59	2.26	2.17	2.11
116.3	4.20	3.50	2.98	2.45	2.19	2.09	2.01
137.0	4.40	3.51	2.89	2.30	2.08	1.98	1.93
160.3	4.50	3.54	2.80	2.30	2.09	1.97	1.92
192.0	4.67	3.54	2.56	2.15	1.97	1.85	1.79
209.0	4.25	3.51	2.49	2.14	1.97	1.86	1.79
233.0	4.33	3.52	2.40	2.09	1.91	1.77	1.71
306.0	3.98	3.49	2.23	2.00	1.82	1.71	1.64

*T: témoin

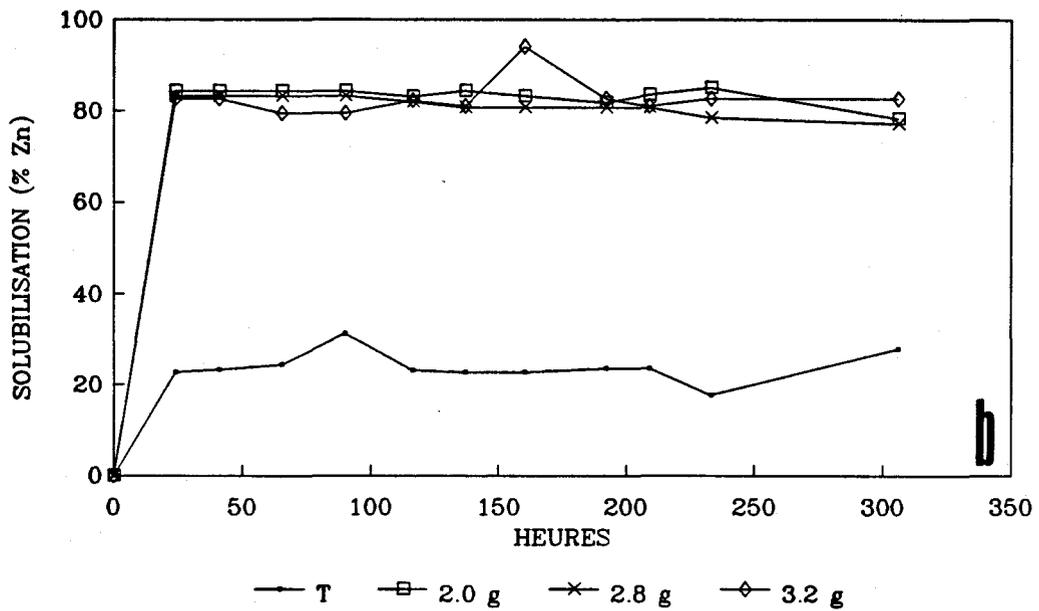
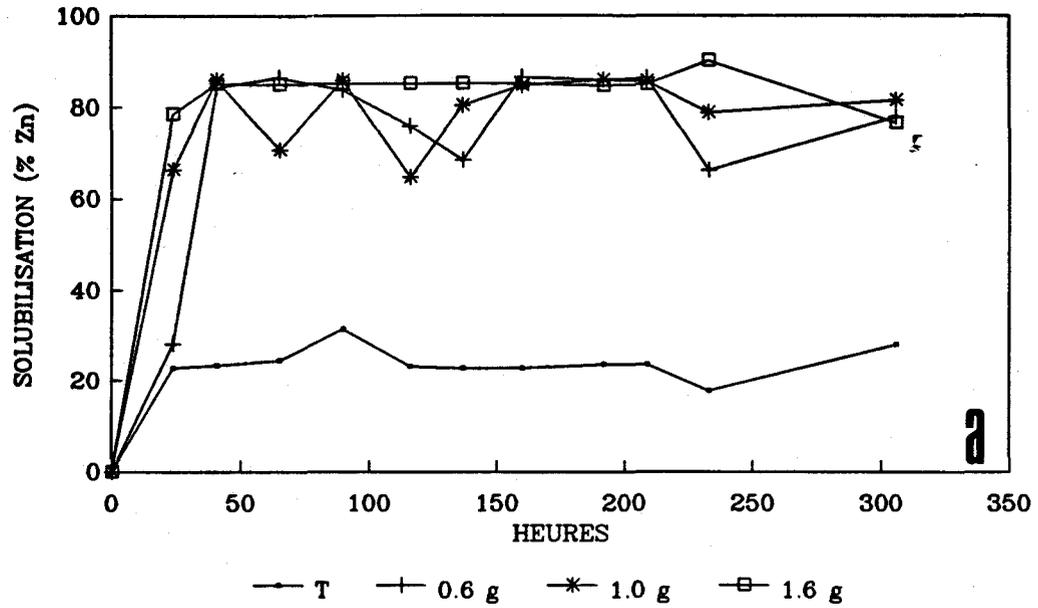


Figure 4.6: Pourcentage de solubilisation du zinc pour:

- a) de 0.6 à 1.6 g pyrite broyée/100 ml de boue;
- b) 2.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue.

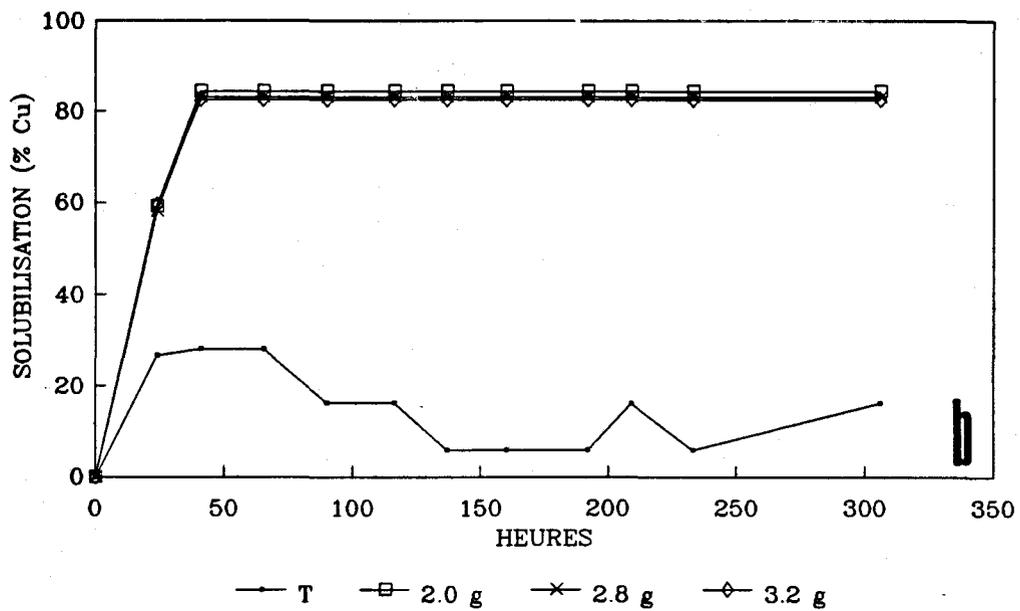
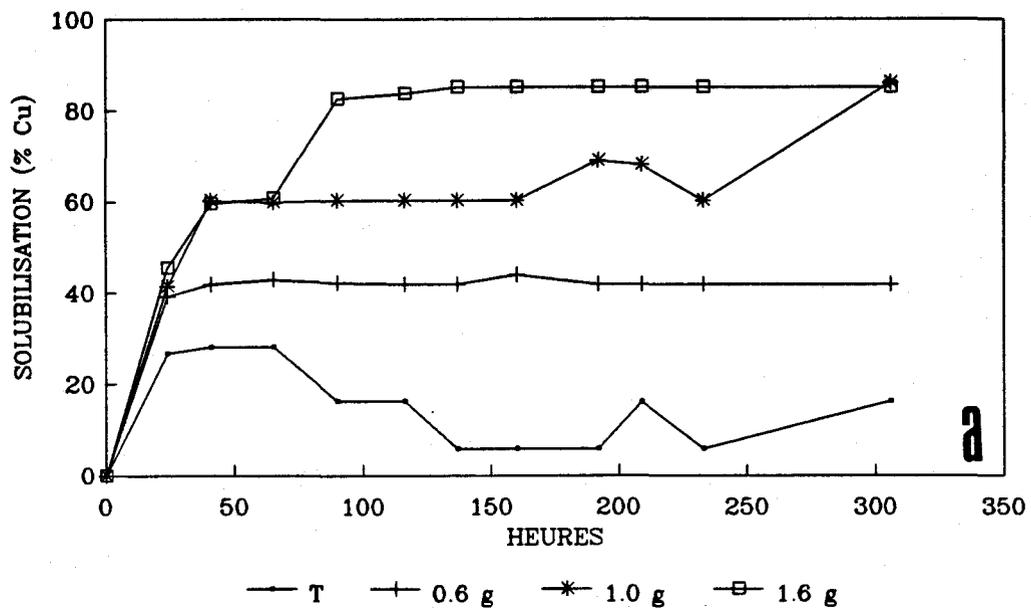


Figure 4.7: Pourcentage de solubilisation du cuivre pour :

- a) 0.6 à 1.6 g pyrite broyée/100 ml de boue;
- b) 2.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue.

Tableau 4.5: Pourcentage de solubilisation du nickel en fonction du temps pour 0.5 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue.

Heures	T*	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2
0.0	0.00	5.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.0	0.00	12.38	12.39	7.14	20.15	13.82	11.88
41.0	8.70	8.57	0.00	6.35	12.69	10.53	16.25
65.3	4.35	0.00	7.08	8.73	15.67	19.74	25.00
90.0	10.87	0.00	0.00	0.00	13.43	9.87	20.00
116.3	11.96	1.90	12.39	7.94	11.19	16.45	9.37
137.0	0.00	3.81	1.77	7.94	14.18	15.79	12.50
160.3	0.00	0.00	2.65	11.11	24.63	20.39	36.25
192.0	0.00	11.43	7.96	7.14	32.09	25.00	38.13
209.0	4.35	0.00	15.93	18.25	20.15	39.47	40.62
233.0	0.00	0.00	12.39	0.00	24.63	28.29	29.38
306.0	8.70	----	0.00	19.05	26.87	26.97	24.38

*T : témoin

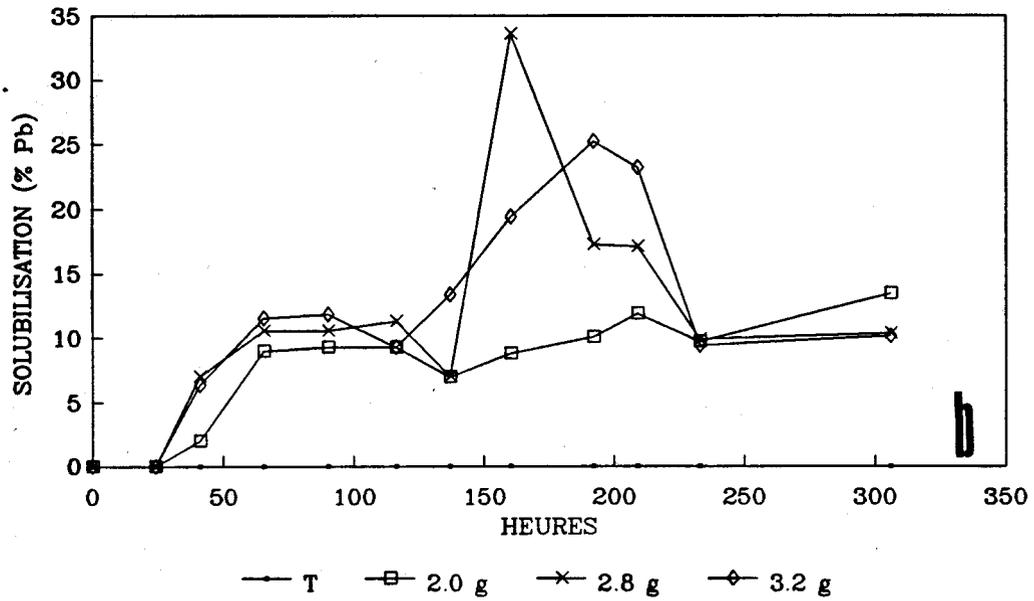
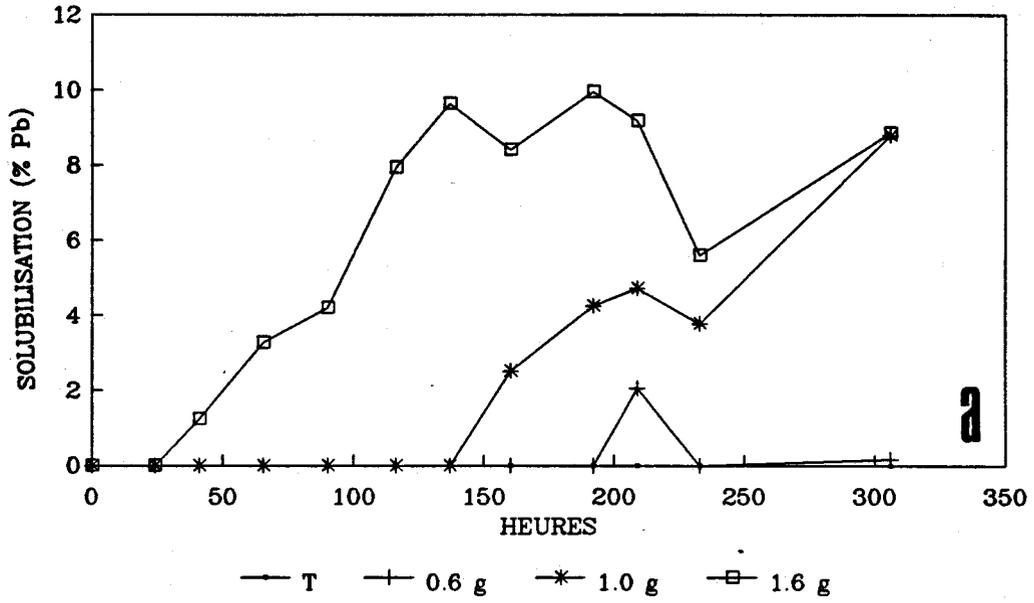


Figure 4.8: Pourcentage de solubilisation du plomb pour:

a) 0.6 à 1.6 g pyrite broyée/100 ml de boue;

b) 2.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue.

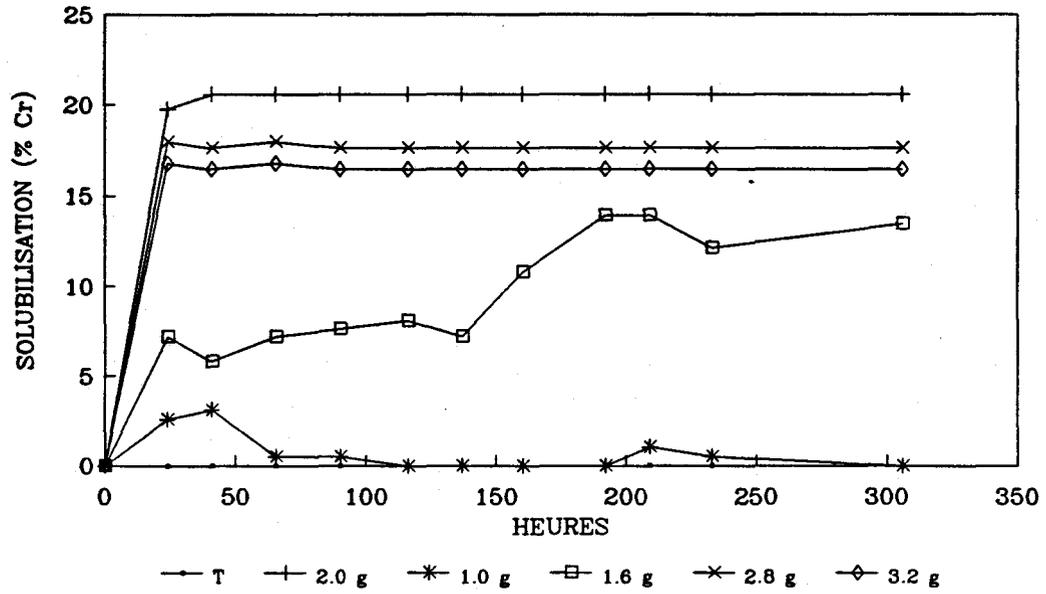


Figure 4.9: Pourcentage de solubilisation du chrome pour 1.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue.

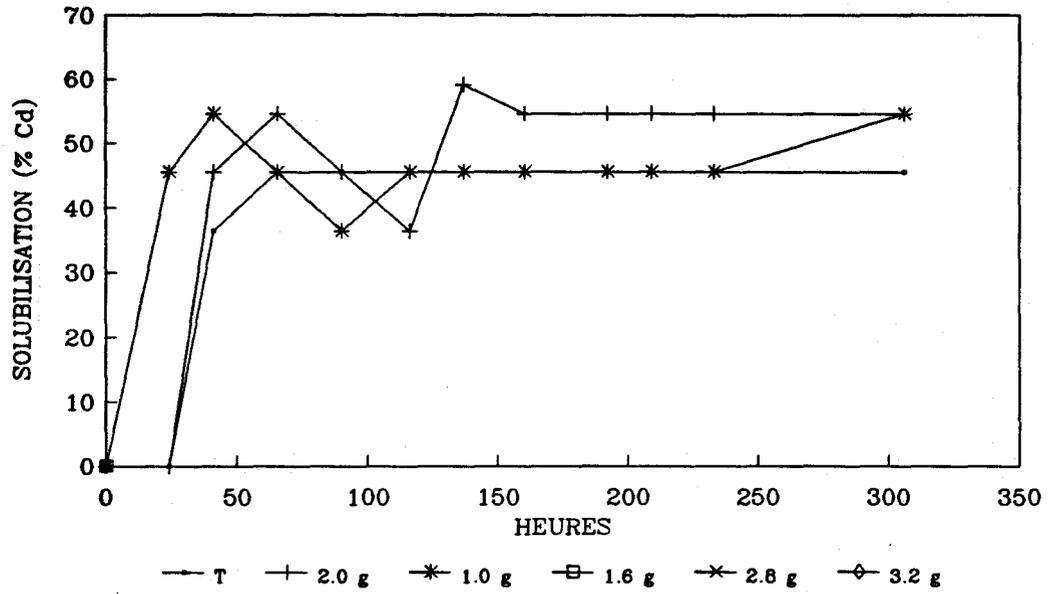


Figure 4.10: Pourcentage de solubilisation du cadmium pour:
1.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue.

4.5). Le taux de solubilisation reproduit au Tableau 4.1 est calculé pour 41 heures de lixiviation; le procédé de lixiviation des métaux s'étant stabilisé par la suite.

4.1.4 EXPÉRIENCE 4: ESSAI DE SUBSTRATS

Pour cette expérience, les substrats à l'essai sont: la pyrite broyée (minerai de 53 μ m), les résidus miniers d'Aldermac (pyrite et pyrrotine) et la liqueur acide usée.

Le POR de la culture pour le témoin T est 395 mv (tableau 4.6i). Pour la série des autres échantillons avec substrat, le POR de la culture est plus élevé; il atteint respectivement 556 et 585 mv pour les échantillons 1.3A et 1.7A contenant les résidus miniers d'Aldermac. Pour les échantillons 1.3P et 1.7P contenant de la pyrite, le POR atteint est le même et se situe à 585 mv. Enfin, pour les échantillons S1 et S2 contenant de la liqueur acide usée comme substrat aux micro-organismes, le POR moyen est 525 mv.

Le pH de la culture pour le témoin monte jusqu'à 5.8 (Tableau 4.6ii). Pour la série d'échantillons avec substrat, les pH finaux atteignent les valeurs suivantes: pH de 1.8 à 2.1 avec la culture contenant les résidus miniers d'Aldermac, pH de 2.0 avec la culture contenant la pyrite et pH de 3.5 avec la culture contenant la liqueur acide usée.

Il y a une différence de rendement pour la solubilisation des métaux entre les 3 sortes de substrats (Figures 4.11 à 4.13):

Tableau 4.6i: Variation du POR avec les résidus miniers Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S₁, S₂/100 ml de boue).

Heures	Témoin	Résidus d'Aldermac		Pyrite		Liqueur acide usée		
	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2	S MOY
0.00	123	217	167	270	240	191	140	166
18.00	315	212	186	457	435	241	265	253
40.00	313	326	295	486	492	348	356	352
64.30	407	478	503	546	550	503	495	499
88.00	385	500	481	531	531	476	475	476
114.00	390	496	533	571	545	505	454	480
136.30	420	521	553	581	565	490	499	495
160.00	395	556	585	585	585	515	535	525

Tableau 4.6 ii: Variation du pH avec les résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (S₁, S₂) (3.5 ml S/100 ml de boue).

Heures	Témoin	Résidus d'Aldermac		Pyrite		Liqueur acide usée		
	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2	S MOY
0.00	4.13	3.56	3.60	2.53	2.59	3.51	3.46	3.49
18.00	4.64	4.64	4.68	2.86	2.85	4.12	4.12	4.12
40.00	5.13	3.38	3.18	2.65	2.59	3.58	3.54	3.56
64.30	5.28	2.84	2.49	2.57	2.42	3.39	3.38	3.39
88.00	5.42	2.75	2.37	2.48	2.39	3.50	3.50	3.50
114.00	5.51	2.45	1.98	2.22	2.08	3.53	3.43	3.48
136.30	5.62	2.20	1.87	2.04	1.97	3.50	3.42	3.46
160.00	5.83	2.13	1.81	2.06	1.99	3.43	3.52	3.48

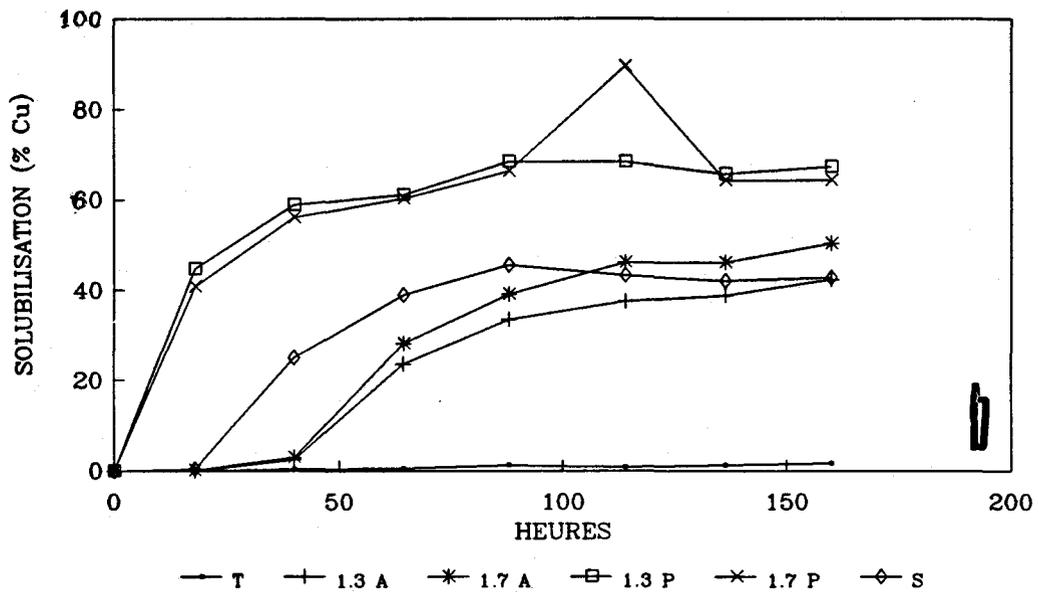
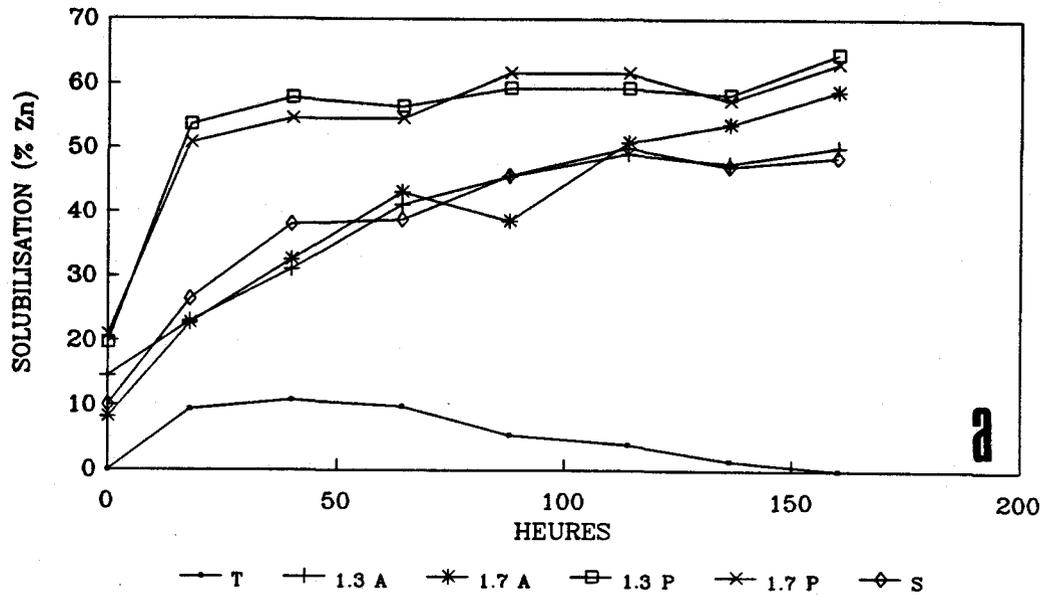


Figure 4.11: Pourcentage de solubilisation du zinc (a) et du cuivre (b) pour les résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S/100 ml de boue).

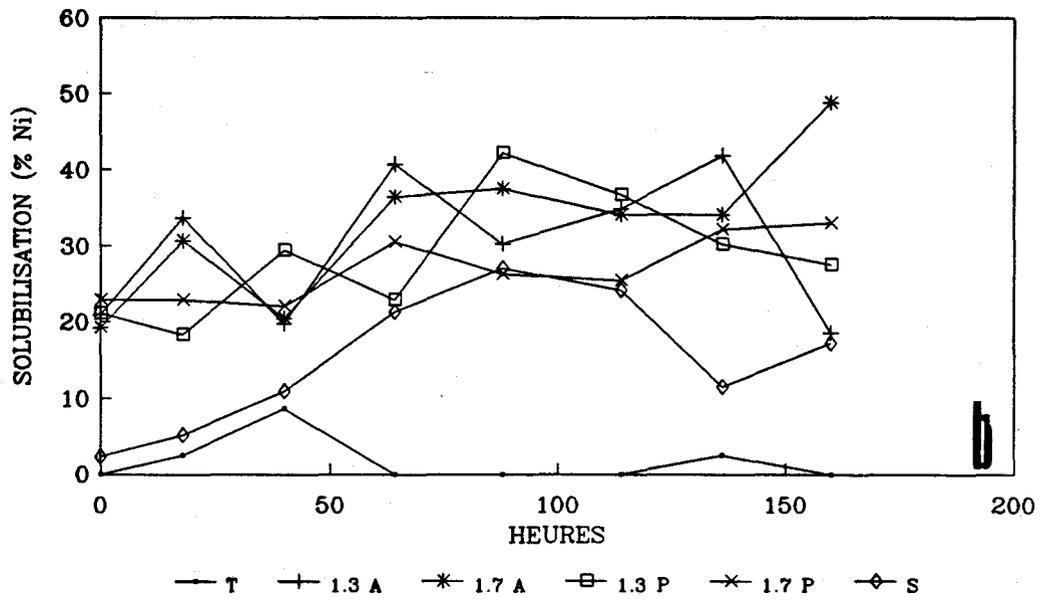
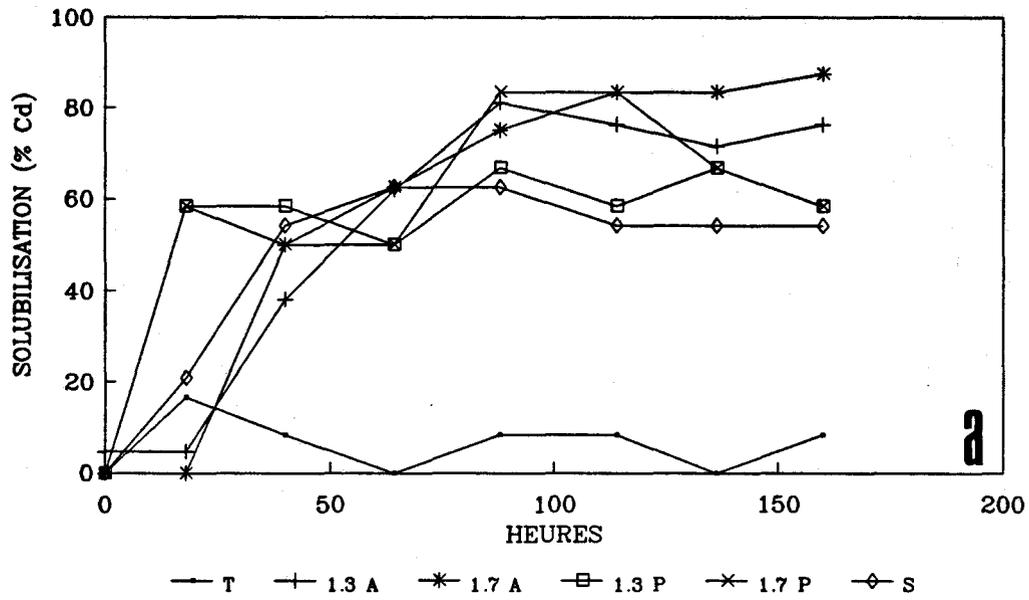


Figure 4.12: Pourcentage de solubilisation du cadmium (a) et du nickel (b) pour des résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S/100 ml de boue).

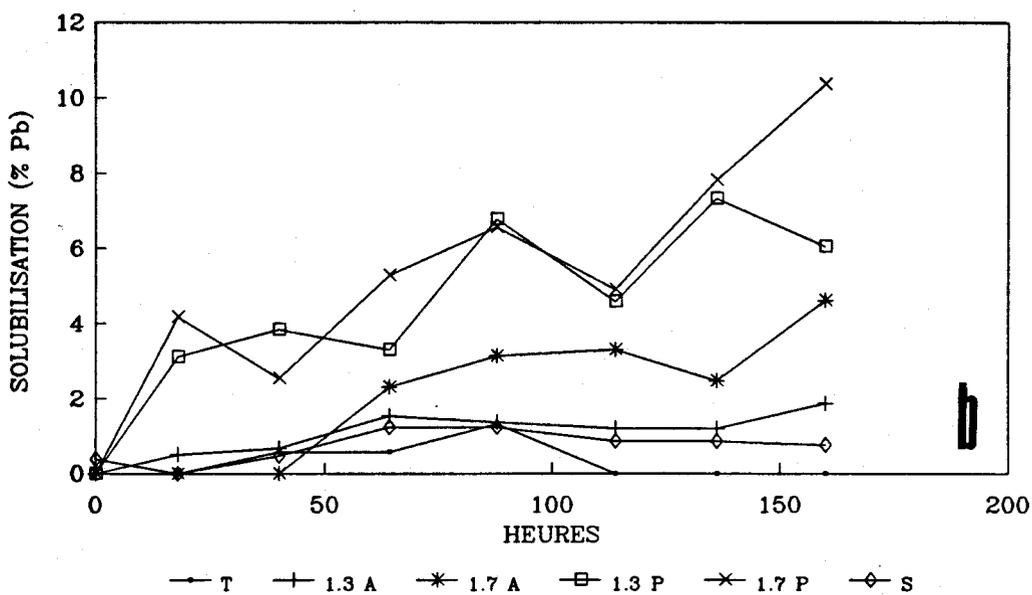
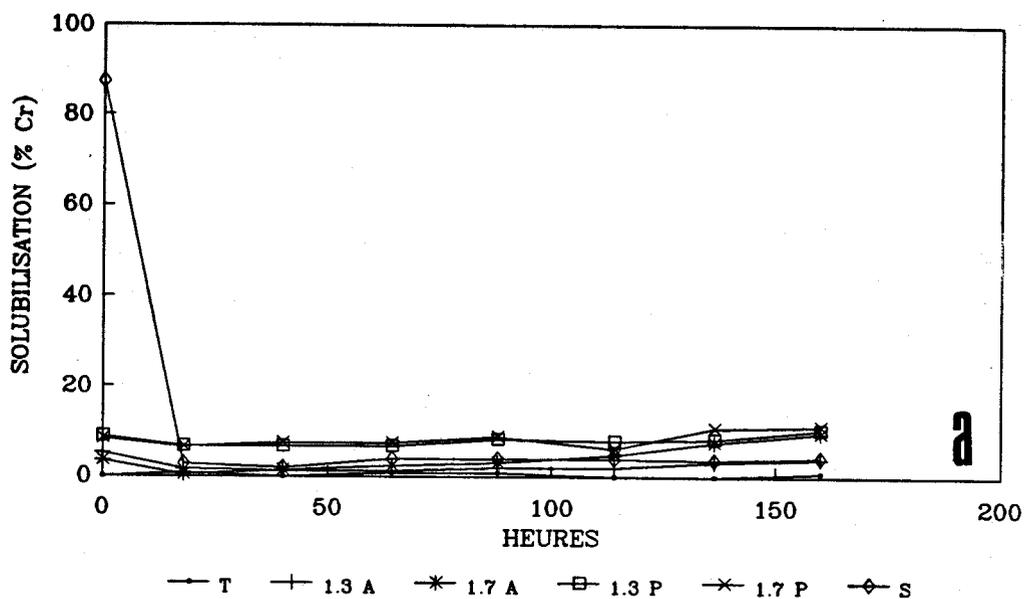


Figure 4.13: Pourcentage de solubilisation du chrome (a) et du plomb (b) pour les résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S/100 ml de boue).

Aldermac: 46% Cu, 55% Zn, 46% Ni, 3% Pb, 7% Cr, 82% Cd.

Pyrite : 66% Cu, 64% Zn, 30% Ni, 8% Pb, 11% Cr, 58% Cd

Liqueur acide usée: 43% Cu, 48% Zn, 28% Ni, peu de Pb et de Cr, 58% Cd,
absorption de Cr (-80%).

Le calcul du taux de solubilisation est effectué selon l'équation 3.2, lorsque la solubilisation des métaux se stabilise; ce qui varie légèrement pour chaque substrat. Cependant, afin d'être en mesure d'effectuer une comparaison entre les rendements des différents substrats utilisés, un temps de 88 heures de lixiviation bactérienne fut jugé le plus représentatif pour les trois substrats pour calculer le taux de solubilisation reproduit au tableau 4.1.

4.1.5 EXPÉRIENCE 5: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ RÉSIDUEL

Pour fin de comparaison, 2 séries d'échantillons ont été préparées et mises dans les mêmes conditions expérimentales: un pH initial de 4.0, 10% d'inoculum de la souche T. ferrooxidans et un ajout de substrat soit le sulfate ferreux commercial-laboratoire et le sulfate ferreux résiduel. L'effet du nouveau substrat, le sulfate ferreux résiduel, sur le POR, le pH et la solubilisation des métaux lourds a été testé.

Le POR de la culture s'élève à 553 - 583 mv pour les deux séries d'échantillons (Tableau 4.7i). Le pH de la culture baisse jusqu'à 2.2 avec le sulfate ferreux résiduel. Le comportement du pH suit le même schéma pour un ajout identique de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ résiduel et de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire (Tableau 4.7ii).

Tableau 4.7i: Variation du POR en fonction du temps pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire (C) (1.6 et 0.7 g C/100 ml boue) et résiduel (R) (1.6 à 2.0 g R/100 ml de boue).

Heures	Sulfate ferreux commercial-lab.		Sulfate résiduel		
	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0.00					
17.00	203.00	196.00	200.00	207.00	205.00
41.00	273.00	270.00	270.00	278.00	265.00
65.30	333.00	353.00	330.00	331.00	372.00
89.00	417.00	505.00	398.00	392.00	535.00
113.00	565.00	547.00	558.00	564.00	550.00
139.00	571.00	552.00	573.00	576.00	550.00
162.00	578.00	553.00	---	583.00	552.00

Tableau 4.7ii: Variation du pH en fonction du temps pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire (C) (1.6 et 0.7 g C/100 ml de boue) et résiduel (R) (1.6 à 2.0 g R/100 ml de boue).

Heures	Sulfate ferreux commercial-lab.		Sulfate résiduel		
	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0.00	3.88	3.80	3.77	3.74	4.00
17.00	3.60	3.99	3.57	3.55	3.97
41.00	3.54	3.83	3.54	3.44	3.81
65.30	3.18	3.23	3.20	3.14	3.12
89.00	2.63	2.69	2.70	2.75	2.67
113.00	2.35	2.75	2.32	2.33	2.71
139.00	--	2.68	2.31	2.17	2.68
162.00	2.27	2.78	--	2.21	2.70

Le pourcentage de solubilisation des métaux atteint un rendement optimal tant chez les échantillons contenant le sulfate ferreux commercial-laboratoire que pour les échantillons contenant le sulfate ferreux résiduel (Figures 4.14 à 4.16):

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire: 88% Zn, 76% Cu, 80% Ni, 11 à 22% Cr, 67 à 75% Cd, peu de Pb (2%)

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ résiduel: 76 à 90% Zn, 68 à 80% Cu, 71 à 85% Ni, 15 à 17% Cr, 68 à 75% Cd, peu de Pb..

Le taux de solubilisation reproduit au tableau 4.1 est calculé pour 89 heures de lixiviation bactérienne.

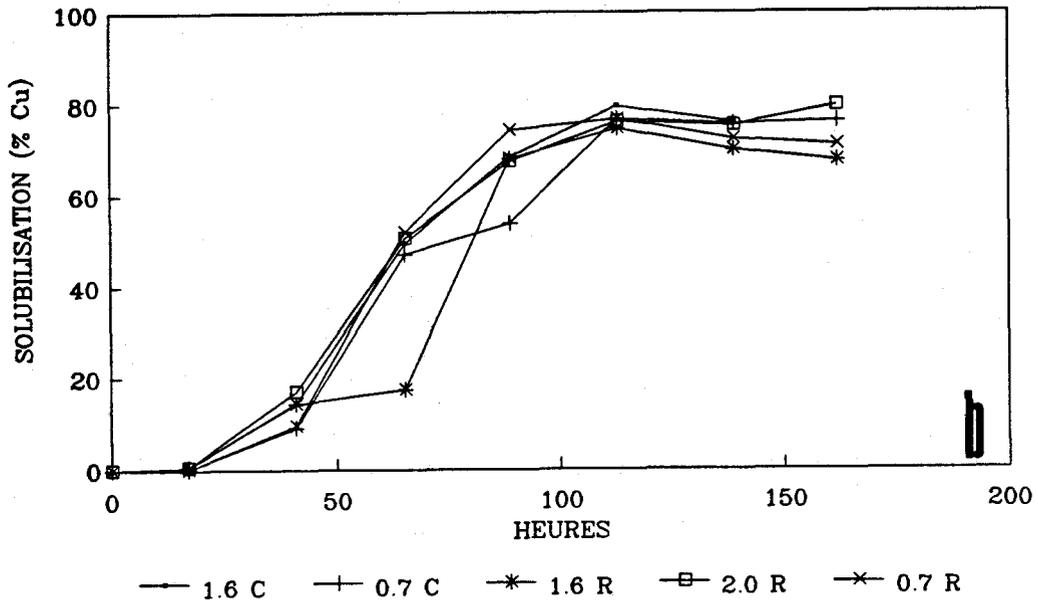
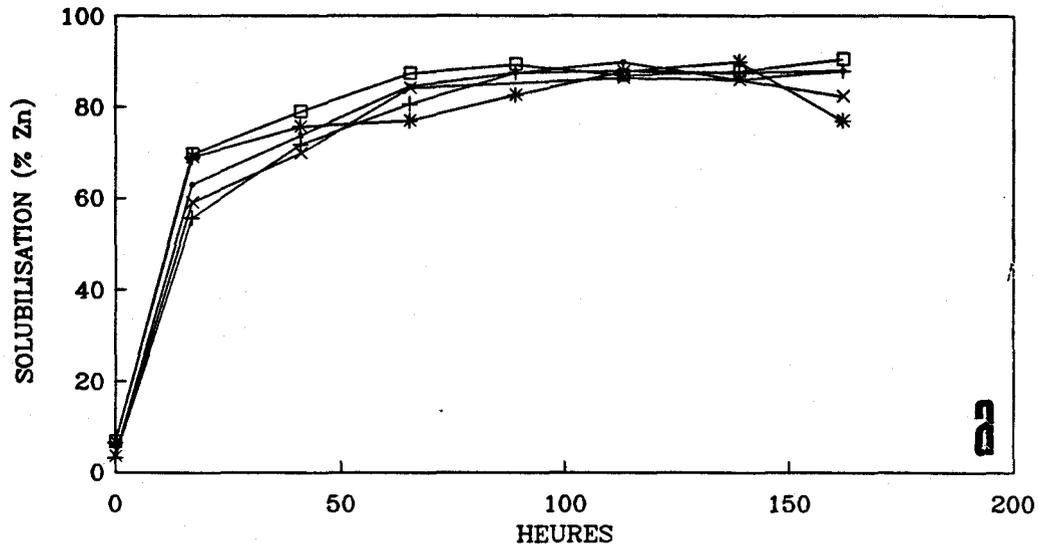


Figure 4.14: Pourcentage de solubilisation du zinc (a) et du cuivre (b) pour le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire (0.7 et 1.6 g C/100 ml de boue) et résiduel (0.7 à 2.0 g R/100 ml de boue).

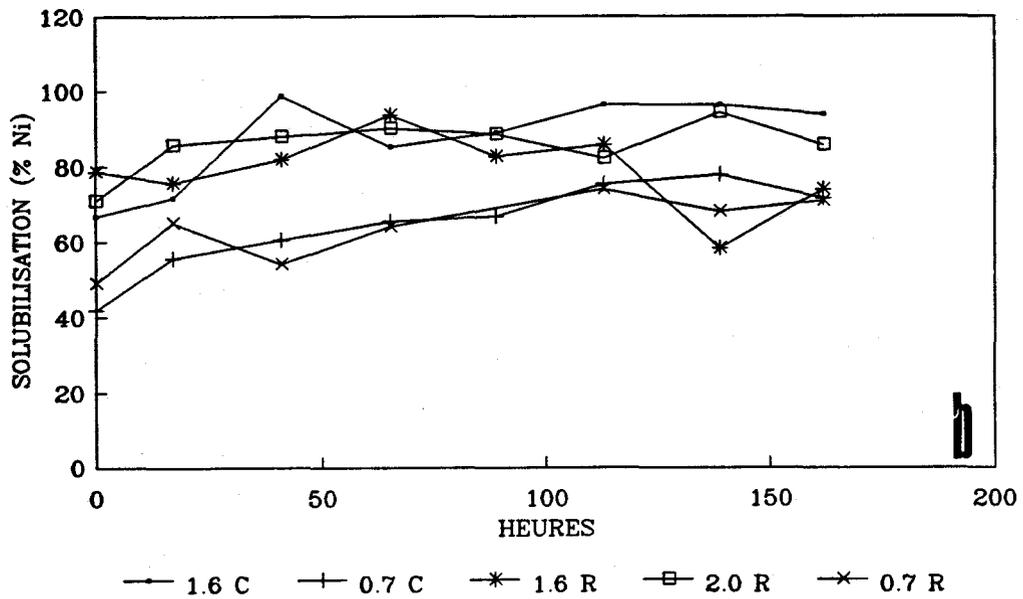
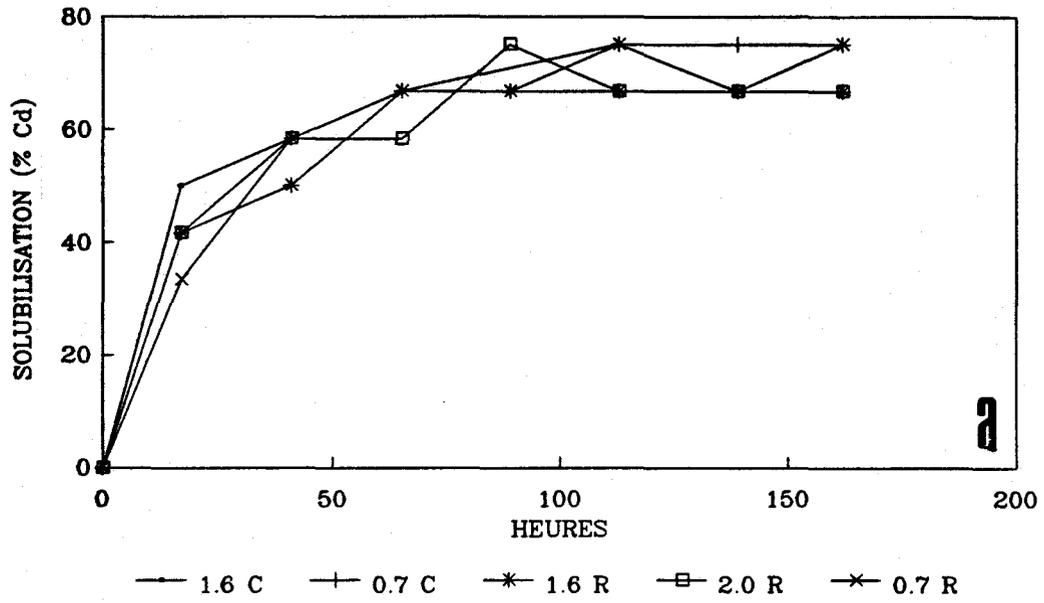


Figure 4.15: Pourcentage de solubilisation du cadmium (a) et du nickel (b) pour le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire (0.7 et 1.6 g C/100 ml de boue) et résiduel (0.7 à 2.0 g R/100 ml de boue).

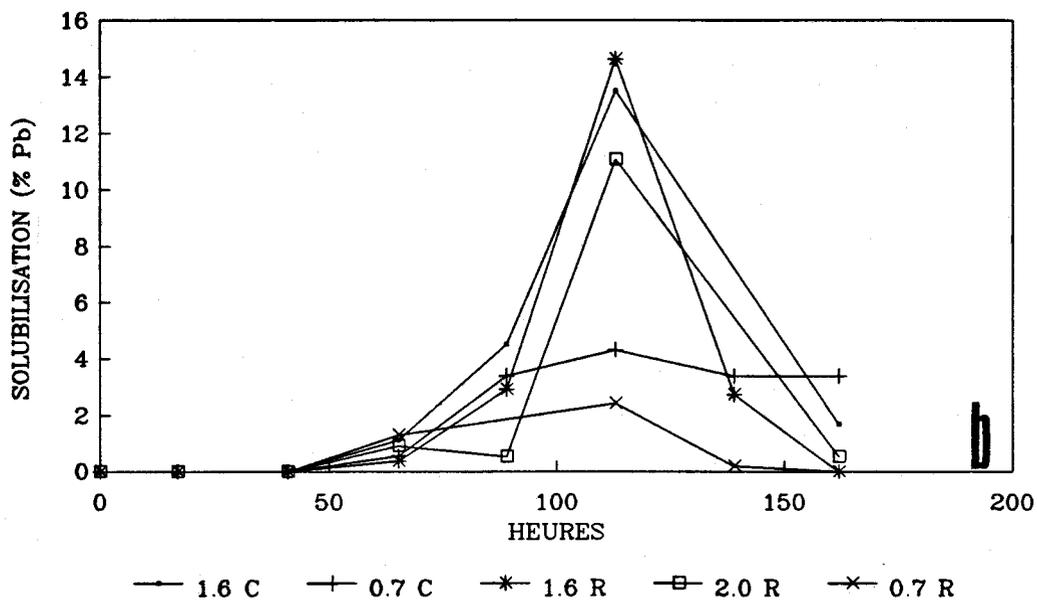
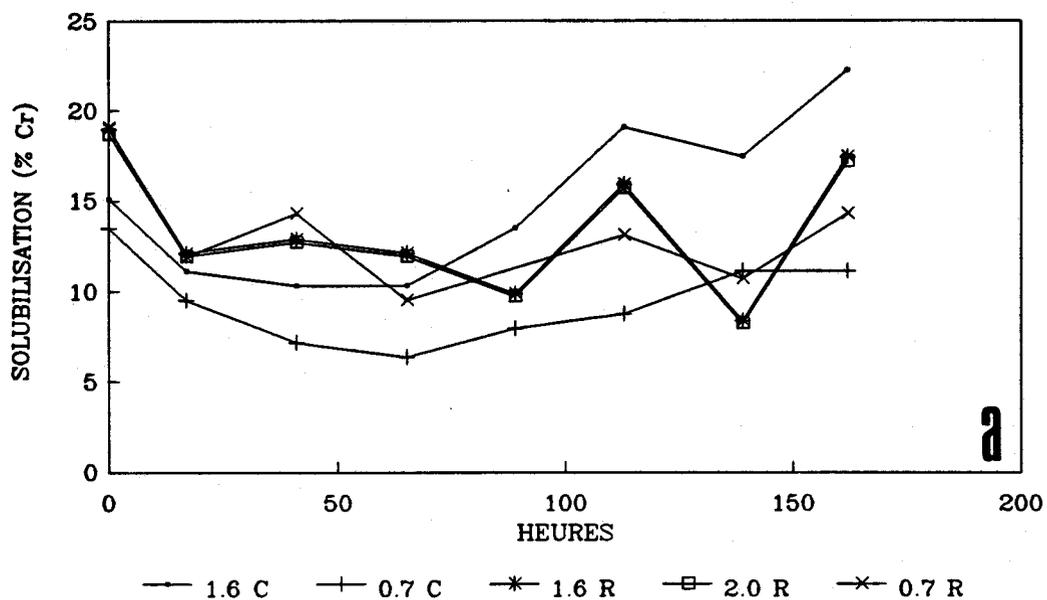


Figure 4.16: Pourcentage de solubilisation du chrome (a) et du plomb (b) pour le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire (0.7 et 1.6 g C/100 ml de boue) et résiduel (0.7 à 2.0 g R/100 ml de boue).

CHAPITRE 5

Discussion

5.0 DISCUSSION

5.1 CONCENTRATION DES MÉTAUX DANS LES BOUES

La concentration du Cu, Cd, Pb, Ni, Cr et Zn dans les boues anaérobies utilisées lors des différents essais est présentée au Tableau 3.1. La presque totalité des métaux se retrouvent complexés à la phase insoluble de la boue (Legret et al., 1987). Les expériences réalisées permettent d'évaluer les différents substrats utilisés dans le procédé de lixiviation bactérienne pour la décontamination des métaux lourds contenus dans les boues résiduares anaérobies.

5.2 TENDANCE GÉNÉRALE

5.2.1 PH

La lecture du pH en fonction du temps permet d'avoir un aperçu rapide du succès de l'opération de lixiviation biologique. Les bactéries en oxydant les sulfures métalliques insolubles en sulfates solubles libèrent au cours de cette réaction de l'acide sulfurique qui permet, entre autre, de maintenir le milieu environnant (boues résiduares) les bactéries à un pH acide. La baisse de pH de 4.0 (pH au début de l'expérience) à 3.0 - 2.0 observée dans ces expériences provient de l'activité des bactéries. La souche de T. ferrooxidans obtient un rendement maximum à un pH de 2.0. (voir Tome 1, section 2.4).

Parfois le pH de la culture augmente pendant 1 à 2 jours pour ensuite s'acidifier (Figure 4.2 et Tableaux 4.3ii, 4.4ii, 4.6ii, 4.7ii). Ce phénomène a déjà été observé par Torma (1971) qui démontra l'existence d'une période de

latence lors de l'oxydation bactérienne des sulfures métalliques, période durant laquelle le pH a tendance à augmenter. L'abaissement du pH, dans un même échantillon se répercute sur le pourcentage de solubilisation des métaux qui sera étudié dans la section 5.2.3.

5.2.2 POR

L'activité de la souche de T. ferrooxidans sur le POR est très importante (Wong et Henry, 1983). En effet nous observons en moyenne une augmentation du POR de 230 (boue acidifiée et par conséquent un peu aérée) à 550 mv (Figure 4.1 et Tableaux 4.4i, 4.6i et 4.7i). Par contre, pour les échantillons témoins (sans substrat), les variations du POR sont moindres soit de 250 à 360 mv. Ainsi outre le pH et l'aération, l'activité des bactéries influence d'une façon significative le POR. Lorsque le POR se situe dans les valeurs de 400 à 600 mv, la solubilisation des métaux s'effectue et le rendement est significatif.

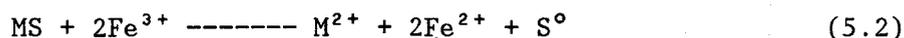
5.2.3 SOLUBILISATION DES MÉTAUX LOURDS

La solubilité des métaux est influencée principalement par le pH mais aussi par le POR. La stratégie consiste donc à ajuster le pH et le POR pour diriger l'équilibre chimique de la boue vers la formation d'ions métalliques. L'oxydation des sulfures métalliques a ainsi lieu libérant les métaux lourds (Schönborn et Hartmann, 1978; Wong et Henry, 1983; 1984a; 1984b; Tyagi et Couillard, 1986a; 1986b; 1987a; 1987b; 1989). La solubilisation des métaux augmente avec le temps et atteint un maximum lorsque le pH est à son minimum (2.5- 2.0) et que le POR monte à des valeurs de 400 à 600 mv.

Le Cu et le Zn se solubilisent très bien de 60 à 85%. La solubilisation du Cu augmente avec la quantité de substrat ajoutée; ce qui est moins marquant dans le cas du Zn. La solubilisation du Zn semble régie par le mécanisme direct d'oxydation des bactéries:



Tandis que, pour la solubilisation du Cu, le mécanisme indirect prime. En effet, les ions ferriques générés par l'oxydation du fer ferreux (provenant du substrat: sulfate ferreux, pyrite et résidu minier), réactions purement mécaniques, réagissent avec les sulfures de cuivre (CuS_2) selon l'équation suivante:



Un ajout de substrat augmente les ions ferriques en solution, augmentant d'autant l'oxydation des sulfures de cuivre et par conséquent la solubilisation du cuivre.

Le Cd se solubilise plus facilement que le Cr, le Pb et le Ni et aussi bien que le Zn et le Cu (60 à 80%). Le pourcentage de solubilisation biologique du Cu est meilleur comparé à ceux obtenus avec le procédé chimique d'acidification sur la boue anaérobie (Scott et Horlings, 1975; Hayes et al., 1980) (Tableau 5.1). La boue contient peu de Cd (0.11 ppm), il convient alors de prendre garde lors de l'interprétation du pourcentage de solubilisation du Cd. Par exemple, un pourcentage de 45% représente seulement 0.05 ppm de solubilisation. Ainsi une variation de quelques ppm de Cd solubilisé en change grandement le pourcentage

Tableau 5.1: Procédé de solubilisation des métaux par acidification des boues: résultats obtenus par différents chercheurs

Auteurs et conditions expérimentales	Pourcentage de solubilisation					
	Cr	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni
Hayes <u>et al.</u> , 1980 (pH = 2.0) 12 heures	20%	0%	42%	65%	46%	64%
Jenkins <u>et al.</u> , 1981 H ₂ SO ₄ (pH=2.0) 1 hr	76%	2%	9%	63%	15%	72%
24 hr	91%	<10%	32%	90%	63%	79%
McNulty <u>et al.</u> , 1977 H ₂ SO ₄ (pH=2.0) + chaleur 95°F	3-4%	0%	peu	91%	peu	36%
Scott et Horling, 1975 H ₂ SO ₄ (pH=1.5)	54%	0%	--	73%	--	--

de solubilisation. En fait, le pourcentage n'est, dans ce cas-ci, qu'un indice de la capacité à solubiliser le Cd lors du procédé de lixiviation bactérienne.

Le Ni, Cr, Pb arrivent difficilement à se solubiliser (faible pourcentage de solubilisation). La boue contient du Ni en faible concentration. La partie du Ni solubilisée se trouve en concentration près de la limite de détection du spectrophotomètre à flamme entraînant ainsi de grandes erreurs relatives. C'est ce qui explique les fluctuations observées pour le Ni au cours de toutes les expériences. Le Cr suit un peu plus les fluctuations du pH et du POR; aussi, le temps nécessaire pour avoir le maximum de solubilisation s'apparente au Cu et au Zn. Le Pb est le métal le moins solubilisé. En fait, le Pb est reconnu pour former des complexes avec la matière organique (Hayes et Theis, 1978). Ces complexes organo-métalliques sont très stables et se solubilisent selon la série de Irving-Williams (Irving et Williams, 1948): $Pb > Cu > Ni > Co > Zn > Cd$. Le Pb devient ainsi très difficilement solubilisable. Legret et al. (1983; 1987) ont classé 90 % du Pb dans la phase résiduelle (minéraux silicatés) de la boue, phase pratiquement pas remobilisable. Ainsi, seulement 10 % du Pb demeure solubilisable par le procédé de lixiviation, ce qui correspond globalement au pourcentage obtenu dans nos expériences.

L'interaction entre les métaux et la matière organique est complexe et plusieurs points restent à éclaircir, comme par exemple, le rôle de la complexation organo-métallique dans la limitation de la solubilisation des métaux dans les boues.

5.2.4 ADAPTATION DES BACTÉRIES

Il est essentiel, avant de procéder, d'adapter les bactéries au nouveau milieu que sont les boues résiduaires. De plus, l'adaptation au substrat est une étape obligatoire sinon le succès du procédé de lixiviation n'est pas assuré (Landesman et al., 1966; Kargi, 1982). A noter, que sans substrat, le rendement n'est pas significatif. L'utilisation de substrat supplémentaire (fer ferreux ou substitut) est donc nécessaire pour permettre aux bactéries d'initier la lixiviation. Déjà en 1975, Guay et al., notaient que l'ajout de fer ferreux augmentait le taux d'oxydation des sulfures métalliques lors de la lixiviation bactérienne avec les T. ferrooxidans. Avant de procéder, la boue doit être acidifiée car le choc causé par le changement de pH est trop brutal; les bactéries ont de la difficulté à surmonter le stress, ce qui empêche le procédé d'atteindre un rendement optimal. Ne pas utiliser de l'acide HNO₃ ou HCl car ces produits sont toxiques pour les bactéries (Brierley, 1978). L'acide sulfurique (H₂SO₄) donne de très bon rendement (Wong et Henry, 1983; 1984a; 1984b; Tyagi et Couillard, 1987a; 1987b; Tyagi et al., 1986; 1988).

5.3 DISCUSSION DES RÉSULTATS

5.3.1 FeSO₄·7H₂O: expériences 1 et 5

Le POR de la culture pour le témoin de l'expérience 1 (sans ajout de FeSO₄·7H₂O comme substrat) se limite à une valeur de 271 mv pour la neuvième journée d'opération; le pH correspondant est 6.01. Ces valeurs sont loin d'être les conditions jugées optimales pour les bactéries. En effet, le pH optimal (voir tome 1) pour la lixiviation bactérienne dans les boues se situe aux alentours de

2.0 (Tyagi et Couillard, 1989). Les variations du POR (faible augmentation) et du pH (à la hausse) en fonction du temps pour les témoins T (Figure 4.1) sont des signes avant-coureurs que l'activité bactérienne est à son minimum et même en arrêt. La solubilisation des métaux est effectivement non significative pour le 9 ième jour de lixiviation:

1.4% de Zn et 1.2% de Cu.

Les pH finals, avec ajout de 1.0 g à 2.8 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml de boue (expérience 1), atteignent respectivement 2.66 à 2.17 (pH considérés comme optimum) et les valeurs de POR se situent aux alentours de 325 mv à 549 mv. Le rendement obtenu, pour la solubilisation des métaux à la fin de l'expérience (210.3 heures) est le suivant (Figures 4.3 et 4.4) (X g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml de boue):

T: 1.2% Cu et 1.4% Zn,
0.6 g: 38.6% Cu et 43.9% Zn
1.0 g: 51.5% Cu et 44.1% Zn
1.4 g: 55.4% Cu et 47.8% Zn
1.8 g: 54.0% Cu et 47.8% Zn
2.0 g: 56.2% Cu et 48.5% Zn
2.4 g: 54.4% Cu et 47.4% Zn
2.8 g: 58.4% Cu et 52.3% Zn

La solubilisation du zinc se fait d'une façon plus graduelle que pour le cuivre (Figures 4.3 et 4.4) mais on observe une stabilité relative dans la solubilisation des deux métaux lors du 3ième jour (65.3 heures). La

solubilisation du cuivre en présence de 0.6 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suit un patron de solubilisation différent des autres échantillons avec substrat soit une diminution dans la solubilisation du cuivre à partir du 3 ième jour (65.3 heures). Les bactéries, par manque de substrat, ne sont plus en mesure d'opérer normalement. Cette anomalie dans le fonctionnement bactérien se répercute sur le pH par une augmentation de 0.46 unité et sur le POR par une diminution de 68 mv.

Le taux de solubilisation est de 3.5 mg Zn/L/jr et de 4.9 mg Cu/L/jr (Tableau 4.1; expérience 1). Tyagi et Couillard (1987a) obtiennent un taux de solubilisation de 1.08 mg Zn/L/jr et de 4.48 mg Cu/L/jr. Il faut prendre garde à ces comparaisons car la nature de la boue est différente entre les deux expériences. La boue utilisée dans l'expérience de Tyagi et Couillard (1987a) provenait de Valcartier et était plus fortement concentrée en métaux lourds. Cette comparaison est présentée seulement pour donner un indice du taux de solubilisation atteint par le procédé de lixiviation bactérienne dans les expériences antérieures. Ainsi, le taux obtenu dans l'expérience 1 démontre un bon rendement. Ce rendement devient plus performant dans les expériences ultérieures.

Le rendement obtenu, pour la solubilisation des métaux à la fin de l'expérience 1, à 210.3 heures, se situe donc aux alentours de 40 à 59% de Cu et 43 à 52% de Zn. Une plus grande concentration de substrat (jusqu'à 1.0 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml de boue) favorise la solubilisation des métaux (plus marquant pour le Cu). Pour une plus grande quantité de substrat (> 1.0 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml de boue), les courbes de solubilisation des Figures 4.3 et 4.4 montrent que l'augmentation de substrat n'apporte pas une grande élévation

du pourcentage de solubilisation. La différence varie entre 3 à 5% seulement dépendant de la quantité de substrat rajouté et des heures d'opération du procédé. Il convient d'établir un choix judicieux concernant la quantité de substrat à utiliser. Le rendement obtenu avec l'utilisation d'une quantité de substrat supérieure à 1.0 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml de boue ne justifie pas les coûts supplémentaires. Par contre, pour cette expérience, une quantité de 0.6 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ne permet pas d'atteindre un rendement très satisfaisant. Ainsi la quantité de sulfate ferreux, donnant un rendement de solubilisation optimum, se situe entre 0.6 et 1.0 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml de boue anaérobie.

Le sulfate ferreux commercial-laboratoire utilisé à l'expérience 1 est coûteux (16\$/kilogramme ou 16 000\$/tonne). Il est indispensable de le remplacer par un produit tout aussi efficace mais moins dispendieux considérant que de grandes quantités de boues sont produites, au Québec, par jour (3.5 tonnes) et qu'elles devront être traitées (Couillard, 1987; Tyagi et Couillard, 1987a; 1987b; Lamontagne, 1987). Le résidu de la compagnie Sidbec- Dosco à Montréal renferme les qualités recherchées soient: contenu à base de sulfate ferreux, produit peu coûteux (55\$/tonne) et contamination du résidu négligeable (282 ppm de Zn et 29 ppm de Ni (Tableau 3.2)). La période de latence observée dans l'expérience 1 ne s'est pas manifestée dans les échantillons contenant le sulfate ferreux résiduel (expérience 5). Pourtant une période d'acclimatation de la souche T. ferrooxidans au résidu de la compagnie Sidbec- Dosco de seulement 4 jours a suffit. Il faut préciser que le substrat de sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco ressemble, au niveau composition, au sulfate ferreux commercial-laboratoire. Les bactéries ont donc, immédiatement, débuté leur activité car elles étaient depuis très longtemps nourries avec ce type de substrat qu'est le sulfate ferreux. Le pH de la culture a donc diminué dès le premier jour de la lixiviation pour atteindre un pH d'environ 2.2 à 2.8

selon la quantité de substrat présente dans l'erlenmeyer (Tableau 4.5ii). Le pH se situe dans la zone du pH optimal pour le fonctionnement des T. ferrooxidans; de plus, le POR est monté jusqu'à 550 - 580 mv (R; Tableau 4.7i). Le rendement atteint durant l'expérience 5 s'annonce intéressant par le simple comportement des paramètres du pH et du POR. Ce résultat est confirmé dans les figures 4.14 à 4.16 et les pourcentages de solubilisation obtenus pour les métaux (sauf pour le Pb et le Cr), avec ce substrat, confirment le succès de la lixiviation bactérienne: 77 à 90% de Zn et 67 à 79% de Cu, 68 à 75% de Cd et 71 à 86% de Ni. Voici les résultats pour le 7 ième jour, 162 hrs avec du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ résiduel (R) et du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire (C) (X g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml boue):

0.7 R: 82% Zn, 71% Cu, 75% Cd, 71% Ni, 14% Cr, 0% Pb

1.6 R: 77% Zn, 67% Cu, 68% Cd, 74% Ni, 17% Cr, 2% Pb

2.0 R: 90% Zn, 79% Cu, 68% Cd, 86% Ni, 17% Cr, 1% Pb

0.7 C: 88% Zn, 76% Cu, 67% Cd, 94% Ni, 22% Cr, 2% Pb

1.6 C: 90% Zn, 76% Cu, 75% Cd, 72% Ni, 11% Cr, 4% Pb

La différence de solubilisation des métaux (de 0 à 11 %) observée pour le Cu, le Zn, le Cr, le Cd et le Pb entre l'échantillon contenant 0.7 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml de boue et l'échantillon contenant 2.0 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml de boue ne justifie pas les coûts encourus par l'ajout de 1.3 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml de boue. La solubilisation du Ni est trop instable pour faire l'objet de comparaison entre les deux ajouts de substrat (Figure 4.15b). Une quantité de 0.7 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ résiduel / 100 ml de boue est considérée suffisante pour atteindre un rendement de solubilisation des métaux optimale.

Cette quantité optimale de sulfate ferreux est conforme aux ordres de grandeur établies dans l'expérience 1 soit un ajout de substrat entre 0.6 g et 1.0 g.

Malgré les variations observées dans le rendement de solubilisation entre les expériences 1 et 5, il demeure possible de standardiser les conditions d'opération du procédé de lixiviation bactérienne afin d'optimiser la solubilisation des métaux lourds. Le rendement de solubilisation (à 162 hrs) est légèrement supérieur (2 à 8%) pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire par rapport au sulfate ferreux résiduel de la compagnie Sidbec-Dosco. Par contre, à 89 heures, le pourcentage de solubilisation est légèrement en faveur du résidu de Sidbec-Dosco:

0.7 R: 85% Zn, 74% Cu, 67% Cd, 69% Ni, 10% Cr, 2 % Pb

0.7 C: 87% Zn, 54% Cu, 67% Cd, 67% Ni, 8% Cr, 3% Pb

Le taux de solubilisation, établi pour 89 hrs et 0.7 g de substrat, est plus élevé pour le résidu de Sidbec-Dosco (5.1 mg/L/hr pour le Cu et le Zn) que pour le produit commercial-laboratoire (3.7 mg Cu/L/hr et 4.8 mg Zn/L/hr) (Tableau 4.1). Il ne faut pas oublier que les contaminants dans le résidu contribuent faiblement à élever les concentrations du Zn et du Cu dans la boue traitée (tableau 3.2). La concentration globale de chacun de ces métaux étant plus élevée, le taux de solubilisation devient un peu plus grand. Par conséquent, la différence de rendement de solubilisation (pourcentage et taux) entre les deux substrats est jugée non significative. Pour des conditions expérimentales identiques (expérience 5), les résultats de la lixiviation bactérienne pour la solubilisation des métaux sont très comparables entre le résidu de Sidbec-Dosco et le produit commercial-laboratoire.

Le sulfate ferreux résiduel est donc conforme aux critères de sélection pour se substituer au sulfate ferreux commercial-laboratoire: assimilation du produit par les bactéries, rendement optimal, disponibilité du substrat (coût, transport, quantité) et contamination peu significative (sauf Mn). Il faut toutefois souligner qu'une contamination par le manganèse (Mn) est envisageable (Tableau 3.2) avec le résidu Sidbec-Dosco. Il faudrait vérifier le pourcentage de solubilisation du Mn par le procédé de lixiviation bactérienne. Quelques résultats préliminaires non publiés de Couillard et Mercier (1988) montrent une solubilisation significative et intéressante du Mn au cours du procédé de lixiviation.

5.3.2 PYRITE (FeS_2) (expériences 2, 3 et 4)

5.3.2.1 Expérience 2

L'expérience 2 permet de vérifier si la pyrite peut servir de substrat éventuel pour le procédé de lixiviation bactérienne dans les boues. La pyrite est assimilée par les bactéries et permet de favoriser leur activité de lixiviation dans les boues anaérobies en suppléant à leur besoin nutritionnel. En effet, dans les échantillons sans substrat (T1, T2; Tableau 4.3 ii), le pH de la culture augmente continuellement jusqu'à un pH de 6.0, valeur non propice à l'activité des bactéries; de plus, le POR n'atteint que 291 mv (Tableau 4.3i). L'ajout de 2.0 g de pyrite broyée ou non par 100 ml de boue aide les bactéries à passer le cap de la période de latence. Après 2 à 3 jours, le pH de la culture s'abaisse graduellement jusqu'à des valeurs de 3.9 à 3.3 tandis que le POR atteint des valeurs de 337 à 355 mv (Tableaux 4.3i et 4.3ii). Selon Wong et Henry (1983; 1984a) et Tyagi et Couillard (1989), le procédé devient efficace lorsque le POR se situe entre 400 et 550 mv (voir tome 1).

Le pourcentage de solubilisation pour le 7 ième jour (163 heures) se présente comme suit:

Témoin: 2.7% Zn, 1.8% Cu

pyrite broyée (53 μm ou moins): 41.7% Zn, 36.5% Cu

pyrite non-broyée (330 μm): 41.7% Zn, 22.8% Cu.

La période d'acclimatation est suffisamment élevée (16 jours) pour permettre l'acclimatation des bactéries à ce nouveau substrat qu'est la pyrite. Selon Kargi (1982), un temps de 8 jours suffit pour permettre aux bactéries de s'acclimater. Pourtant le pourcentage de solubilisation n'est pas très élevé et seul le fait que l'activité des bactéries est réduite pourrait expliquer ce phénomène. Les faibles valeurs du POR confirment un manque d'activité chez les bactéries (environ 350 mv). Le taux de solubilisation pour la pyrite broyée, après 116 heures d'opération, est faible: 2.2 mg Zn/L/jr et 2.5 mg Cu/L/jr (Tableau 4.1). Le processus de relargage des métaux accuse un retard et n'atteint jamais le rendement espéré. Dans les expériences ultérieures, soient les expériences 3 et 4, les performances bactériennes s'améliorent et atteignent des rendements plus élevés.

L'effet des substrats (la pyrite broyée (B) et non broyée (NB)) sur le pH, le POR et la solubilisation des métaux démontre un comportement différent (Tableaux 4.3i et 4.3ii; Figure 4.5). La variation du POR, pour les deux grosseurs de pyrite, atteignent des valeurs moyennes finales relativement semblables, soit de 354 et 345 mv pour la pyrite broyée (53 μm) et la pyrite non-broyée (300 μm) respectivement. Par contre, dans le cas de la pyrite non-broyée, à partir du 2 ième-4 ième jours (43-93.3 heures), le pH a tendance à augmenter pour

atteindre, le 7 ième jour (164.3 hrs), un pH de 4.00. La taille des particules pour le pyrite non-broyée (300 µm) diminue la surface de minéral disponible pour les bactéries; leur métabolisme ralenti et le procédé de lixiviation s'en trouve affecté. La pyrite broyée (53 µm) ne présente pas ce genre de problème. La grosseur de la pyrite joue ainsi un rôle important pour activer le processus de lixiviation (Silverman, 1967; Chang et Myerson, 1982; Huber et al., 1984). Plus la taille des particules est petite, plus le taux d'oxydation du minéral est élevé. Dans les essais effectués dans cette étude, la taille des particules pour la pyrite broyée est conforme à celle qu'utilisaient Huber et al., (1984) dans ses expériences soit une grosseur plus petite que 100 µm. Ainsi les bactéries ont une croissance facilitée par l'accessibilité du substrat. La solubilisation des métaux s'en trouve accélérée et améliorée. En effet, le rendement de solubilisation du Cu est meilleur avec la pyrite broyée: 37% de Cu pour la pyrite broyée vs 23 % de Cu pour le pyrite non-broyée. C'est pourquoi les autres expériences dans cette étude sont réalisées avec de la pyrite broyée (53 µm ou moins) afin de favoriser le procédé.

5.3.2.2 Expérience 3

Le but principal de cette expérience consiste à trouver la quantité optimale de pyrite (FeS_2) pour un rendement efficace à meilleur coût. Encore une fois, le rendement obtenu avec les échantillons contenant de la pyrite par rapport à l'échantillon témoin (sans pyrite) vient confirmer que la pyrite peut servir de substrat aux bactéries pour la lixiviation des métaux dans les boues résiduaire anaérobies. Le pH et le POR du témoin atteignent 3.98 et 357 mv respectivement, valeurs non optimales pour les bactéries. Pour les échantillons contenant de

0.6 à 3.2 g de pyrite broyée / 100 ml de boue, des valeurs de POR de 390 à 560 mv et des valeurs de pH de 3.5 à 1.6 sont observées. Les résultats majeurs concernant la solubilisation des métaux lourds sont présentés ci-dessous:

Le Zn et le Cu: Des fluctuations sont observées dans le pourcentage de solubilisation du Zn en présence de 0.6 et 1.0 g de pyrite broyée / 100 ml de boue (Figure 4.6). Pourtant les variations du pH et du POR ne laissent pas prévoir ces phénomènes. Plusieurs facteurs, autres que le pH et le POR, tels que: la variation en concentration de CO₂, l'aération et l'interrelation entre les différentes bactéries peuvent influencer le procédé de lixiviation et perturber l'activité bactérienne ou tout simplement la chimie des métaux complexés aux boues résiduelles. La solubilisation du Cu est plus stable et la quantité de substrat permettant d'atteindre un bon rendement de solubilisation se situe entre 1.0 et 1.6 g de pyrite broyée / 100 ml de boue.

Le Cd: le témoin enregistre 45% de Cd solubilisé (Figure 4.10). et pourtant la performance des bactéries n'est pas très efficace considérant que le pH de la culture se trouve à 3.98 et le POR à 357 mv. Cette solubilisation du Cd ne peut être endossée par la lixiviation bactérienne. Ce pourcentage provient d'erreurs relatives enregistrées lors de la lecture sur le spectrophotomètre, la concentration du Cd solubilisé étant près de la limite de détection de l'appareil.

Le Ni: À partir de 1.0 g de pyrite broyée / 100 ml de boue, la solubilisation devient significative (8 à 16%). La solubilisation de ce métal est très instable en fonction du temps, sa concentration étant trop proche des limites de détection des appareils (Tableau 4.5).

Le Cr: Avec 0.6 g de pyrite broyée / 100 ml de boue, une solubilisation significative de 14% de Cr est observée à partir du 8 ième jour seulement. Ce pourcentage de solubilisation du Cr se compare à celui obtenu le 2 ième jour avec 2.0 à 3.2 g de pyrite broyée / 100 ml de boue: 17 à 20% (Figure 4.8). Ces pourcentages de solubilisation correspondent à des valeurs de POR d'environ 420 mv et des valeurs de pH de 3.0 à 2.3; ce qui confirme les observations de Wong et Henry (1983) et de Tyagi et Couillard (1989) selon lesquelles la solubilisation des métaux dans les boues anaérobies devient effective à des valeurs de POR de 400 mv et plus et à des pH de 3.0 et moins.

Le Pb: La solubilisation du Pb est instable (Figure 4.9). La spéciation du Pb dans les boues résiduaire est très complexe (section 5.1.3) et les liaisons du Pb avec la matière organique rendent presque impossible le relargage de ce métal dans la phase soluble de la boue. Le pourcentage de solubilisation devient significatif, 10% de Pb, à partir de valeurs de POR approchant 460 à 500 mv et un pH de 2.40.

Les résultats de solubilisation des différents métaux obtenus à la fin de l'expérience (306 heures) (X g FeS₂ / 100 ml boue) sont:

Témoin:	28% Zn,	16% Cu,	45% Cd,	4% Ni,	0% Cr,	0% Pb
0.6 g:	78% Zn,	42% Cu,	55% Cd,	8% Ni,	0% Cr,	0.2% Pb
1.0 g:	81% Zn,	70% Cu,	55% Cd,	12% Ni,	0.5% Cr,	5% Pb
1.6 g:	77% Zn,	85% Cu,	55% Cd,	18% Ni,	13% Cr,	8% Pb
2.0 g:	78% Zn,	84% Cu,	55% Cd,	24% Ni,	21% Cr,	13% Pb
2.8 g:	77% Zn,	83% Cu,	55% Cd,	28% Ni,	18% Cr,	17% Pb
3.2 g:	83% Zn,	82% Cu,	55% Cd,	36% Ni,	17% Cr,	23% Pb

Une grande différence apparaît entre les échantillons de 0.6 g et 1.0 g de pyrite broyée / 100 ml de boue pour les paramètres de rendement du procédé de lixiviation des métaux lourds: pH, POR, pourcentages et taux de solubilisation des métaux. Effectivement avec 0.6 g de pyrite broyée / 100 ml de boue, lors du 13 ième jour, le POR n'atteint que 390 mv et le pH ne descend qu'à 3.5 comparativement à l'échantillon de 1.0 g de FeS_2 / 100 ml de boue où le POR atteint 540 mv et le pH=2.2. L'efficacité de solubilisation des métaux avec 1.0 g de FeS_2 / 100 ml de boue est supérieure de 1 à 28 % par rapport à la solubilisation obtenue avec 0.6 g de pyrite / 100 ml de boue. Le manque de substrat (0.6 g de FeS_2 / 100 ml de boue) ou le manque d'accessibilité du substrat (trop faible quantité) pour les bactéries explique la maigre performance de la souche de T. ferrooxidans lors du procédé de lixiviation des métaux. Ainsi les bactéries nécessitent un minimum de 1.0 g de pyrite (53 μm) / 100 ml de boue pour assurer le fonctionnement de leur métabolisme et permettre le succès du procédé de lixiviation. Dépassé une quantité de 1.6 g de pyrite broyée / 100 ml de boue, l'ajout supplémentaire de substrat n'augmente pas de façon significative la solubilisation des métaux (0 à 15%). En effet, le rendement du procédé a tendance à se stabiliser.

Le taux de solubilisation, établi pour 1.6 g FeS_2 / 100 ml de boue à 41 heures d'opération, atteint un rendement très intéressant soit de 11.9 mg Zn/L/jr et de 9.7 mg Cu/L/hr. La solubilisation du Cu et du Zn se fait en deux jours seulement atteignant un pourcentage de 60 à 86% ce qui amène un taux de solubilisation élevé. Les autres métaux montrent des pourcentages de solubilisation faibles allant de 0 à 3%, ceux-ci deviennent significatifs le 4 ième jour seulement.

Compte tenu du coût de broyage et de transport de la pyrite et de la difficulté à homogénéiser ce substrat avec la boue, la pyrite a en effet tendance à décanter et à s'accumuler au fond lorsqu'elle est en grande quantité, l'analyse de l'ensemble des résultats démontre que la quantité de 1.0 à 1.6 g de pyrite \ 100 ml de boue permet d'atteindre une solubilisation des métaux optimale à coûts abordables. Il est possible de prévoir, que l'ajout de pyrite, de par sa composition n'affecte en rien la qualité finale de la boue traitée (Tableau 3.2). En effet, l'analyse de la pyrite ne révèle que très peu de Cu (55 ppm), de Zn (43 ppm), de Pb (10 ppm), de Ni (21 ppm), de Cr (51 ppm) et pas de Cd.

5.3.3 RÉSIDUS MINIERS D'ALDERMAC (substitut de pyrite)

Les résidus de la mine d'Aldermac (pyrite et pyrrotine) sont assimilés par les bactéries. Le pH de la culture baisse d'une façon significative et atteint, le 7 ième jour, une valeur de 2.1 à 1.8 tandis que le POR s'élève jusqu'à 585-556 mv (1.3 A et 1.7 A dans Tableaux 4.6i, 4.6ii). Les résidus d'Aldermac donnent un bon rendement pour la solubilisation bactérienne mais font surgir un problème de contamination de la boue car ils contiennent de fortes teneurs en cuivre (1545 ppm), en zinc (2513 ppm) et en chrome (97 ppm) (Tableau 3.2). Ils contiennent également du Pb (42.4 ppm) et du Cd (6.79 ppm) sans compter les autres métaux lourds potentiellement toxiques pour la souche de T. ferrooxidans tels: l'argent, le molybdène et l'arsenic (annexe 1).

La solubilisation des métaux, en générale, est significative: 50 à 59% de Zn, 42 à 50% de Cu, 76 à 89% de Cd, 42 à 49% de Ni, peu de Cr et de Pb pour 1.3 à 1.7 g de résidus miniers d'Aldermac \ 100 ml boue. Voici d'ailleurs, les pourcentages

de solubilisation des métaux lourds obtenus à la fin (7 ième jour) de l'expérience (X g de résidus miniers d'Aldermac / 100 ml boue):

1.3 A: 50% Zn, 42% Cu, 76% Cd, 42% Ni, 4% Cr, 2% Pb

1.7 A: 59% Zn, 50% Cu, 89% Cd, 49% Ni, 10% Cr, 5% Pb

Comparé au rendement obtenu avec le témoin, sans substrat (pH=5.83, POR=395 mv et solubilisation des métaux de 2% de Cu, 2% de Zn, 19% de Ni, 8% de Cd, pas de Pb ni de Cr), les résidus miniers d'Aldermac améliorent grandement le procédé. La solubilisation du Cu, du Zn et du Cd demeure relativement constante après 88 heures. Le comportement du Ni est très instable (Figure 4.12b) comme dans tous les autres échantillons tels que la pyrite et la liqueur d'acide usée qui seront étudiées dans le paragraphe 5.3.4. La solubilisation du Pb (Figure 4.13b) et du Cr (Figure 4.13a) augmente constamment quoique entre le 4 ième et le 7 ième jour le pourcentage de solubilisation ne change pas beaucoup (2 à 5% seulement). Une période de 3 à 4 jours est suffisante pour permettre une solubilisation optimale des métaux lourds dans le cas des résidus miniers d'Aldermac.

Avec les résidus de la mine d'Aldermac, le taux de solubilisation est de 6.7 mg Zn/L/jr et de 4.2 mg Cu/L/jr pour 1.7 g de résidus d'Aldermac / 100 ml de boue et 88 heures d'opération (tableau 4.1). La contamination de la boue par le substrat provenant des mines d'Aldermac est tellement élevée (tableau 3.2) que, même en effectuant une solubilisation des métaux, la décontamination n'est pas suffisante pour satisfaire aux normes d'Agriculture Canada (Tableau 3.1) pour l'épandage de boues résiduelles. Les résidus miniers d'Aldermac (pyrite et pyrrotine) apportent une diminution des coûts de broyage; le substrat ayant déjà une granulométrie plus petite que la pyrite. Par contre, ils contaminent la

boue de par sa composition élevée en métaux lourds. Il est important de ne pas perdre de vue que le but premier du procédé de lixiviation bactérienne des métaux est de retirer une partie des métaux lourds des boues résiduaire afin de permettre un épandage agricole sans danger. Un ajout significatif de ces métaux lourds par l'entremise d'un substrat reste inadmissible. La possibilité de trouver un résidu à base de pyrite moins contaminé en métaux pourrait régler le problème car la pyrite demeure un substrat facilement assimilé par la souche de T. ferrooxidans lors la lixiviation bactérienne dans les boues résiduaire anaérobies.

5.3.4 LIQUEUR ACIDE USÉE (résidu de la compagnie NL Chem. Canada)

Les bactéries sont plus ou moins en mesure d'assimiler le substrat de liqueur acide usée. Après la période de latence, le pH de la culture s'acidifie pour atteindre 3.5. Le pH a tendance à rester dans les valeurs de 3.5 même si le POR monte jusqu'à des valeurs de 520 mv (S1, S2 dans Tableaux 4.6i et 4.6ii). Le pH de la culture est moins optimal que celui obtenu dans les expériences précédentes. La liqueur acide usée "spent acid solution" apporte, de plus, un problème de contamination par le chrome de 65 ppm en phase soluble (Tableau 3.2). Le 7 ième jour de lixiviation, les valeurs moyennes de solubilisation des métaux se présentent comme suit (Figures 4.11 à 4.13): 49% de Zn, 43% de Cu, 54% de Cd, 28% de Ni. La solubilisation du Pb n'est pas significative et de plus il y a réadsorption du Cr de 83% par les agents complexants de la boue résiduaire. Le Cr présent en solution dans la liqueur acide usée se complexe à la boue au cours du procédé. Le procédé de lixiviation ne permet pas de maintenir, à l'aide de l'acidité du milieu ou de l'activité bactérienne, la solubilité initiale du Cr. Une hausse de pH de 0.61 unité se manifeste le

boue de par sa composition élevée en métaux lourds. Il est important de ne pas perdre de vue que le but premier du procédé de lixiviation bactérienne des métaux est de retirer une partie des métaux lourds des boues résiduaire afin de permettre un épandage agricole sans danger. Un ajout significatif de ces métaux lourds par l'entremise d'un substrat reste inadmissible. La possibilité de trouver un résidu à base de pyrite moins contaminé en métaux pourrait régler le problème car la pyrite demeure un substrat facilement assimilé par la souche de T. ferrooxidans lors la lixiviation bactérienne dans les boues résiduaire anaérobies.

5.3.4 LIQUEUR ACIDE USÉE (résidu de la compagnie NL Chem. Canada)

Les bactéries sont plus ou moins en mesure d'assimiler le substrat de liqueur acide usée. Après la période de latence, le pH de la culture s'acidifie pour atteindre 3.5. Le pH a tendance à rester dans les valeurs de 3.5 même si le POR monte jusqu'à des valeurs de 520 mv (S1, S2 dans Tableaux 4.6i et 4.6ii). Le pH de la culture est moins optimal que celui obtenu dans les expériences précédentes. La liqueur acide usée "spent acid solution" apporte, de plus, un problème de contamination par le chrome de 65 ppm en phase soluble (Tableau 3.2). Le 7 ième jour de lixiviation, les valeurs moyennes de solubilisation des métaux se présentent comme suit (Figures 4.11 à 4.13): 49% de Zn, 43% de Cu, 54% de Cd, 28% de Ni. La solubilisation du Pb n'est pas significative et de plus il y a réadsorption du Cr de 83% par les agents complexants de la boue résiduaire. Le Cr présent en solution dans la liqueur acide usée se complexe à la boue au cours du procédé. Le procédé de lixiviation ne permet pas de maintenir, à l'aide de l'acidité du milieu ou de l'activité bactérienne, la solubilité initiale du Cr. Une hausse de pH de 0.61 unité se manifeste le

premier jour pour redescendre par la suite. La période de latence est moins prononcée que dans le cas des résidus miniers d'Aldermac mais demeure plus élevée de 0.33 unité par rapport aux échantillons de pyrite. Le temps de réponse de solubilisation est aussi moins rapide que dans le cas des échantillons de pyrite. En fait, la solubilisation des métaux des échantillons contenant de la liqueur acide usée ressemble à celle des échantillons contenant des résidus de la mine d'Aldermac; pour une période d'acclimatation de 10 jours la même lenteur se manifeste dans l'activité bactérienne.

Le taux de solubilisation démontre une moins bonne performance pour les essais avec la liqueur acide usée (3.1 mg/L/jr pour le Zn et le Cu) en comparaison au taux de solubilisation obtenue avec les échantillons contenant la pyrite soit de 4.9 mg Cu/L/jr et 3.4 mg Zn/L/jr. Le substrat de liqueur acide usée permet de faciliter l'activité des bactéries dans les premiers jours du procédé mais ne leur permet pas d'atteindre un rendement optimum. La solubilisation rencontrée chez le témoin soit 2% de Cu, 2% de Zn, 19% de Ni, 8% de Cd, pas de Pb et de Cr met en évidence le bénéfice de la liqueur acide usée comme substrat. Étant constitué d'acide presque concentré, un ajout supplémentaire de H_2SO_4 est inutile pour acidifier la boue à pH=4 afin de débiter l'expérience. Malgré ces avantages, l'emploi de la liqueur acide usée n'est pas recommandé à cause des risques de contamination par le chrome et du rendement moins élevé que celui obtenu avec le sulfate ferreux et même la pyrite.

5.4 COMPARAISON DE L'EFFICACITÉ DES DIFFÉRENTS SUBSTRATS

L'efficacité des différents substrats est comparée dans les paragraphes qui suivent. La comparaison est faite au niveau de la solubilisation des métaux

lourds par le procédé de lixiviation bactérienne. Un total de cinq différents substrats furent utilisés dont certains à plusieurs reprises ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pyrite). Les Tableaux 5.2 et 5.3 présentent une synthèse des résultats pour toutes les expériences. Le temps d'opération a été ramené à 4 jours (89 à 99 hrs) pour fin de comparaison.

5.4.1 Pyrite et pyrite

La souche de T. ferrooxidans de l'expérience 2 (pyrite) fournit un rendement de solubilisation des métaux inférieur à 40 à 50% par rapport aux expériences 3 et 4 dans lesquelles le même substrat (pyrite 53 μm) et les mêmes conditions expérimentales sont utilisées. Cette différence serait expliquée par une faible adaptation des bactéries au substrat dans le cas de l'expérience 2. Dans ces conditions, le métabolisme des bactéries ne fonctionne pas de façon optimale, ce qui se répercute sur le rendement de solubilisation du procédé. Le substrat de pyrite donne un rendement très variable d'une expérience à l'autre. Entre l'expérience 3 et 4, l'écart de rendement accuse une différence de 20 à 30% pour la solubilisation du Cu, du Zn, du Ni et du Cd. Même si le POR et le pH sont plus avantageux pour les bactéries de l'expérience 4, le rendement est moins élevé pour le Cu, Zn et supérieur pour le Ni et le Cd. La composition de la pyrite est loin d'être uniforme, par conséquent, le bilan des métaux lourds peut varier quelque peu et modifier les pourcentages de solubilisation. De plus, l'accessibilité du substrat pour les bactéries est plus difficile, le substrat n'étant pas soluble en comparaison du sulfate ferreux. Ces raisons expliquent les variations de rendement observées entre les expériences.

Tableau 5.2: Synthèse des résultats pour 4 jours d'opération: pH, POR et pourcentages de solubilisation des métaux.

Expérience (g substrats/100 ml boue)	pH	POR (mV)	Zn	Cu	Cd % de solubilisation	Ni	Cr	Pb
Exp. 1: FeSO ₄ ·7H ₂ O								
(0.6 g)	3.39	346	39	41	--	--	--	--
(2.0 g)	2.49	445	43	54	--	--	--	--
Exp. 6: FeSO ₄ ·7H ₂ O								
(0.7 g R)*	2.67	535	85	74	67	69	10	2
(2.0 g R)*	2.75	392	89	67	75	89	10	0.5
(0.7 g C)**	2.69	505	87	54	67	67	8	3
Exp. 2: FeS ₂								
(2.0 g NB)***	3.46	320	42	39	--	--	--	--
(2.0 g B)****	3.30	340	42	35	--	--	--	--
Exp. 3: FeS ₂								
(1.0 g)	3.10	424	86	60	36	8.0	0.5	0
(1.6 g)	2.59	478	85	83	45	6.0	8.0	4
Exp. 5:								
(1.7 g FeS ₂)	2.48	531	59	68	67	42	8	7
(1.7 g résidus miniers d'Aldermac)	2.75	500	45	33	81	30	2	1
(3.5 ml liqueur acide usée)	3.50	476	46	45	63	26	4	1

* R: FeSO₄·7H₂O résidus de Sidbec-Dosco

** C: FeSO₄·7H₂O commercial-laboratoire

*** NB: pyrite non-broyée (300 µm)

**** B: pyrite broyée (53 µm)

Tableau 5.3: Synthèse des résultats: taux de solubilisation au 4 ième jour

Métaux lourds	FeSO ₄ ·7H ₂ O 0.6 à 0.7 g/100 ml						Pyrite (FeS ₂) 1.6 à 17 g/100 ml						Résidus miniers d'Aldermac 1.7g / 100 ml		Liquueur acide usée 3.5 ml (88hrs)	
	Exp. 1 (99 hrs)		Exp. 5 (89 hrs)				Exp. 2 (90 hrs)		Exp. 3 (90 hrs)		Exp. 4 (88 hrs)		Exp. 4 (88 hrs)			
	%	T	%*	T*	%**	T**	%	T	%	T	%	T	%	T	%	T
Zn	39	2.2	87	4.8	85	5.1	42***	2.7***	85	4.6	59	3.4	45	6.7	46	3.1
Cu	41	2.7	54	3.7	74	5.1	35***	2.7***	83	5.4	68	4.9	33	4.2	45	3.1
Cd	—	—	67	0.02	67	0.02	—	—	45	0.01	67	0.02	81	0.05	63	0.03
Ni	—	—	67	0.14	69	0.03	—	—	6	0.02	42	0.12	30	0.07	26	0.10
Cr	—	—	8	0.03	10	0.03	—	—	8	0.05	8	0.04	2	0.01	4	0.02
Pb	—	—	3	0.05	2	0.19	—	—	4	0.07	7	0.10	1	0.02	1	0.02

* C: FeSO₄·7H₂O Commercial-laboratoire

** R: FeSO₄·7H₂O Résidus de Sidbec-Dosco

*** : Valeurs prises à même les graphiques

- : Données non disponibles

T : Taux de solubilisation (mg/L·jour)

5.4.2 Pyrite et résidus miniers d'Aldermac

Afin d'évaluer le rendement des résidus miniers d'Aldermac par rapport à la pyrite (minéral), des échantillons contenant de la pyrite broyée (53 µm) furent préparés en parallèle avec des échantillons contenant des résidus de la mine d'Aldermac. Après 4 jours d'opération, le pourcentage de solubilisation des métaux entre les résidus miniers d'Aldermac et la pyrite, dans le procédé de lixiviation bactérienne, démontre un avantage pour la pyrite. Même si les paramètres de pH (1.8) et de POR (560 mv) sont optimaux le rendement de solubilisation du Cu pour les résidus de la mine d'Aldermac accuse une diminution de 30 à 40% d'efficacité par rapport à la pyrite (Tableau 5.2). La présence de Mo (3.8 ppm) dans l'analyse des résidus miniers d'Aldermac peut avoir causé une inhibition chez la souche de T. ferrooxidans (Tuovinen et Kelly, 1974; Tuovinen et al., 1971a, 1971b).

Le comportement de solubilisation des métaux pour les échantillons contenant de la pyrite et des résidus de la mine d'Aldermac suit le même schéma de solubilisation en fonction du temps. Par contre, dans les échantillons contenant les résidus miniers d'Aldermac, une hausse de pH de 1.08 unité est observée lors du premier jour de lixiviation. Le pH de la culture diminue puis égale, le 3 ième jour d'opération, le pH de l'échantillon contenant la pyrite. La hausse de pH de la culture contenant la pyrite dans les premiers jours d'opération est beaucoup moins accentuée (0.33 unité). Hoffmann et al., (1981) attribue cette augmentation du pH à une phase de latence dans l'activité bactérienne. Cette période peut être limitée à 1 ou 5 jours lorsqu'une période d'acclimatation des bactéries au substrat, minimum de 8 jours (Kargi, 1982), précède l'expérience. Il est donc normal que ce phénomène de période de latence soit plus marqué chez les bactéries se nourrissant avec les résidus miniers

d'Aldermac puisqu'elles sont moins acclimatées à ce substrat (10 jours) qu'à la pyrite (environ 120 jours).

L'activité des bactéries est plus rapide pour les échantillons contenant la pyrite ce qui se répercute sur la rapidité de solubilisation du Cu et du Zn. En effet, dès le premier jour à 18 heures, 44 à 55% des métaux de Cu et de Zn sont remis en solution tandis que pour les échantillons contenant les résidus miniers d'Aldermac, il faut attendre le 3 ième jour (64.3 hrs) pour approcher les 34 à 40% de solubilisation de Cu et de Zn. Encore une fois, la cause est reliée à l'activité réduite des bactéries au substrat. La période d'activité accuse un retard dans les premières heures de lixiviation et ce ralentissement dans l'activité bactérienne se répercute assurément sur le rendement immédiat. Le Pb et le Cr ont aussi des temps de réponses de solubilisation plus lents avec les résidus miniers d'Aldermac. En fait, le Pb demeure faiblement solubilisé de 1 à 3 % jusqu'au 6 ième jour tandis que le Cr parvient, le 6 ième jour en présence de 1.7 g de résidus de la mine d'Aldermac / 100 ml boue, à rejoindre le rendement de l'échantillon de 1.3 g pyrite / 100 ml boue.

Dans des conditions identiques et après 89 heures d'opération, le taux de solubilisation du Zn (6.7 mg Zn/L/jr) pour les échantillons contenant des résidus miniers d'Aldermac est supérieur par rapport au taux calculé avec les échantillons contenant de la pyrite (3.4 mg Zn/L/hr) (Tableau 4.1). Le taux de solubilisation pour le cuivre est relativement semblable entre les deux substrats soit de 4.2 mg Cu/L/hr pour les résidus de mine d'Aldermac et de 4.9 mg Cu/L/hr pour la pyrite. Les autres métaux, le Cr, le Ni, le Cd et le Pb, présentent des taux trop faibles pour permettre une comparaison valable. Les essais avec les résidus miniers d'Aldermac possèdent un taux de solubilisation

généralement meilleur que la pyrite mais offre un faible pourcentage de décontamination.

5.4.3 Pyrite et liqueur acide usée

Le substrat de liqueur acide comparé à la pyrite donne un rendement inférieur. La solubilisation du Cu et du Zn est de 30 à 40% plus faible que chez les échantillons contenant de la pyrite. Aucune solubilisation significative n'est observée pour le Pb et, de plus, il y a contamination de la boue par le Cr. Le taux de solubilisation est faible (3.1 mg/L/jr Cu et Zn) par rapport à la pyrite placée dans les mêmes conditions d'opération (Tableau 5.3). Ce substrat offre peu d'avantages si ce n'est qu'il abaisse le pH, coupant ainsi les frais d'acidification.

5.4.4 Pyrite et sulfate ferreux commercial-laboratoire

En comparant les deux produits suivants soit la pyrite et le sulfate ferreux commercial-laboratoire (Tableaux 5.2 et 5.3), le rendement obtenu lors de la lixiviation bactérienne pour la solubilisation des métaux lourds est comparable (expérience 5 et expériences 3- 4). La seule différence importante de rendement se situe au niveau du pourcentage de solubilisation du Ni (20 à 60 %) et du Cd de 20 %, les deux en faveur du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Concernant les avantages du produit de pyrite, il surgit un problème d'homogénéité du substrat avec le milieu. Ce problème est réglé en grande partie par le système d'agitation du procédé (voir section 3.2). L'utilisation d'une plus grande quantité de substrat à la suite d'un accroissement du volume de boue anaérobie à traiter, pourrait, par contre, occasionner des difficultés d'accessibilité du substrat pour les bactéries. De

plus, il faudrait s'assurer de l'uniformité de la qualité de la pyrite; ce qui n'est pas évident. Au Québec, il n'existe aucun marché pour la pyrite. La pyrite se classe présentement comme résidus miniers.

5.4.5 Sulfate ferreux commercial-laboratoire et résiduel de Sidbec-Dosco

Finalement, le sulfate ferreux commercial-laboratoire fut testé dans deux expériences; expérience 1 et expérience 5. Le rendement de solubilisation obtenu avec le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire dans l'expérience 5 est supérieur de 40 à 50% pour la solubilisation du Cu et du Zn par rapport à l'expérience 1. Les autres métaux ne sont pas disponibles pour l'expérience 1 (Tableau 5.3). Dans le cas de l'expérience 1, la solubilisation des métaux sature à 65.30 heures. Ainsi, le fait de calculer le taux de solubilisation 34 heures plus tard (à 99.30 hrs) diminue le rendement de l'expérience. Si le taux de solubilisation est calculé au temps de stabilisation des métaux solubilisés, soit à 65.30 heures pour l'expérience 1 et à 89 heures pour l'expérience 5 (Tableau 4.1), l'écart entre les deux expériences diminue mais le rendement demeure supérieur dans l'expérience 5. Le substrat pour les deux expériences est identique ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire) de même que les conditions expérimentales (pH initial, aération, température). La raison de cette différence provient de la méthode de démarrage du procédé. Dans le cas de l'expérience 1, la boue fut acidifiée après avoir injecté l'inoculum. Les bactéries ont pris plus de temps pour démarrer leur activité affectant ainsi le rendement final de solubilisation des métaux.

L'efficacité entre le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire et résiduel de Sidbec-Dosco est comparable, le taux de solubilisation se situant, en moyenne, à

5.0 mg Zn/L/jr et 6.0 mg Cu/L/jr. Le procédé de lixiviation bactérienne dans les boues résiduaires est loin d'être considéré comme un procédé stable. Le mécanisme exact des bactéries T. ferrooxidans impliqué dans la lixiviation suscite encore des points d'interrogation. De plus, les boues résiduaires restent un milieu changeant et sensible aux variations physico-chimiques. Les variations observées, tant au niveau de la solubilisation des métaux qu'au niveau des paramètres du POR et du pH, ne sont pas toutes éclaircies. Ainsi, la différence de rendement entre les résidus de Sidbec-Dosco et le produit de sulfate ferreux commercial-laboratoire, n'est pas jugée significative. La solubilisation des autres métaux (Cr, Cd, Ni, Pb) se comporte de façon semblable entre les deux substrats.

CHAPITRE 6

Conclusion

6.0 CONCLUSION

6.1 Possibilité de remplacer le sulfate ferreux commercial-laboratoire

Les quatre substrats testés pour remplacer le sulfate ferreux commercial-laboratoire soient la pyrite, les résidus miniers d'Aldermac, la liqueur acide usée et le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco, ont tous permis d'obtenir un rendement de solubilisation supérieur aux échantillons témoin. Il convient de rappeler que le procédé de lixiviation bactérienne est un procédé variable puisque le succès de l'opération repose sur l'activité de la souche T. ferrooxidans. Comme pour tout métabolisme bactérien, plusieurs facteurs viennent influencer la performance des micro-organismes tels que; l'aération, le pH, le POR, la disponibilité du substrat et la physico-chimie du milieu environnant (boue anaérobie). Les pourcentages de solubilisation atteints sont plus ou moins intéressants selon le substrat à l'étude. Il en résulte que le remplacement du sulfate ferreux commercial-laboratoire est possible et même envisageable.

6.2 Les substrats testés

La quantité de sulfate ferreux commercial-laboratoire a été établie entre 6 et 10 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / litre de boue pour des raisons pécuniaires et d'optimisation de rendement. Le rendement attendu pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire après 4 jours d'opération correspond à: 85 à 90% de Zn, 70 à 75% de Cu, 65 à 75% de Cd, 70 à 80% de Ni, 10 à 20% de Cr et peu de Pb.

Une quantité de 10 à 16 g de pyrite broyée (53 µm) par litre de boue permet d'obtenir un rendement jugé optimal soit de 77 à 80% de Zn, 70 à 85% de Cu, 55% de Cd, 10 à 20% de Ni, 1 à 10% de Cr et 5 à 8% Pb. Ces pourcentages de solubilisation sont comparables à ceux obtenus avec le sulfate ferreux commercial-laboratoire. La pyrite broyée peut, à ce niveau, se substituer au sulfate ferreux commercial-laboratoire dans le procédé de lixiviation bactérienne des métaux lourds dans les boues anaérobies. Par contre, la pyrite a tendance à décanter au fond de l'erlenmeyer diminuant ainsi la disponibilité de ce substrat pour les bactéries. Ce détail peut, à l'échelle pilote, causer de graves problèmes dans le mécanisme d'opération du procédé si le substrat-pyrite s'accumule en grande quantité au fond des réacteurs.

Le rendement obtenu avec 13 à 17 g de résidus miniers d'Aldermac / litre de boue est satisfaisant: 82% de Cd, 55% de Zn, 46% de Cu, 46% de Ni, peu de Pb et de Cr. Par contre, sa concentration en métaux lourds est initialement trop élevée et devient une source de contamination pour la boue. Le but de la lixiviation bactérienne est, avant tout, de décontaminer la boue des métaux lourds, le substrat des résidus miniers d'Aldermac interfèrent avec cet objectif. Il ne peut se substituer au sulfate ferreux commercial-laboratoire.

Le substrat de liqueur d'acide est moins bien assimilé par les bactéries, par conséquent, le rendement atteint est moindre que dans le cas des expériences précédentes: 54% de Cd, 49% de Zn, 43% de Cu, 28% de Ni, peu de Pb et adsorption du Cr par les boues. Ce substrat ne peut servir de substitut pour les raisons suivantes: contamination de la boue par le Cr (soluble) contenu dans ce substrat, rendement insuffisant.

Le rendement obtenu avec le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco se situe dans les valeurs suivantes: 75 à 90% de Zn, 70 à 80% de Cu, 70 à 85% de Ni, 70 à 75% de Cd, 15 à 20% de Cr, peu de Pb. La quantité optimale correspond à celle trouvée pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire soit; 6 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 100 ml de boue.

6.3 Choix final

Le substrat idéal pour se substituer au sulfate ferreux commercial-laboratoire est sans aucun doute le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco. Tous nos objectifs sont rencontrés; rendement de solubilisation optimale, contamination du produit négligeable, disponibilité et économie du produit. En effet, le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco permet de faire des économies énormes par rapport aux coûts habituels lors de l'utilisation du sulfate ferreux commercial-laboratoire. En fait à 16\$ le kilogramme, le sulfate ferreux commercial-laboratoire représente un coût de 16 000\$/tonne métrique comparativement à 55\$/tonne métrique pour le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco. Le coût du substrat est donc divisé par un facteur de 291 (16 000/55); ce qui est très important. Pour toutes ces raisons, le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco se classe bon premier dans notre sélection de substrat pour le remplacement du sulfate ferreux commercial-laboratoire. C'est la raison pour laquelle les essais effectués pour l'étude comparative des deux types de réacteurs (tome IV de ce rapport) sont réalisés avec ce type de substrat.

RÉFÉRENCES

Références

APHA (1985).

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

BRIERLEY, C.L. (1978).

Bacterial leaching. CRC Critical Reviews in Microbiology, 6 (Nov.): 207-262.

CHANG, Y.C. and MYERSON, A.S. (1982).

Growth models of the continuous bacterial leaching of iron pyrite by Thiobacillus ferrooxidans. Biotechnology and Bioengineering. 24: 889-902.

COUILLARD, D. (1989a).

Élimination des boues résiduelles urbaines par la fertilisation sylvicole. Canadian Journal of Civil Engineering, soumis pour publication.

COUILLARD, D. (1989b).

Forest management: trees response to wastewater sludge fertilization. Journal of Environmental Management, accepté pour publication.

COUILLARD, D. (1989c).

Dynamics of municipal wastewater sludges on forest land. Journal of Environmental Systems, accepté pour publication.

COUILLARD, D. (1988a).

A framework for technological choice (a technology assessment: methodology for the choice of wastewater treatment facilities). *Journal of Environmental Systems*, 18(1): 51-70.

COUILLARD, D. (1988b).

Étude de quelques indices de croissance du Larix laricina fertilisé par des boues anaérobies. *Environmental Technology Letters*, 9(3): 191-206.

COUILLARD, D. (1987).

Comment gérer les boues d'épuration des eaux usées. *Plan*, mai, 24(4): 2-4.

COUILLARD, D. et GRENIER, Y. (1987).

Alternative à la gestion des boues résiduelles municipales: recyclage en sylviculture. *Sciences et Techniques de l'eau*, 20(3): 215-221.

COUILLARD, D. et MERCIER, G. (1988).

Communication personnelle-résultats non publiés.

COUILLARD, D., CROWLEY, M. and SASSEVILLE, J.L. (1986).

Technological public choice in practice: the case of wastewater treatment facilities. *Journal of Environmental Management*, 22(2): 133-146.

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, Thériault ltée et le consortium PCRB). INRS-Eau rapport scientifique no 244, 142 pp. 6 annexes. (Pour la Communauté urbaine de Québec et le ministère de l'Environnement du Québec).

CROWLEY, M., SASSEVILLE, J.L. et COUILLARD, D. (1986).

L'importance accordée à l'évaluation technologique dans l'assainissement des eaux usées municipales au Québec. Revue Internationale des Sciences de l'Eau, 2(2): 49-57.

GRENIER, Y. et COUILLARD, D. (1987).

Le recyclage des boues d'usine d'épuration des eaux en fertilisation forestière. Journal GEOS, 16(2): 22-26.

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. Annales de Microbiologie, 126B: 209-219.

HAYES, T.D. and THEIS, T.L. (1978).

The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. Journal of Water Pollution Control Federation, 50: 61-72.

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

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

HOFFMANN, M.R., FAUST, B.C., PANDA, F.A., KOO, H.H. and TSUCHIYA, M. (1981).

Kinetics of the removal of iron pyrite from coal by microbial catalysis. Applied and Environmental Microbiology. 42(2): 259-271.

HUBER, T.F., RAS, C. and KOSSEN, N.W.F. (1984).

Design and scale-up of a reactor for the microbial desulphurization of coal: a kinetic model for bacterial growth and pyrite oxidation. Dans: Proceedings Third European Conference on Biotechnology, 3: 151-159.

IRVING, H. and WILLIAMS, J.P. (1948).

Order of stability of metal complexes. Nature, 162: 746-747.

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

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

KARGI, F. (1982).

Enhancement of microbial removal of pyritic sulfur from coal using concentrated cell suspension of T. ferrooxidans and an external carbon dioxide supply. Biotechnology and Bioengineering. 24: 749-752.

LANDESMAN, J., DUNCAN, D.W. and WALDEN, C.C. (1966).

Oxidation of inorganic sulfur compounds by washed cell suspensions of Thiobacillus ferrooxidans. Canadian Journal of Microbiology. 12: 957-965.

LAMONTAGNE, B. (1987).

Des montagnes de boues sur les bras... Plan, mai, 24(4): 22-23.

LEGRET, M., DIVET, L. et MARCHANDISE, P. (1987).

Mobilité et extraction des métaux lourds associés aux boues de stations d'épuration. Water Research. 21(5): 541-547.

LEGRET, M., DEMARE, D. and MARCHANDISE, P. (1983).

Speciation of heavy metals in sewage sludge, Dans: Proceedings of the 3th International Conference of Heavy Metals in the Environment. Heidelberg, CEP Consultants, Edinburgh: 350-353.

McNULTY, K.J., MALARKEY, A.T., GOLDSMITH, R.L. and FREMONT, M.A. (1977).

Development of a new process for sludge conditioning. Paper presented at the National Conference on Composting of Municipal Residue and Sludge. Rockville, Md., August 23-25.

SCHÖNBORN, W. and HARTMANN, H. (1978).

Bacterial leaching of metals from sewage sludge. European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology. 5: 305-313.

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

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

SILVERMAN, M.P. (1967).

Mechanism of bacterial pyrite oxidation. *Journal of Bacteriology*, 94: 1046-1051.

SILVERMAN, M.P. and LUNDGREN, D.G. (1959).

Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillus ferrooxidans. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *Journal of Bacteriology*. 12: 501-517.

TORMA, A.E. (1971).

Microbiological oxidation of synthetic cobalt, nickel and zinc sulfides by Thiobacillus ferrooxidans. *Review of Canadian Biology*. 30(3): 209-216.

TUOVINEN, O.H., NIEMELÄ, S.I. and GYLLENBERG, H.G. (1971a).

Effect of mineral nutrients and organic substances on the development of Thiobacillus ferrooxidans. *Biotechnology and Bioengineering*, 13: 517-527.

TUOVINEN, O.H., NIEMALÄ, S.I. and GYLLENBERG, H.G. (1971b).

Tolerance of Thiobacillus ferrooxidans to some metals. *Antonie van Leeuwenhoek*, 37: 489-496.

TUOVINEN, O.H. and KELLY, D.P. (1974).

Studies on growth of Thiobacillus ferrooxidans (V). Archives Microbiology. 98: 351-364.

TYAGI, R.D. and COUILLARD, D. (1989).

Bacterial leaching of metals from sludges. In: Sewage and wastewater treatment. Library of Pollution Control Technology - Hazardous/Solids Wastes, Gulf Publishing Co. Houston, Texas.

TYAGI, R.D. and COUILLARD, D. (1987a).

Comparison of chemical and microbiological processes to remove heavy metals from anaerobically digested sludge. Dans: Proceedings of the International Symposium on small systems for water supply and waste water disposal, National University of Singapore, 2-4 July 1987: 435-448.

TYAGI, R.D. and COUILLARD, D. (1987b).

Bacterial leaching of metal from digested sewage sludge. Process Biochemistry, 22(4): 114-117.

TYAGI, R.D. and COUILLARD, D. (1986a).

Removal of heavy metal from anaerobically digested sludge by bacterial leaching in batch, semi-continuous and continuous systems. Twenty-first Canadian Symposium on Water Pollution Research, Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, 30 avril 1986 (Proceedings pp. 15 et 16).

TYAGI, R.D. and COUILLARD, D. (1986b).

Removal of heavy metals from sludge by microbial leaching. International Symposium on Metal Speciation, Separation and Recovery, Chicago, Illinois, 27 juillet-1 août 1986.

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

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

TYAGI, R.D., COUILLARD, D., TRAN, F. and PICHE, I. (1986).

Kinetics of solubilization of heavy metals from municipal sludge by bacterial leaching. Conference of the Canadian Association on Water Pollution Research and Control. INRS-Eau/Université Laval, Québec, Canada 30 octobre 1986 (Proceedings pp. 15).

WEBBER, M.D., KLOKE, A. and TJELL, J.C. (1983).

A review of current sludge use guidelines for the control of heavy metals contamination in soils. Proceedings of the E.C. Concerted Action Cost 68 Ter. Third International Symposium, Processing and Use of Sewage Sludge. Brighton, England, 27 au 30 sept. 1983.

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

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

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

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

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

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

ANNEXES

ANNEXE A

Analyses de la boue et des substrats

Tableau A.1: Analyse des métaux lourds contenus dans les boues résiduaire.

Paramètre	Concentration	Unité	Paramètre	Concentration	Unité
Matière totale	30 000	mg/L	Potassium	8 900	mg/kg
Matière totale volatile	11 200	mg/L	Sodium	3 300	mg/kg
Matière dissoute	871	mg/L	Calcium	42 900	mg/kg
Matière dissoute volatile	227	mg/L	Chrome (1)	47.4	mg/kg
pH	7.1		Chrome (2)	42	mg/kg
Aluminium	15 300	mg/kg	Cuivre (1)	916	mg/kg
Argent	2	mg/kg	Cuivre (2)	843	mg/kg
Arsenic	5	mg/kg	Fer	186 000	mg/kg
Baryum	430	mg/kg	Magnésium	136 000	mg/kg
Bore	63	mg/kg	Manganèse	253	mg/kg
Cadmium (1)	3.7	mg/kg	Zinc (1)	775	mg/kg
Cadmium (2)	4.0	mg/kg	Zinc (2)	678	mg/kg
Mercuré	4.4	mg/kg	Sélénium	2	mg/kg
Molybdène	9		NTK	88 000	mg/kg
Nickel (1)	30.57		N-NH ₄	40 000	mg/kg
Nickel (2)	27.0		N-NO ₃ -NO ₂	58	mg/kg
Plomb (1)	209		P total	3 200	mg/kg
Plomb (2)	178		P. total inorganique		
			P. total	21 000	mg/kg

Paramètre	Concentration	Unité
Cadmium (1)	0.11	mg/L
Cadmium (2)	0.12	mg/L
Nickel (1)	0.92	mg/L
Nickel (2)	0.81	mg/L
Plomb (1)	6.27	mg/L
Plomb (2)	5.33	mg/L
Chrome (1)	1.42	mg/L
Chrome (2)	1.26	mg/L
Cuivre (1)	27.44	mg/L
Cuivre (2)	25.30	mg/L
Zinc (1)	23.16	mg/L
Zinc (2)	20.35	mg/L

(1) Analyse de la première boue (expériences 1-2-3)

(2) Analyse de la deuxième boue (expériences 5-6)

Tableau A.2: Analyse plus complète des métaux lourds pour les différents substrats (Aldermac, pyrite, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Métaux lourds	Pyrite (ppm)	Substrats Aldermac (ppm)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (R) (ppm)
Ag	< 2.5	5.5	
An	0.15	0.26	
As	27	66	
Ba	< 40	< 40	
Ca	< 5 000	< 5 000	
Ce	14	3.5	
Co	91	461	
Cs	0.12	0.059	
En	0.98	0.97	
Fe	419 653	364 652	
Hf	1.4	1.1	
Hg	--	--	0.03
Ho	< 0.5	< 0.5	
La	6.6	2	
Lu	0.17	0.078	
Mo	3.8	3.8	
Na	410	3 909	
Nd	7.1	4.7	
Rb	21	16	
Sb	0.83	0.96	
Sc	3.4	1.5	
Se	5.5	3.2	
Sm	< 1.5	< 1.5	
Sr	< 20.0	121	
Ta	0.087	0.2	
Tb	0.26	0.045	
Th	2.2	0.62	
Tm	0.28	0.33	
U	< 0.5	< 0.5	
Yb	0.93	0.21	
Zn	< 20.0	110	

ANNEXE B

**Résultats d'analyses bruts des différentes expériences:
pH, POR, taux et pourcentages de solubilisation des métaux**

Experience no:1 (optimisation du FeSO4)

Variation du potentiel d'oxydo-reduction en fonction du temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.4 g	1.8 g	2.0 g	2.4 g	2.8 g
0.00	I	nd							
16.30	I	211.00	210.00	221.00	241.00	226.00	227.00	228.00	235.00
25.00	I	140.00	215.00	230.00	224.00	241.00	236.00	242.00	246.00
32.00	I	246.00	250.00	270.00	264.00	281.00	265.00	270.00	282.00
55.30	I	237.00	356.00	370.00	385.00	337.00	397.00	393.00	375.00
65.30	I	215.00	385.00	424.00	452.00	479.00	507.00	513.00	522.00
99.30	I	338.00	346.00	398.00	413.00	435.00	445.00	460.00	470.00
115.30	I	270.00	325.00	379.00	417.00	445.00	454.00	460.00	476.00
138.30	I	234.00	319.00	401.00	456.00	470.00	475.00	492.00	499.00
168.00	I	252.00	330.00	451.00		473.00	474.00	517.00	526.00
186.30	I	237.00	325.00	473.00	502.00	519.00	528.00	541.00	549.00
210.30	I	271.00	317.00	447.00	497.00	512.00	525.00	537.00	546.00

Variation du pH en fonction du temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.4 g	1.8 g	2.0 g	2.4 g	2.8 g
0.00	I	4.00	4.00	3.96	4.01	4.80	4.02	4.00	3.99
16.30	I	5.87	4.54	4.26	4.21	4.65	4.63	4.54	4.50
25.00	I	5.68	4.48	4.20	4.62	4.56	4.51	4.44	3.78
32.00	I	5.62	4.17	3.83	3.79	3.63	3.69	3.62	3.49
55.30	I	5.53	3.47	3.11	2.97	2.97	2.78	2.79	2.88
65.30	I	5.99	3.20	2.66	2.53	2.41	2.34	2.24	2.17
99.30	I	6.23	3.39	2.70	2.61	2.52	2.49	2.49	2.37
115.30	I	6.71	3.48	2.82	2.70	2.60	2.57	2.50	2.43
138.30	I	6.81	3.50	2.72	2.58	2.53	2.46	2.41	2.34
168.00	I	6.95	3.57	2.62	2.58	2.46	2.32	2.20	2.13
186.30	I	6.56	3.62	2.67	2.44	2.37	2.35	2.25	2.16
210.30	I	6.01	3.66	2.66	2.48	2.38	2.34	2.24	2.17

Expérience no:1 ... suite

Solubilisation du cuivre en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.4 g	1.8 g	2.0 g	2.4 g	2.8 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16.30	I	0.18	0.16	0.19	0.34	0.38	0.48	0.66	0.76
25.00	I	0.38	0.25	0.40	0.84	1.15	0.85	1.18	1.95
32.00	I	0.44	0.87	0.01	2.56	3.76	2.72	4.69	5.07
55.30	I	0.74	6.74	9.20	9.87	9.83	10.89	10.78	11.61
65.30	I	0.56	11.89	13.15	14.05	13.85	14.28	14.18	15.10
99.30	I	0.09	11.16	13.40	14.08	14.33	14.73	14.03	15.50
115.30	I	0.08	11.10	14.00	14.55	14.58	15.38	14.25	15.53
138.30	I	0.19	10.88	14.28	15.08	15.13	15.85	15.33	16.13
168.00	I	0.24	10.61	14.67	15.15	14.69	15.53	15.06	15.99
186.30	I	0.29	10.65	14.34	15.06	14.91	15.29	14.75	16.20
210.30	I	0.32	10.58	14.12	15.20	14.81	15.41	14.93	16.02

solubilisation du zinc en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.4 g	1.8 g	2.0 g	2.4 g	2.8 g
0.00	I	0.00	0.23	0.42	0.34	0.65	0.38	0.44	0.65
16.30	I	0.12	5.30	5.70	6.20	6.60	6.65	6.63	7.08
25.00	I	0.30	6.10	6.43	6.95	7.10	6.55	7.03	7.78
32.00	I	0.73	7.15	7.28	7.80	8.13	7.93	9.53	8.85
55.30	I	1.25	8.53	9.03	9.30	8.90	9.40	9.38	10.13
65.30	I	0.40	9.15	9.53	9.83	9.98	10.13	10.05	11.20
99.30	I	0.05	9.08	9.23	9.53	9.80	9.93	9.50	10.63
115.30	I	0.05	9.15	9.38	9.70	9.68	10.10	9.53	10.83
138.30	I	0.25	9.18	10.11	10.18	10.40	10.73	10.50	11.35
168.00	I	0.06	10.04	10.68	11.28	10.74	11.22	11.19	12.33
186.30	I	0.12	10.14	10.56	10.94	10.86	11.13	10.71	12.30
210.30	I	0.33	10.16	10.22	11.07	11.06	11.24	10.97	12.12

Expérience no:1 ... suite

% de solubilisation

% de solubilisation du cuivre vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.4 g	1.8 g	2.0 g	2.4 g	2.8 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16.30	I	0.66	0.58	0.69	1.24	1.38	1.75	2.41	2.77
25.00	I	1.38	0.91	1.46	3.06	4.19	3.10	4.30	7.11
32.00	I	1.60	3.17	0.04	9.33	13.70	9.91	17.09	18.48
55.30	I	2.70	24.56	33.53	35.97	35.82	39.69	39.29	42.31
65.30	I	2.04	43.33	47.92	51.20	50.47	52.04	51.68	55.03
99.30	I	0.33	40.67	48.83	51.31	52.22	53.68	51.13	56.49
115.30	I	0.29	40.45	51.02	53.02	53.13	56.05	51.93	56.60
138.30	I	0.69	39.65	52.04	54.96	55.14	57.76	55.87	58.78
168.00	I	0.87	38.67	53.46	55.21	53.53	56.60	54.88	58.27
186.30	I	1.06	38.81	52.26	54.88	54.34	55.72	53.75	59.04
210.30	I	1.17	38.56	51.46	55.39	53.97	56.16	54.41	58.38

% de solubilisation du zinc vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.4 g	1.8 g	2.0 g	2.4 g	2.8 g
0.00	I	0.00	0.99	1.81	1.47	2.81	1.64	1.90	2.81
16.30	I	0.52	22.88	24.61	26.77	28.50	28.71	28.63	30.57
25.00	I	1.30	26.34	27.76	30.01	30.66	28.28	30.35	33.59
32.00	I	3.15	30.87	31.43	33.68	35.10	34.24	41.15	38.21
55.30	I	5.40	36.83	38.99	40.16	38.43	40.59	40.50	43.74
65.30	I	1.73	39.51	41.15	42.44	43.09	43.74	43.39	48.36
99.30	I	0.22	39.21	39.85	41.15	42.31	42.88	41.02	45.90
115.30	I	0.22	39.51	40.50	41.88	41.80	43.61	41.15	46.76
138.30	I	1.08	39.64	43.65	43.96	44.91	46.33	45.34	49.01
168.00	I	0.26	43.35	46.11	48.70	46.37	48.45	48.32	53.24
186.30	I	0.52	43.78	45.60	47.24	46.89	48.06	46.24	53.11
210.30	I	1.42	43.87	44.13	47.80	47.75	48.53	47.37	52.33

Experience no:2 (essai de pyrite)

Variation du potentiel d'oxydo-reduction en fonction du temps

Heures	B1	B2	T1	T2	NB1	NB2
0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd
19.30	141.00	142.00	116.00	121.00	190.00	178.00
43.00	320.00	320.00	223.00	204.00	332.00	312.00
116.00	352.00	343.00	215.00	229.00	320.00	322.00
139.30	368.00	360.00	230.00	244.00	325.00	321.00
163.00	356.00	361.00	258.00	243.00	353.00	337.00
187.00	381.00	367.00	258.00	271.00		
214.00	407.00	368.00	286.00	295.00		
234.30	355.00	352.00	286.00	295.00		

La variation du pH en fonction du temps

Heures	B1	B2	T1	T2	NB1	NB2
0	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
19.3	3.77	3.03	4.76	4.79	3.35	3.35
43	2.96	3.03	4.43	4.52	3.33	3.41
116	3.41	3.50	5.55	6.04	3.44	3.56
139.3	3.38	3.49	5.88	6.21	3.70	3.81
163	3.43	3.60	6.10	5.92	3.91	4.08
187	3.43	3.65	5.74	6.03		
214	3.37	3.70	5.75	6.11		
234.3	3.30	3.77	5.81	6.14		

Experience no:2 ...suite

La solubilisation du cuivre en ppm vs le temps

Heures	B1	B2	T1	T2	NB1	NB2	Heures
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0
19.3	0.08	0.04	0.00	0.50	0.28	0.18	20.3
43	7.82	7.28	0.21	0.50	12.08	11.54	93.3
116	12.20	10.79	0.50	0.50	11.01	10.24	117
139.3	11.63	10.51	0.50	0.50	9.67	7.83	140.3
163	10.47	10.34	0.50	0.50	7.44	5.59	164.3
187	12.33	10.29	0.50	0.50			
214	13.13	10.15	0.50	0.50			
234.3	13.15	9.48	0.50	0.50			

La solubilisation du zinc en ppm vs le temps

Heures	B1	B2	T1	T2	NB1	NB2	Heures
0	0.18	0.18	0.00	0.00			0
19.3	7.88	6.80	4.73	4.50	6.93	6.98	20.3
43	10.15	10.15	4.38	4.57	10.20	10.30	93.3
116	10.05	10.20	1.55	0.43	10.05	10.20	117
139.3	10.00	10.00	0.88	0.36	10.00	9.90	140.3
163	10.00	10.00			10.00	10.00	164.3
187	10.00	10.00					
214	10.00	10.00					
234.3	10.00	10.00					

Experience no:2 ...suite
% de solubilisation

% de solubilisation du cuivre vs le temps

Heures	B1	B2	T1	T2	NB1	NB2	Heures
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0
19.3	0.28	0.14	0.00	1.82	0.98	0.63	20.3
43	27.40	25.51	0.77	1.82	42.33	40.43	93.3
116	42.75	37.81	1.82	1.82	38.58	35.88	117
139.3	40.75	36.83	1.82	1.82	33.88	27.44	140.3
163	36.69	36.23	1.82	1.82	26.07	19.59	164.3
187	43.20	36.05	1.82	1.82			
214	46.01	35.56	1.82	1.82			
234.3	46.08	33.22	1.82	1.82			

% de solubilisation du zinc vs le temps

Heures	B1	B2	T1	T2	NB1	NB2	Heures
0	0.75	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0
19.3	32.82	28.32	20.42	19.43	28.86	29.07	20.3
43	42.27	42.27	18.91	19.73	42.48	42.90	93.3
116	41.86	42.48	6.69	1.86	41.86	42.48	117
139.3	41.65	41.65	3.80	1.55	41.65	41.23	140.3
163	41.65	41.65			41.65	41.65	164.3
187	41.65	41.65					
214	41.65	41.65					
234.3	41.65	41.65					

Experience no:3 (optimisation de la pyrite)

Variation du potentiel d'oxydo-reduction en fonction du temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	229	226	219	231	251	254	236
24.00	I	352	382	409	411	420	432	432
41.00	I	347	380	398	382	427	443	444
65.30	I	335	373	415	415	465	469	468
90.00	I	329	368	424	478	492	489	487
116.30	I	332	367	479	514	518	510	505
137.00	I	334	367	467	526	525	516	510
160.30	I	318	370	493	503	513	512	508
192.00	I	366	367	512	533	529	522	522
209.00	I	369	394	523	542	534	530	528
233.00	I	368	397	528	543	536	528	542
306.00	I	357	390	541	553	559	548	537

Variation du pH en fonction du temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	2.87	3.14	2.80	2.95	2.52	2.70	2.55
24.00	I	3.33	3.06	2.96	2.87	2.65	2.55	2.48
41.00	I	3.58	3.22	3.08	2.96	2.58	2.42	2.39
65.30	I	3.82	3.38	3.14	2.89	2.44	2.32	2.29
90.00	I	4.05	3.39	3.10	2.59	2.26	2.17	2.11
116.30	I	4.20	3.50	2.98	2.45	2.19	2.09	2.01
137.00	I	4.40	3.51	2.89	2.30	2.08	1.98	1.93
160.30	I	4.50	3.54	2.80	2.30	2.09	1.97	1.92
192.00	I	4.67	3.54	2.56	2.15	1.97	1.85	1.79
209.00	I	4.25	3.51	2.49	2.14	1.97	1.86	1.79
233.00	I	4.33	3.52	2.40	2.09	1.91	1.77	1.71
306.00	I	3.98	3.49	2.23	2.00	1.82	1.71	1.64

Experience no:3 ...suite

Solubilisation du cuivre en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
24.00	I	8.20	11.78	12.50	13.78	17.75	17.75	18.25
41.00	I	8.60	12.50	17.75	17.75	25.00	25.00	25.00
65.30	I	8.58	12.78	17.65	18.08	25.00	25.00	25.00
90.00	I	5.35	12.58	17.75	24.30	25.00	25.00	25.00
116.30	I	5.35	12.50	17.75	24.60	25.00	25.00	25.00
137.00	I	2.50	12.50	17.75	25.00	25.00	25.00	25.00
160.30	I	2.50	13.10	17.75	25.00	25.00	25.00	25.00
192.00	I	2.50	12.50	20.20	25.00	25.00	25.00	25.00
209.00	I	5.33	12.50	19.95	25.00	25.00	25.00	25.00
233.00	I	2.50	12.50	17.75	25.00	25.00	25.00	25.00
306.00	I	5.35	12.50	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00

Solubilisation du zinc en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73
24.00	I	9.98	11.30	20.35	23.45	25.00	25.00	25.00
41.00	I	10.12	24.45	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
65.30	I	10.38	25.00	21.38	24.98	25.00	25.00	24.20
90.00	I	11.98	24.32	24.98	25.00	25.00	25.00	24.20
116.30	I	10.08	22.50	19.95	25.00	24.70	24.70	24.90
137.00	I	10.00	20.75	23.68	25.00	24.98	24.38	24.58
160.30	I	10.00	25.00	24.70	25.00	24.73	24.40	27.80
192.00	I	10.18	24.85	25.00	24.93	24.40	24.40	25.00
209.00	I	10.18	24.95	24.95	24.98	24.80	24.38	24.58
233.00	I	8.83	20.20	23.30	26.23	25.15	23.95	25.00
306.00	I	11.20	22.95	23.95	22.98	23.55	23.53	25.00

Solubilisation du nickel en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.20	0.26	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
24.00	I	0.20	0.33	0.34	0.29	0.47	0.41	0.39
41.00	I	0.28	0.29	0.20	0.28	0.37	0.36	0.46
65.30	I	0.24	0.17	0.28	0.31	0.41	0.50	0.60
90.00	I	0.30	0.18	0.19	0.18	0.38	0.35	0.52
116.30	I	0.31	0.22	0.34	0.30	0.35	0.45	0.35
137.00	I	0.11	0.24	0.22	0.30	0.39	0.44	0.40
160.30	I	0.08	0.18	0.23	0.34	0.53	0.51	0.78
192.00	I	0.16	0.32	0.29	0.29	0.63	0.58	0.81
209.00	I	0.24	0.19	0.38	0.43	0.47	0.80	0.85
233.00	I	0.20	0.13	0.34	0.15	0.53	0.63	0.67
306.00	I	0.28	22.95	0.17	0.44	0.56	0.61	0.59

solubilisation du plomb en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41.00	I	0.00	0.00	0.00	0.08	0.13	0.46	0.42
65.30	I	0.00	0.00	0.00	0.21	0.58	0.69	0.76
90.00	I	0.00	0.00	0.00	0.27	0.60	0.69	0.78
116.30	I	0.00	0.00	0.00	0.51	0.60	0.74	0.61
137.00	I	0.00	0.00	0.00	0.62	0.45	0.46	0.88
160.30	I	0.00	0.00	0.16	0.54	0.57	2.20	1.28
192.00	I	0.00	0.00	0.27	0.64	0.65	1.13	1.66
209.00	I	0.00	0.13	0.30	0.59	0.77	1.12	1.53
233.00	I	0.00	0.00	0.24	0.36	0.63	0.65	0.62
306.00	I	0.00	0.01	0.56	0.57	0.87	0.68	0.67

Experience no:3 suite...

Solubilisation du Chrome en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	0.00	0.05	0.16	0.48	0.51	0.51
41.00	I	0.00	0.00	0.06	0.13	0.50	0.50	0.50
65.30	I	0.00	0.00	0.01	0.16	0.50	0.51	0.51
90	I	0.00	0.00	0.01	0.17	0.50	0.50	0.50
116.3	I	0.00	0.00	0.00	0.18	0.50	0.50	0.50
137	I	0.00	0.00	0.00	0.16	0.50	0.50	0.50
160.3	I	0.00	0.00	0.00	0.24	0.50	0.50	0.50
192	I	0.00	0.00	0.00	0.31	0.50	0.50	0.50
209	I	0.00	0.00	0.02	0.31	0.50	0.50	0.50
233	I	0.00	0.00	0.01	0.27	0.50	0.50	0.50
306	I	0.00	0.00	0	0.30	0.50	0.50	0.50

Solubilisation du cadmium en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	0.00	0.05	0.05	0.04	0.00	0.00
41.00	I	0.04	0.05	0.06	0.04	0.05	0.03	0.04
65.30	I	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.03	0.05
90	I	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.06
116.3	I	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
137	I	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
160.3	I	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06
192	I	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06
209	I	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
233	I	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
306	I	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04	5.00

Experience no:3 suite...

% de solubilisation

% de solubilisation du cuivre vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	26.60	39.18	41.44	45.48	59.04	58.14	59.42
41.00	I	28.06	41.77	60.20	59.50	84.44	83.16	82.53
65.30	I	27.99	42.78	59.84	60.66	84.44	83.16	82.53
90.00	I	16.22	42.06	60.20	82.63	84.44	83.16	82.53
116.30	I	16.22	41.77	60.20	83.69	84.44	83.16	82.53
137.00	I	5.83	41.77	60.20	85.10	84.44	83.16	82.53
160.30	I	5.83	43.93	60.20	85.10	84.44	83.16	82.53
192.00	I	5.83	41.77	68.95	85.10	84.44	83.16	82.53
209.00	I	16.14	41.77	68.06	85.10	84.44	83.16	82.53
233.00	I	5.83	41.77	60.20	85.10	84.44	83.16	82.53
306.00	I	16.22	41.77	86.10	85.10	84.44	83.16	82.53

% de solubilisation du zinc vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	22.67	28.05	66.21	78.52	84.42	83.24	82.67
41.00	I	23.27	84.20	85.93	85.03	84.42	83.24	82.67
65.30	I	24.40	86.55	70.58	84.94	84.42	83.24	79.40
90.00	I	31.30	83.65	85.84	85.03	84.42	83.24	79.40
116.30	I	23.10	75.88	64.52	85.03	83.17	82.01	82.26
137.00	I	22.75	68.40	80.33	85.03	84.34	80.70	80.95
160.30	I	22.75	86.55	84.65	85.03	83.30	80.78	94.09
192.00	I	23.53	85.91	85.93	84.73	81.92	80.78	82.67
209.00	I	23.53	86.34	85.71	84.94	83.59	80.70	80.95
233.00	I	17.70	66.05	78.72	90.18	85.05	78.52	82.67
306.00	I	27.94	77.80	81.48	76.55	78.38	77.21	82.67

% de solubilisation du nickel vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	5.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	12.38	12.39	7.14	20.15	13.82	11.88
41.00	I	8.70	8.57	0.00	6.35	12.69	10.53	16.25
65.30	I	4.35	0.00	7.08	8.73	15.67	19.74	25.00
90.00	I	10.87	0.00	0.00	0.00	13.43	9.87	20.00
116.30	I	11.96	1.90	12.39	7.94	11.19	16.45	9.37
137.00	I	0.00	3.81	1.77	7.94	14.18	15.79	12.50
160.30	I	0.00	0.00	2.65	11.11	24.63	20.39	36.25
192.00	I	0.00	11.43	7.96	7.14	32.09	25.00	38.13
209.00	I	4.35	0.00	15.93	18.25	20.15	39.47	40.62
233.00	I	0.00	0.00	12.39	0.00	24.63	28.29	29.38
306.00	I	8.70	*****	0.00	19.05	26.87	26.97	24.38

% de solubilisation du plomb vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41.00	I	0.00	0.00	0.00	1.24	2.01	7.02	6.37
65.30	I	0.00	0.00	0.00	3.27	8.96	10.53	11.53
90.00	I	0.00	0.00	0.00	4.20	9.27	10.53	11.84
116.30	I	0.00	0.00	0.00	7.93	9.27	11.30	9.26
137.00	I	0.00	0.00	0.00	9.64	6.96	7.02	13.35
160.30	I	0.00	0.00	2.51	8.40	8.81	33.59	19.42
192.00	I	0.00	0.00	4.24	9.95	10.05	17.25	25.19
209.00	I	0.00	2.05	4.71	9.18	11.90	17.10	23.22
233.00	I	0.00	0.00	3.77	5.60	9.74	9.92	9.41
306.00	I	0.00	0.16	8.79	8.86	13.45	10.38	10.17

Experience no:3 suite...

% de solubilisation du Chrome vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	0.00	2.59	7.17	19.75	17.96	16.78
41.00	I	0.00	0.00	3.11	5.83	20.58	17.61	16.45
65.30	I	0.00	0.00	0.52	7.17	20.58	17.96	16.78
90.00	I	0.00	0.00	0.52	7.62	20.58	17.61	16.45
116.30	I	0.00	0.00	0.00	8.07	20.58	17.61	16.45
137.00	I	0.00	0.00	0.00	7.17	20.58	17.61	16.45
160.30	I	0.00	0.00	0.00	10.76	20.58	17.61	16.45
192.00	I	0.00	0.00	0.00	13.90	20.58	17.61	16.45
209.00	I	0.00	0.00	1.04	13.90	20.58	17.61	16.45
233.00	I	0.00	0.00	0.52	12.11	20.58	17.61	16.45
306.00	I	0.00	0.00	0.00	13.45	20.58	17.61	16.45

Solubilisation du cadmium en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	0.00	45.45	45.45	36.36	0.00	0.00
41.00	I	36.36	45.45	54.55	36.36	45.45	27.27	36.36
65.30	I	45.45	54.55	45.45	45.45	45.45	27.27	45.45
90.00	I	45.45	45.45	36.36	45.45	45.45	36.36	54.55
116.30	I	45.45	36.36	45.45	45.45	45.45	45.45	45.45
137.00	I	45.45	59.09	45.45	45.45	45.45	45.45	45.45
160.30	I	45.45	54.55	45.45	45.45	45.45	45.45	54.55
192.00	I	45.45	54.55	45.45	45.45	45.45	45.45	54.55
209.00	I	45.45	54.55	45.45	45.45	45.45	45.45	45.45
233.00	I	45.45	54.55	45.45	45.45	45.45	45.45	45.45
306.00	I	45.45	54.55	54.55	54.55	54.55	36.36	*****

Experience no:4 Essai de substrat

Variation du potentiel d'oxydo-reduction en fonction du temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2	S moy
0.00	123	217	167	270	240	191	140	166
18.00	315	212	186	457	435	241	265	253
40.00	313	326	295	486	492	348	356	352
64.30	407	478	503	546	550	503	495	499
88.00	385	500	481	531	531	476	475	476
114.00	390	496	533	571	545	505	454	480
136.30	420	521	553	581	565	490	499	495
160.00	395	556	585	585	585	515	535	525

Variation du pH en fonction du temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2	S moy
0	4.13	3.56	3.60	2.53	2.59	3.51	3.46	3.49
18	4.64	4.64	4.68	2.86	2.85	4.12	4.12	4.12
40	5.13	3.38	3.18	2.65	2.59	3.58	3.54	3.56
64.3	5.28	2.84	2.49	2.57	2.42	3.39	3.38	3.39
88	5.42	2.75	2.37	2.48	2.39	3.50	3.50	3.50
114	5.51	2.45	1.98	2.22	2.08	3.53	3.43	3.48
136.3	5.62	2.20	1.87	2.04	1.97	3.50	3.42	3.46
160.00	5.83	2.13	1.81	2.06	1.99	3.43	3.52	3.48

Experience no 4 ...suite

Solubilisation du cuivre en ppm vs le temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18	0.00	0.00	0.05	11.60	10.70	0.10	0.10
40	0.08	1.15	1.50	15.30	14.70	5.80	6.80
64.3	0.13	10.80	14.60	15.90	15.80	9.30	10.40
88	0.30	15.30	20.30	17.80	17.40	11.30	11.70
114	0.20	17.20	24.00	17.80	23.50	11.00	10.90
136.3	0.30	17.80	24.00	17.10	16.90	10.50	10.70
160.00	0.40	19.40	26.20	17.50	16.90	10.90	10.70

Solubilisation du zinc en ppm vs le temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	1.70	7.85	5.20	4.10	4.40	3.70	3.80
18	3.60	12.40	14.50	11.20	10.70	7.00	7.20
40	3.90	16.70	20.80	12.10	11.50	9.20	9.70
64.3	3.70	22.10	27.50	11.80	11.50	9.00	10.20
88	2.80	24.50	24.60	12.40	13.00	10.70	11.30
114	2.50	26.40	32.50	12.40	33.30	11.90	11.90
136.3	2.00	25.60	34.30	12.20	12.10	11.20	11.40
160.00	1.20	27.00	37.60	13.50	13.30	11.70	11.50

Solubilisation du nickel en ppm vs le temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.13	0.18	0.17	0.23	0.27	0.14	0.16
18	0.15	0.29	0.27	0.20	0.27	0.22	0.13
40	0.20	0.17	0.18	0.32	0.26	0.23	0.22
64.3	0.09	0.35	0.32	0.25	0.36	0.33	0.30
88	0.13	0.26	0.33	0.46	0.31	0.36	0.35
114	0.09	0.30	0.30	0.40	0.30	0.38	0.30
136.3	0.15	0.36	0.30	0.33	0.38	0.30	0.16
160.00	0.01	0.16	0.43	0.30	0.39	0.37	0.19

Solubilisation du plomb en ppm vs le temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
18	0.00	0.03	0.00	0.17	0.23	0.00	0.00
40	0.03	0.04	0.00	0.21	0.14	0.05	0.00
64.3	0.03	0.09	0.14	0.18	0.29	0.07	0.06
88	0.07	0.08	0.19	0.37	0.36	0.09	0.04
114	0.00	0.07	0.20	0.25	0.27	0.09	0.00
136.3	0.00	0.07	0.15	0.40	0.43	0.05	0.04
160.00	0.00	0.11	0.28	0.33	0.57	0.03	0.05

Solubilisation du chrome en ppm vs le temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.01	0.13	0.10	0.17	0.18	1.48	1.65
18	0.02	0.04	0.01	0.13	0.14	0.08	0.04
40	0.01	0.03	0.04	0.13	0.16	0.03	0.06
64.3	0.02	0.03	0.07	0.13	0.16	0.07	0.09
88	0.02	0.05	0.09	0.16	0.19	0.08	0.08
114	0.01	0.05	0.14	0.15	0.13	0.09	0.07
136.3	0.01	0.08	0.22	0.16	0.23	0.07	0.08
160.00	0.02	0.10	0.28	0.20	0.24	0.09	0.08

Solubilisation du cadmium en ppm vs le temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18	0.02	0.01	0.00	0.07	0.07	0.03	0.05
40	0.01	0.08	0.12	0.07	0.06	0.06	0.07
64.3	0.00	0.13	0.15	0.06	0.06	0.08	0.07
88	0.01	0.17	0.18	0.08	0.10	0.07	0.14
114	0.01	0.16	0.20	0.07	0.19	0.06	0.07
136.3	0.00	0.15	0.20	0.08	0.08	0.06	0.07
160.00	0.01	0.16	0.21	0.07	0.07	0.06	0.07

Experience no:4 suite...

% de solubilisation

% de solubilisation du cuivre vs le temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18	0.00	0.00	0.10	44.56	40.75	0.40	0.40
40	0.32	2.51	2.88	58.78	55.98	22.92	26.88
64.3	0.51	23.53	28.04	61.08	60.17	36.76	41.11
88	1.19	33.34	38.99	68.38	66.26	44.66	46.25
114	0.79	37.48	46.09	68.38	89.49	43.48	43.08
136.3	1.19	38.79	46.09	65.69	64.36	41.50	42.29
160.00	1.58	42.28	50.32	67.23	64.36	43.08	42.29

% de solubilisation du zinc vs le temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	14.57	8.14	19.60	20.86	9.80	10.29
18	9.34	23.02	22.69	53.54	50.73	25.98	26.96
40	10.81	31.01	32.55	57.84	54.53	36.76	39.22
64.3	9.83	41.03	43.03	56.41	54.53	35.78	41.67
88	5.41	45.49	38.49	59.27	61.64	44.12	47.06
114	3.93	49.02	50.85	59.27	61.64	50.00	50.00
136.3	1.47	47.53	53.67	58.32	57.37	46.57	47.55
160.00	0.00	50.13	58.83	64.53	63.06	49.02	48.04

% de solubilisation du nickel vs le temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	20.93	19.32	21.10	22.88	1.15	3.45
18	2.47	33.72	30.68	18.35	22.88	10.34	0.00
40	8.64	19.77	20.45	29.36	22.03	11.49	10.34
64.3	0.00	40.70	36.36	22.94	30.51	22.99	19.54
88	0.00	30.23	37.50	42.20	26.27	26.44	25.29
114	0.00	34.88	34.09	36.70	25.42	28.74	19.54
136.3	2.47	41.86	34.09	30.28	32.20	19.54	3.45
160.00	0.00	18.60	48.86	27.52	33.05	27.59	6.90

% de solubilisation du plomb vs le temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.75	0.00
18	0.00	0.51	0.00	3.11	4.18	0.00	0.00
40	0.56	0.68	0.00	3.85	2.55	0.94	0.00
64.3	0.56	1.53	2.31	3.30	5.27	1.31	1.13
88	1.31	1.36	3.14	6.78	6.55	1.69	0.75
114	0.00	1.19	3.30	4.58	4.91	1.69	0.00
136.3	0.00	1.19	2.48	7.33	7.82	0.94	0.75
160.00	0.00	1.86	4.62	6.04	10.36	0.56	0.94

% de solubilisation du chrome vs le temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	5.14	3.42	8.81	8.41	82.58	92.13
18	0.79	1.58	0.34	6.74	6.54	3.93	1.69
40	0.00	1.19	1.37	6.74	7.48	1.12	2.81
64.3	0.79	1.19	2.40	6.74	7.48	3.37	4.49
88	0.79	1.98	3.08	8.29	8.88	3.93	3.93
114	0.00	1.98	4.79	7.77	6.07	4.49	3.37
136.3	0.00	3.16	7.53	8.29	10.75	3.37	3.93
160.00	0.79	3.95	9.59	10.36	11.21	4.49	3.93

% de solubilisation du cadmiun vs le temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	4.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18	16.67	4.76	0.00	58.33	58.33	25.00	41.67
40	8.33	38.10	50.00	58.33	50.00	50.00	58.33
64.3	0.00	61.90	62.50	50.00	50.00	66.67	58.33
88	8.33	80.95	75.00	66.67	83.33	58.33	66.67
114	8.33	76.19	83.33	58.33	83.33	50.00	58.33
136.3	0.00	71.43	83.33	66.67	66.67	50.00	58.33
160.00	8.33	76.19	87.50	58.33	58.33	50.00	58.33

Experience no:5 (Essai du sulfate ferreux residuel)

Variation du potentiel d'oxydo-reduction en
fonction du temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0.00					
17.00	203.00	196.00	200.00	207.00	205.00
41.00	273.00	270.00	270.00	278.00	265.00
65.30	333.00	353.00	330.00	331.00	372.00
89.00	417.00	505.00	398.00	392.00	535.00
113.00	565.00	547.00	558.00	564.00	550.00
139.00	571.00	552.00	573.00	576.00	550.00
162.00	578.00	553.00		583.00	552.00

Variation du pH en fonction du temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	3.88	3.80	3.77	3.74	4.00
17	3.60	3.99	3.57	3.55	3.97
41	3.54	3.83	3.54	3.44	3.81
65.3	3.18	3.23	3.20	3.14	3.12
89	2.63	2.69	2.70	2.75	2.67
113	2.35	2.75	2.32	2.33	2.71
139		2.68	2.31	2.17	2.68
162	2.27	2.78		2.21	2.70

Experience no:5 suite...

Solubilisation du cuivre en ppm vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	0.12	0.02	0.12	0.12	0.03
41	3.64	2.30	3.61	4.30	2.42
65.3	12.50	11.90	4.40	12.80	13.10
89	17.30	13.60	17.20	17.10	18.80
113	20.10	19.40	18.90	19.30	19.40
139	19.20	19.10	17.70	19.10	18.30
162	20.00	19.30	17.10	20.20	18.00

Solubilisation du zinc en ppm vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.75	0.66	1.63	1.76	0.77
17	12.80	11.30	17.10	18.20	13.10
41	15.00	14.60	18.80	20.60	15.50
65.3	17.20	16.40	19.10	22.80	18.70
89	17.80	17.80	20.50	23.30	nd
113	18.30	17.90	21.80	22.70	19.20
139	17.50	17.80	22.30	22.90	19.10
162	17.90	17.90	19.10	23.60	18.30

Solubilisation du nickel en ppm vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.54	0.34	1.00	1.00	0.49
17	0.58	0.45	0.96	1.21	0.65
41	0.80	0.49	1.04	1.24	0.54
65.3	0.69	0.53	1.19	1.27	0.64
89	0.72	0.54	1.05	1.25	nd
113	0.78	0.61	1.09	1.16	0.74
139	0.78	0.63	0.74	1.33	0.68
162	0.76	0.58	0.94	1.21	0.71

Solubilisation du plomb en ppm vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
65.3	0.06	0.03	0.02	0.05	0.07
89	0.24	0.18	0.16	0.03	nd
113	0.72	0.23	0.80	0.61	0.13
139	nd	0.18	0.15	nd	0.01
162	0.09	0.18	0.00	0.03	0.00

Solubilisation du chrome en ppm vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.19	0.17	0.25	0.25	0.16
17	0.14	0.12	0.16	0.17	0.10
41	0.13	0.09	0.17	0.16	0.12
65.3	0.13	0.08	0.16	0.17	0.08
89	0.17	0.10	0.13	0.18	nd
113	0.24	0.11	0.21	0.25	0.11
139	0.22	0.14	0.11	0.29	0.09
162	0.28	0.14	0.23	0.28	0.12

Solubilisation du cadmium en ppm vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04
41	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07
65.3	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08
89	0.08	0.08	0.08	0.09	nd
113	0.09	0.09	0.08	0.08	0.09
139	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08
162	0.08	0.09	0.08	0.08	0.09

Experience no:5 suite...

% de solubilisation

% de solubilisation du cuivre vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	0.47	0.08	0.47	0.47	0.12
41	14.39	9.09	14.25	16.96	9.56
65.3	49.41	47.04	17.36	50.47	51.74
89	68.38	53.75	67.88	67.43	74.25
113	79.45	76.68	74.59	76.10	76.62
139	75.89	75.49	69.85	75.32	72.27
162	ERR	76.28	67.48	79.65	71.09

% de solubilisation du zinc le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	3.69	3.24	6.56	6.74	3.46
17	62.90	55.53	68.87	69.71	58.93
41	73.71	71.74	75.71	78.90	69.73
65.3	84.52	80.59	76.92	87.32	84.12
89	87.47	87.47	82.56	89.24	
113	89.93	87.96	87.80	86.94	86.37
139	86.00	87.47	89.81	87.71	85.92
162	87.96	87.96	76.92	90.39	82.32

% de solubilisation du nickel vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	66.67	41.98	78.74	70.92	49.00
17	71.60	55.56	75.59	85.82	65.00
41	98.77	60.49	81.89	87.94	54.00
65.3	85.19	65.43	93.70	90.07	64.00
89	88.89	66.67	82.68	88.65	
113	96.30	75.31	85.83	82.27	74.00
139	96.30	77.78	58.27	94.33	68.00
162	93.83	71.60	74.02	85.82	71.00

% de solubilisation du plomb vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
65.3	1.13	0.56	0.37	0.91	1.30
89	4.50	3.38	2.93	0.54	
113	13.51	4.32	14.63	11.07	2.41
139		3.38	2.74		0.19
162	1.69	3.38	0.00	0.54	0.00

% de solubilisation du chrome vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	15.08	13.49	18.94	18.66	19.05
17	11.11	9.52	12.12	11.94	11.90
41	10.32	7.14	12.88	12.69	14.29
65.3	10.32	6.35	12.12	11.94	9.52
89	13.49	7.94	9.85	9.70	
113	19.05	8.73	15.91	15.67	13.10
139	17.46	11.11	8.33	8.21	10.71
162	22.22	11.11	17.42	17.16	14.29

% de solubilisation du cadmium vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	50.00	41.67	41.67	41.67	33.33
41	58.33	58.33	50.00	58.33	58.33
65.3	66.67	66.67	66.67	58.33	66.67
89	66.67	66.67	66.67	75.00	
113	75.00	75.00	66.67	66.67	75.00
139	66.67	75.00	66.67	66.67	66.67
162	66.67	75.00	66.67	66.67	75.00

ANNEXE C

Résultats bruts de l'estimation de la population

Expérience 3: Optimisation de la pyrite

Variation de la population vs le temps (* 10)

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
24.00	I	1.95			2.08		1.40	
41.00	I		4.24	4.92		3.15		4.03
65.30	I	4.04			4.76		5.48	3.88
90.00	I		5.16	5.72		5.20		
116.30	I							
137.00	I							
160.30	I	6.27	4.68	3.90	5.90	5.40	4.74	4.92
192.00	I	5.19			5.07	4.82	5.08	
209.00	I		4.41	7.05				6.93
233.00	I	6.00			5.85	6.66	6.18	
306.00	I	5.88	5.04	5.79	4.83	6.24	6.41	6.84

Expérience 4: Essai de substrats

Variation de la population (*10) vs le temps

Heures	I	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	I							
18	I	1.62	5.85	1.88	1.08	1.35	2.19	2.28
40	I							
64.3	I	2.46	1.71	2.19	1.59	1.53	2.19	1.35
88	I		2.66					1.20
114	I	1.69		1.44	1.11	1.39		2.19
136.3	I	1.17	2.25	1.49	1.20	0.70	2.19	1.62
160.00	I		1.71	1.41	0.93	1.15		1.44

Expérience 5: Sulfate ferreux résiduel

Variation de la population (*10) vs le temps

Heures	I	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	I	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
17	I	1.35	1.52	0.90	1.50	1.20
41	I	1.95		0.95		1.65
65.3	I		1.65		1.95	1.28
89	I	0.93		1.95		0.54
113	I	0.38	0.36		0.24	
139	I	0.45		0.83		0.90
162	I	0.38	0.34			0.89