

**Record Number:**

**Author, Monographic:** Couillard, D.//Chartier, M.//Mercier, G.

**Author Role:**

**Title, Monographic:** Solubilisation biologique des métaux dans les boues digérées aérobies :  
essais avec des réacteurs en cuvée, BAP et CSTR

**Translated Title:**

**Reprint Status:**

**Edition:**

**Author, Subsidiary:**

**Author Role:**

**Place of Publication:** Québec

**Publisher Name:** INRS-Eau

**Date of Publication:** 1989

**Original Publication Date:** Octobre 1989

**Volume Identification:**

**Extent of Work:** viii, 304

**Packaging Method:** pages incluant 7 annexes

**Series Editor:**

**Series Editor Role:**

**Series Title:** INRS-Eau, Rapport de recherche

**Series Volume ID:** 292

**Location/URL:**

**ISBN:** 2-89146-289-0

**Notes:** Rapport annuel 1989-1990

**Abstract:** Rapport trimestriel II (version modifiée) - Rapport rédigé pour le Centre québécois de valorisation de la biomasse (CQVB), le Centre Saint-Laurent (CSL), le ministère de l'Environnement du Québec (MENVIQ) et la Société québécoise d'assainissement des eaux (SQAE)  
55.00\$

**Call Number:** R000292

**Keywords:** rapport/ ok/ dl

PROGRAMME DE RECHERCHE TR-86-0047

**Solubilisation biologique des métaux dans  
les boues digérées aérobies: essais avec  
des réacteurs en cuvée, BAP et CSTR**

Rapport Trimestriel II (version modifiée)

(1er août au 31 octobre 1989)

présenté au CQVB, CSL, MENVIQ et à la SQAE

par

D. Couillard

M. Chartier

G. Mercier

INRS-Eau (Université du Québec)

2700, rue Einstein

Sainte-Foy, Québec

G1V 4C7

INRS-Eau, rapport scientifique No 292

Octobre 1989

## Table des matières

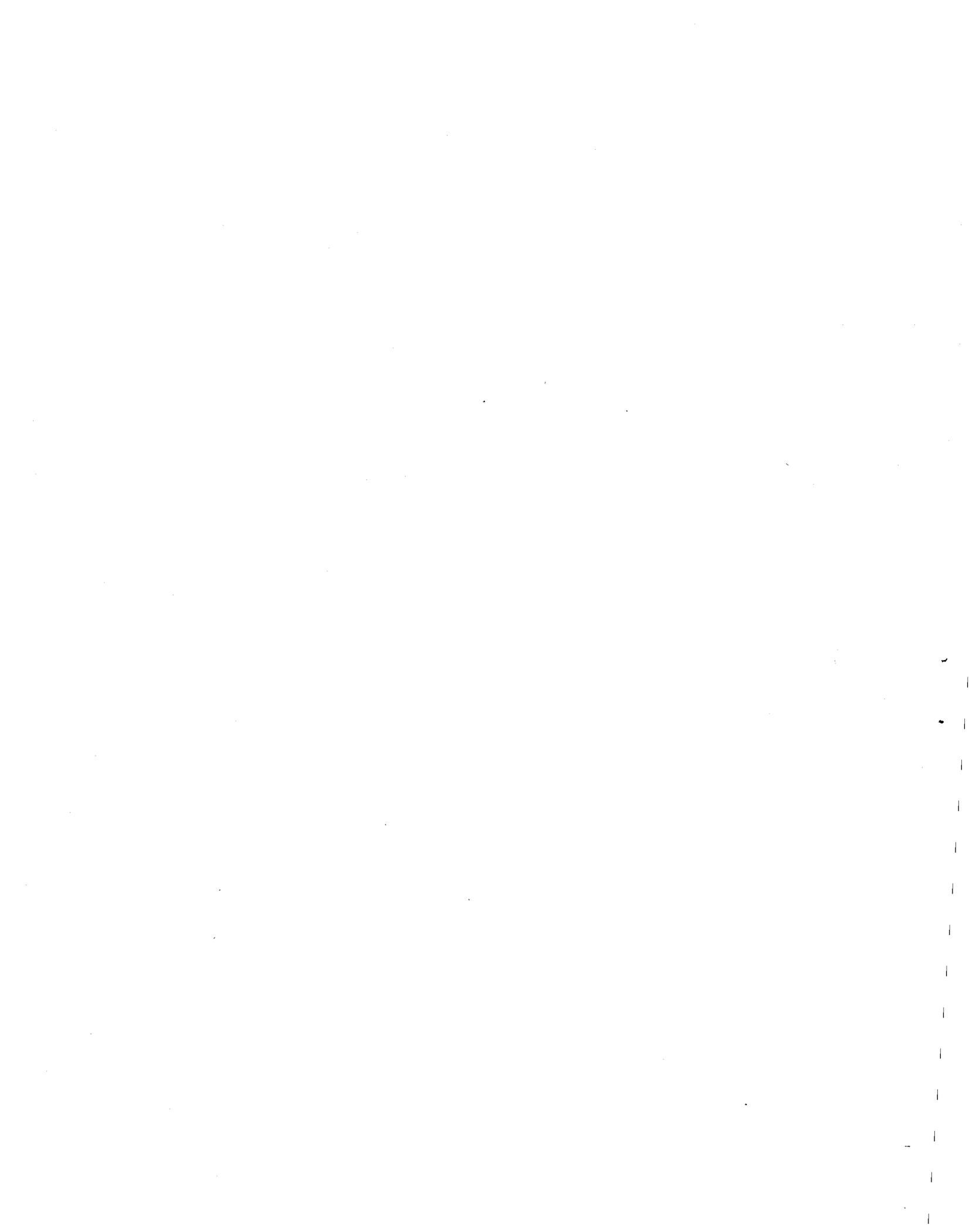
	Page
Liste des tableaux .....	iii
Liste des figures .....	v
Résumé .....	vii
<b>CHAPITRE 1 - Solubilisation biologique des métaux dans un bioréacteur à ascension pneumatique avec des boues aérobies de l'usine de la Haute-Bécancour</b>	
1.1 Introduction .....	3
1.2 Résultats .....	9
1.3 Discussion .....	18
1.3.1 La solubilisation des métaux dans le BAP versus en cuvée ....	18
1.3.2 Solubilisation du Ni, Cr et Cd .....	19
1.3.3 Boues digérées en usine versus les boues digérées en bécher .	19
1.3.4 Consommation d'acide .....	20
1.3.5 Solubilisation des métaux dans l'alimentation .....	20
1.3.6 Digestion des boues .....	21
1.3.7 Changement dans la composition des boues avant et après le traitement pour la solubilisation des métaux .....	21
<b>CHAPITRE 2 - Essais dans un réacteur en continu aéré et agité (CSTR)</b>	
2.1 Introduction .....	25
2.2 Phase expérimentale .....	26
2.2.1 Montage expérimental .....	26
2.2.2 Souche bactérienne et boue utilisée .....	26
2.2.3 Mesures et échantillonnage .....	29
2.3 Résultats et discussion .....	32
2.3.1 Solubilisation des métaux .....	32
2.3.2 Consommation d'acide .....	36
Conclusion .....	41
Objectifs trimestriels prévus et atteints .....	45
Références .....	49
Annexes	

## Liste des tableaux

	Page
Tableau 1.1: Essais effectués, jusqu'à maintenant, pour le projet sur les boues aérobies .....	4
Tableau 1.2: Analyses d'échantillons des boues homogènes pour les métaux totaux .....	7
Tableau 1.3: Analyses d'échantillons de boues homogènes .....	8
Tableau 1.4: Taux moyens de solubilisation pour le Cu, le Zn, le Mn, le Ni, le Cd, le Pb et le Cr dans le BAP ( $\bar{t}$ = 1 jour) et l'essai en cuvée ainsi que le pourcentage de solubilisation atteint par ces mêmes métaux .....	14
Tableau 1.5: Quantité d'acide sulfurique 5% v/v utilisée dans les boues digérées de l'usine de la Haute-Bécancour, pour abaisser le pH à 4 .....	15
Tableau 1.6: Pourcentages moyens de solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni, Cd, Cr et Pb, obtenus dans l'alimentation du BAP, à un pH de 4 et un POR = 376,7 mV .....	16
Tableau 1.7: Réduction des solides volatils des boues digérées de l'usine de la Haute-Bécancour et diminution de pH .....	17
Tableau 2.1: Caractéristiques des boues de Cowansville utilisées pour les temps de séjour de 0,5 et 0,75 jour .....	28
Tableau 2.2: Pourcentage de solubilisation du Fe, Al, Ni, Cd, Pb et Cr atteint à 0,5 et 0,75 jour, dans le CSTR, avec les boues digérées aérobies de Cowansville .....	33
Tableau 2.3: Quantité d'acide sulfurique requise pour acidifier les 10 L de boues aérobies de Cowansville .....	37

## Liste des figures

	Page
Figure 1.1: Bioréacteur à ascension pneumatique .....	5
Figure 1.2: Solubilisation du cuivre, du zinc et du manganèse, pH et POR, dans le BAP au temps de séjour de 1 jour .....	10
Figure 1.3: Solubilisation du nickel et du cadmium, pH et POR dans le BAP au temps de séjour de 1 jour .....	11
Figure 1.4: Solubilisation du cuivre, du zinc et du manganèse pH et POR, dans des boues aérobies, en cuvée à 27°C .....	12
Figure 1.5: Solubilisation du nickel et du cadmium, pH et POR, dans des boues aérobies, en cuvée à 27°C .....	13
Figure 2.1: Schéma expérimental suivi .....	27
Figure 2.2: Solubilisation du Cu, Zn et Mn, ainsi que le pH et le POR, dans les boues aérobies, dans le CSTR à 0,75 jour .....	30
Figure 2.3: Solubilisation du Cu, Zn et Mn ainsi que le pH et le POR, dans les boues aérobies à 0,05 jour .....	31
Figure 2.4: Consommation d'acide en fonction du pH d'acidification de la boue initiale pour les boues aérobies de Cowansville ...	38



## Résumé

Ce rapport est le second dans le cadre de l'étude de la solubilisation biologique des métaux dans les boues digérées aérobies. La première partie de cette étude (rapport trimestriel I) avait porté sur l'acclimatation des microorganismes aux boues aérobies et sur l'étude des différents modes d'application du procédé sur des boues digérées en laboratoire. La conclusion du premier rapport était que la mise en application du procédé était plus adéquate après que la digestion soit complétée (en laboratoire) et que le temps de réaction, en cuvée de 1,5L était d'une journée environ, pour atteindre une solubilisation efficace des métaux.

Le présent rapport trimestriel comprend plusieurs essais qui sont effectués comme spécifié dans le plan de travail modifié soumis le 20 juillet 1989. Le premier chapitre porte sur la solubilisation des métaux en fonctionnement continu dans le bioréacteur à ascension pneumatique sur les boues digérées de station d'épuration de la Haute-Bécancour avant que la déphosphatation à l'alun ne soit appliquée à cette station. Un essai en cuvée de 1.5 L fut fait sur la même boue afin de pouvoir comparer si la solubilisation sur les boues digérées à l'usine est aussi rapide que sur les boues digérées en laboratoire. Cet essai permet également de comparer le rendement dans le BAP en continu au rendement obtenu dans un simple béccher en cuvée.

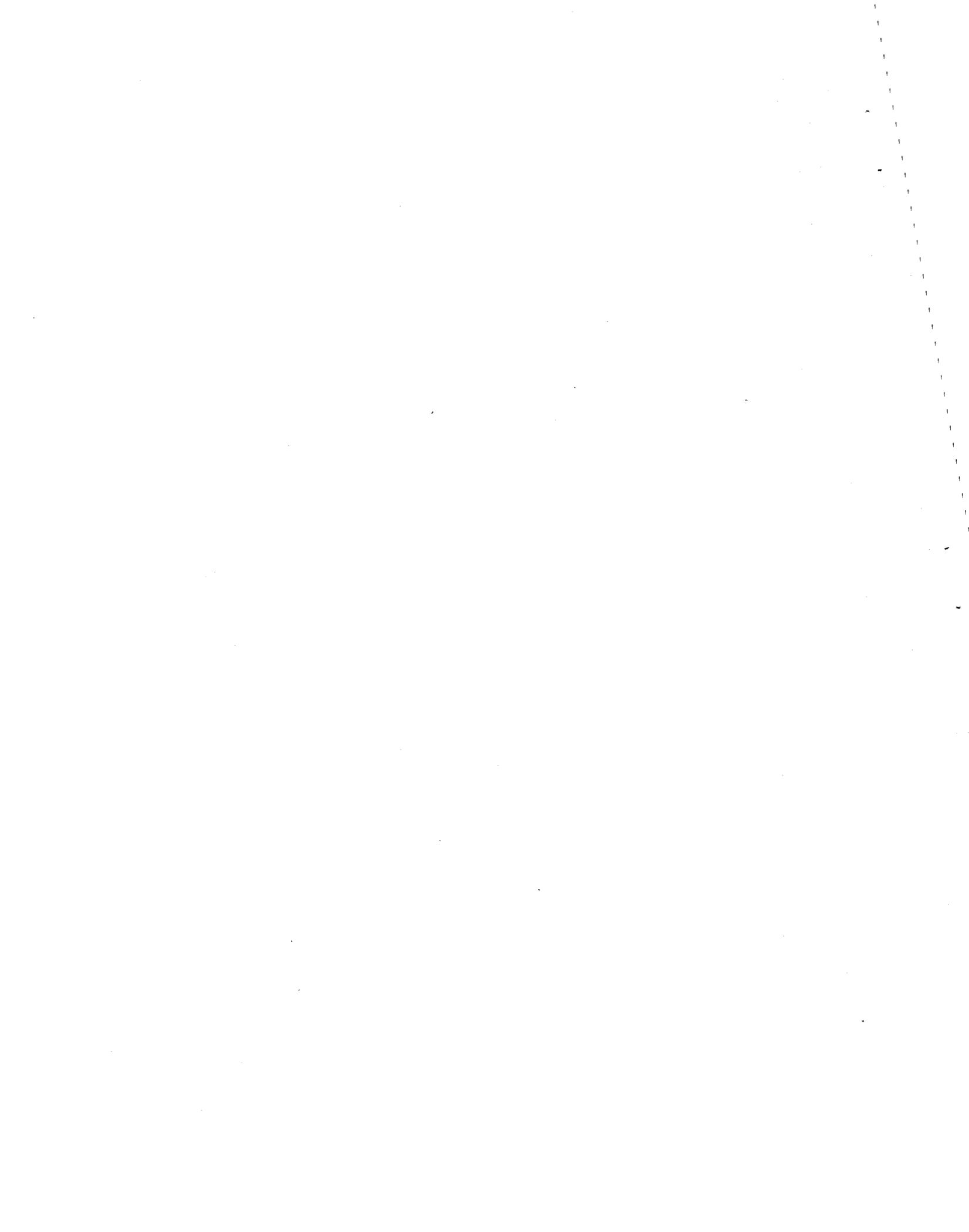
Dans le second chapitre, l'étude des différents temps de rétention hydraulique est entreprise dans le réacteur en continu de 30 L avec recyclage. La

déphosphatation est imposée dans beaucoup de stations d'épuration. Ceci ajoute une nouvelle variable à l'application du procédé car la composition chimique des boues ayant subi une déphosphatation est différente de celle n'ayant subi aucun traitement. Au Québec, deux produits différents sont utilisés pour la déphosphatation, soit l'alun et le chlorure ferrique. Nous avons choisi la boue ayant subi la déphosphatation au chlorure ferrique, en espérant à priori, que la compatibilité de ce produit avec le procédé de solubilisation soit bonne (voir modification au plan de travail, rapport trimestriel 1).

Ce second chapitre établit donc les résultats de solubilisation obtenus lors des temps de rétention hydraulique de 0,5 et 0,75 jour. La boue utilisée provient de la station d'épuration de Cowansville, où la déphosphatation au chlorure ferrique est effectuée. Le prochain rapport complètera l'étude dans ce type de réacteur, puis abordera les questions de devenir des éléments nutritifs et de filtrabilité de la boue traitée.

## CHAPITRE 1

**Solubilisation biologique des métaux dans un bio-réacteur à ascension  
pneumatique avec des boues aérobies de l'usine de la Haute-Bécancour**



## 1.1 Introduction

Pour compléter les essais en fournée avec des boues aérobies sur la solubilisation des métaux, combinée à la digestion ou faite en fin de digestion (INRS-Eau, 1989), il a été jugé utile de tenter la solubilisation dans le bioréacteur à ascension pneumatique (BAP) sur des boues aérobies mais digérées en usine. Ainsi pour les fins de cette étude, la solubilisation des métaux, par les thiobacilles, a été effectuée sur des boues provenant du digesteur aérobie de la station d'épuration de la Haute-Bécancour. Il est à noter que ces boues ne comprennent pas de boues de déphosphatation à l'alun, cette déphosphatation a été implantée depuis peu de temps. De plus, l'âge de ces boues est supérieure à 20 jours. La solubilisation des métaux a été faite dans un bio-réacteur à ascension pneumatique (BAP) et dans un réacteur en fournée (1,5L de boue) afin de pouvoir comparer les résultats précédemment obtenus avec les essais en fournée, sur les boues digérées en laboratoire. Le tableau 1.1 résume les différents types d'essais effectués jusqu'à maintenant dans le projet sur les boues aérobies en spécifiant la provenance et le type de boue.

La solubilisation des métaux dans le BAP d'un volume de 30L, s'est fait à un temps de séjour de 1 jour, sans recyclage. L'expérience a duré 6 cycles. Les valeurs de pourcentage et taux moyens de solubilisation des métaux ont été calculées à partir des trois derniers jours, les 3 premiers jours servant à stabiliser le bio-réacteur. Le pH à l'entrée est de 4, la température à laquelle l'expérience est effectuée, de 23°C. La figure 1.1 illustre le schéma du BAP employé.

Le bioréacteur à ascension pneumatique (BAP) est du type à "air-lift", c'est-à-dire mû par poussée d'air. Il se compose principalement de deux tubes concentriques (10,2 et 15,2 cm de diamètre intérieur respectivement) surmontés au sommet par un réservoir (voir Figure 1.1). Le BAP fonctionne avec un volume opérationnel de 30 litres. Le principe de poussée d'air qui meut ce bioréacteur peut se décrire de la façon suivante: le débit d'air est initié par l'alimentation d'air inférieure par une couronne perforée. Les bulles d'air montent le long de la paroi du tube externe. Elles vont se briser contre la première plaque de contact perforée de trous de 1 cm. Les bulles plus fines seront arrêtées par la deuxième plaque perforée de trous plus petits. Le

Tableau 1.1: Essais effectués, jusqu'à maintenant, pour le projet sur les boues aérobies.

Provenance des boues	Type de boue	Type d'essais	Rapport
Ville de deux Montagnes	Secondaire	Cuvée en béciers de 1,5 L après digestion en laboratoire	Trimestriel 1
Haute Bécancour	Digérée aérobie; sans déphosphatation	Bioréacteur à ascension pneumatique de 30L (BAP) et essais en cuvée de 1,5L	Trimestriel II (chapitre 1)
Cowansville	Stockage aérobie de boue biologique ayant subi une déphosphatation au $FeCl_3$	Réacteur continu (30L) avec recyclage (CSTR)	Trimestriel II (chapitre 2)

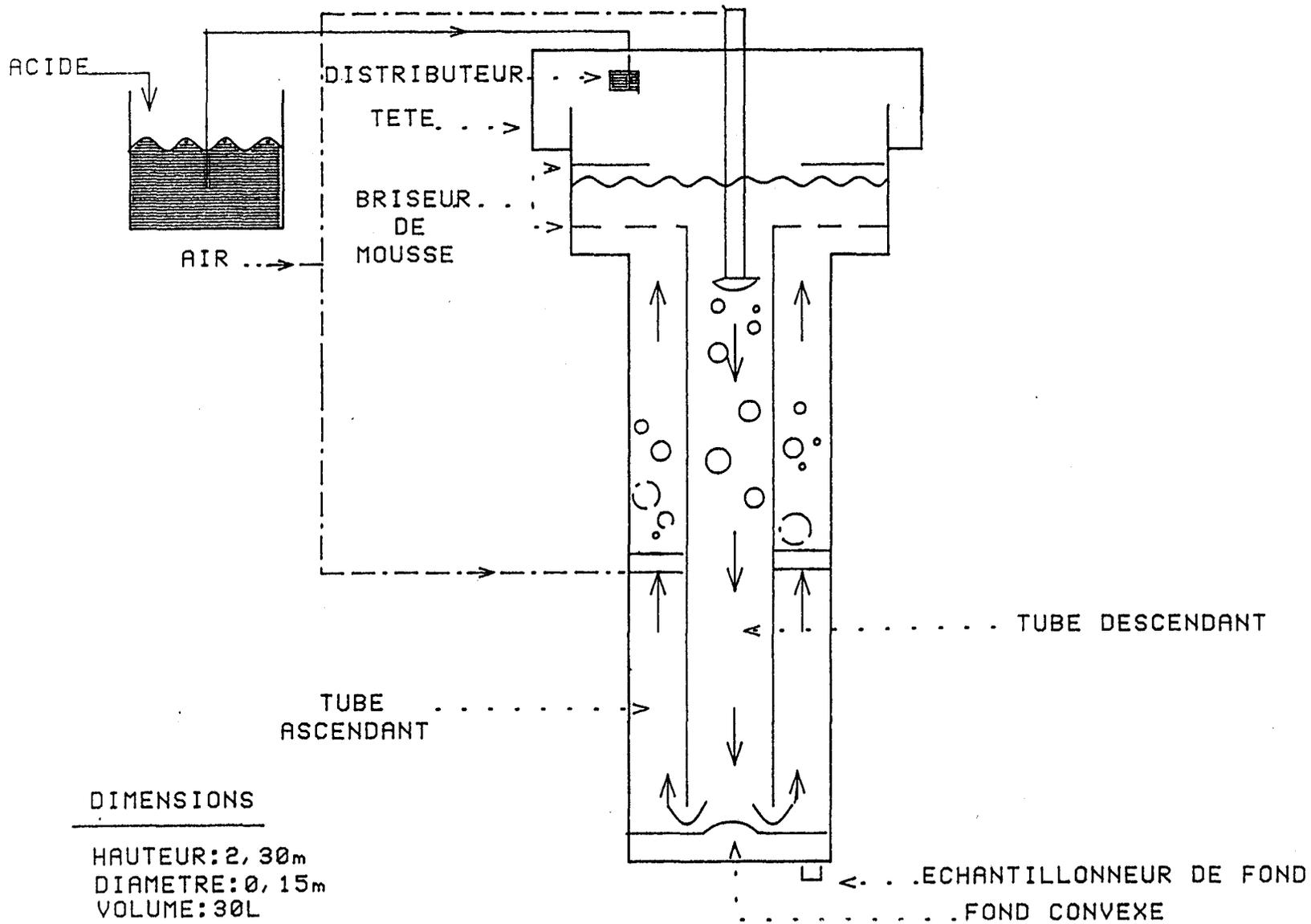


Figure 1.1: Bioréacteur à ascension pneumatique.

liquide redescend par le tube central (interne) par gravité. Le débit d'air supérieur est injecté à travers un tuyau de verre et un diffuseur situés à environ 61 cm du niveau supérieur d'eau. Les bulles entraînées par le poids de la colonne d'eau descendent et atteignent le fond convexe du BAP pour ensuite remonter, aspirées par le vide créé par les bulles d'air du tube externe.

Ainsi, chaque bulle d'air sortant du diffuseur supérieur aura fait deux fois le parcours de la longueur du tuyau avant d'aller s'éclater contre les plaques de contact. Les bulles fines redescendent et deviennent beaucoup plus accessibles aux microorganismes à mesure que l'oxygène se dissout.

Pour cette expérience, deux pompes ont été utilisées, l'une servant à alimenter le BAP en boue, et l'autre assurant la sortie des boues du bioréacteur.

Parallèlement, des essais en cuvée ont été faits durant 2 jours avec un volume initial de 1,5L. Ceci ne représente pas une grande quantité de travail additionnel et permet la comparaison entre un fonctionnement en continu et celui en cuvée pour la même boue. La température de 27°C, un peu plus élevée que celle du BAP, s'explique par le moteur de l'agitateur magnétique qui a chauffé. En parallèle, les boues digérées de l'usine de Black Lake ont subi une aération prolongée (4 jours) au cours de laquelle les solides volatils ont été mesurés afin d'évaluer si la digestion à l'usine est complète.

Le protocole expérimental suivi, ainsi que la prise des paramètres pH, POR, O<sub>2</sub> dissous, % de solides totaux, % d'inoculum ajouté, % solides volatils, % solides inertes, le prélèvement d'échantillons pour les métaux, ainsi que l'analyse des métaux solubilisés et totaux, ont été faits selon les méthodes décrites dans le premier rapport trimestriel (INRS-Eau, 1989). Le tableau 1.2 indique la teneur en métaux des boues utilisées, tandis que le tableau 1.3 donne les principaux paramètres de ces boues, ainsi que les quantités d'azote et de phosphore, trouvées avant et après la décontamination des boues.

Tableau 1.2: Analyses d'échantillons des boues homogènes pour les métaux totaux.

Paramètre	Concentration dans les boues (mg/L)		Concentrations dans les solides (mg/kg boue sèche)	
	BAP	Essai en cuvée	BAP (1,44 ± 0,06% ST)	Essai en fournée (1,63 ± 0,01% ST)
Cu	20,11 ± 0,40	22,76 ± 0,45	1 397 ± 27	1 396 ± 29
Zn	8,19 ± 0,16	9,27 ± 0,18	569 ± 26	568 ± 11
Mn	8,40 ± 0,17	9,51 ± 0,17	583 ± 27	583 ± 11
Ni	1,66 ± 0,03	1,88 ± 0,04	115,3 ± 5,2	115,3 ± 6,5
Pb	2,66 ± 0,05	3,01 ± 0,06	184,7 ± 8,4	184,5 ± 3,8
Cr	8,35 ± 0,17	9,44 ± 0,19	579 ± 27	579 ± 12
Cd	0,197 ± 0,003	0,220 ± 0,004	13,68 ± 0,61	13,49 ± 0,69

Tableau 1.3: Analyses d'échantillons de boues homogènes

Paramètre	(mg/kg boue sèche)	
Alcalinité	370*	
Al	10,2	
Ba	100	
B	< 9,0	
Hg	0,3	
Mo	6,5	
K	6 000,0	
Na	840,0	
Ca	12,5	
Fe	25,0	
Mg	28,5	
	Avant le traitement de décontamination	Après le traitement de décontamination
NTK	43 050,8	39 322
N-NH <sub>4</sub>	2 655,4	3 615,8
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	112,9	90,4
P total	18 644,1	15 593,2
P hydrolysable	1 807,9	146,9

\* en mg/L

## 1.2 Résultats

Tous les résultats (pH, POR, % de solubilisation, etc.) concernant le bioréacteur à ascension pneumatique, se trouvent dans l'annexe 1, ceux concernant l'alimentation du BAP dans l'annexe 2 et ceux traitant des essais en cuvée sur les boues digérées, dans l'annexe 3.

La partie supérieure des figures 1.2 à 1.5 illustre les pourcentages de solubilisation obtenus pour le Cu, le Zn, le Mn, le Ni et le Cd dans le BAP et les essais en cuvée, tandis que la partie inférieure des figures donne le POR et le pH correspondant. Le tableau 1.4 donne les taux moyens de solubilisation de ces mêmes métaux, ainsi que le pourcentage de solubilisation correspondant pour le BAP et les essais en cuvée. La quantité d'acide requise pour acidifier ces boues digérées en usine est indiquée au tableau 1.5.

Il est primordial de se rappeler que les figures 1.2 et 1.3 représentent un système en continu (BAP) qui est stabilisé sur une période de 3 fois le temps moyen de rétention hydraulique ( $3\bar{t}$ ). Les valeurs moyennes des paramètres sont calculées pendant les jours 4 à 6 qui représentent la période de stabilité. Pour les figures 1.4 et 1.5, il s'agit d'un système en cuvée, donc la portion solubilisée augmente avec la durée de l'expérience.

Au tableau 1.6, le pourcentage de métaux solubilisés dans l'alimentation avant l'entrée des boues dans le BAP est indiqué. Enfin, le tableau 1.7 donne la réduction des solides volatils trouvée en laboratoire sur ces boues.

Les taux moyens de solubilisation (voir tableau 1.4) entre le BAP et le réacteur en cuvée au jour 1, pour le Cu, le Zn, le Ni et le Cd sont semblables. Et ce, malgré que les pourcentages moyens de solubilisation correspondants, varient de 10 à 15% entre le BAP et le réacteur en cuvée au jour 1. Dans le réacteur en cuvée, entre 1 et 1,6 jours, les quantités de métaux solubilisés augmentent peu.

Les quantités d'acide  $H_2SO_4$  utilisées, pour diminuer le pH à 4 des boues digérées de la Haute-Bécancour, passent de 0,043 à 0,026 g  $H_2SO_4$ /g boue sèche,

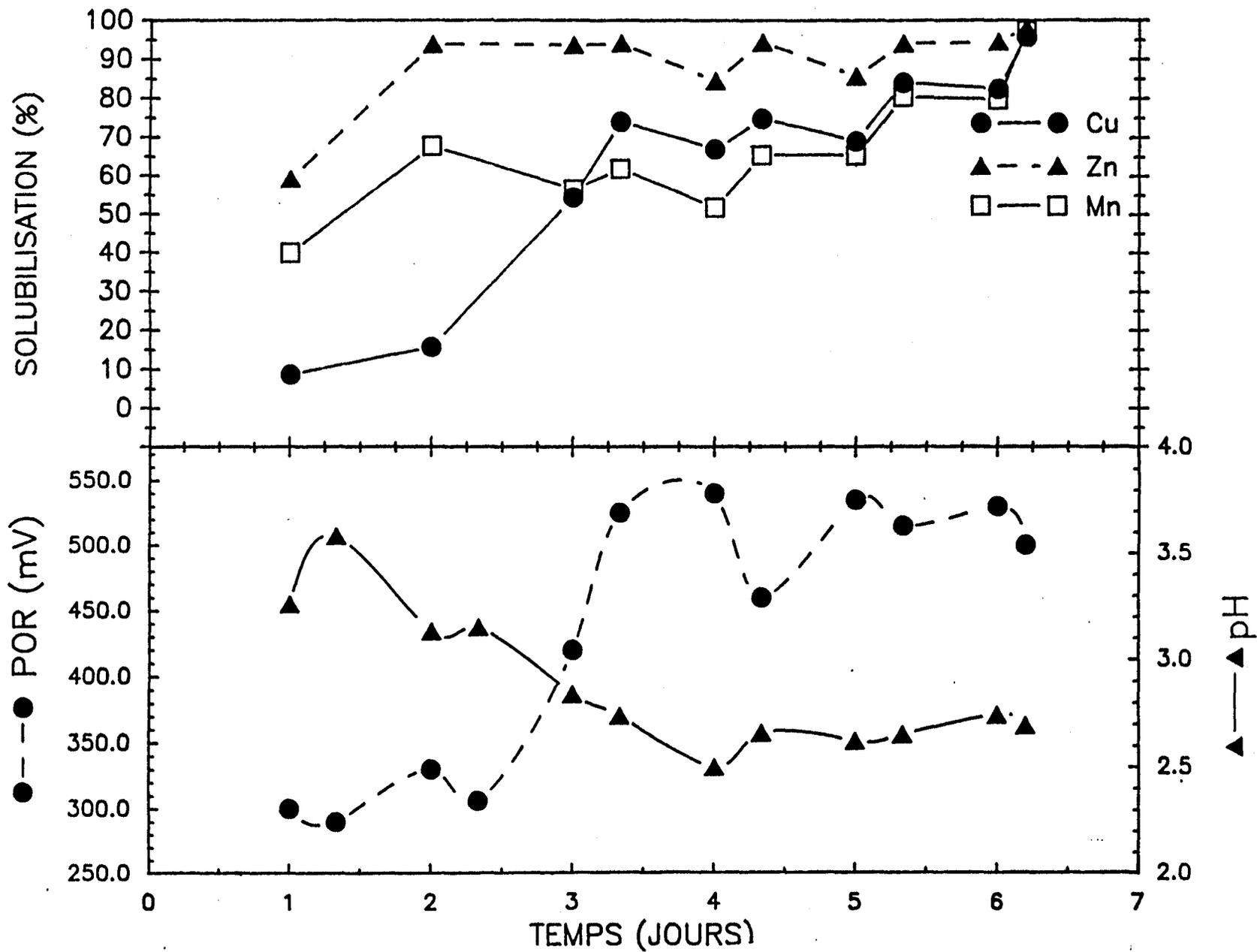


Figure 1.2: Solubilisation du cuivre, du zinc et du manganèse, pH et POR, dans le BAP au temps de séjour de 1 jour.

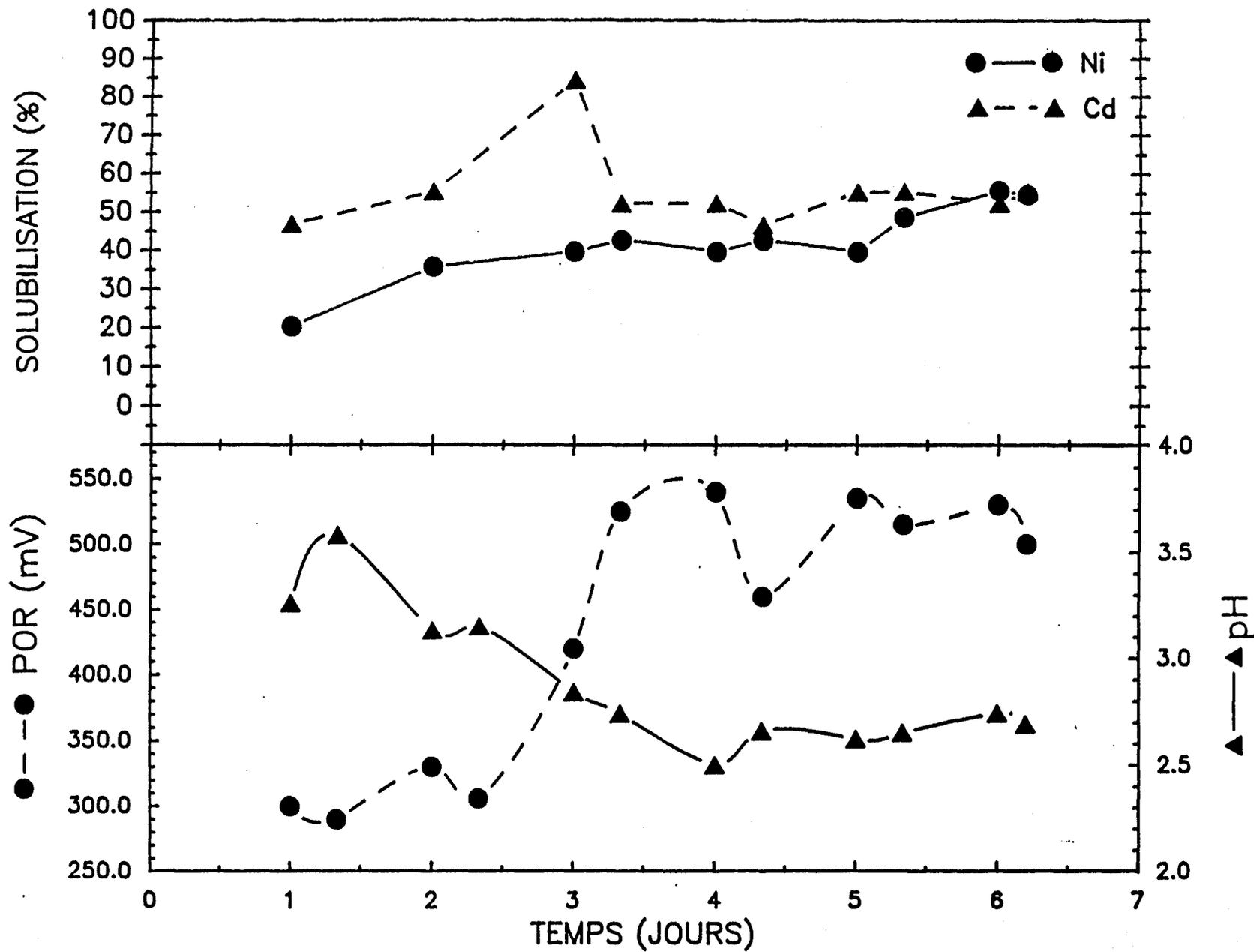


Figure 1.3: Solubilisation du nickel et du cadmium, pH et POR dans le BAP au temps de séjour de 1 jour.

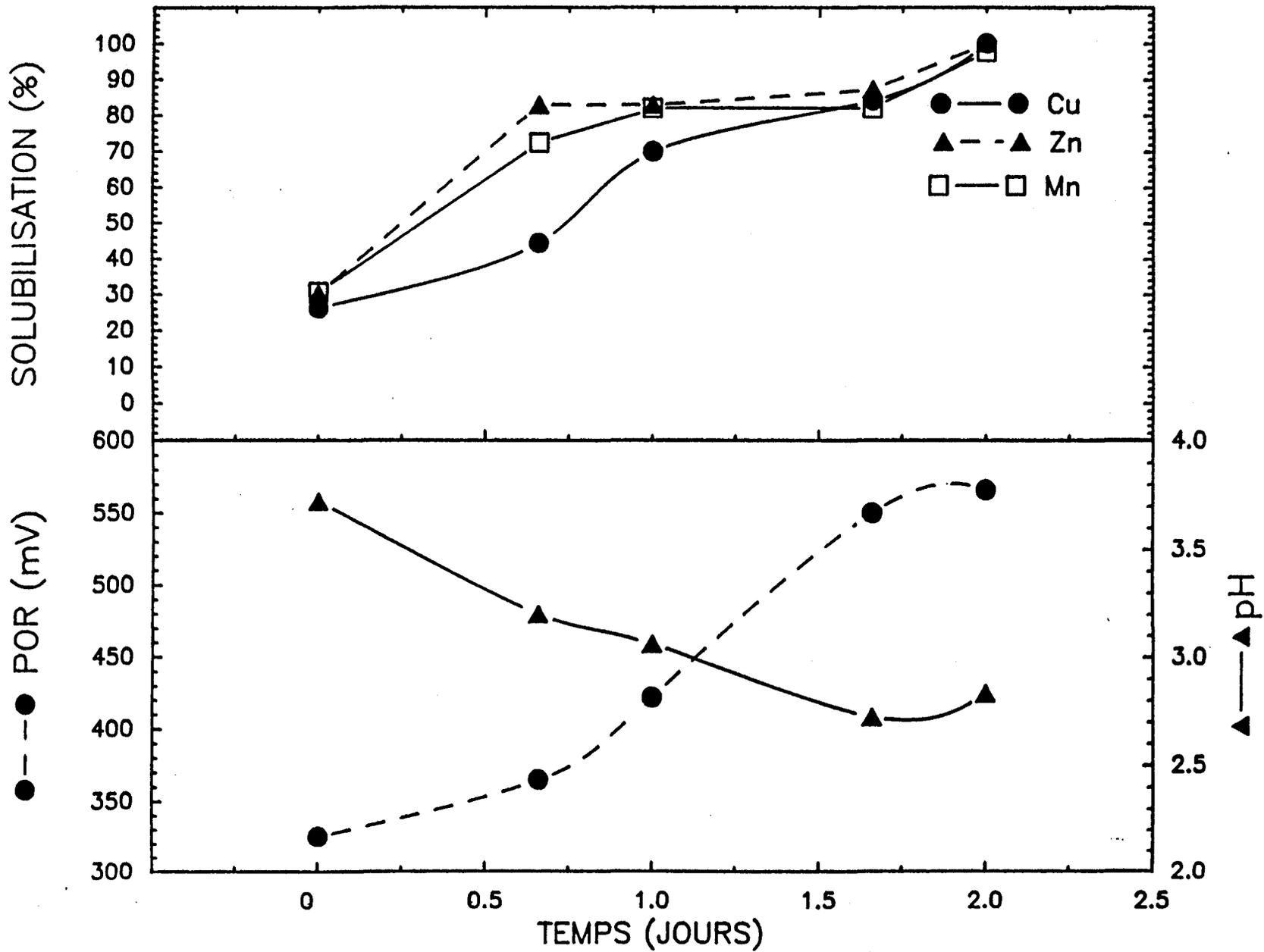


Figure 1.4: Solubilisation du cuivre, du zinc et du manganèse, pH et POR, dans des boues aérobies, en cuvée à 27°C.

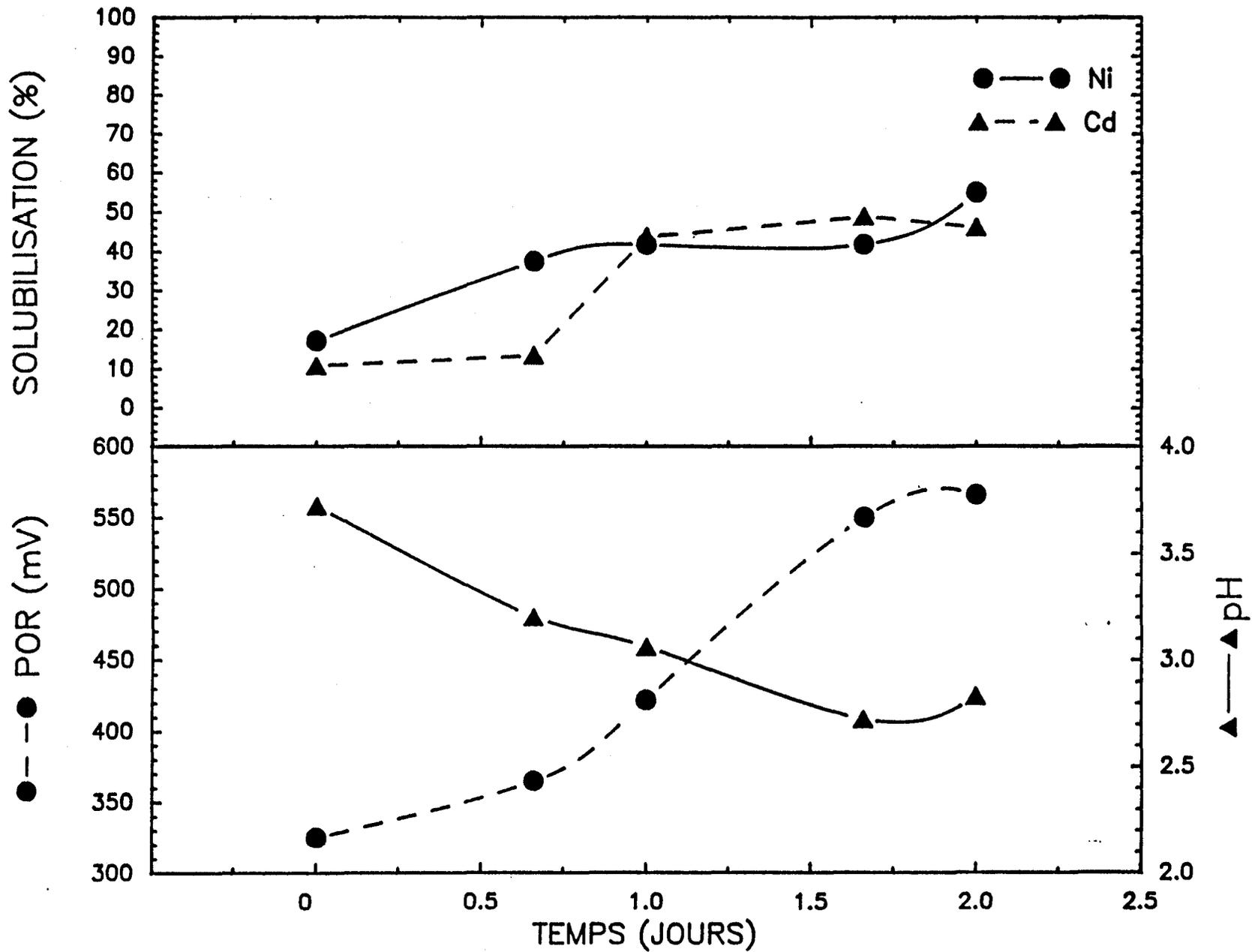


Figure 1.5: Solubilisation du nickel et du cadmium, pH et POR, dans des boues aérobiees, en cuvée à 27°C.

Tableau 1.4: Taux moyens de solubilisation pour le Cu, le Zn, le Mn, le Ni, le Cd, le Pb et le Cr dans le BAP ( $\bar{t} = 1$  jour) et l'essai en cuvée ainsi que le pourcentage de solubilisation atteint par ces mêmes métaux.

Type de réacteur	Taux moyens de solubilisation ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ jour $^{-1}$ )							Solubilisation (%)							
	Cu	Zn	Mn	Ni	Cd	Pb	Cr	Cu	Zn	Mn	Ni	Cd	Pb	Cr	
	BAP à $\bar{t} = 1$ jour	15,9	7,6	6,2	0,8	0,1	0,1	0,1	78,8	92,1	73,3	46,9	52,9	4,7	1,4
Essai en															
fournée	1,0 jour	15,9	7,7	7,8	0,8	0,09	0,1	0,2	70,2	83,1	82,2	41,9	43,9	3,5	2,1
	1,6 jours	11,5	4,9	4,7	0,5	0,06	0,1	0,1	84,3	87,4	82,2	41,9	48,9	6,2	2,1
	2,0 jours	11,4	4,8	4,7	0,5	0,02	0,1	0,1	100,0	100,0	97,7	55,0	46,2	7,6	2,1

Tableau 1.5: Quantité d'acide sulfurique 5% v/v utilisée dans les boues digérées de l'usine de la Haute-Bécancour, pour abaisser le pH à 4.

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> utilisé (g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /g boue sèche)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> utilisé 5% v/v (mL)	Volume de boue acidifiée (L)	Solides totaux au moment de l'acidification (%)
1er essai	0,043	6,0	1	1,29
2e essai	0,043	8,0	1	1,71
3e essai	0,026	8,8	1	3,02

Tableau 1.6: Pourcentages moyens de solubilisation du Cu, Zn, Mn, Ni, Cd, Cr et Pb, obtenus dans l'alimentation du BAP, à un pH de 4 et un POR = 376,7 mV.

Élément	Solubilisation des métaux (%)
Cu	4,0
Zn	31,7
Mn	41,6
Ni	22,6
Cd	17,6
Pb	1,5
Cr	0,6

Tableau 1.7: Réduction des solides volatils des boues digérées de l'usine de la Haute-Bécancour et diminution de pH.

Jour	Solides totaux (%)	Solides volatils (%)	Réduction des solides volatils (%)	Diminution de pH
0	1,04	53,6	--	--
1	0,99	58,9	4,7	0,83
2	0,83	66,7	- 6,1	1,03
3	0,84	63,6	- 4,1	1,14
4	0,82	65,0	- 4,4	1,31

alors que le pourcentage de solides totaux passe de 1,5 à 3,0% (voir tableau 1.5).

Dans l'alimentation, à un pH de 4 et POR moyen de 376 mV, 4% du Cu, 31% du Zn, 41% du Mn, 22% du Ni et 17,6% du Cd sont solubilisés (voir tableau 1.6).

Enfin, comme indiqué au tableau 1.7, il n'y a pas de réduction de solides volatils entre le jour 0 et 4, mais plutôt une augmentation. De même entre ces mêmes jours, une diminution de 1,31 unités de pH peut être constatée.

### 1.3 Discussion

#### 1.3.1 La solubilisation des métaux dans le BAP versus en cuvée

Les taux de solubilisation semblables entre le BAP et le réacteur en cuvée au jour 1, indiquent qu'il n'y aurait pas plus d'avantages à utiliser le BAP qu'un système en cuvée avec agitation. Tyagi et al. (1988) trouvèrent qu'avec des boues anaérobies, 7 jours sont requis en cuvée, pour solubiliser 74% du Cu, alors que seulement 0,75 jour est nécessaire dans un réacteur en continu de type BAP ou CSTR (Couillard et al., 1988). Ainsi, avec les boues anaérobies, le système en continu est 9 fois plus rapides (7/0,75), que le système en cuvée. Tandis qu'avec les boues aérobies, la différence d'efficacité entre les deux systèmes est inexistante (1.0/1.0). En fait, il semble selon ces résultats préliminaires que la solubilisation des métaux dans les boues aérobies se fait aussi rapidement dans un système en cuvée qu'en continu.

La lenteur du système en cuvée par rapport au système en continu, dans les boues anaérobies, peut s'expliquer par les basses valeurs de POR de ces boues ( $\approx -300$  mV). En effet, dans un réacteur en cuvée, plus de temps est requis pour augmenter le POR du système à des valeurs permettant la solubilisation du Cu (soit  $> 290$  mV). Alors que dans un réacteur en continu, il est possible d'avoir des hautes valeurs de POR, dès le début, une fois le système stabilisé. Avec les boues aérobies, étant donné que les valeurs de POR initiales sont déjà élevées, il n'y a pas beaucoup plus d'avantages d'utiliser un système en continu (BAP) plutôt qu'un système en cuvée.

La différence entre les pourcentages de solubilisation entre le BAP et les réacteurs en cuvée, malgré des taux semblables peut s'expliquer par des pourcentages de solides totaux pas toujours constants. Ce qui amène un plus grand écart sur le calcul du pourcentage de solubilisation.

### 1.3.2 Solubilisation du Ni, Cr et Cd

Le nickel et le cadmium sont solubilisés à des valeurs de 40% à 55%, il n'y a pas de différence significative entre le BAP et le réacteur en cuvée. Le Cr est, comme toujours, très peu solubilisé.

Les concentrations élevées de Ni, Cd et Cr dans les boues d'épuration (voir tableau 1.2) au-delà des normes recommandées (satisfait aux normes obligatoires), indiquent la présence probable d'usine de placage dans la région. Un contrôle à la source pour ces métaux serait souhaitable, surtout pour le Cr où une faible solubilisation ( $\approx 2\%$ ) n'assure pas l'enlèvement du Cr à des teneurs respectant les normes recommandées (MENVIQ, 1986).

### 1.3.3 Boues digérées en usine versus les boues digérées en bécher

Pour le Cu, le Zn et Mn, les pourcentages de solubilisation obtenus avec les boues de l'usine de la Haute-Bécancour, se rapproche des valeurs trouvées avec les boues de Ville-de-Deux-Montagnes, digérées en bécher (INRS-Eau, 1989). C'est-à-dire 70% du Cu, 83% du Zn et 82% du Mn sont solubilisés dans les boues digérées en usine alors que 74% du Cu, 86% du Zn et 88% du Mn sont solubilisés dans les boues digérées en bécher. À  $\pm 6\%$  d'erreur au maximum, il n'y a pas de différence importante pour la solubilisation des métaux, entre les boues digérées en usine et celles digérées en bécher. Par contre, lors de la digestion en laboratoire, la nitrification occasionne une chute de pH de 1,07 unité (INRS-Eau, 1989). Alors que les boues digérées de la Haute-Bécancour n'avaient vraisemblablement pas subi la nitrification à l'usine (voir tableau 1.7), puisqu'elles ont été nitrifiées lors des tests de digestion au laboratoire.

#### 1.3.4 Consommation d'acide

Dans cette expérience, 0,043 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g boue sèche (voir tableau 1.5) sont requis pour acidifier les boues aérobies (1,5% de S.T.), alors que 0,084 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g boue sèche (1,28% S.T.), sont utilisés pour les boues de Ville de Deux Montagnes lors des premiers essais en cuvée même si celles-ci avaient subi la nitrification. Cette variation dans la quantité d'acide utilisée, peut s'expliquer par la composition différente des boues de Ville de Deux-Montagnes et de Black Lake. Les quantités de Ca plus élevées des boues de Ville de Deux Montagnes (24 600 mg Ca/kg sec) dans le premier cas, de même qu'une plus forte alcalinité (760 mg/L versus 370 mg/L), expliqueraient la plus grande capacité tampon des boues de Ville de Deux-Montagnes. De même, plus le pourcentage de solides totaux augmente, plus la quantité d'acide utilisée en g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g de boue sèche diminue (voir tableau 1.5) pour une même boue. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par Tyagi et al. (1988). En effet, lorsque le pourcentage de solides totaux diminue le volume de liquide augmente, faisant que plus d'acide sont requis pour neutraliser un plus grand volume de solution.

#### 1.3.5 Solubilisation des métaux dans l'alimentation

Le cuivre, le zinc, le manganèse, le nickel et le cadmium solubilisent dans des proportions de 4%, 31%, 41%, 22% et 18% dans le bassin d'alimentation (Tableau 1.6). Le faible pourcentage de Cu solubilisé dans l'alimentation démontre bien la dépendance, face au POR et au pH, de cet élément pour sa solubilisation. Dans les premiers essais en cuvée, sur les boues de Ville de Deux Montagnes, le seuil minimal de pH observé était de 4.7 (INRS-Eau, 1989), soit un seuil qui se rapproche des valeurs de pH de l'alimentation. De même, les valeurs de POR de l'alimentation demeurent proches du seuil minimal de 290 mV. Enfin, pour le Zn et le Mn, les pourcentages de solubilisation dans l'alimentation sont plus élevés, étant donné que le seuil minimal de pH est plus élevé que celui du Cu. De plus, la solubilisation de ces éléments est moins corrélée à de hautes valeurs de POR.

### 1.3.6 Digestion des boues

Les boues de l'usine de la Haute-Bécancour, peuvent être considérées digérées puisqu'il n'y a pas de réduction de solides volatils entre le jour 0 et 4 (voir tableau 1.6). De même, la diminution de pH de 1,31, semblable aux résultats obtenus par Randall et al. (1975), indique que la nitrification n'avait pas encore eue lieu lors de la digestion à l'usine, et que celle-ci n'était sans doute pas très poussée.

### 1.3.7 Changement dans la composition des boues avant et après le traitement pour la solubilisation des métaux

Comme l'indique le tableau 1.3, il y a une légère diminution entre la quantité d'azote totale (azote organique, forme nitrique et ammoniacale) avant la solubilisation biologique et après; soit une diminution de 8,7%. Et, selon ces mêmes analyses, il s'agirait d'une diminution des formes organiques. Le phosphore total accuse également une baisse (-16%) après le traitement, ceci laisse croire à une variabilité dans l'analyse car il n'y a pas de forme gazeuse du phosphore pouvant expliquer cette perte. En fait, il semble peu probable qu'il y ait eu perte réelle d'azote et de phosphore. La prise d'échantillon ou la perte lors de l'analyse semble mieux expliquer la différence dans le phosphore total. Le phosphore hydrolysable a, pour sa part, grandement diminué; la prise en charge de ce phosphore par les thiobacilles semble expliquer cette transformation du phosphore hydrolysable en phosphore total.



## **CHAPITRE 2**

**Essais dans un réacteur en continu aéré et agité (CSTR)**



## 2.1 Introduction

Les résultats obtenus en cuvée avec les boues aérobies (INRS-Eau, 1989), ont permis de constater que la solubilisation biologique dans les boues aérobies était possible. Celle-ci se faisait à l'intérieur d'une journée avec des taux de  $7,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  de Cu solubilisés, pour une concentration initiale de  $1\ 022 \text{ mg Cu/kg}$  boue sèche. Ces hauts taux obtenus en cuvée laissaient supposer qu'un jour, dans un réacteur en continu de type BAP ou CSTR, serait amplement suffisant pour obtenir de hauts pourcentages de solubilisation.

Dans le premier chapitre de ce rapport, une étude comparative entre un bio-réacteur à ascension pneumatique et un réacteur en cuvée (pour la même boue) a montré que le rendement des deux types de réacteur était sensiblement égal. Ainsi, il ne semble pas y avoir de différence marquée entre un système en cuvée et en continu de type BAP. Alors que dans le cas des boues digérées anaérobies, la solubilisation des métaux se fait beaucoup plus rapidement dans un système en continu de type CSTR ou BAP qu'en cuvée (Couillard et al., 1988).

Toujours afin de vérifier la solubilisation biologique dans les boues digérées de façon aérobie, l'étude de la solubilisation avec un simple réacteur en continu (CSTR) dans ce cas-ci, sera abordée dans ce second chapitre. Il est important de noter que les boues digérées en aérobie utilisées dans cette expérience ont été préalablement déphosphatées au  $\text{FeCl}_3$ , comme déjà mentionné (voir modification du plan de travail, rapport trimestriel 1) (INRS-Eau, 1989). Ces boues sont donc différentes de celles utilisées lors des expériences en cuvée et dans le BAP où aucune déphosphatation n'avait été faite.

Dans un premier temps, le procédé expérimental suivi sera décrit. Puis les résultats obtenus lors des deux temps de séjour seront analysés. Enfin, la conclusion de cette étude ainsi que les travaux à venir seront également discutés.

## 2.2 Phase expérimentale

### 2.2.1 Montage expérimental

L'expérience de solubilisation biologique a été effectuée dans un simple réacteur en continu avec recyclage (CSTR), à des temps de séjour de 0,5 et 0,75 jour. Le schéma expérimental utilisé est décrit à la figure 2.1. Le volume du réacteur et le taux de recyclage sont de 30L et 20% pour les deux temps de séjour. Le temps de séjour est défini comme le volume du réacteur (V) divisé par le débit (Q) entrant dans le réacteur. Tous les ajouts et retraits entre les différents compartiments du réacteur sont exécutés par des pompes Masterflex sur l'ordre d'un microprocesseur Chontrol, à 4 circuits programmables.

Les boues de l'alimentation sont acidifiées avec  $H_2SO_4$  5% v/v et maintenues à un pH = 4,0 avec un contrôleur de pH Cole Parmer no 7142. La température du réacteur est celle de la pièce ( $20^\circ C \pm 1$ ). L'agitation du réacteur est maintenue à 300 rpm et l'aération à 0,5 VVM.

Un substrat, le  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , est ajouté dans le réacteur à une concentration de 4 g/L. La boue est décantée durant 60 à 90 minutes dans un entonnoir après traitement. La partie recyclée est alors pompée vers le réacteur et l'autre partie est vidangée. C'est cette dernière, lors du procédé, qui subira une séparation solide-liquide.

### 2.2.2 Souche bactérienne et boue utilisée

La souche bactérienne utilisée est semblable à celle utilisée dans les autres essais et provient d'une souche de Thiobacillus ferrooxidans (ATCC 19859) pré-acclimatée à la croissance avec des boues aérobies contenant du  $FeCl_3$ . Cependant, une souche mixte s'est, sans doute, développée depuis dans le réacteur.

Les boues utilisées proviennent du digesteur aérobie de l'usine de traitement des eaux de Cowansville. Les caractéristiques de ces boues sont indiquées au tableau 2.1. Celles-ci ont subi une déphosphatation au  $FeCl_3$  lors du traitement secondaire biologique.

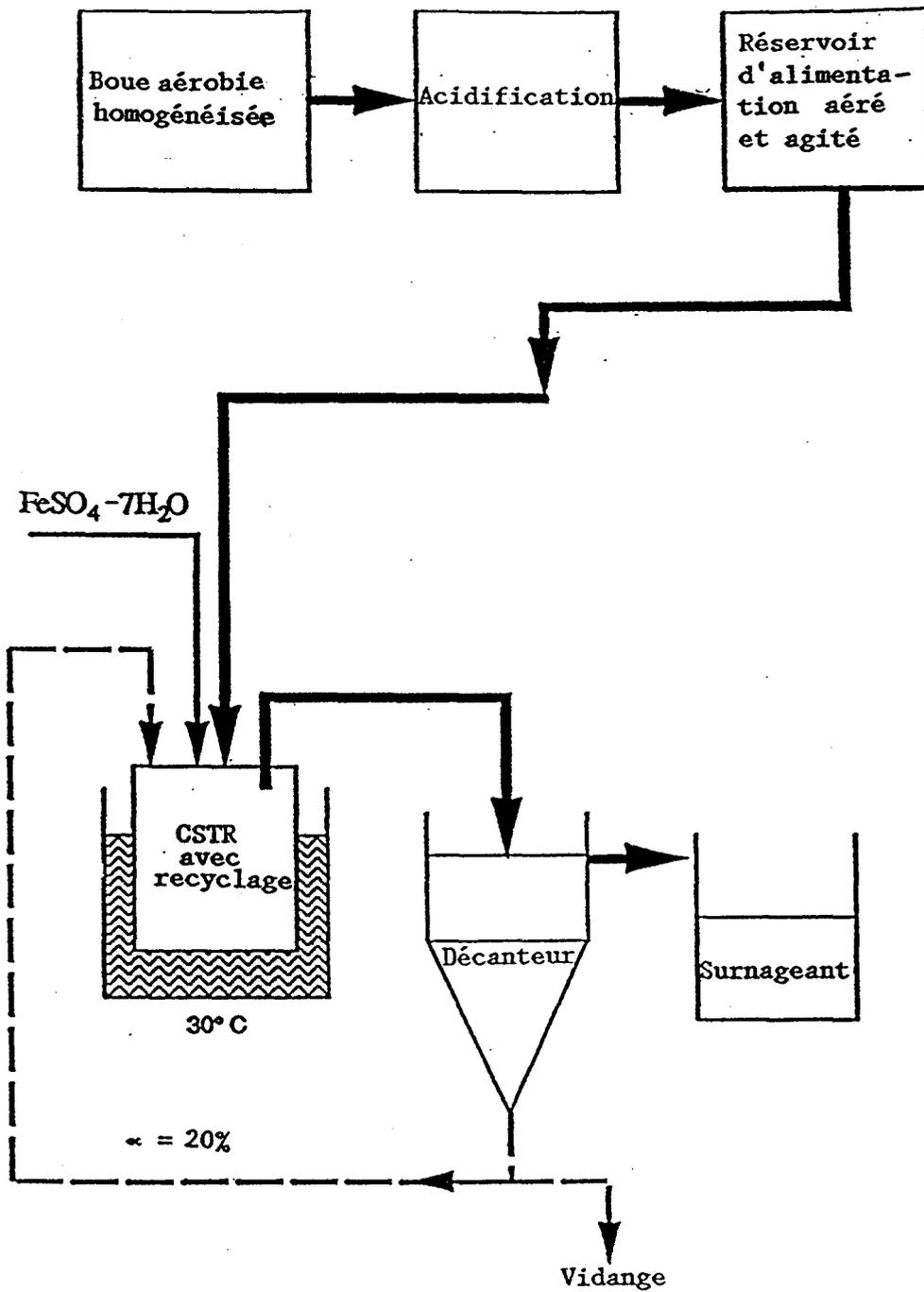


Figure 2.1: Schéma expérimental suivi.

Tableau 2.1: Caractéristiques des boues de Cowansville utilisées pour les temps de séjour de 0,5 et 0,75 jour.

Temps de séjour	Solides totaux	Teneur en métaux								
		Cu	Zn	Mn	Al	Fe	Cr	Pb	Cd	Ni
jours	(%)	mg/kg boue sèche								
0,75	2,13	1024*	540	1340	305	31300	195	96	3	62
0,50	2,55	1024*	540	1340	307	25800	128	93	1,7	32

\* Métaux dont la teneur dépasse la norme obligatoire instaurée par le MENVIQ (1986).

### 2.2.3 Mesures et échantillonnage

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

Des échantillons de boues provenant de l'alimentation et du réacteur sont prélevés deux fois par jour pour l'analyse des métaux. Ces échantillons sont centrifugés à 12 000 rpm pendant 10 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Sorvall Superspeed RC 2-B. Le surnagant de la centrifugation (20 mL) est acidifié avec 1 mL de  $\text{HNO}_3$  concentré puis entreposé à  $4^\circ\text{C}$  jusqu'à l'analyse des métaux. Les métaux lourds (Cu, Zn, Mn, Ni, Cd, Pb, Cr, Al, Fe) sont analysés sur un spectrophotomètre d'absorption atomique Varian à la flamme modèle AA-575. Les métaux totaux dans les boues sont déterminés après avoir digérés 10 mL de boue avec 20 mL de  $\text{HNO}_3$ , 10 mL  $\text{HClO}_4$  et 10 mL HF. Toutes les analyses sont faites selon les directives de l'APHA (1985).

Les solides totaux et volatils sont déterminés de façon quotidienne selon les directives de l'APHA (1985) également.

#### Note au lecteur

Les figures 2.2 et 2.3 représentent des systèmes opérés en continu (CSTR) qui sont stabilisés sur une période de 3 fois le temps moyen de rétention hydraulique ( $3 \bar{t}$ ) soit  $3 \times 0,75 = 2,25$  jours et  $3 \times 0,5$  jour = 1,5 jours. Les moyennes des paramètres sont donc calculées à partir du jour 3 pour  $\bar{t} = 0,75$  et à partir du jour 2 pour  $\bar{t} = 0,5$  jour.

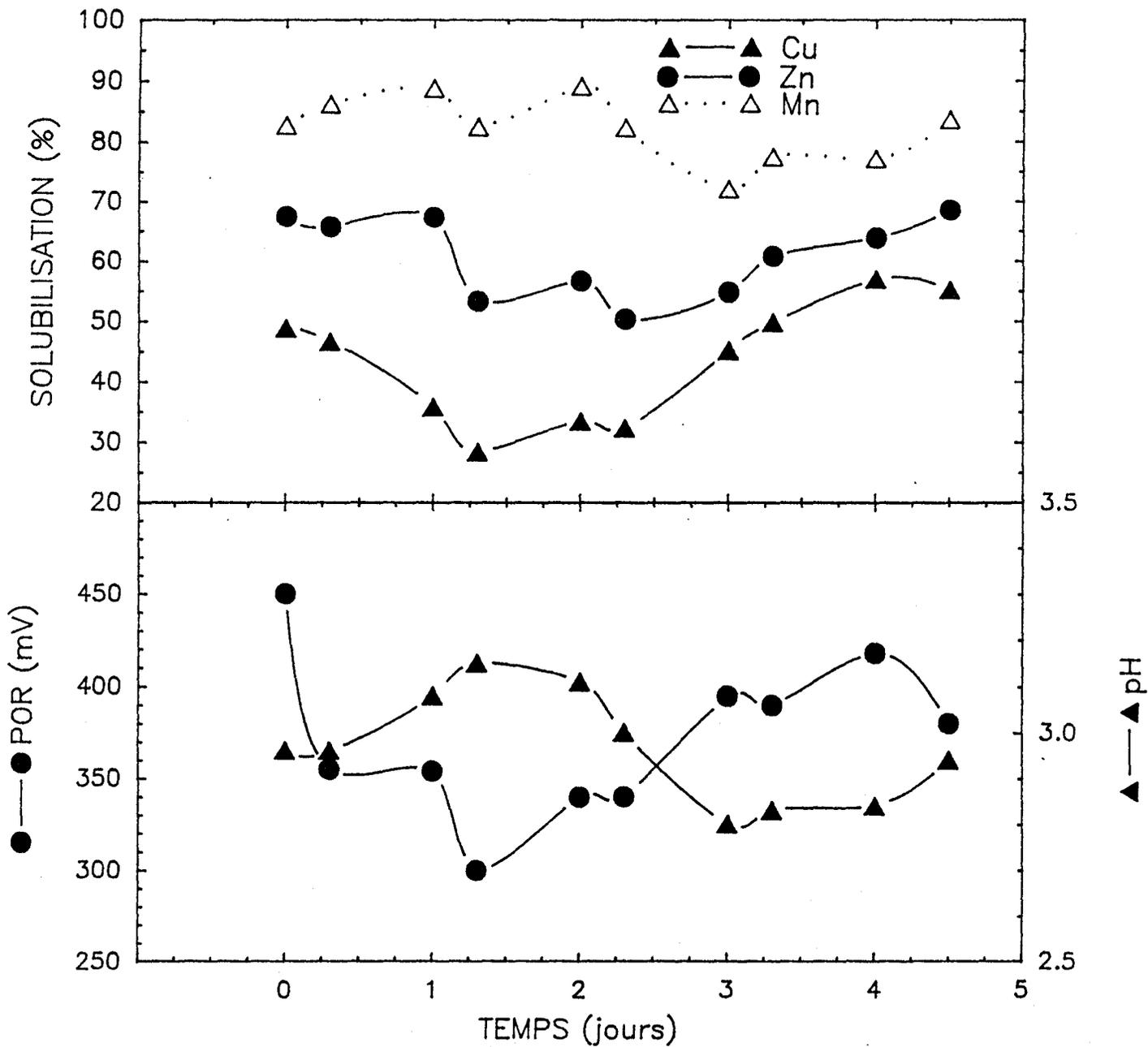


Figure 2.2: Solubilisation du Cu, Zn et Mn, ainsi que le pH et le POR, dans les boues aérobie, dans le CSTR à 0.75 jour

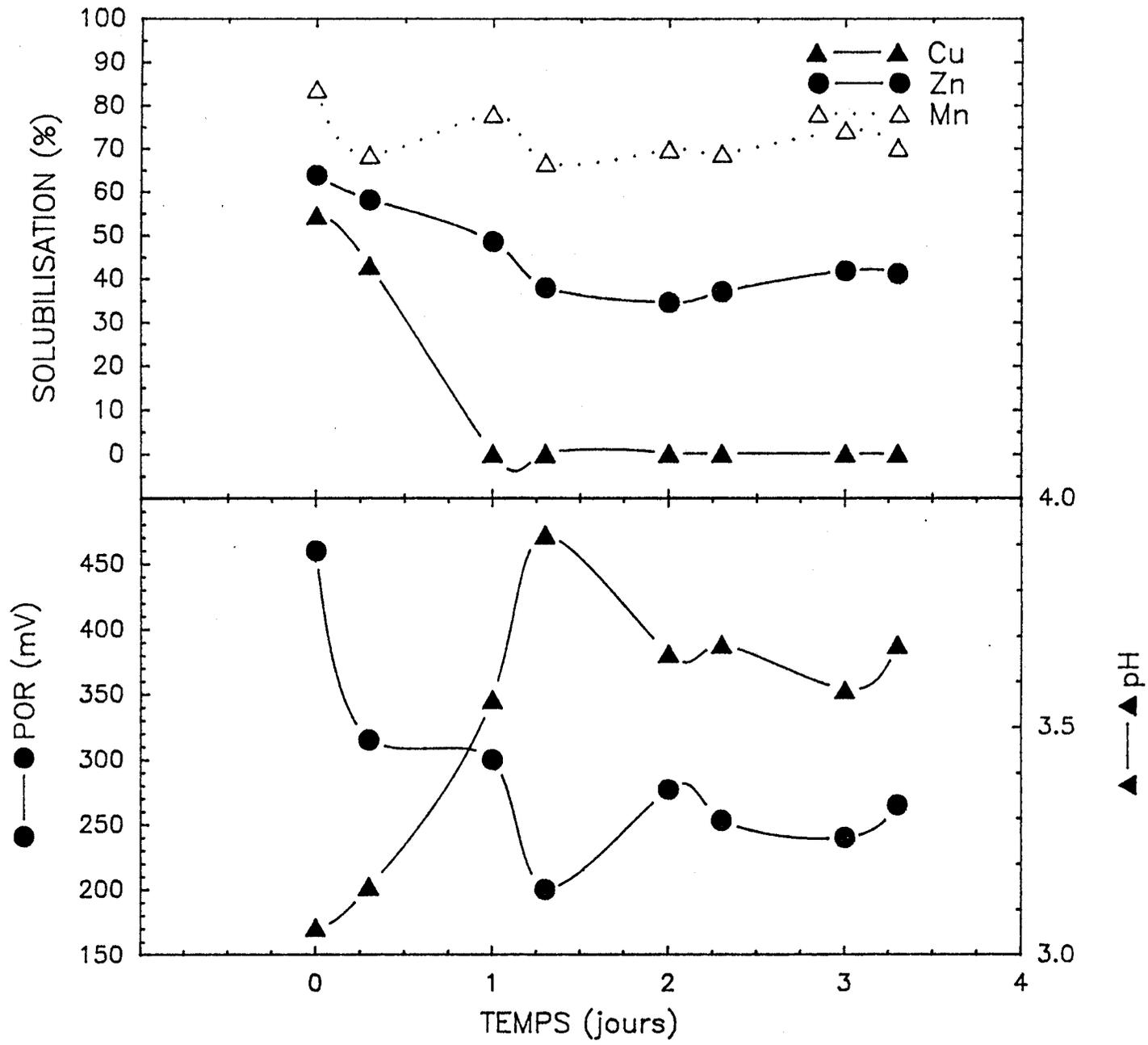


Figure 2.3: Solubilisation du Cu, Zn et Mn ainsi que le pH et le POR, dans les boues aérobiees à 0,5 jour.

## 2.3 Résultats et discussion

### 2.3.1 Solubilisation des métaux

Les résultats bruts concernant le temps de séjour 0,5 jour et 0,75 jour sont présentés dans les annexes 5 et 6 respectivement.

Les figures 2.2 et 2.3 illustrent dans la partie inférieure le pH et le POR et dans la partie supérieure, le pourcentage de solubilisation atteint pour le Cu, Zn et Mn lors des temps de séjour de 0,75 et 0,5 jour respectivement. Les pourcentages de solubilisation moyens atteints pour les autres métaux Fe, Al, Ni, Cd, Pb et Cr sont indiqués au tableau 2.2.

L'examen de la figure 2.2 montre, tout de suite, que les valeurs de POR et, conséquemment, les pourcentages de solubilisation atteints sont plus faibles que les résultats obtenus dans le même type de réacteur en continu (CSTR) lors du temps de séjour de 0,75 jour avec les boues anaérobies (Couillard et al., 1988). Ainsi, la moyenne des valeurs de POR était de 514 mV avec les boues anaérobies, alors qu'elle est de 372 mV ( $\bar{t}=0,75$  j.) lors de cette expérience. La moyenne de POR obtenue avec les boues aérobies en continu de type CSTR est également inférieure à celle obtenue en cuvée (510 mV) après 1 journée (INRS-Eau, 1989) et avec les boues aérobies de la Haute-Bécancour (pas de déphosphatation). Le pH moyen de 2,88 lors du temps de séjour de 0,75 jour avec les boues aérobies est plus élevé que le pH moyen de 2,50 obtenu avec les boues anaérobies dans le CSTR à 0,75 jour.

Les pourcentages de solubilisation atteints par les métaux suivent également les résultats obtenus pour le POR et le pH. Avec le réacteur en continu de type CSTR, les métaux solubilisés dans le réacteur à 0,75 jour sont de 51,6, 62,0 et 77,5% pour le Cu, Zn et Mn dans les boues aérobies. Soit des valeurs beaucoup moins élevées que dans le cas des boues anaérobies avec le même type de réacteur (CSTR) à 0,75 jour où les valeurs de solubilisation dans le réacteur, étaient de 91%, 93% et 93% pour les mêmes métaux (Couillard et al., 1988). De même, avec des boues aérobies, mais avec des réacteurs en cuvée après 1 jour (INRS-Eau, 1989), les maximums de solubilisation de 80, 100 et 91% pour le Cu, Zn et Mn, dans le meilleur des cas, sont plus élevés que lors de la présente expérience.

Tableau 2.2: Pourcentage de solubilisation du Fe, Al, Ni, Cd, Pb et Cr atteint à 0,5 et 0,75 jour, dans le CSTR, avec les boues digérées aérobies de Cowansville.

Métaux	Temps de séjour	
	0,5 jour	0,75 jour
Fe	37,0	26,0
Al	0	3,2
Ni	41,0	49,1
Cd	0	28,3
Pb	0	0
Cr	0	0

Également, avec 0,5 jour, les résultats de solubilisation obtenus en continu de type CSTR avec les boues aérobies sont inférieurs à ceux trouvés avec les boues anaérobies avec le même système et temps de séjour. Ainsi, la solubilisation du Cu tombe à 0 (voir figure 2.3). Et tout comme avec les boues anaérobies, les résultats de solubilisation obtenus avec le réacteur en continu de type CSTR (voir tableau 2.2 et figure 2.3) montrent bien que 0,5 jour est un temps de séjour trop court. Comme mentionné dans le tome IV portant sur les boues anaérobies (Couillard et al., 1988), la croissance bactérienne serait trop faible pour assurer une solubilisation adéquate des métaux à 0,5 jour dans le CSTR.

La différence de rendements obtenue entre les boues anaérobies et aérobies peut s'expliquer, en partie, par la température du réacteur à laquelle l'expérience s'est déroulée. Dans le cas des boues anaérobies, celle-ci était de 30°C (Couillard et al., 1988) alors qu'elle est de 20°C ± 1 avec les boues aérobies. Selon Wong et Henry (1984), le procédé de solubilisation peut fonctionner à 10°C, mais dans ce cas, une baisse de rendement de 30% est observée par rapport à 25°C. Il est donc fort logique qu'à 20°C, le rendement de solubilisation soit inférieur à celui trouvé à 30°C. Cependant, s'il peut être justifiable de fonctionner à 30°C avec les boues anaérobies, il ne l'est pas avec les boues aérobies qui sont digérées sans chauffage. Il faudra, donc, s'attendre à une moins grande rapidité pour solubiliser les métaux dans les boues aérobies dans un réacteur CSTR.

D'autres hypothèses ont aussi été examinées afin d'expliquer les moins bons rendements obtenus avec les boues aérobies dans cette expérience. Au chapitre 1, il a été conclu qu'il y avait très peu de différence au niveau de l'efficacité de solubilisation entre le système en continu de type BAP et un réacteur en cuvée (1 jour) pour les boues aérobies de l'usine de la Haute-Bécancour. Si c'est le même phénomène qui se produit dans le cas présent, il serait plausible de ne pas avoir de bons rendements à 0,75 jour étant donné qu'en cuvée, la solubilisation se faisait à l'intérieur d'au moins 1 journée. Afin de vérifier si l'efficacité entre un réacteur en fournée et en continu est la même avec le même type de boue, un essai en cuvée en parallèle avec le CSTR, sera fait. Peu de travail supplémentaire devrait être occasionné par cet essai.

Il est aussi possible que d'autres facteurs interviennent également tels les caractéristiques des boues utilisées. En effet, les différents types de traitement subis par ces boues pourraient expliquer une partie des différences de rendement trouvées. Dans le cas de ces boues, en plus de l'addition du  $\text{FeCl}_3$  pour la déphosphatation, une certaine quantité de Percol est ajoutée aux boues à la fin du traitement secondaire. Ceci afin de favoriser la flottation des boues activées pour les concentrer pour la digestion. Il est possible que ce soit l'un de ces composés qui ait un effet sur les rendements de solubilisation des bactéries. Ainsi, le Percol ajouté en favorisant la floculation peut "emprisonner" les métaux dans les floes, les rendant ainsi moins accessibles aux bactéries. Du même coup, la solubilisation des métaux pourrait être défavorisée.

Ou encore, le  $\text{Cl}^-$  provenant du  $\text{FeCl}_3$  pourrait être toxique pour Thiobacillus ferrooxidans. En effet, selon Tuovinen et al. (1971), le  $\text{Cl}^-$  serait inhibiteur pour la croissance de Thiobacillus ferrooxidans à une concentration de 0,5%. Par contre, étant donné que  $\text{Cl}^-$  est soluble, il est plus probable qu'il se retrouve dans l'effluent traité plutôt que de rester accroché aux boues. Cet effet est donc peu probable.

Enfin, il est également possible que la digestion des boues ne soit pas complète. Étant donné qu'une partie des métaux se retrouve sous forme intra-cellulaire (Hayes and Theis, 1978), la lyse des cellules qui n'est pas achevée dans le cas d'une boue non digérée, pourrait faire que les métaux sont sous des formes moins accessibles pour les thiobacilles. Une expérience est présentement en cours, afin de vérifier le stade de digestion des boues de Cowansville.

Le sulfate de fer (résidu industriel de Sidbec-Dosco) a aussi été mis en cause et sa teneur en fer a donc été vérifiée. Le substrat utilisé contenait 18,6% de Fe alors que celui de laboratoire (pur) contient théoriquement 20,1% de Fe. Cette baisse est attribuable à l'absorption d'humidité par le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . La différence de teneur ne semble pas suffisante pour expliquer la baisse trouvée dans l'efficacité du réacteur pour le traitement de ces boues. Une autre hypothèse serait la plus faible teneur en sulfure des boues aérobies. Cette faible teneur pourrait rendre moins efficace le procédé sur les boues aérobies.

Cependant, tel n'est probablement pas le cas étant donné les bons résultats obtenus au chapitre 1, sur des essais en cuvée et avec le BAP. En conclusion, les hypothèses qui semblent les plus plausibles sont: une plus basse température de fonctionnement du réacteur, une digestion des boues non achevée et l'effet inhibiteur du Percol. Cependant, la plus faible température d'opération semble pouvoir expliquer en bonne partie les résultats obtenus. Il serait intéressant à ce sujet d'effectuer une étude de l'effet de la température sur l'efficacité du procédé tel qu'il avait été proposé dans le protocole du 3 octobre 1988. Cette partie avait été reportée par manque de fonds. De plus, pour éviter les problèmes dus à la déphosphatation, il pourrait être avantageux d'opérer la déphosphatation après le procédé secondaire de traitement des eaux usées. Une boue biologique sans déphosphatation serait alors produite et une boue de sol de phosphate serait générée séparément.

### 2.3.2 Consommation d'acide

Les essais de consommation d'acide sur des volumes de 10L sont indiqués au tableau 2.3 et les valeurs moyennes sont illustrées à la figure 2.4. L'acidification à pH 4,0 a requis en moyenne 0,050 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g boue sèche. Cette consommation d'acide est faible et représente une économie par rapport à la consommation d'acide de 0,072 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g boue sèche dans les boues anaérobies (Couillard et al., 1988). En fait, pour une consommation de 0,072 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g boue sèche dans les boues aérobies de Cowansville, il est possible d'acidifier les boues à pH = 3,0 (tableau 2.3).

Les boues aérobies de Cowansville sont donc beaucoup plus économiques à acidifier que les boues anaérobies. Elles sont cependant un peu plus consommatrice d'acide que les boues aérobies de la Haute-Bécancour qui nécessitaient de 0,026 à 0,043 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g boue sèche pour une acidification à pH = 4,0. Globalement, il devient évident que les boues aérobies consomment moins d'acide que les boues anaérobies lors de l'acidification. En fait, une boue anaérobie favorise la décomposition de l'azote sous forme de NH<sub>3</sub> lors de la digestion et le NH<sub>3</sub> est une base forte. Alors que la digestion aérobie favorise plutôt l'oxydation de l'azote en acide nitrique, HNO<sub>3</sub> qui est un acide fort (Reynolds, 1973). L'acide requis est donc moindre dans le cas d'une boue aérobie.

Tableau 2.3: Quantité d'acide sulfurique requise pour acidifier les 10 L de boues aérobies de Cowansville.

Consommation de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré (g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /g boue sèche)					
pH initial	essai	pH 4,5	pH 4,0	pH 3,5	pH 3,0
7,16	# 1	0,040	0,051	0,061	0,071
6,66	# 2	0,042	0,051	0,061	0,071
7,02	# 3	0,036	0,049	0,059	0,073
	moyenne:	0,039	0,050	0,060	0,072

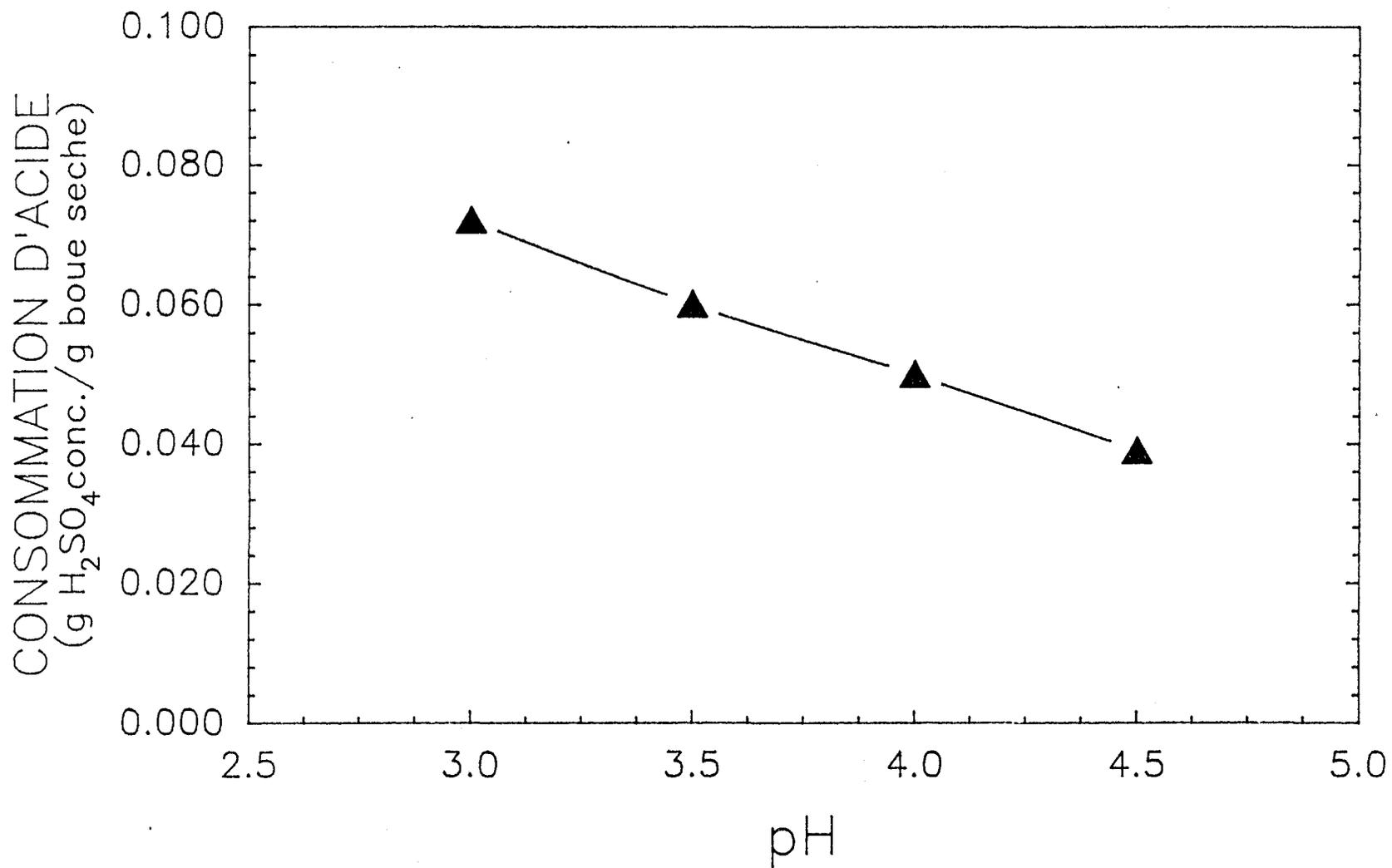
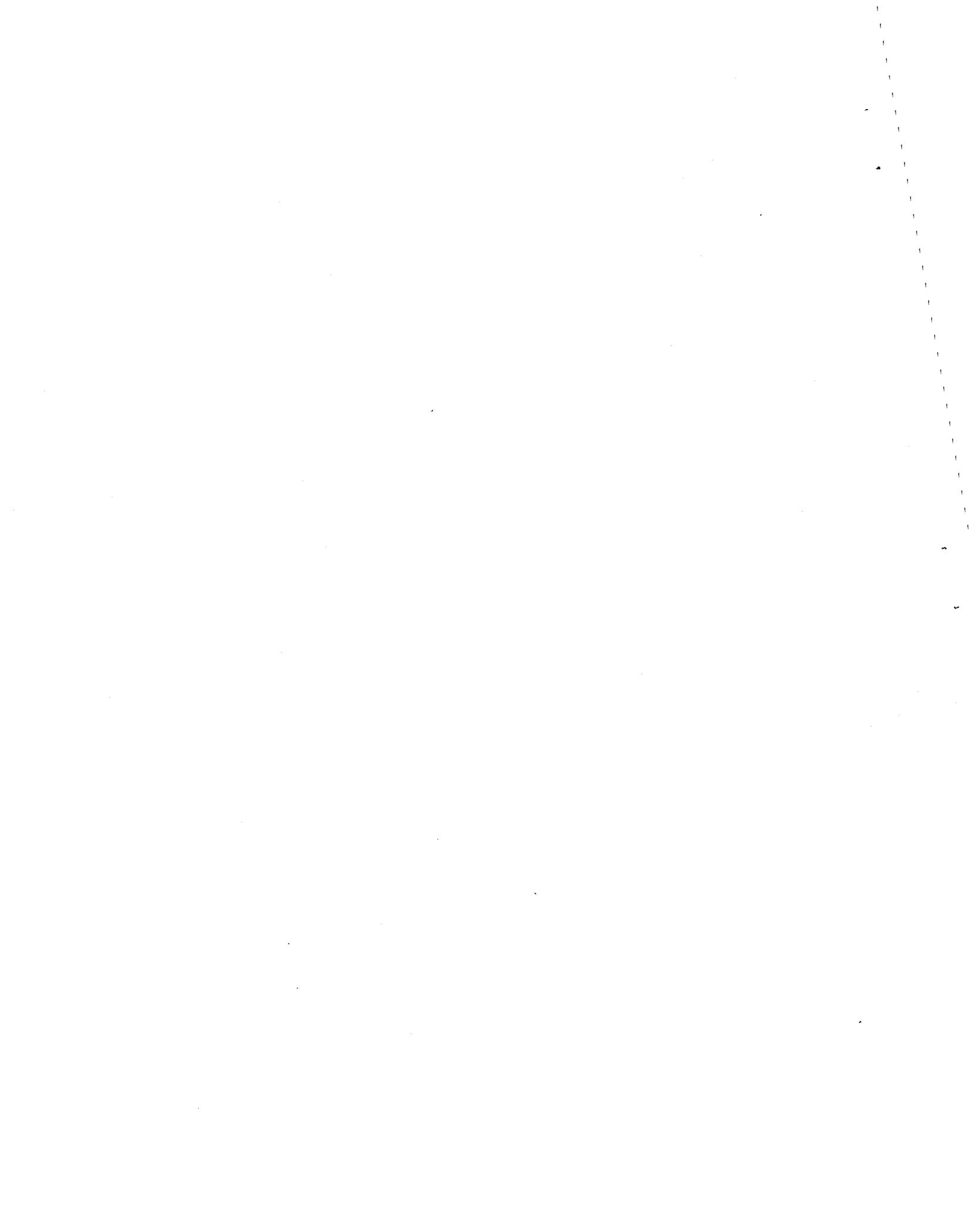


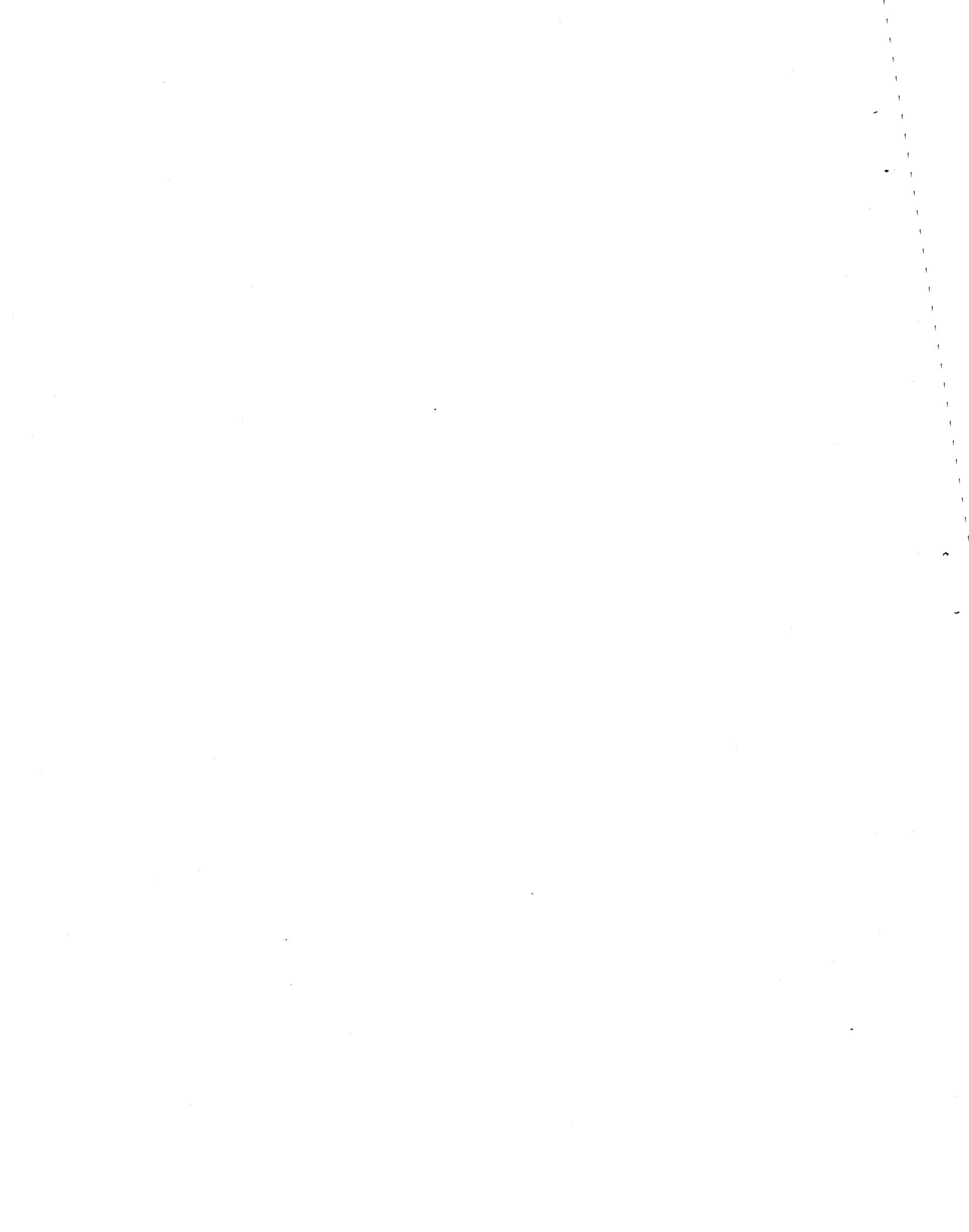
Figure 2.4: Consommation d'acide en fonction du pH d'acidification de la boue initiale pour les boues aérobies de Cowansville.

## **CONCLUSION**



## CONCLUSION

De bons rendements ont été obtenus en cuvée avec les boues aérobies de la Haute-Bécancour. Ces rendements sont semblables à ceux trouvés avec un réacteur à bio-ascension pneumatique avec le même type de boue. C'est-à-dire une solubilisation d'au moins 70% du Cu qui s'effectue à l'intérieur d'une journée. Ce premier résultat laisse supposer qu'un fonctionnement en cuvée, qui est plus simple, pourrait se révéler intéressant pour traiter les boues aérobies. Malgré la plus haute efficacité trouvée pour le système en continu de type CSTR avec des boues anaérobies, par rapport aux essais effectués avec des boues aérobies, le rendement avec le système continu type CSTR n'est pas supérieur à celui d'un réacteur en cuvée. Ainsi, à 0,75 jour, seulement 52% du Cu est solubilisé. Plusieurs hypothèses ont été émises afin d'expliquer le moins bon rendement du système en continu type CSTR. Le fait que le réacteur fonctionne à une température de 20°C, que la boue utilisée ne serait pas tout à fait digérée et qu'elle contient du Percol sont celles qui ont été retenues. Une expérience est en cours afin de vérifier l'état de digestion des boues utilisées. La plus faible température nous apparaît à l'heure actuelle comme le facteur principal. L'étude de l'effet de la température sur la solubilisation biologique des métaux dans les boues aérobies devrait être entreprise. La possibilité d'opérer la déphosphatation après le traitement secondaire et de générer ainsi séparément une boue chimique est aussi à considérer. Enfin, les quantités d'acide utilisées avec les boues aérobies sont inférieures à celles utilisées avec des boues anaérobies.



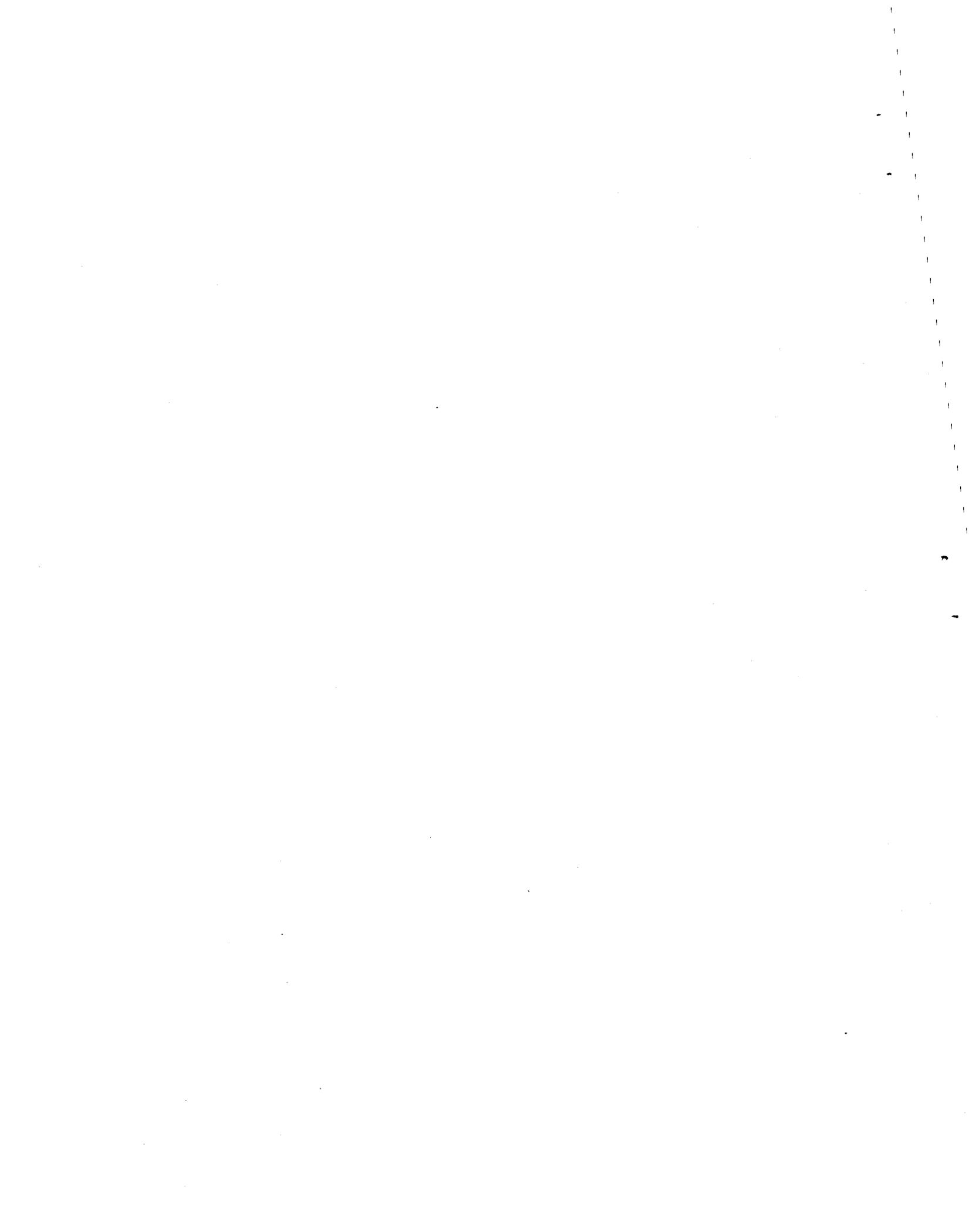
**OBJECTIFS TRIMESTRIELS PRÉVUS ET ATTEINTS**



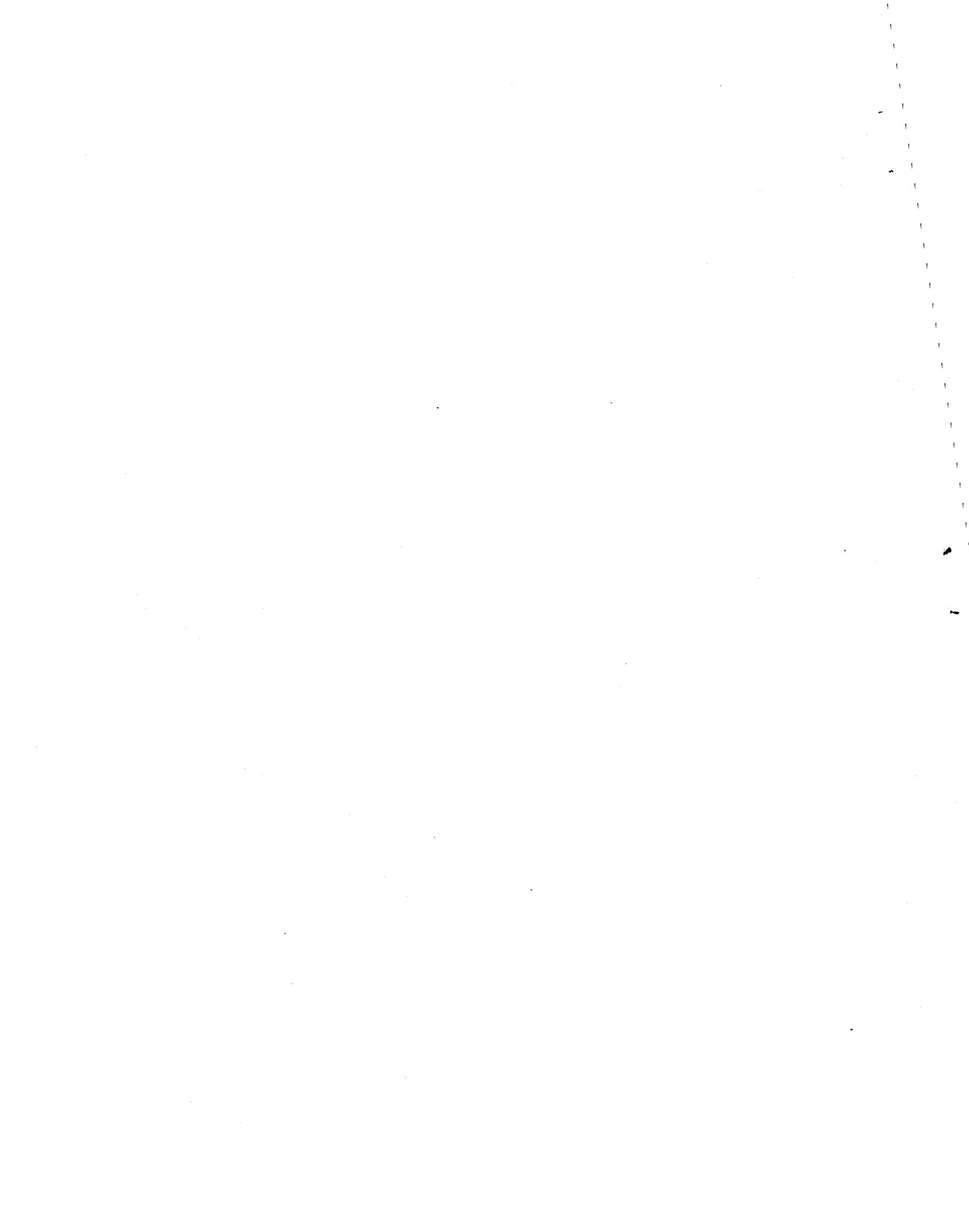
### OBJECTIFS TRIMESTRIELS PRÉVUS ET ATTEINTS

Les résultats d'analyses pour l'essai dans le BAP sont maintenant disponibles et ils sont inclus dans ce rapport. Les résultats en continu à 0,5 et 0,75 jour sont également analysés. Enfin, le temps de séjour de 1,5 jour est complété en laboratoire et les résultats analysés seront prêts pour le prochain rapport. Globalement, les travaux suivent le calendrier (version modifiée du 20 juillet 1989) soumis.

	% atteint
1. Essai en BAP	100%
2. Essais en continu (CSTR) 0,5 jour	100%
3. Essais en continu (CSTR) 0,75 jour	100%
4. Essais en continu (CSTR) 1,5 jour	75%



## RÉFÉRENCES



## RÉFÉRENCES

APHA (1985).

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

Couillard, D., Mercier, G., Tyagi, R.D. and Tran, F. (1988). Étude sur la solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome IV, Rapport scientifique no 265, INRS-Eau, Université du Québec (Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse, Québec).

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.

INRS-Eau (1989). Solubilisation biologique des métaux dans les boues digérées aérobies. Rapport trimestriel 1 présenté au CQVB-CSL-SQUA, rapport interne, INRS-Eau, Université du Québec.

MENVIQ (1986). Valorisation agricole des boues de station d'épuration. Guide des bonnes pratiques. Direction de l'assainissement agricole, p. 23.

Randall, C.W., Richards, J.B. and King, P.H. (1975). Temperature effects on aerobic digestion kinetics. Journal of the environmental engineering division, ASCE, 101: 795-811.

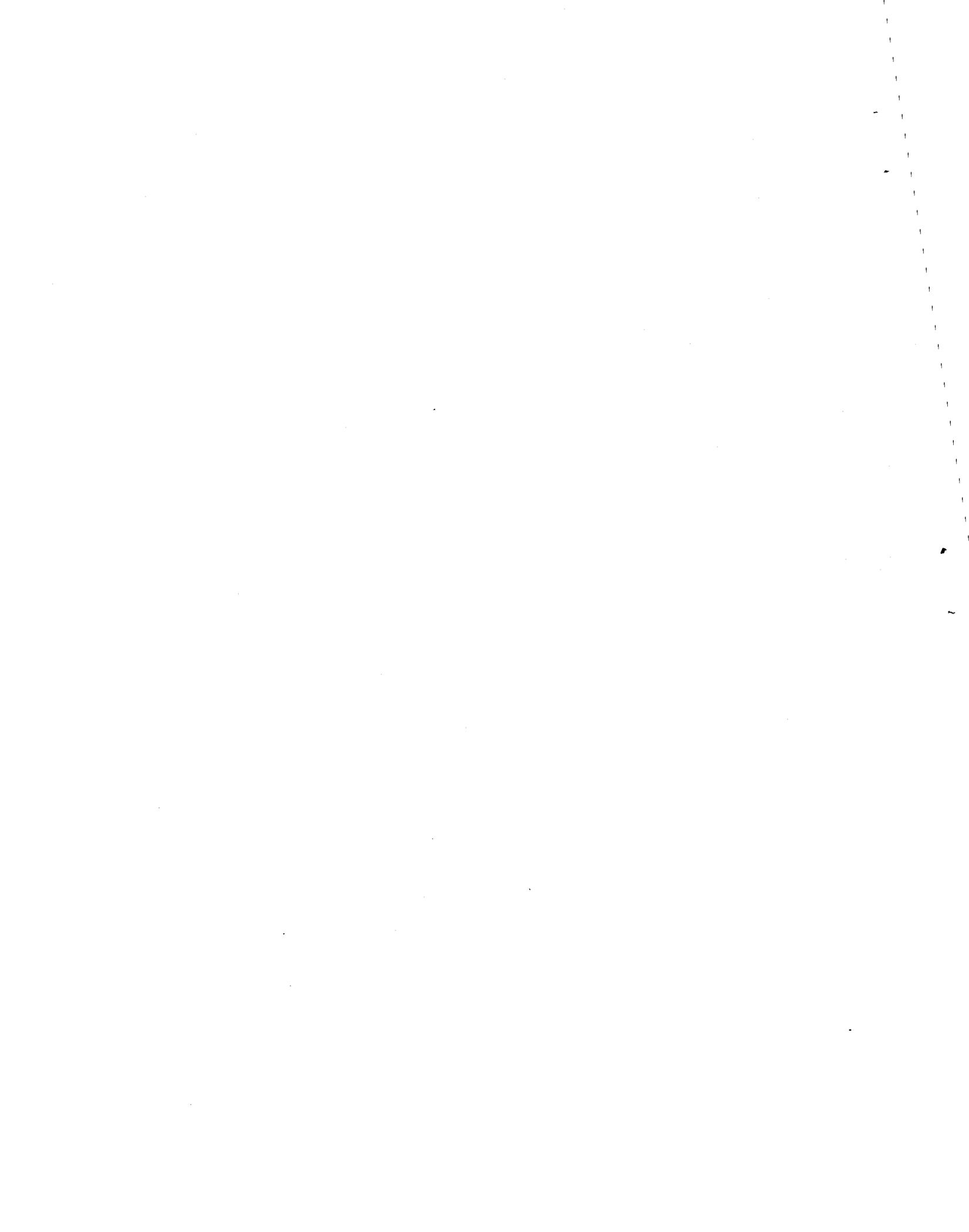
Reynolds, T.D. (1973). Aerobic digestion of thickened waste activated sludge. Proceedings of the 28<sup>th</sup> Industrial Waste Conference of Purdue University, Lafayette, Indiana, 12-37.

Tuovinen, O.H., Niemelä, S.I. and Gyllenberg, H.G. (1971). Effect of mineral nutrients and organic substances on the development of Thiobacillus ferrooxidans. Biotechnology and Bioengineering, 13: 517-527.

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.

Wong, L. and Henry, J.G. (1984). Decontaminating biological sludge for agricultural use. *Water Science Technology*, 17: 575-586.

**ANNEXES**



Annexe 1a: Résultats d'analyse pour le BAP à  $\bar{t} = 1$  jour, un pH initial de 4 et 23°C.

Temps (jour)	pH		POR (mV)		O <sub>2</sub> (%) Surface/fond	Population bactérienne (x 10 <sup>9</sup> ind./mL)	Solides totaux (%)	Solides volatils (%)	Solides fixes (%)
	8:30 H	16:30 H	8:30 H	16:30 H					
1	3,26	3,58	300	290	> 100/8,75	0,9			
2	3,13	3,13	330	306	80,2/73,3	1,0	1,54	53,5	46,5
3	2,84	2,74	420	525	100/97,4	1,6	1,50	56,5	43,4
4	2,50	2,66	540	460	93,3/96,0	1,7	1,06	59,0	41,0
5	2,62	2,65	535	515	93,5/100	2,2	1,40	56,7	43,3
6	2,74	2,69	530	500	93,5/100	1,6	1,71	68,4	56,5

Annexe 1b: Résultats d'analyse pour les métaux solubilisés dans le BAP à  $\bar{t} = 1$  jour, à un pH initial de 4 et 23°C.

Temps (jour)	Heure du prélèvement (h)	Cu		Zn		Mn		Ni	
		(mg/L)	(%SOL)*	(mg/L)	(%SOL)	(mg/L)	(%SOL)	(mg/L)	(%SOL)
1	8:30	1,73	8,6	4,83	59,0	3,34	39,8	0,34	20,3
2	8:30	3,15	15,6	7,68	93,8	5,69	67,7	0,60	35,9
3	8:30	10,95	54,4	7,67	93,6	4,74	56,4	0,66	39,9
	16:30	14,99	74,0	7,70	94,0	5,19	61,8	0,71	42,8
4	8:30	13,50	67,0	6,91	84,4	4,34	51,7	0,66	39,9
	16:30	15,06	74,8	7,72	94,3	5,49	65,4	0,71	42,8
5	8:30	13,88	69,0	7,01	85,6	5,49	65,4	0,66	39,9
	16:30	17,03	84,0	7,72	94,0	6,75	80,4	0,81	48,7
6	8:30	16,57	82,4	7,74	94,4	6,70	79,7	0,92	55,6
	16:30	19,24	95,7	8,34	100,0	8,17	97,2	0,91	54,6

\* % de solubilisation

Annexe 1b (suite)

Temps (jour)	Heure du prélèvement (h)	Cd		Cr		Pb	
		(mg/L)	(%SOL)	(mg/L)	(%SOL)	(mg/L)	(%SOL)
1	8:30	0,090	46,7	0	0	0,10	4,0
2	8:30	0,109	55,3	0,04	0,5	0,10	4,0
3	8:30	0,166	84,2	0	0	0,10	4,0
	16:30	0,103	52,3	0,04	0,5	0,19	7,0
4	8:30	0,103	52,3	0,04	0	0,10	4,0
	16:30	0,092	46,7	0,14	1,7	0,14	5,5
5	8:30	0,109	55,3	0,09	1,1	0,06	2,4
	16:30	0,110	55,3	0,14	1,7	0,14	5,5
6	8:30	0,100	52,3	0,14	1,7	0,14	5,5
	16:30	0,110	55,3	0,14	1,7	0,14	5,5

Annexe 2a: Résultats d'analyse pour l'alimentation du BAP à  $\bar{t} =$   
1 jour, à un pH initial de 4 et 23°C.

Temps (jour)	pH		POR (mV)		Solides totaux (%)	Solides volatils (%)	Solides unertes (%)
	8:30 H	16:30 H	8:30 H	16:30 H			
0			300	380			
1	4,13	3,26	290	--	--	--	--
2	4,12	4,16	330	330	1,30	60,4	39,6
3	4,22	4,0	300	335	1,12	58,69	41,30
4	3,81	4,05	390	380	0,72	63,3	36,6
5	4,12	4,00	360	400	--	--	--
6	4,02	3,90	340	390	--	--	--

Annexe 2b: Résultats d'analyse pour les métaux solubilisés dans l'alimentation du  $\bar{t} = 1$  jour, à un pH initial de 4 et 23°C.

Temps (jour)	Heure du prélèvement (h)	Cu		Zn		Mn		Ni	
		(mg/L)	(%SOL)*	(mg/L)	(%SOL)	(mg/L)	(%SOL)	(mg/L)	(%SOL)
1	8:30	1,14	5,6	2,81	34,2	2,20	26,2	0,29	17,4
2	8:30	2,32	11,0	4,85	59,2	3,15	37,5	0,38	23,2
3	8:30	0,91	4,5	4,68	57,2	2,90	34,5	0,32	19,5
	16:30	0,44	2,0	2,80	34,2	2,40	28,6	0,22	13,5
4	8:30	0,61	3,0	2,80	34,2	2,35	28,0	0,32	19,3
	16:30	2,97	14,7	1,22	14,9	2,50	29,8	0,26	15,5
5	8:30	0,67	3,0	2,80	34,2	3,0	35,7	0,35	21,3
	16:30	0,26	1,0	2,80	34,2	4,19	49,9	0,43	26,1
6	8:30	0,32	1,5	3,74	45,6	4,69	55,9	0,48	29,1
	16:30	0,20	0,9	2,24	27,3	4,24	50,5	0,40	24,2
Moyenne:		4,7		37,5		37,7		20,9	

\* % de solubilisation

Annexe 2c (suite)

Temps (jour)	Heure du prélèvement (h)	Cd		Cr		Pb	
		(mg/L)	(%SOL)	(mg/L)	(%SOL)	(mg/L)	(%SOL)
1	8:30	0,010	7,1	0,04	0,5	0,06	2,4
2	8:30	0,080	41,1	0,04	0,5	0,97	36,3
3	8:30	0,070	38,1	0,04	0,5	0	0
	16:30	0	0	0	0	0	0
4	8:30	0,040	21,3	0,04	0,5	0	0
	16:30	0	0	0	0	0,06	2,4
5	8:30	0,020	9,6	0,091	1,1	0,02	0
	16:30	0,050	26,9	0,091	1,1	0,06	2,4
6	8:30	0,050	26,9	0,04	0,5	0,02	0
	16:30	0,040	21,3	0,04	0,5	0,10	4

Annexe 3a: Résultats d'analyse pour les essais en fournée à un pH initial de 4 et à 27°C.

Temps (jour)	pH		POR (mV)		T C°	O <sub>2</sub> dissous % de saturation (%)	Solides totaux (%)	Solides volatils (%)	Solides inertes (%)
	8:30 H	16:30 H	8:30 H	16:30 H					
0	—	3,72	—	325	—	—	—	—	—
1	3,20	3,06	365	422	27	92,5	1,62	55,5	44,4
2	2,72	2,83	550	566	27	87,6	1,64	57,0	43,0

Annexe 3b: Résultats d'analyse pour les métaux solubilisés en fournée à un pH initial de 4 et à 27°C.

Temps (jour)	Heure du prélèvement (h)	Cu		Zn		Mn		Ni	
		(mg/L)	(%SOL)*	(mg/L)	(%SOL)	(mg/L)	(%SOL)	(mg/L)	(%SOL)
0	18:30	5,98	26,2	2,81	30,2	2,90	30,5	0,32	1,70
0,66	8:30	10,13	44,5	7,70	83,1	6,91	72,6	0,71	37,6
1,00	16:30	15,97	70,2	7,70	83,1	7,81	82,2	0,79	41,9
1,66	8:30	19,17	84,3	8,11	87,4	7,81	82,2	0,79	41,9
2,00	16:30	22,88	100,0	9,52	100	9,29	97,7	1,04	55,0

\* % de solubilisation

Annexe 3b (suite)

Temps (jour)	Heure du prélèvement (h)	Cd		Cr		Pb	
		(mg/L)	(%SOL)	(mg/L)	(%SOL)	(mg/L)	(%SOL)
0	16:30	0,025	10,7	0,04	0,4	0	0
0,66	8:30	0,030	13,4	0,09	0,9	0,06	2,2
1,00	16:30	0,090	43,9	0,19	2,1	0,10	3,5
1,66	8:30	0,110	48,9	0,19	2,1	0,18	6,2
2,00	16:30	0,100	46,2	0,19	2,1	0,23	7,6

Annexe 4: Résultats d'analyse pour évaluer la digestion des boues de l'usine de la Haute-Bécancour à T = 23°C.

Temps (jour)	pH	POR (mV)	O <sub>2</sub> dissous (%)	Solides totaux (%)	Solides volatils (%)	Solides fixes (%)
0	6,35	--	--	1,04	53,6	46,3
1	5,52	300	--	0,99	58,9	41,0
2	5,32	292	80	0,83	66,7	33,3
3	5,21	387	68	0,84	63,6	36,4
4	5,03	447	--	0,82	65,0	35,0

Annexe 5: Résultats pour le temps de séjour de 0,50 jour sur les boues aérobies de Cowansville.

Temps	%ST	pH	POR		Cu		Zn		Mn		Al		Fe	
			(mV)		mg/L sol.	%	mg/L sol.	%						
Jours			Réact.	Alim.	mg/L Tot.	sol.	mg/L Tot.	sol.						
0		3,06	460	250	12,1	54,5	9,41	63,8	20,00	83,7	0,78	13,9	740	65,6
					22,2		14,75		23,90		5,60		1 128	
0,3	2,32	3,15	315	290	9,2	43,0	8,31	58,1	21,10	68,5	0,51	7,6	518	40,7
					21,4		14,30		30,80		6,70		1 272	
1,0		3,56	300	210	0	0	5,12	48,5	19,90	78,0	0	0	214	23,6
					17,6		10,55		25,50		4,30		908	
1,3	2,58	3,92	200	—	0	0	5,45	37,9	21,90	66,6	0,01	0,1	480	40,3
					24,2		14,35		32,90		6,80		1 190	
2,0		3,66	277	252	0	0	4,37	34,5	21,20	69,8	0	0	218	21,8
					22,7		12,68		30,36		5,50		998	
2,3	2,50	3,68	253	245	0	0	4,70	37,0	20,90	68,8	0	0	513	51,4
					22,7		12,68		30,36		5,50		998	
3,0		3,58	240	—	0	0	4,82	41,8	22,60	74,2	0	0	251	25,5
					21,6		11,54		30,44		5,70		985	
3,3	2,61	3,68	265	235	0	0	4,93	41,2	21,90	70,1	0	0	552	49,2
					21,2		11,97		31,26		5,80		1 121	
Moyenne de %ST					2,55									
Moyenne de solubilisation sur zone de stabilité (%) (jour 2,0 à 3,3)					0		38,6		70,7		0		37,0	
Métaux totaux moyens des boues originales (mg/kg sec)					1 024,0		540,0		1 340,0		307,0		Avant 25 800 Pendant 44 100 Après 37 800	

Annexe 5: Résultats pour le temps de séjour de 0,50 jour sur les boues aérobies de Cowansville.

Temps Jours	Cr		Pb		Cd		Ni	
	mg/L sol.	%	mg/L sol.	%	mg/L sol.	%	mg/L sol.	%
	mg/L Tot.	sol.	mg/L Tot.	sol.	mg/L Tot.	sol.	mg/L Tot.	sol.
0	0,15	2,1	0	0	0,04	0,6	0,89	53,9
	7,05		0,07		7,05		1,65	
0,3	0,13	3,3	0	0	0,05	40,0	0,73	50,3
	3,9		2,18		0,09		1,45	
1,0	0	0	0	0	0,01	20,0	0,34	37,0
	2,9		1,65		0,07		0,9	
1,3	0	0	0	0	0	0	0,40	34,8
	3,1		2,12		0,08		1,15	
2,0	0	0	0	0	0	0	0,25	35,2
	3,1		2,03		0,07		0,71	
2,3	0	0	0	0	0	0	0,36	50,7
	3,1		2,03		0,07		0,71	
3,0	0	0	0	0	0	0	0,25	35,2
	2,8		1,89		0,07		0,71	
3,3	0	0	0	0	0	0	0,37	43,0
	2,8		1,79		0,07		0,86	
Moyenne de (%) solubi- lisation pour les jours 2 à 3,3 (zone de stabilité)		0		0		0		41,0
Métaux totaux moyens des boues originales (mg/kg sec)		128,0		93,0		1,7		32,0

Annexe 6: Résultats pour le temps de séjour de 0,75 jour sur les boues aérobies de Cowansville

Temps Jours	%ST réacteur	pH	POR (mV)		Cu		Zn		Mn		Al		Fe	
			Réact.	Alim.	mg/L sol. mg/L Tot.	% sol.	mg/L sol. mg/L Tot.	% sol.						
0		2,96	450	390	14,0 28,8	48,7	12,1 18,1	67,4	28,0 33,9	82,6	0,1 6,1	1,6	530 1 595	33,2
0,3	2,86	2,96	355	229	13,4 28,8	46,5	11,9 18,1	65,7	29,2 33,9	86,1	0,1 6,1	1,6	620 1 595	38,9
1,0		3,08	354	294	8,5 23,7	35,7	10,1 15,0	67,3	27,6 31,7	88,7	0,1 6,1	1,6	430 1 690	25,4
1,3	2,59	3,15	300	280	7,0 24,8	28,7	8,8 16,5	53,3	25,8 31,3	82,4	0,1 5,9	1,7	710 1 295	54,8
2,0		3,11	340	255	7,3 21,7	33,4	7,6 13,4	56,7	23,4 26,3	89,0	0,1 5,3	1,9	400 1 325	30,2
2,3	2,29	3,00	340	239	6,9 21,5	32,2	7,6 15,1	50,3	23,5 28,6	82,2	0,1 5,4	1,9	212 1 250	17,0
3,0		2,80	395	260	8,7 19,3	45,1	6,8 12,4	54,8	18,5 25,7	72,0	0,1 4,6	2,2	269 1 050	25,6
3,3	1,99	2,83	390	280	8,83 17,8	49,7	7,3 12,0	60,8	19,2 24,8	77,4	0,1 4,5	2,2	190 1 130	16,8
4,0		2,84	418	—	9,4 16,5	56,9	6,9 10,8	63,9	18,2 23,6	77,1	0,1 2,3	4,3	271 648	41,2
4,5	2,10	2,94	380	380	9,1 16,5	55,1	7,4 10,8	68,5	19,7 23,6	83,5	0,1 2,3	4,3	133 658	20,2
Moyenne de %ST					2,13									
Moyenne de solubilisation pour les jours 3,0 à 4,5 (%) (zone de stabilité)					51,6		62,0		77,5		3,2		26,0	
Métaux totaux moyens des boues originales (mg/kg sec)					1 024		540		1 340		305		Avant 25 800 Pendant 65 500 Après 53 500	

Annexe 6: Résultats pour le temps de séjour de 0,75 jour sur les boues aérobies de Cowansville.

Temps Jours	Cr		Pb		Cd		Ni	
	mg/L sol.	%	mg/L sol.	%	mg/L sol.	%	mg/L sol.	%
	mg/L Tot.	sol.	mg/L Tot.	sol.	mg/L Tot.	sol.	mg/L Tot.	sol.
0	0,1	1,5	0	0	0,05	50,0	1,00	43,5
	6,8		3,2		0,10		2,30	
0,3	0	0	0	0	0,05	50,0	0,80	34,8
	5,8		3,2		0,10		2,30	
1,0	0	0	0	0	0,04	44,0	0,70	38,9
	5,4		2,3		0,09		1,80	
1,3	0	0	0	0	0,03	33,0	0,60	37,5
	5,2		2,6		0,10		1,60	
2,0	0	0	0	0	0,03	38,0	0,50	33,3
	4,0		2,2		0,08		1,50	
2,3	0	0	0	0	0,02	25,0	0,50	35,7
	4,6		2,2		0,08		1,40	
3,0	0	0	0	0	0,03	38,0	0,40	36,4
	4,3		2,0		0,08		1,14	
3,3	0	0	0	0	0,02	25,0	0,50	41,7
	3,9		1,9		0,08		1,24	
4,0	0	0	0	0	0,02	25,0	0,40	52,6
	2,0		1,6		0,08		0,76	
4,5	0	0	0	0	0,02	25,0	0,50	65,8
	2,0		1,6		0,08		0,76	
Moyenne de solubilisation pour les jours 3 à 4,5 (%) (zone de stabilité)		0		0		28,3		49,1
Métaux totaux moyens des boues originales (mg/kg sec)		195,0		96,0		3,0		62,0

**ANNEXE 7**

**Publications soumises dans divers journaux scientifiques**

Comparison of a CSTR and an airlift reactor  
for the bacterial leaching of heavy  
metals from sewage sludge

Couillard, D., Mercier, G., Tyagi, R.D.

Correspondence to:

Denis Couillard  
Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau)  
2700, rue Einstein  
Sainte-Foy, Québec G1V 4C7

### Abstract

The bacterial process of heavy metal solubilization from sewage sludges has been studied with two types of reactors: a continuously stirred tank reactor (CSTR) and an airlift reactor, with partial sludge recycling in each case. Both reactors showed identical results with regards to their metal solubilization efficiency. After parameter optimization, a mean hydraulic residence time ( $\bar{t}$ ) of 0,75 day allowed 91% Cu, 94% Zn, 93% Mn, 67% Ni and 67% Cd solubilization in the CSTR while 89% Cu, 91% Zn and 82% Cd were solubilized in the airlift. The equation  $r_v = 1,23 C + 0,44$  expressing the solubilization rate of Cu or Zn according to their respective concentration has a  $r^2$  of 0,93 for  $\bar{t} = 0,75$  d.

This equation applies equally to the CSTR and to the airlift, showing thus the equality of the efficiency of either reactor. A significant first order kinetic equation has been formulated for each  $\bar{t}$ . At the economical level, the bacterial solubilization process is at least 2 times less expensive in chemicals than the most competitive chemical process. The economical possibilities of bacterial leaching are therefore very good and pilot plant test can now be considered.

KEYWORDS: Heavy metals, Bioleaching, Solubilization, Thiobacillus ferrooxidans, Sewage sludge, Reactor

SHORT TITLE: Heavy metal removal from sewage sludge.

## Introduction

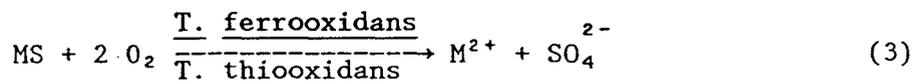
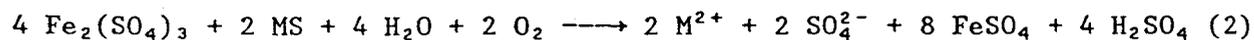
Sanitary landfill, incineration and land spreading are the main disposal methods of waste waters sewage sludges. In the United States, sanitary landfill and agricultural use figure as the most economical disposal modes (U.S. EPA, 1984). However, some constraints restrict the land spreading of some sludges. In fact, the heavy metals content of sludges sometimes exceeds the norms set for agricultural use (Scheltinga, 1987; Tjell, 1986; Webber, 1986; Davis and Carlton-Smith, 1984; Beckett and Davis, 1982; Sommers and Nelson, 1981; Bingham et al., 1979). In Ontario (Wong and Henry, 1984a) and in Québec (St-Yves and Beaulieu, 1988) more than 50% of sewage sludges exceed the heavy metal content norms for agricultural use. In the United States, between 50% and 60% of sludges can not be land spread because their cadmium content exceeds  $25 \text{ mg Kg}^{-1}$  (Lue Hing et al., 1980). Source control is a possibility but it is costly and difficult to implement (Tjell, 1986). Moreover, 60% of cadmium in sludges originates from non-industrial sources. It is thus unlikely that source control could make those sludges suitable for agricultural use (Lue Hing et al., 1980).

Over the last 2 decades, many attempts have been made in order to remove heavy metals from sludges through chemical processes operating at pH 1,5 to 2,0 (Wozniak and Huang, 1982; Jenkins et al., 1981, Hayes et al., 1980; Oliver and Carey, 1976; Bloomfield and Pruden, 1975; Scott and Horlings, 1975). These attempts failed to solubilize copper from anaerobic sludges and proved to be costly due to their high acid requirements: 0,5 g to 0,8 g acid per g dry sludge (Tyagi et al., 1988; Tyagi and Couillard, 1987; Wong and Henry, 1984a; Jenkins et al., 1981).

Since 5 years microbial leaching of heavy metals from anaerobically digested sludge has been studied (Couillard et al., 1989a; Couillard et al., 1989b; Mercier, 1988; Tyagi et al., 1988; Tyagi and Couillard, 1987; Wong & Henry, 1984a).

The principal microorganism involved in microbial leaching is Thiobacillus ferrooxidans, a chemoautotroph which can either grow on reduced sulfur compounds or on ferrous iron (Vishniac, 1974). In anaerobic sludges most of the heavy metals are present as sulfur (Lester et al., 1983; Hayes and Theis, 1978; Mosey, 1976). Other thiobacillus such as Thiobacillus thiooxidans or Thiobacillus acidophilus can also be involved. Thiobacillus acidophilus can either use reduced sulfur compounds or organic matter as substrates for growth and energy source.

The solubilizing effects of T. ferrooxidans can be explained (Tyagi et al., 1988) by the following reactions:



The mechanism of direct solubilization is working in reactions 1 and 3. The ferric sulfate formed in reaction 1 reacts chemically with metal sulfide (MS) in reaction 2. This forms sulfuric acid which lowers the pH and thus

solubilize the metals. Ferric iron is reduced to ferrous iron in reaction 2 and the latter can be biologically reoxidized by T. ferrooxidans, thus completing the cycle. This is called the indirect mechanism.

Until now, most of the research has focused on trials in batch reactors. More than 8 days are required in this kind of reactors to obtain 80% Cu, Zn, Cd and Ni solubilization (Tyagi et al., 1988; Tyagi and Couillard, 1987; Wong and Henry, 1984a). The acid requirement is low at around 0,15 g sulfuric acid per g dry sludge but the mean hydraulic residence time ( $\bar{t}$ ) is too long in a batch reactor. In a continuously stirred tank reactor (CSTR) without sludge recycling, 62% Cu and 77% Zn were solubilized with  $\bar{t} = 3$  days (Couillard et al., 1989a; Mercier, 1988).

In this study, two types of reactors were investigated over a 18 month period: a CSTR and an airlift reactor, both with sludge recycling. The CSTR has been selected for its simple operation and the airlift for its high oxygen transfer efficiency (Tran and Gannon, 1981). The bacterial leaching of metals was analysed in terms of the reactors effectiveness to carry out the solubilization process.

Finally, a cost analysis of the chemicals required has been established for the biological process with references to other solubilization processes.

## Material and methods

### Schematic diagram

The airlift reactor used in this experiment appears on figure 1. Both reactors were supplied with sludge pre-acidified at pH 4,5 with 5% v/v sulfuric acid (except for  $\bar{t} = 3$  d in the CSTR where pH = 4). The pH of the feeding sludge maintained at 4,5 (except for  $\bar{t} = 3$  d) with a Cole Palmer no 7142 pH controller.

For each reactor, sludge was transferred by 4 peristaltic pumps programmed with a Chronotrol microprocessor. Sludge feeding, exit, recycling and wasting were carried out hourly or once every two hours depending on the residence time ( $\bar{t}$ ). The CSTR and the airlift had a total volume of 30 L sludge, except for  $\bar{t} = 1,5$ d and  $\bar{t} = 3$  d for which the CSTR had a volume of 5 L and 2,5 L respectively.

The CSTR was made of polycarbonate and the airlift was made of plexiglass. Both reactors were heated to  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  in order to maintain their temperature constant and favour optimum bacterial growth. The settling tank with a 3,0 L volume was a conical polyethylene container. The sludge was mixed at 300 rpm with an Eberback #7225 con-torgue fitted with a wooden agitator. Aeration was recorded and adjusted to 0,5 vvm to maintain a sufficient level of dissolved oxygen (> 40% of saturation). In both reactors, the recycling rate was 20% for  $\bar{t} = 0,5$ d and 0,75d and 10% for  $\bar{t} = 1,5$ d and 0% for  $\bar{t} = 3$ d. Table 1 presents the experimental parameters.

#### Mean hydraulic residence time

The mean hydraulic residence time in the reactor ( $\bar{t}$ ) is the volume of the reactor (V) divided by the daily flow of fresh sludge (Q) entering the reactor. The reactors were operated at mean hydraulic residence times of 0,5 d, 0,75 d, 1,5 d and 3 days with the addition of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  to enhance the bacterial growth. The ferrous sulfate is a residue from Sidbec Dosco currently sold at around 55 CAN\$/t. The steady state conditions were obtained after a period of  $3 \times \bar{t}$ . All mean values are based on steady state conditions.

#### Microorganisms and Sludge

The Thiobacillus ferrooxidans strain (ATCC, 19859) was acclimatized as described by Tyagi et al. (1988). The anaerobically digested sludge was obtained from the Valcartier wastewater treatment plant, except for  $\bar{t} = 3$  days.

For this  $\bar{t}$ , it came from Ville de Deux-Montagnes. The concentration of the heavy metals in the initial sludge are presented in Table 2.

#### Analytical procedure:

Samples for metals content, pH, ORP, dissolved oxygen and temperature values were obtained and measured every day for each reactor for  $\bar{t} = 3$  days retention time. Samples for the other mean hydraulic residences time were obtained twice a day. Values of ORP and pH in the reactors, were determined with a Fisher Accumet 805MP model pH-meter. ORP measurements were corrected by standardization of the electrode with Kodak Ektachrome 217 quinhydrone at pH 4 and 7. Aeration was controlled with a rotameter and oxygen concentration

determined with a Dissolved Oxygen Meter Yellow Spring Instrument, Model 54. To determine metal concentration, samples were drawn and immediately centrifuged at room temperature for 10 min at 17 000 g (gravitational constant) with a Sorvall Superspeed RC2-B model centrifuge. The supernatant was collected, acidified with 0,2 mL HNO<sub>3</sub>, and stored at 4°C. All metals were analysed with a flame atomic absorption spectrophotometer Varian AA-575.

Total, volatile and fixed solids were determined according to Standard Methods (APHA, 1985). The sludge was digested with HNO<sub>3</sub>, HF and HClO<sub>4</sub> as specified for metal analysis.

## Results and discussion

### Metal solubilization

Table 2 gives the mean metal solubilization values for all trials. Figure 2 illustrates the more particular cases of zinc and copper. It comes out clearly from figure 2 that  $\bar{t} = 0,5$  d is too short to solubilize zinc and copper at a satisfactory level. It is likely that the bacterial growth is not able at 0,5 day to insure a sufficient bacteria population which could carry out metal solubilization satisfactorily.

For  $\bar{t} = 0,75$  d, the solubilization efficiencies were similar in both the CSTR and the airlift. Zinc and copper solubilization stood at about 90%. Thus,  $\bar{t} = 0,75$  d appears to be the shortest mean hydraulic residence time allowing for an effective solubilization of those two metals. Actually, 0,75 day is a relatively short residence time in comparison with  $\bar{t} = 3$  d required in a CSTR

(Couillard et al., 1989a; Mercier, 1988) before parameters optimization, to obtain a significant solubilization. Moreover, this is 10 times faster than in batch experiments in which 8 days were necessary to attain good solubilization efficiencies (Tyagi et al., 1988; Wong and Henry, 1984b). This short residence time allows us to be optimistic concerning the economic viability of this process.

Between 0,75 and 1,5 day, Cu solubilization drops slightly whereas Zn solubilization doesn't seem to be much modified. Therefore, according to the work of Couillard et al. (1989b), Cu solubilization by the indirect mechanism would especially depend on the quantity of substrate available. Copper would then not benefit from a long  $\bar{t}$ , given that the amount of substrate will probably diminish as the residence time rises from 0,75 to 1,5 day.

Figure 3 illustrates the mean values of pH and oxydation reduction potential (ORP) for the different mean hydraulic residence times. The ORP values increased in both reactors between  $\bar{t} = 0,75$  d and  $\bar{t} = 1,5$  d, whereas the pH decreased in the airlift and increased in the CSTR. In fact, the optimum pH and ORP conditions in the airlift were met at  $\bar{t} = 1,5$  d, while the metal solubilization efficiencies were higher at  $\bar{t} = 0,75$  d.

In the CSTR, the optimum ORP conditions were met at  $\bar{t} = 1,5$  d, whereas the optimum pH values were reached at  $\bar{t} = 0,75$  d. The optimum metal solubilization in the CSTR were also reached at  $\bar{t} = 0,75$ d.

Manganese solubilization has been studied for the mean hydraulic residence times of 0,5 and 0,75 in the CSTR and 0,5 in the airlift, because the substrate

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  added in the processes contained up to  $1\,500\text{ mg kg}^{-1}$  of it. It was thus important to obtain a good solubilization of manganese. The results show that this metal was very easily made soluble. In fact, even at  $\bar{t} = 0,5\text{ d}$  in the airlift and in the CSTR Mn has been solubilized at 81% and 89% respectively (cf. table 2). At  $\bar{t} = 0,75\text{ d}$ , 93% of it has been solubilized in the CSTR. It is thus possible to draw the conclusion that there are no difficulties making this element soluble, and this even when the conditions do not favour metal solubilization, e.g.  $\bar{t} = 0,5\text{ d}$  both in the airlift and in the CSTR.

Nickel solubilization dropped with the decrease of the reactor effectiveness at  $\bar{t} = 0,5\text{ d}$ . Only 34% Ni solubilization was reached in the CSTR at  $\bar{t} = 0,5\text{ d}$ , while 67% of it was solubilized at  $\bar{t} = 0,75\text{ d}$  in the same reactor. However, the optimum nickel solubilization (95%) was reached at  $\bar{t} = 3\text{ d}$  in the CSTR. In this respect, Ni behaves uniquely, although it would be cautious not to generalize this observation since the analytical errors are relatively important for this element given its low concentration ( $0,20$  to  $0,81\text{ mg L}^{-1}$ ).

Cadmium solubilization varied between 52% and 73% (table 2) in the CSTR, while it reached 90% (at  $\bar{t} = 1,5\text{ d}$ ) in the airlift. In fact, the maximal Cd solubilization, obtained in the airlift (90% and 82%) applied to sludges in which the initial Cd content was very low, that is  $6,5$  and  $7,6\text{ mg Kg}^{-1}$  in the contaminated sludge. Then only a small quantity of Cd was actually solubilized. On the opposite, sludges with a higher initial Cd content reached lower solubilization rates (66% and 67%). Those values are a little lower than those of Wong and Henry (1984b) who reached 79% Cd solubilization at  $\bar{t} = 8\text{ d}$  in a batch reactor.

The optimum solubilization efficiencies of chromium and lead were 8% and 7% respectively. Among the residence times for which lead has been analysed (0,5 d, 0,75 d and 3 d in the CSTR and 0,5 d in the airlift) the optimum solubilization efficiencies of this element were reached at  $\bar{t} = 0,75$  d in the CSTR (table 2). Wong and Henry (1984b) reached 5% Pb solubilization in 8 days in a batch experiments. The low solubilization of lead could be explained by the fact that lead have a strong capacity to form complexes with the organic matter (Theis and Hayes, 1980). As for chromium, it can be present in sludges in form of  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , and, in accordance with the crystalline form in which it appears, it can be soluble or insoluble (CRC, 1974). This seems to explain its low solubilization.

#### Solubilization rates

Figure 4 shows the mean solubilization rates of Cu and Zn for the different residence times in both reactors. Table 3 presents the linear regressions expressing the solubilization rates of Cu or Zn according to their respective initial concentration in the treated sludge for each  $\bar{t}$ . Figure 5 illustrates these linear regressions. The results for both the CSTR and the airlift appear on the same regression. According to figure 4, the optimum solubilization rates were reached at  $\bar{t} = 0,75$  d. This demonstrates the highest effectiveness of the reactors at this  $\bar{t}$ . In addition to this, the highest slope value of the linear regression for  $\bar{t} = 0,75$  d adds to the evidence that for an equal concentration of Cu or Zn higher solubilization rates can be obtained at this  $\bar{t}$ .

As shown in table 3, for all residence times a first order chemical kinetic relation proved significant according to the Student test. However, it is noticeable that the concentration is more closely related to the solubilization rate at  $\bar{t} = 1,5$  d and  $\bar{t} = 0,75$  d at which the determination coefficient or explained variance ( $r^2$ ) are 0,97% and 0,93% respectively. On the other hand, at  $\bar{t} = 0,5$  d and  $\bar{t} = 3$  d,  $r^2$  is not as high because the system doesn't operate in optimum conditions. In these cases, concentration is not the significant factor. Except for  $\bar{t} = 1,5$  d, the intercept doesn't significantly vary from zero. This means that the linear regressions act in conformity with the theory supporting the fact that for a concentration zero, the solubilization rate must be zero. In the case of  $\bar{t} = 1,5$  d, the variation of the intercept with zero remains low (2,36).

For the four  $\bar{t}$ , the solubilization rates do not depend on the element analysed since the same linear regression applied both for Zn and for Cu. This shows the greatest importance of the concentration over the nature of the element for Cu and Zn. The explained variance ( $r^2$ ) are high for 1,5 d and 0,75 d residence times. Moreover, since the results for both CSTR and airlift at  $\bar{t} = 0,75$  d and  $\bar{t} = 1,5$  d follow the same regression line, it is possible to draw the conclusion that these reactors have the same effectiveness. This is in spite of the fact that the high oxygen transfer efficiency of the airlift would suggest its higher effectiveness over the CSTR. This could be explained by a low 2,5% oxygen saturation required by T. ferrooxidans to operate (Bos et al., 1986). Most of the large quantity of oxygen transferred in the airlift apparently turns out to be useless. Finally, these results bear a great importance since they allow a single linear regression for each residence time

to anticipate the solubilization rates of zinc and copper based on their respective initial concentration. This is worth for constant conditions, that is a feeding pH of 4,5, 4 g L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 300 rpm stirring, 0,5 vvm aeration and 1,9% total solids in anaerobically digested sludges.

#### Decontaminating sludge vs norms for agricultural use

Table 4 gives the metal content of the analysed sludges and the Québec norms applying to these. The sludges used at  $\bar{t} = 0,5$  d,  $\bar{t} = 0,75$  d and  $\bar{t} = 1,5$  d overpassed the norms for Cu before treatment. Bioleaching lowered the copper content of these sludges below the guideline norm for these 3 residence times. This is an important fact, given that Cu is often the problematic element in Québec (St-Yves and Beaulieu, 1988). Manganese sometimes overpasses the Québec norms (St-Yves and Beaulieu, 1988). However, the biological process easily solubilizes this element. Mn thus becomes non problematic.

Cadmium slightly overpassed the 15 mg/kg norm in two places in this study. The results show that the Cd content was lowered to 5,3 mg/kg after treatment at  $\bar{t} = 0,75$  d. This is encouraging, given the high toxicity of cadmium (Tjell, 1986). Nickel, chromium and lead, for their part, didn't overpass Québec norms. This is partly explained by the fact that Ni and Cr seem mainly to originate from industrial sources (Klein et al., 1974) in domestic waste waters.

#### Chemical cost analysis

Table 5 presents the estimated costs of chemicals for the biological process and different chemical processes of metal solubilization based on the chemicals

requirements for each process. The chemicals costs on the market were as follows: 121,75 Can \$/t (metric)  $H_2SO_4$  99%, 80,45 Can \$/t lime 92-95%, 163 Can \$/t concentrated HCl, and 720 Can \$/t per concentrated  $CH_3COOH$  (99%). Ferrous sulfate from the Montréal Sidbec Dosco process was sold at about 55 Can \$/tm  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . This product originating from a process residue proved to be as effective as the laboratory reagent for the growth of T. ferrooxidans (Piché, 1988). Its purity has been verified and revealed correct.

With 0,072 g  $H_2SO_4$  required per g dry sludge, the biological process is the one requiring the less acid. The closest competitor with bioleaching seems to be the Hayes et al. (1980) process. But, at the cost level, this latter bears many disadvantages. Then, to reach the same Cu solubilization rates as with bioleaching, 24 hours acidification subsequent to the thermophilic digestion process are necessary. Moreover, this process requires an aerobical digestion at 55°C and then metal extraction at the same temperature. As an unanimous agreement has still not be reached as if such systems can be energy self-sufficient, this system could require heating to maintain its temperature at 55°C. In fact, Vismara (1985) concludes that the energy self-sufficiency of thermophilic processes is impossible for an oxygen transfer efficiency lower than 20%, and this even with a minimal 5% total solids in the sludge. This means that an airlift should be used and that metal solubilization would hardly operate given the high solid percentage required. The biological process, for its part, can operate at temperatures as low as 10°C (Wong and Henry, 1984b). Moreover, the lime cost for the thermophilic process could be higher than for bioleaching given the pH 2 in the treated sludge instead of 2,8 as in the

biological process. Therefore, the Hayes et al. process (1980) proves actually to be more costly, especially as it can be difficult to maintain its energy self-sufficiency during the winter months in Canada.

The Logan and Feltz process (1985) accounts for chemicals costs at least 100% higher than bioleaching and it requires 2 weeks aeration. It is therefore more time consuming and costly to operate than the biological process. Finally, the experiment by Legret et al. (1987), although interesting at a scientific level, is very costly in acetic acid. As shown in table 5, at 29,42 Can \$/t dry sludge, bioleaching is at least 2 times less costly than its closest competitor with regards to chemicals costs. Moreover, it should not be necessary to supply the reactor with heating. Under normal conditions, an anaerobic digestion should be made at about 35°C. If the transfer from the digester to the solubilization reactor is promptly operated, the sludge temperature should remain at least at 30°C, which avoids having to supply the reactor with heating since the sludge will be treated within 0,75 day.

### Conclusion

This study demonstrated the equivalent effectiveness of a continuously stirred tank reactor (CSTR) and an airlift reactor for the biological solubilization of heavy metals from anaerobic sludges by thiobacilli. A mean hydraulic residence time ( $\bar{t}$ ) of 0,75 day allowed for about 90% Cu, Zn and Mn solubilization in the CSTR as well as in the airlift. Two thirds of cadmium and nickel were also solubilized under these conditions. This means a reduction of the required  $\bar{t}$  in a 4 (3 d) to 1 (0,75 d) proportion in comparison to former work. A first

order kinetic relation between the solubilization rate ( $r_v$ ) and the concentration of Cu or Zn has been established. This relation allows to anticipate the effectiveness of a reactor in terms of the solubilization rate of Cu or Zn according to their relative initial concentration. Sludges that could normally not have been spread on agricultural lands were decontaminated after having spent 18 hours in a simple CSTR. At the level of chemicals costs (acid, lime,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), bioleaching is two times less costly than the most economical chemical process. Taking this fact into account, and considering the short residence time required for the biological process, bioleaching is more than likely to be economically viable.

### References

APHA (1985).

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

BECKETT, P.H.T. and DAVIS, R.D. (1982).

Heavy metals in sludge—are their effects additive? Water Pollution Control, 81: 112-119.

BINGHAM, F.T., PAGE, A.L., MITCHELL, G.A. and STRONG, J.E. (1979).

Effects of liming an acid soil amended with sewage sludge enriched with Cd, Cu, Ni and Zn on yield and Cd content of wheat grain. Journal of Environmental Quality, 8(2): 202-207.

BLOOMFIELD, C. and PRUDEN, G. (1975).

The effects of aerobic and anaerobic incubation on the extractabilities of heavy metals in digested sewage sludge. Environmental Pollution, 8: 217-232.

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

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

COUILLARD, D., MERCIER, G. et TYAGI, R.D. (1989a). Heavy metal removal from

sewage sludge. Submitted for publication in Environmental Pollution.

COUILLARD, D., CHARTIER, M. and MERCIER, G. (1989b). Major factors influencing bacterial leaching of heavy metals from anaerobic sludge. Submitted for publication in Biological Waste.

CRC (1974).

Handbook of chemistry and physics, 54<sup>th</sup> edition. Chemical Rubber Co. Cleveland.

DAVIS, R.D. and CARLTON-SMITH, C.H. (1984).

An investigation into the phytotoxicity of zinc, copper and nickel using sewage sludge of controlled metal content. Environmental Pollution, B8: 163-185.

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.

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.

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.

KLEIN, L.A., MARTIN, L., NORMAN, N. and KIRSCHNER, S.L. (1974).

Sources of metals in New York city wastewater, Journal of Water Pollution Control Federation, 46(12): 2653-2662.

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.

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

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

LOGAN, T.J. and FELTZ, R.E. (1985).

Effect of aeration, cadmium concentration and solids content on acid extraction of cadmium from a municipal wastewater sludge. Journal of Water Pollution Control Federation, 57(5): 406-412.

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

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

MERCIER, G. (1988). L'extraction biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration. Master Theses, INRS-Eau, Université du Québec, Ste-Foy, 285 pages.

MOSEY, F.E. (1976).

Assessment of the maximum concentration of heavy metals in crude sewage which will not inhibit the anaerobic digestion of sludge. *Water Pollution Control*, 75: 10-20.

OLIVER, B.G. and CAREY, J.H. (1976).

Acid solubilisation of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Water Research*, 10: 1077-1081.

PICHÉ, I. (1989).

Recherche d'un substrat économique pour la solubilisation des métaux lourds dans les boues résiduaires. Master Theses, INRS-Eau, Université du Québec, Ste-Foy, Québec, Canada.

SCHELTINGA, H.M.J. (1987).

Sludge in agriculture: the european approach. *Water Science & Technology*, 19(8): 9-18.

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

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

SOMMERS, L.E. and NELSON, D.W. (1981).

Monitoring the response of soils and crops to sludge applications. Dans: *Sludge and its ultimate disposal*. J.A. Borchardt, W.J. Redman, G.E. Jones and R.T. Sprague (eds), Ann Arbor Science Publishers, Ann. Arbor, Michigan, pp. 217-240.

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

Caractérisation des boues de 34 stations d'épuration des eaux usées municipales. Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, 11 p.

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

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

TJELL, J.C. (1986).

Trace metal regulations for sludge utilization in agriculture; a critical review. Communauté Européenne, EUR 10361; 348-361.

TRAN, F. and GANNON, D. (1981).

Deep shaft high rate aerobic digestion laboratory and pilot plant performance. Water Pollution Research Journal of Canada. 16: 71-89.

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. and COUILLARD, D. (1987).

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

U.S. EPA (1984).

Use and Disposal of Municipal Wastewater Sludge, EPA 625/10-84-003.

VISHNIAC, W.V. (1974).

Bergey's manual of determinative bacteriology. R.E. Buchanan et N.E. Gibbons (eds), Williams & Wilkins Co., Baltimore: 456-464.

VISMARA, R. (1985).

A model for autothermic aerobic digestion. Water Research, 19(4): 441-447.

WEBBER, M.D. (1986).

Épandage des boues d'épuration sur les terres agricoles - une évaluation. Environnement Canada et Agriculture Canada, Comité d'experts sur la gestion des sols et de l'eau. Burlington (Ontario), 42 pages.

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

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

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

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

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

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

## LIST OF TABLES

- Table 1: Experimental parameters for each mean hydraulic residence time.
- Table 2: Total concentration of metals and solubilization efficiencies.
- Table 3: Linear regression of the solubilization rate ( $r_v$ ) of Cu or Zn as a function of the respective concentration of each element.
- Table 4: Concentration of heavy metals in the sludge and maximum concentration permitted for agricultural use in the province of Québec.
- Table 5: Cost of chemicals for the biological process compared to the chemical processes.

Table 1: Experimental parameters for each mean hydraulic residence time

Mean hydraulic residence time(d)/ reactor-type	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O used (g/L)	pH of feeding sludge	recycling rate (%)	Mean Total solids (%)	Reactor volume (L)
0,5/airlift	4	4,5	20	1,35	30
0,75/airlift	4	4,5	20	1,70	30
1,5/airlift	4	4,5	10	1,70	30
3,0/airlift	3	4,5	0	1,80	30
0,5/CSTR	4	4,5	20	1,92	30
0,75/CSTR	4	4,5	20	1,86	30
1,5/CSTR	4	4,5	10	2,20	5
3,0/CSTR	3	4,0	0	2,84	2,5

Table 2: Total concentration of metals and solubilization efficiencies.

Mean hydraulic residence time (d)	CSTR			Airlift reactor		
	Solubi- lization  (%)	total concentration		Solubi- lization  (%)	total concentration	
		(mg L <sup>-1</sup> )	(mg kg <sup>-1</sup> dry sludge)		(mg L <sup>-1</sup> )	(mg kg <sup>-1</sup> dry sludge)
3,0 d (3 g/L FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	Cu = 62	25,0	880	Cu = 65	28,2	1566
	Zn = 77	20,0	704	Zn = 44	24,4	1356
	Cd = 66	0,12	4,2	Cd = 66	0,31	17,2
	Ni = 95	0,81	28,5			
	Cr = 3	1,26	44,4			
	Pb = 2	5,33	188			
	Mn = -	—	—			
1,5 d (10% recycling) (4 g/L FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	Cu = 77	52,0	2363	Cu = 81	36,9	2170
	Zn = 100	17,8	809	Zn = 91	9,8	576
	Cd = 52	0,29	13,2	Cd = 90	0,11	6,5
	Ni = 62	0,50	22,7	Ni = 78	0,20	12,0
0,75 d (20% recycling) (4 g/L FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	Cu = 91	50,1	2556	Cu = 89	29,8	1753
	Zn = 94	34,3	1844	Zn = 91	12,7	747
	Cd = 67	0,30	16,1	Cd = 82	0,13	7,6
	Ni = 67	0,43	23,1			
	Mn = 93	7,00	376			
	Cr = 8	1,24	66,7			
Pb = 7	5,35	287				
0,50 d (20% recycling) (4g/L FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	Cu = 32	50,4	2625	Cu = 25	21,9	1622
	Zn = 50	16,7	870	Zn = 68	8,3	615
	Cd = 73	0,12	6,3	Cd = 46	0,19	14,1
	Ni = 34	0,45	23,4	Ni = 60	0,48	35,5
	Mn = 89	5,75	299	Mn = 81	4,47	331
	Cr = 2	1,33	69,3	Cr = 3	0,76	56,3
	Pb = 3	5,50	286	Pb = 4	3,09	228

Table 3: Linear regression of the solubilization rate ( $r_v$ ) of Cu or Zn as a function of the respective concentration of each element

$\bar{t}$ (d)	Linear regression	n*	$r^2$	Statistic significance (T value)	Confidence interval on slope 95%	Confidence interval on intercept 95%
0,5	$r_v = 0,51 C + 5,13$	16	0,69	signi.	[0,32; 0,70]	[-0,49; 10,75]
0,75	$r_v = 1,23 C + 0,44$	18	0,93	signi.	[1,06; 1,40]	[-6,18; 5,30]
1,50	$r_v = 0,48 C + 2,36$	28	0,97	signi.	[0,46; 0,50]	[1,17; 3,55]
3,0	$r_v = 0,45 C - 6,00$	30	0,44	signi.	[0,25; 0,65]	[-11,04; 0,96]

n = number of samples

$r_v$  = solubilization rate (mg/L·d)

Table 4: Concentration of heavy metals in the sludge and maximum concentration permitted for agricultural use in the province of Québec.

Metal	Concentration before leaching (mg/dry kg)	Québec Norms (mg/dry kg)
Cu	880 - 2525	1 000
Zn	615 - 1844	2 500
Cd	4,2 - 17,2	15
Ni	12,0 - 28,5	180
Cr	44,4 - 69,3	1 000
Pb	228 - 287	500
Mn	299 - 376	1 500

Table 5: Cost of chemicals for the biological process compared to the chemical processes

Type of process	Required acid (g of acid per g of dry sludge)	Lime requirement g/g dry sludge	Costs (\$ CAN/t dry sludge)		FeSO <sub>4</sub> - 7H <sub>2</sub> O for 2,0% TS		TOTAL \$ CAN/t dry sludge	References
			Acid	Lime	[g/L] wet sludge	\$ CAN		
Primary sludge + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,51	--	61,52	--	--	--	61,52 + lime	Jenkins et al. (1981)
Anaerobically digested primary sludge + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,71	1,0 (hydrated lime)	86,47	84,55	--	--	171,02	Jenkins et al. (1981)
Anaerobically digested sludge + Bacterial leaching	0,072 (pH 4.5)	0,12	8,77	9,65	4	11,00	29,42	This study
Autoheated Aerobic thermophilic digested sludge (55°C) + HCl	0,21	--	34,57	34,57 (estima- ted)	--	--	69,14 + energy (55°C)	Hayes et al. (1980)
Anaerobic digested sludge + aeration + HCl (2 weeks)	0,33	--	55,42	--	--	--	55,42 + lime	Logan et Feltz (1985)
Aerobically digested sludge + CH <sub>3</sub> COOH	0,53	--	379,08	--	--	--	379,08 + lime	Legret et al. (1987)

## LIST OF FIGURES

Figure 1: Schematic diagram of the airlift reactor.

Figure 2: Solubilization efficiencies of Cu and Zn for different mean hydraulic residence times ( $\bar{t}$ ).

Figure 3: Mean ORP and pH values in the CSTR and the airlift reactor.

Figure 4: Solubilization rate ( $r_v$ ) of Cu and Zn for different mean hydraulic residence times ( $\bar{t}$ ).

Figure 5: Solubilization rate ( $r_v$ ) of Cu or Zn as a function of the concentration of each metal taken separately.

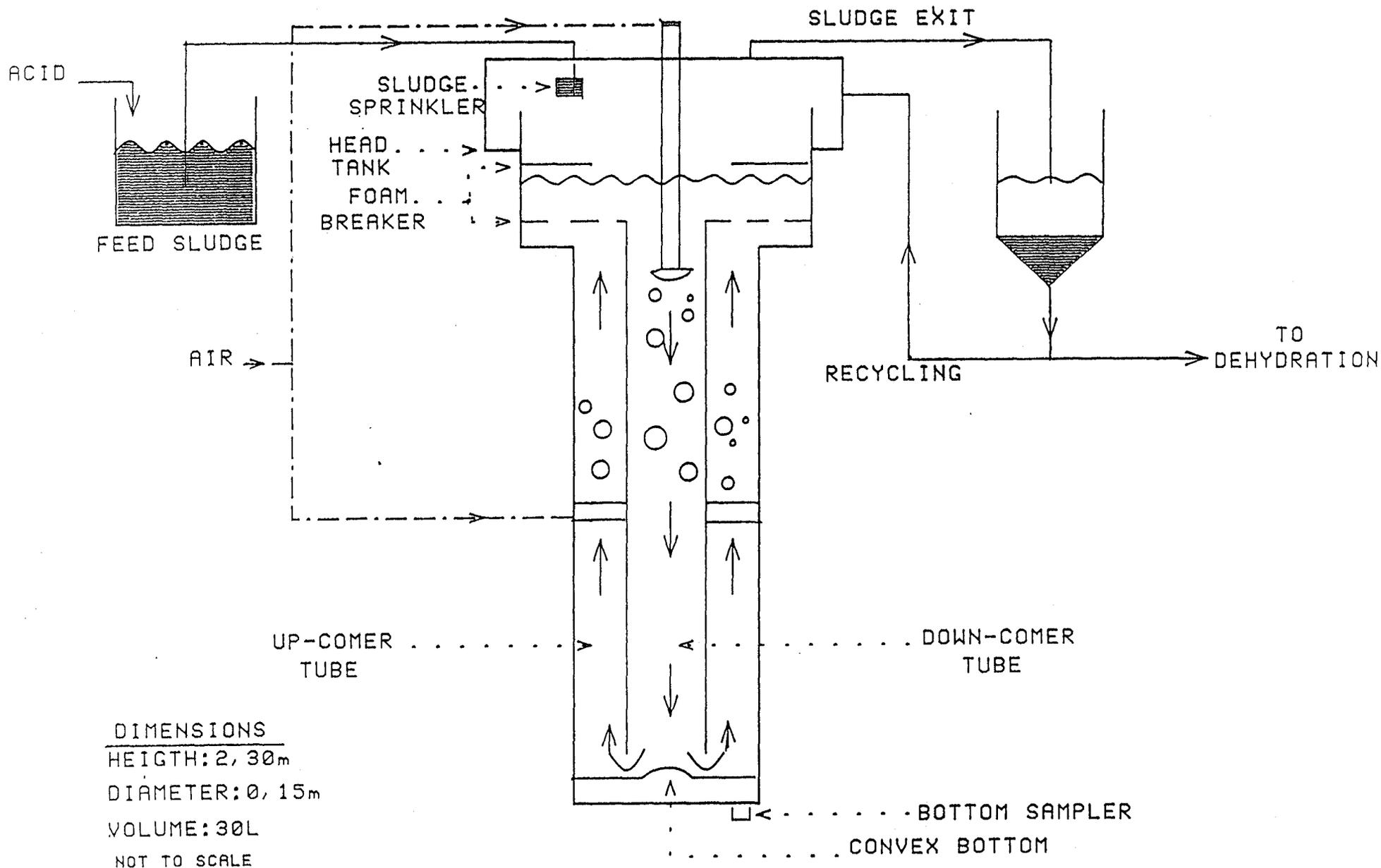


Figure 1: Schematic diagram of the airlift reactor.

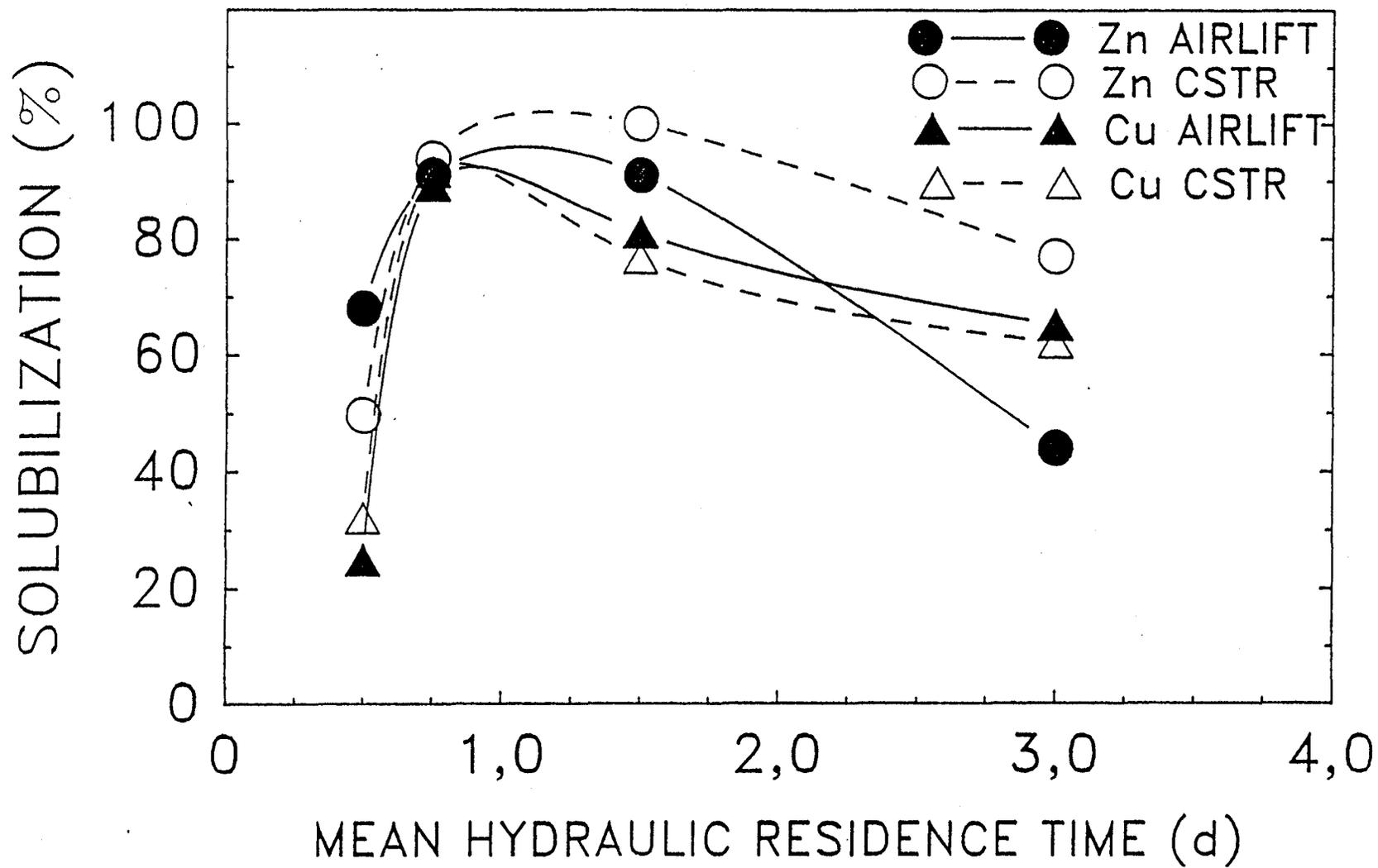


Figure 2: Solubilization efficiencies of Cu and Zn for different mean hydraulic residence times ( $\bar{t}$ )

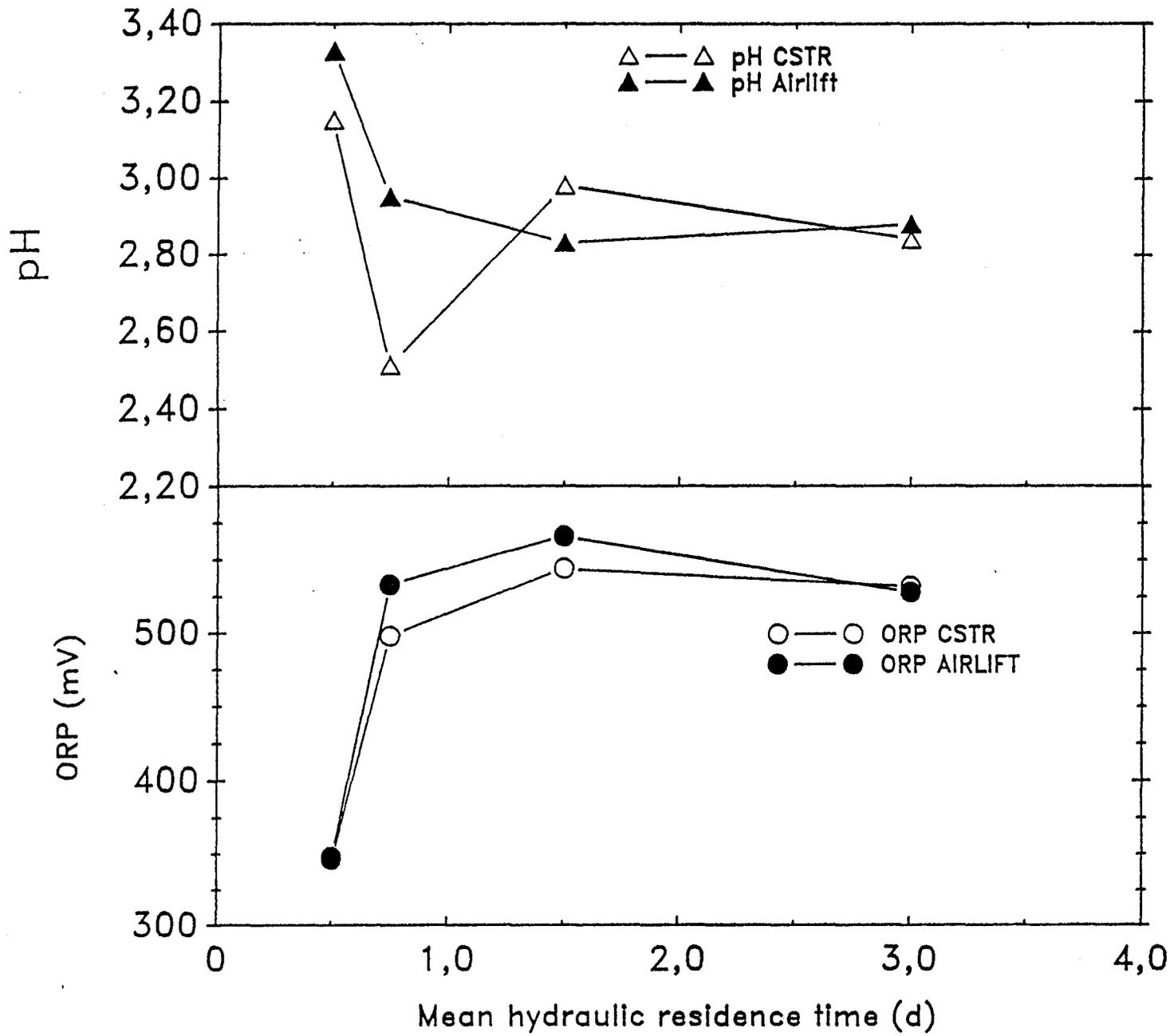


Figure 3: Mean ORP and pH values in the CSTR and the airlift reactor.

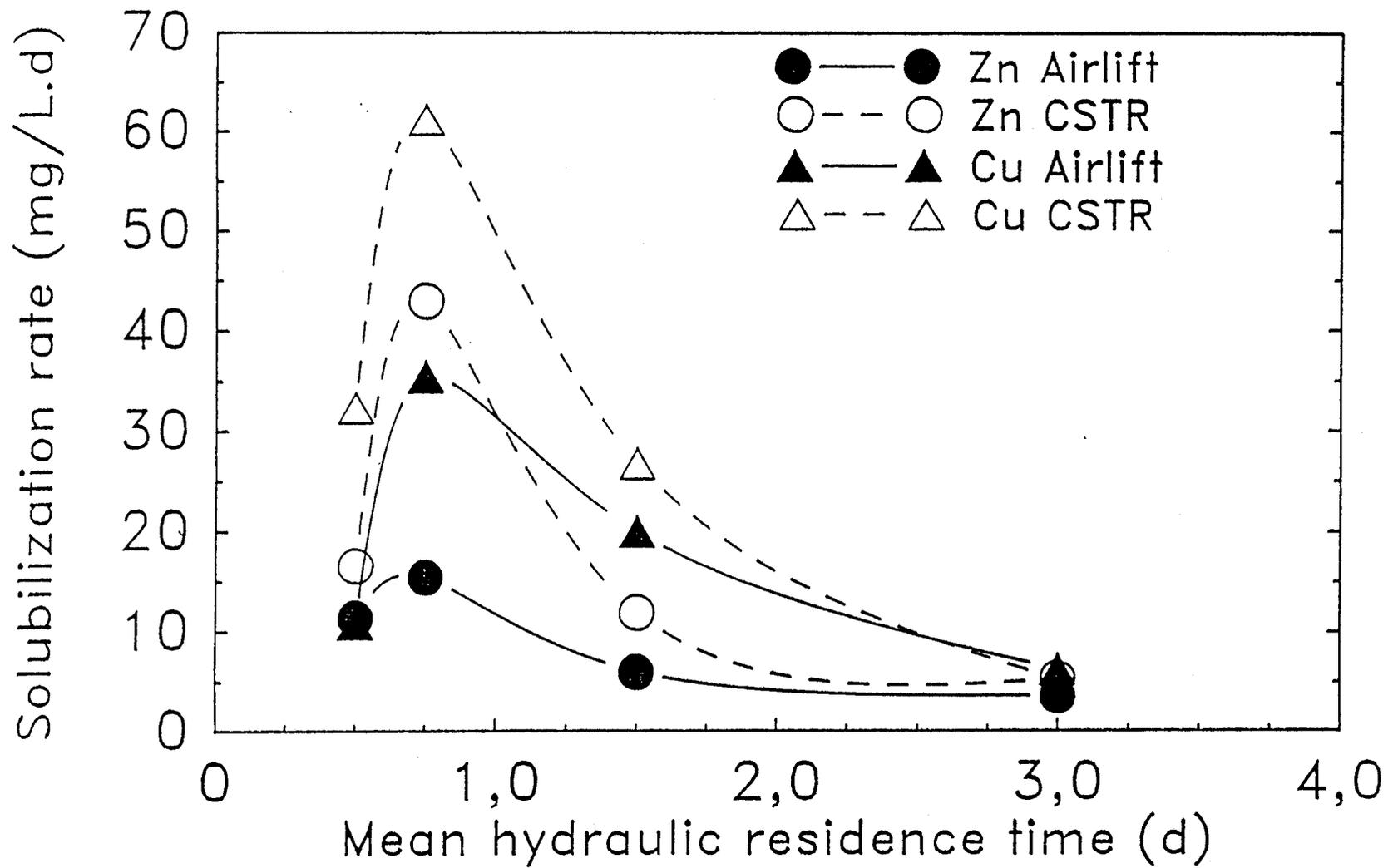


Figure 4: Solubilization rate ( $r_v$ ) of Cu and Zn for different mean hydraulic residence time ( $\bar{t}$ ).

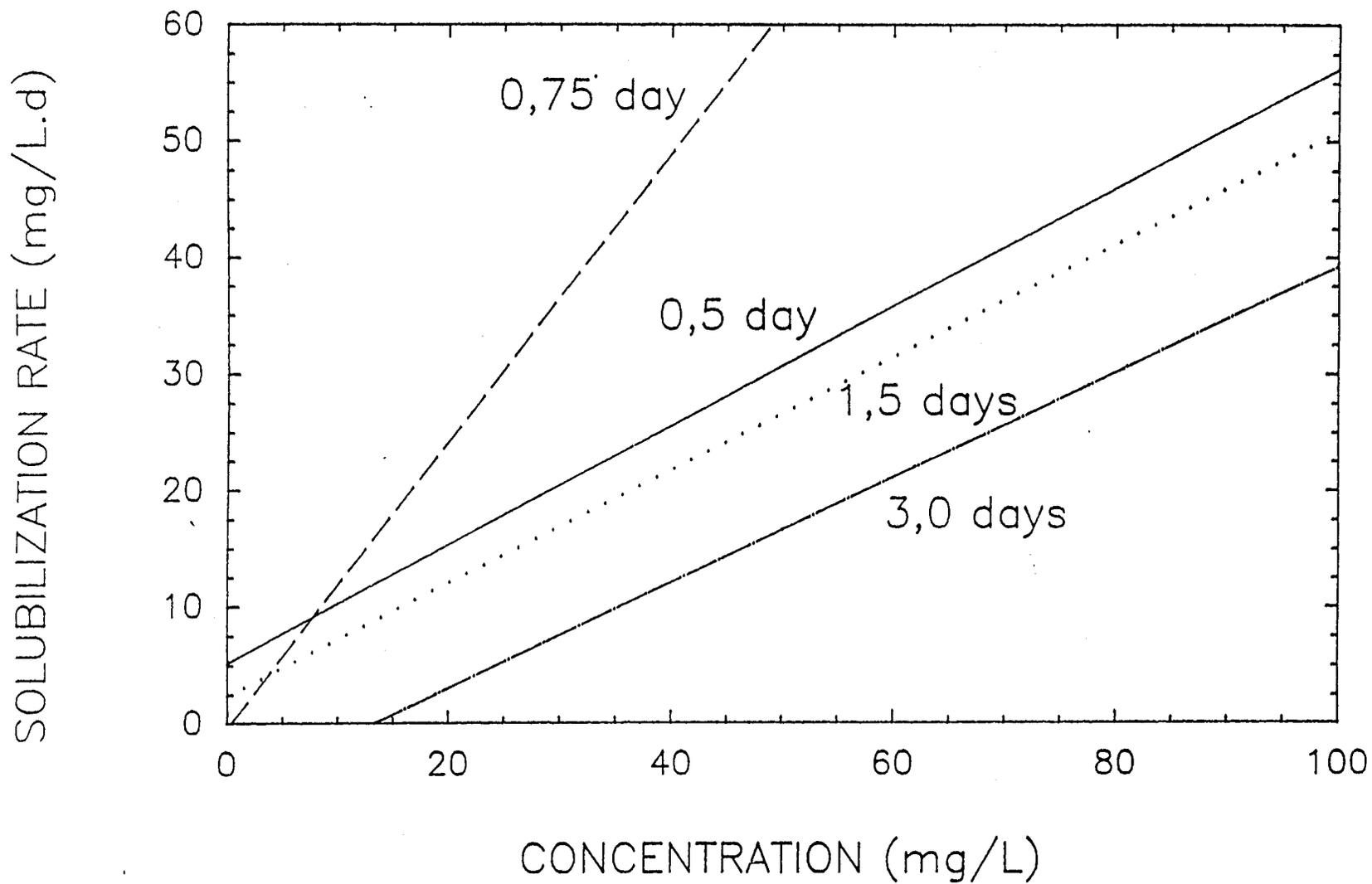


Figure 5: Solubilization rate of Cu or Zn as a function of the concentration of each metal taken separately.

Bacterial leaching of heavy metals  
from sewage sludge - Bioreactors comparison

D. Couillard, G. Mercier and R.D. Tyagi

NOMENCLATURE

CSTR = continuous stirred tank reactor

CSTRWR = continuous stirred tank reactor with recycling

$K_L a$  = volumetric coefficient of oxygen transfer ( $h^{-1}$ )

ORP = oxido reduction potential (mV)

OUR = oxygen uptake rate (by bacteria) ( $mgO_2L^{-1}min^{-1}$ )

Q = daily flow rate of fresh sludge entering the reactor ( $L d^{-1}$ )

SVI = sludge volume index (mL/g)

$\bar{t}$  = mean hydraulic residence time of sludge in the reactor (d)

%TS = percentage of total solids

V = volume of reactor (L)

VVM = aeration rate of reactor (volume of air per volume of reactor per minute)

ABSTRACT

More than 50% of municipal sewage sludges cannot be used on agricultural land because of their heavy metals content. Therefore microbial leaching of heavy metal from municipal sludge was studied in a continuously stirred tank reactor without recycling (CSTR) and with sludge recycling (CSTRWR) at residence times of 1, 2, 3 and 4 days. The reactor with recycling (CSTRWR) of sludge is supposed to be more efficient because of increased biomass normally found in this type of reactor due to the recycling of active bacteria from the settling tank to the reactor. The CSTRWR was shown to be equally efficient to the CSTR with  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  addition because of copper reprecipitation or recomplexation in the settling tank. In the CSTR about 62% of copper and about 77% of zinc were solubilized in 3 days residence time compared to 50% of copper and 64% of zinc in the CSTRWR, when  $3 \text{ g L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  is added. Thus with larger amount of substrate, the CSTR was more efficient than the CSTRWR. Residence time and pH were the main factors for zinc solubilisation while for copper, the redox potential was also a major factor. The effect of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  concentration on bacterial activity to solubilize heavy metals was also studied, increased concentration of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  yielded better copper solubilisation while it had no effect or a negative effect on zinc. This supports the hypothesis of a direct solubilisation mechanism for zinc and of an indirect mechanism for copper solubilization.

KEY WORDS: Heavy metals, Bioleaching, Solubilization, Thiobacillus ferrooxidans, sewage sludge

SHORT TITLE: Heavy metal removal from sewage sludge.

## INTRODUCTION

Landfilling and land application of sewage sludges are the most economical disposal methods (U.S. Environmental Protection Agency, 1984). However, toxic metals present in sludge restricts the land spreading of sludge. In United States sludges from that 50 to 60% of the municipal wastewater treatment plants cannot be applied on agricultural land because the cadmium content of the sludge exceeds 25 mg Cd/kg dry weight (Lue Hing et al., 1980). In Ontario, more than 50% of the sludges exceed the maximum heavy metal limit set for agricultural use (Wong & Henry, 1984a). Source control of heavy metals in industry is costly (Tjell, 1986), and even if the metal content is reduced, it may not render the sludge suitable for agricultural use since more than 60% of the cadmium comes from non industrial sources (Lue Hing et al., 1980). Since 1975, there have been numerous attempts to remove heavy metals from sewage sludge by acid treatment (pH ~ 2.0) (Jenkins et al., 1981; Wozniak & Huang, 1982; Hayes et al., 1980). This process is expensive since it consumes large amount of acid (0.5 to 0.8 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per gram of dry sludge) (Wong & Henry, 1984a; Jenkins et al., 1981; Tyagi et al., 1988; Tyagi & Couillard, 1987). Recently, microbial leaching of heavy metals from anaerobically digested sludge has been studied (Wong & Henry, 1984a; Tyagi et al., 1988; Tyagi & Couillard, 1987). The principal microorganism involved in microbial leaching is Thiobacillus ferrooxidans, a chemoautotroph which can either grow on ferrous iron or on reduced sulfur compounds. Other microorganisms such as Thiobacillus thiooxidans or Thiobacillus acidophilus can also be involved. The latter can either use reduced sulfur compounds or organic matter as substrates for growth and energy source.

In their studies on heavy metals present in the sludge of an anaerobic digester, Theis and Hayes (1980) drafted graphs linking the theoretical phases (soluble and insoluble forms) in which heavy metals could be found to pH and ORP. They found that the parameters temperature, pH and aeration are of great importance for the effectiveness of metal extraction from sludges with acid. According to their work, the effectiveness of metal solubilization mainly depends on the chemical environment. The forms in which metals appear in sludges are related to pH, ORP, the presence of a chelating agent and the ligands concentration (Hayes et al., 1980; Gould and Genetelli, 1978). Wozniak and Huang (1982) studied the variables modifying the acidification effectiveness for metal removal from sludges. They found that it was a function of pH, total solids concentration, types of metal and acidification time.

Work on the biological solubilization of metals from sewage sludges is recent (Couillard et al., 1989; Mercier, 1988; Tyagi et al., 1988; Wong and Henry, 1984). Little research has been made carried out into the relation existing between different parameters obtained during the process and the solubilization of metals. Wong and Henry (1984) noticed from bacterial leaching in batch experiments that aeration affected the solubilization of Cu, Cd, Zn and Ni, but didn't affect that of Pb. According to their work, metal solubilization is also affected by temperature and pH. Tyagi et al. (1988) found that bacterial leaching of metals in batch reactors reaches higher rates as total solids concentration and pH values decrease.

Further to bacterial leaching trials in continuously stirred tank reactors, it has been considered interesting to evaluate the effect that given parameters bear on heavy metal solubilization from sewage sludges. This study therefore

set the goals of identifying and quantifying the existing relations between the parameters pH, ORP, mean hydraulic residence time ( $\bar{t}$ ) and metal solubilization efficiencies from the sludges.

### Methods

The reactors used in this study, a 2,5L continuously stirred tank reactor (CSTR) and a 3,0L continuously stirred tank reactor with recycling (CSTRWR) were run simultaneously as described by Mercier (1988). They were made of polycarbonate. All instruments were made of plastic. The temperature was held constant in both reactors at  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  by heated water circulating through the two tanks containing a reactor each.

Both reactors were supplied with pre-aerated and pre-acidified sludge. pH in the feeding sludge was maintained at 4 by a pH controller and 5% v/v sulfuric acid. ORP was maintained between 50 and 250 mV.

Five masterflex pumps operating according to a programmed Chroncontrol microprocessor provided the supply of the sludge throughout the different compartments of each reactor. In the CSTRWR, a recycling rate ( $\alpha$ ) of 50% was maintained.

The reactors were run at mean hydraulic residence times ( $\bar{t}$ ) 1, 2, 3 and 4 days. In all cases the concentration of the substrate,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , was  $1\text{g L}^{-1}$ . Mean hydraulic residence time ( $\bar{t}$ ) is defined as the reactor volume ( $v$ ) divided by

the flow rate ( $Q$ ) entering the reactor. Adding to this, a  $3 \text{ g L}^{-1}$  substrate concentration was experimented at  $\bar{t} = 3\text{d}$ . The reactors were considered stable after  $3x\bar{t}$ . The values of stable systems (on a period of  $3x\bar{t}$ ) were used for calculation.

The bacterial strain Thiobacillus ferrooxidans (ATCC 19859) was pre-acclimated to growth on anaerobic sludges to which the substrate  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  was added. The anaerobic sludges were collected at the outflow exit of the anaerobic digester at Ville de Deux-Montagnes waste water treatment plant, a 10 600 inhabitant town without any major industry.

Table 1 gives the total solids content and the metal composition of the sludges used at each  $\bar{t}$ . Aeration, pH, ORP, and dissolved  $\text{O}_2$  percentage values were taken daily for each  $\bar{t}$ , except for  $\bar{t} = 1\text{d}$  at which they were taken twice daily. ORP and pH were determined in the reactors and in the recycled sludge with a Fisher Accumet pH meter (model 805 MP). The ORP electrode reading was regularly adjusted with the help of Kodak Ektachrome 217 quinhydrone calibration at pH 4 and 7. Sludge samples for metal analysis were also taken daily and centrifuged at  $17\ 000 \text{ g}$  for 10 minutes and then stored at  $4^\circ\text{C}$  with  $0,2 \text{ mL HNO}_3$ . Metal concentration of the supernatant in each reactor was determined according to APHA (1985) instructions with a flame atomic absorption spectrophotometer (Varian AA-575). The total metals in the sludges (Cu, Zn, Ni, Cd, Pb and Cr) were analysed after  $10 \text{ mL}$  sludge were digested with  $10 \text{ mL HNO}_3$ ,  $5 \text{ mL HF}$  and fumed with  $7 \text{ mL HClO}_4$  (APHA, 1985). In this study, Cu and Zn were investigated.

Finally, volatile and inert solids were determined according to APHA (1985) method 209 F and dissolved O<sub>2</sub> concentration was measured with the help of a YSI 54 oxymeter.

### Results and Discussion

Figures 1 to 6 show the linear regressions found for the solubilization of each of the metals according to corresponding pH, ORP and mean hydraulic residence time, with their confidence intervall on the slope and the prediction intervall. Table 2 gives the regression equations of these relations as well as their explained variance ( $r^2$ ) and its significance at 95% confidence level according to the Student test. The confidence intervalls on the slope, always at 95% confidence level, and on the intercept were also calculated.

In all cases, Zn and Cu solubilization related significantly to parameters ORP, pH and  $\bar{t}$  (cf. table 2). Figure 1 shows Zn solubilization as a function of the ORP while figure 2 relates it to pH and figure 3 to the residence time.

Zinc solubilization was residence time dependant in the first place for all pH and ORP values studied here. Weak  $r^2$  (cf. table 2) for pH explain the pH solubilization threshold value of 7,2 (table 2) which is far from the pH = 5,5 threshold of Theis and Hayes (1980) according to their theoretical phase graph and from that of Adams and Sanders (1984) (pH = 5,8). In fact, the importance of the time factor dissimilates the actual pH threshold and makes its determination inaccurate. The calculation of the pH threshold taking into account limit values on the slope and on the intercept actually gives a pH range of 5,5 to 16,4. The 7,2 threshold value is then very little precise.

The ORP related equation (table 2) shows a -1299 mV threshold for zinc. This value is quite distant from that of 150 mV predicted by Theis and Hayes (1980) at pH = 5. It can be explained by the fact that the importance of ORP appears to be quite low for zinc with a  $r^2$  of 0,31. Actually, a range of -20430 mV to -592 mV is obtained if the ORP threshold is calculated with the limit values on the slope and on the intercept. Therefore, the -1299 mV value shows little precision and is not very significant. On the whole, zinc was more easily made soluble because pH and ORP values in these trials were far from minimal solubilization thresholds. Thus  $\bar{t}$  comes out as the main factor influencing Zn solubilization with a 0,87 determination factor whereas ORP and pH respectively account for 0,31 and 0,24 of it.

Figures 4, 5 and 6 present copper solubilization as a function of ORP, pH and mean hydraulic residence time. The parameters influencing Cu solubilization do not appear in the same order as for zinc. ORP is the major factor correlating with Cu solubilization with a coefficient of determination of 0,80 (cf. table 2). Then comes pH accounting for 0,62 of it while  $\bar{t}$  accounts for 0,56 of it. In the experiments, the values of pH were in the range of 2,8 to 3,5 while those for the ORP were between 200 and 500 mV. The threshold value of pH and ORP for copper are included in this range. It makes the determination of these values much more accurate than for zinc. The fact that the trials took place within these ranges could explain the predominance of those parameters over the residence time. In fact, Theis and Hayes (1980) calculated that Cu was made soluble at an ORP value higher than about 250 mV and a pH value lower than 4,5 for  $10^{-3}$  m Cu in anaerobically digested sludges. The results in figure 4 show

that Cu solubilization is nil at an ORP value of 221 mV, that is a threshold approaching the theoretical 250 mV threshold found by Theis and Hayes (1980). As for pH (cf. figure 5), the results show that a value higher than 3,5 prevents Cu solubilization. This threshold differs from the 4,5 one anticipated by Theis and Hayes (1980) and Adams and Sanders (1984), the latter with thickened and frozen raw sludges. It can be explained by the predominance of the ORP parameter in the case of Cu. The importance of ORP can indeed make more difficult the determination of the actual pH threshold for Cu solubilization.

The dominating importance of ORP for Cu as shown by these results, could justify the weak solubilization rates obtained with chemical processes (Jenkins et al., 1981; Hayes et al., 1980). In these processes, only pH gets regulated, leaving ORP at values too low to permit Cu solubilization. The ORP factor could also explain the better metal solubilization efficiencies obtained by Hayes et al. (1980) from aerobic sludges in comparison to anaerobic sludges, the ORP values in aerobically digested sludges standing above 400 mV (Ahlberg and Boyko, 1972).

According to Lundgren and Silver (1980), metals being made soluble by the indirect mechanism are very ORP dependant. Cu would thus be solubilized by bacteria following this mechanism. Moreover, in the indirect mechanism, the concentration of the substrate added should bear an influence on metal solubilization since the former constitutes the source of iron allowing for metal solubilization. In fact, a shortage of Fe(II) means less Fe(III) produced, which in turn slows down the chemical transformation of sulfides into sulfates, given that Fe(III) is present in a lesser quantity.

In order to determine if the solubilization of Cu and Zn depends on the concentration of the substrate, an experiment has been led at  $\bar{t} = 3d$  with 2 different substrate concentrations:  $1g L^{-1}$  and  $3g L^{-1} FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . The results appear in table 3.

In the case of Cu, the solubilization efficiencies were higher both in the CSTR and in the CSTRWR with  $3g L^{-1}$  substrate instead of  $1g L^{-1}$ . The increase was from 41,8% to 62,2% in the CSTR and from 36,9% to 50,1% in the CSTRWR. For Zn, the solubilization efficiencies were slightly higher with  $3g L^{-1}$  substrate in the CSTR (+ 5,2%) and slightly lower in the CSTRWR (-6,7%). These results seem to show that Cu solubilization is substrate concentration dependant whereas nothing similar could be concluded in the case of Zn, a difference of about 5% not being considered significant. Moreover, the effect is positive in one case (CSTR) and negative in the other case (CSTRWR). The hypothesis according to which Cu would more likely be solubilized by the indirect mechanism is thus supported. This tendency has not been discerned for Zn. Finally, this demonstrates the importance of the substrate concentration in the event of optimizing Cu solubilization efficiencies in the operation of a reactor.

The interest of the linear regressions drawn for the solubilization of Zn and Cu as a function of parameters, pH, ORP and residence time lies in the demonstration of a certain constancy in the biological process of metal solubilization, this even in a matrix as complex as sewage sludges. This allows for the possibility of anticipating solubilization efficiencies based on such parameters and thus optimizing the functioning of a reactor on a real scale in terms of costs and effectiveness.

### Conclusion

This research has shown the relative importance of parameters pH, ORP and residence time for Cu and Zn solubilization. It also stressed the importance of other factors such as substrate concentration. The weak Cu solubilization rates obtained with  $1 \text{ g L}^{-1}$  substrate shed light on the necessity to carry out additional research with higher substrate concentrations in order to be improved.

Given ORP values in aerobic sludges, metal solubilization from this kind of sludges lets anticipate promising results. Work in this field is being considered.

At last, this study allowed for the establishing of factors influencing bacterial leaching of metals. This is an important step in the development and the optimization of the bacterial process of metal solubilization towards its use on a real scale. Cu solubilization is strongly influenced by ORP. This tends to support the hypothesis of Cu solubilization by the indirect mechanism. pH ranks second with regards to its influence in the case of Cu, residence time coming last. 87% ( $r^2 = 0,87$ ) of Zn solubilization is explained by the residence time, leaving ORP and pH far behind within ranges prevailing in the functioning of the reactor in biological solubilization processes.

Additional experiments will permit to optimize the quantity of substrate and to establish more significant correlations between all parameters. With these equations it will then be possible to anticipate the copper and zinc solubilization efficiencies of the process superimposing the solubilization values obtained according to solubilization graphs as a function of pH, ORP and residence time for a given quantity of substrate and optimum conditions.

### Acknowledgements

This research was made possible through grants from Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (grant OGP0003711), the Ministère de l'Éducation of the Province of Québec (grant FCAR EQ-3029) and the Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse (Québec, Canada).

### References

- ADAMS, T.McM. and SANDERS, J.R. (1984). The effects of pH on the release to solution of zinc, copper and nickel from metal loaded sewage sludges. *Env. Poll.*, B8: 85-99.
- AHLBERG, N.R. and BOYKO, B.I. (1972). Evaluation and design of aerobic digesters. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 44(4): 634-643.
- APHA (1985). *Standard methods for the examination of waste and wastewater*, 16<sup>th</sup> ed. American Public Health Association. Washington, D.C.
- CHANEY, R.L. (1973). *Crop and food chain effect of toxic elements in sludges and effluents on land*. National Association of State Univ. and Land. Grant Colleges, Washington, DC: 129-140.
- CHENG, M.H., PATTERSON, J.W. and MINEAR, R.A. (1975). Heavy metals uptake by activated sludge. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 47(2): 362-376.
- COUILLARD, D., MERCIER, G., TYAGI, R.D. (1989). Heavy metal removal from sewage sludge. Submitted in *Environmental Pollution*.
- DAVIS, R.D. (1987). Use of sewage sludge on land in the United Kingdom. *Water Science and Technology*, 19(8): 1-8.

EPA (1984) UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Use and Disposal of Municipal Wastewater Sludge*. EPA 625/10-84-003.

GOULD, M. and GENETELLI, E.J. (1978). Heavy metal complexation behaviour in anaerobically digested sludges. *Water Research*, 12: 505-512.

HAYES, T.D.; JEWELL, W.J. and KABRICK, R.M. (1980). *Heavy metal removal from sludges using combined biological/chemical treatment*. Proc. 34<sup>th</sup> Conf. on Ind. Waste, Purdue University, West Lafayette, Ind.: 529-543.

HUTCHINS, S.R., DAVIDSON, M.S., BRIERLEY, J.A. and BRIERLEY, C.L. (1986). Microorganisms in reclamation of metals. *Annual Review of Microbiology*. 40: 311-336.

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. *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 53: 25-32.

KIFF, R.J., CHEUNG, Y.H. and BROWN, S. (1983). *Heavy metal removal from sewage sludges, factors governing detoxification process efficiency*. In: Proceedings of the 3th Conference on Heavy Metals in the Environment, Heidelberg, CEP Consultants, Edinburgh: 401-404.

LUE HING, C.; ZENG, D.R.; SAWYER, B.; GUTH, E. and WHITEBLOOM, S. (1980). Industrial waste pretreatment and EPA cadmium limitations. *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 52: 2538-2551.

LUNDGREN, D.G. and SILVER, M. (1980). Ore leaching by bacteria. *Ann. Rev. Microbiol.*, 34: 263-283.

MERCIER, G. (1988). *L'extraction biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration*. Master Theses, INRS-Eau, Université du Québec.

NELSON, P.O. (1986). *Studies of the uptake of heavy metals by activated sludge*. In: Proceedings of the International symposium on metal speciations, separations and recovery. Chicago (juillet-août, 1986), Industrial Waste Elimination Research Center, pp. VIII-69-VIII-76.

NICHOLSON, J.P. (1988). What are we doing with sludge? *Pollution Engineering*, 20(3): 14.

OLIVER, B.G. and COSGROVE, E.G. (1974). The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. *Water Research*, 8: 869-874.

SCHÖNBORN, W. and HARTMANN, H. (1978). Bacterial leaching of metals from sewage sludge. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, 5: 305-313.

STEPHENSON, T. and LESTER, J.N. (1987a). Heavy metal removal during the activated sludge process. I. Extent of soluble and insoluble metal removal mechanisms. *The Science of the Total Environment*, 63: 199-214.

- STEPHENSON, T., LESTER, J.N. (1987b). Heavy metal removal during the activated sludge process. II. Insoluble metal removal mechanisms. *The Science of the Total Environment*, 63: 215-230.
- STOVELAND, S., ASTRUC, M., LESTER, J.N. and PERRY, R. (1979). The balance of heavy metals through a sewage treatment works. II. Chromium, nickel and zinc. *The Science of the Total Environment*, 12: 25-34.
- ST-YVES, A. and BEAULIEU, R. (1988). *Caractérisation des boues de 34 stations d'épuration des eaux usées municipales (jan. fév. 1988)*. Ministère de l'Environnement du Québec, Direction générale de l'assainissement des eaux, Direction de l'assainissement agricole, no 262.
- THEIS, T.L. and HAYES, T.D. (1980). *Chemistry of wastewater technology*. Alan J. Rubin (ed.). Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, 403-419.
- TORMA, A.E. (1986). *Biohydrometallurgy as an emerging technology*. Biotechnology and Bioengineering Symposium, No. 16: 49-63.
- TYAGI, R.D., COUILLARD, D. and TRAN, F. (1988). Heavy metal removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods. *Env. Pollut.*, 50: 295-316.
- TYAGI, R.D. and COUILLARD, D. (1987). Bacterial leaching of metal from digested sewage sludge. *Process. Biochem.*, 22: 114-117.

WONG, L. and HENRY, J.G. (1984). Decontaminating biological sludge for agricultural use. *Wat. Sci. Tech.*, 17: 575-586.

WOZNIAK, D.J. and HUANG, J.Y.C. (1982). Variables affecting metals removal from sludge. *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 54: 1574-1580.

Table 1: Heavy metals and total solids content of the anaerobic sludge used for each mean hydraulic residence time.

Mean hydraulic residence time in reactor (d)	Cu (mg L <sup>-1</sup> )	Zn (mg L <sup>-1</sup> )	Ni (mg L <sup>-1</sup> )	Cd (mg L <sup>-1</sup> )	Pb (mg L <sup>-1</sup> )	Cr (mg L <sup>-1</sup> )	Total solids (%)
1	26,9	21,0	1,00	0,10	6,8	1,52	3,2 ± 0,1
2	28,2	22,8	0,91	0,13	5,6	1,38	2,9 ± 0,1
3*	25,3	20,3	0,81	0,12	5,3	1,26	3,0 ± 0,1
4	27,2	25,8	0,84	0,10	6,4	1,37	2,9 ± 0,1

\* : for both run (1 g L<sup>-1</sup> and 3 g L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O).

Table 2: Zn and Cu solubilization related to parameters ORP, pH and mean hydraulic residence time ( $\bar{t}$ ).

Metal	Linear regression	n	Explained variance ( $r^2$ )	Statistical significance (T value)	Confidence intervals on slope (95%)	Confidence intervals intercept (95%)
Zn	y solubilization = 51,96 + 0,04 (ORP)	0,30	0,31	sign.	[0,003; 0,072]	[42,60; 61,29]
	y solubilization = 118,22 - 16,31 (pH)	0,30	0,24	sign.	[-27,38; -5,24]	[85,93; 150,50]
	y solubilization = 46,04 + 9,30 ( $\bar{t}$ )*	0,30	0,87	sign.	[7,91; 10,69]	[42,57; 49,50]
Cu	y solubilization = -39,75 + 0,18 (ORP)	0,29	0,80	sign.	[0,14; 0,21]	[-54,60; -24,89]
	y solubilization = 271,39 - 77,01 (pH)	0,29	0,62	sign.	[-100,76; -53,44]	[198,05; 344,72]
	y solubilization = 18,04 + 5,30 ( $\bar{t}$ )*	0,26	0,56	sign.	[3,32; 7,28]	[12,92; 23,15]

$\bar{t}$ \* = Mean hydraulic residence time

Table 3: Reactor effectiveness for the functioning with  $1 \text{ g L}^{-1}$  and  $3 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O L}^{-1}$  pour  $\bar{t} = 3$  jours

	Cu				Zn			
	CSTR		CSTRWR		CSTR		CSTRWR	
	$1 \text{ g L}^{-1}$	$3 \text{ g L}^{-1}$	$1 \text{ g L}^{-1}$	$3 \text{ g L}^{-1}$	$1 \text{ g L}^{-1}$	$3 \text{ g L}^{-1}$	$1 \text{ g L}^{-1}$	$3 \text{ g L}^{-1}$
Mean Solubilization Efficiency (%)	41,8	62,2	36,9	50,1	72,2	77,4	70,8	64,1
Solubilization rate increase (+) or decrease (-) (%)	+ 20,4		+ 13,2		+ 5,2		- 6,7	

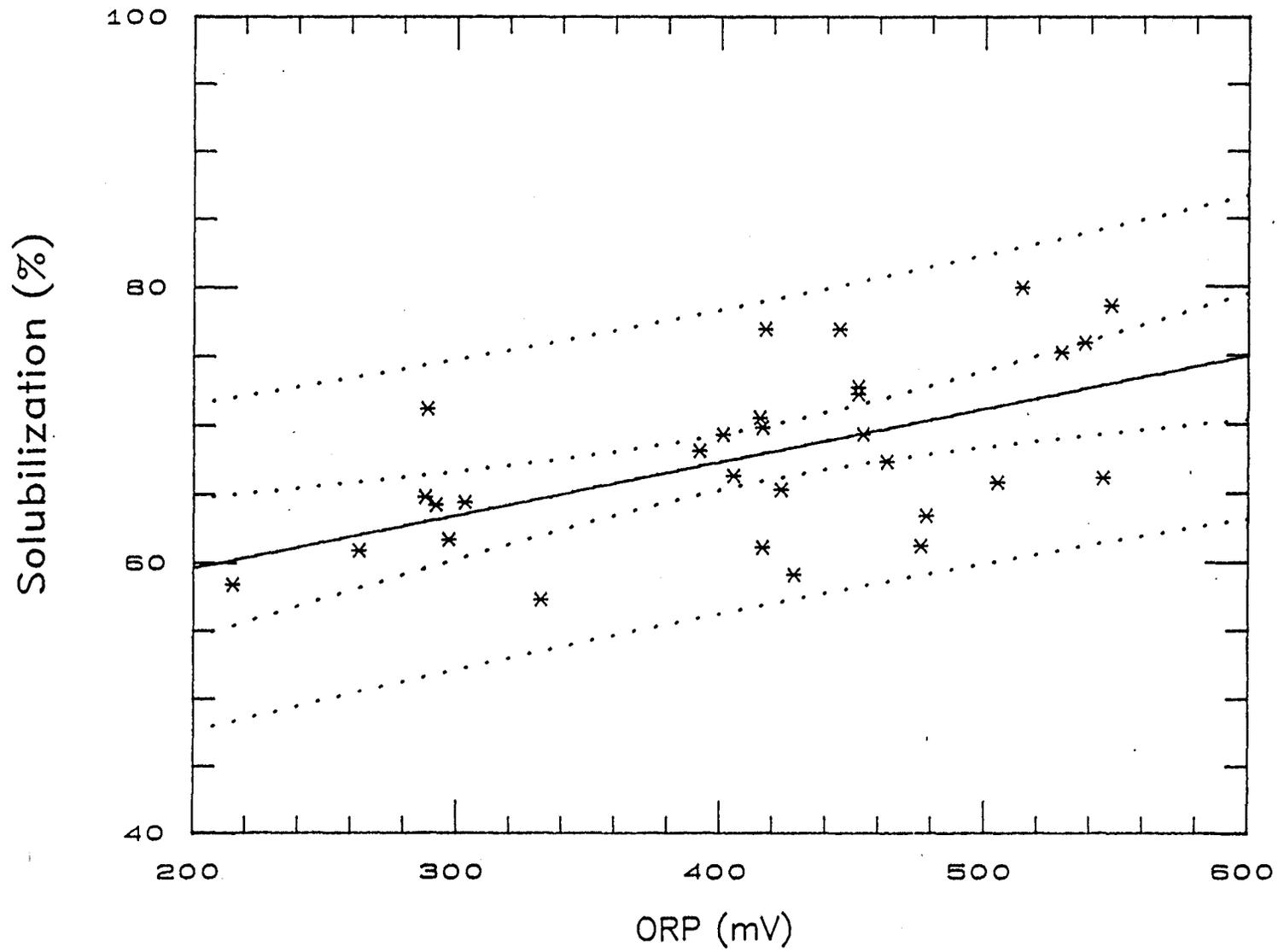


Figure 1: Linear regression for Zn solubilization as a function of ORP.

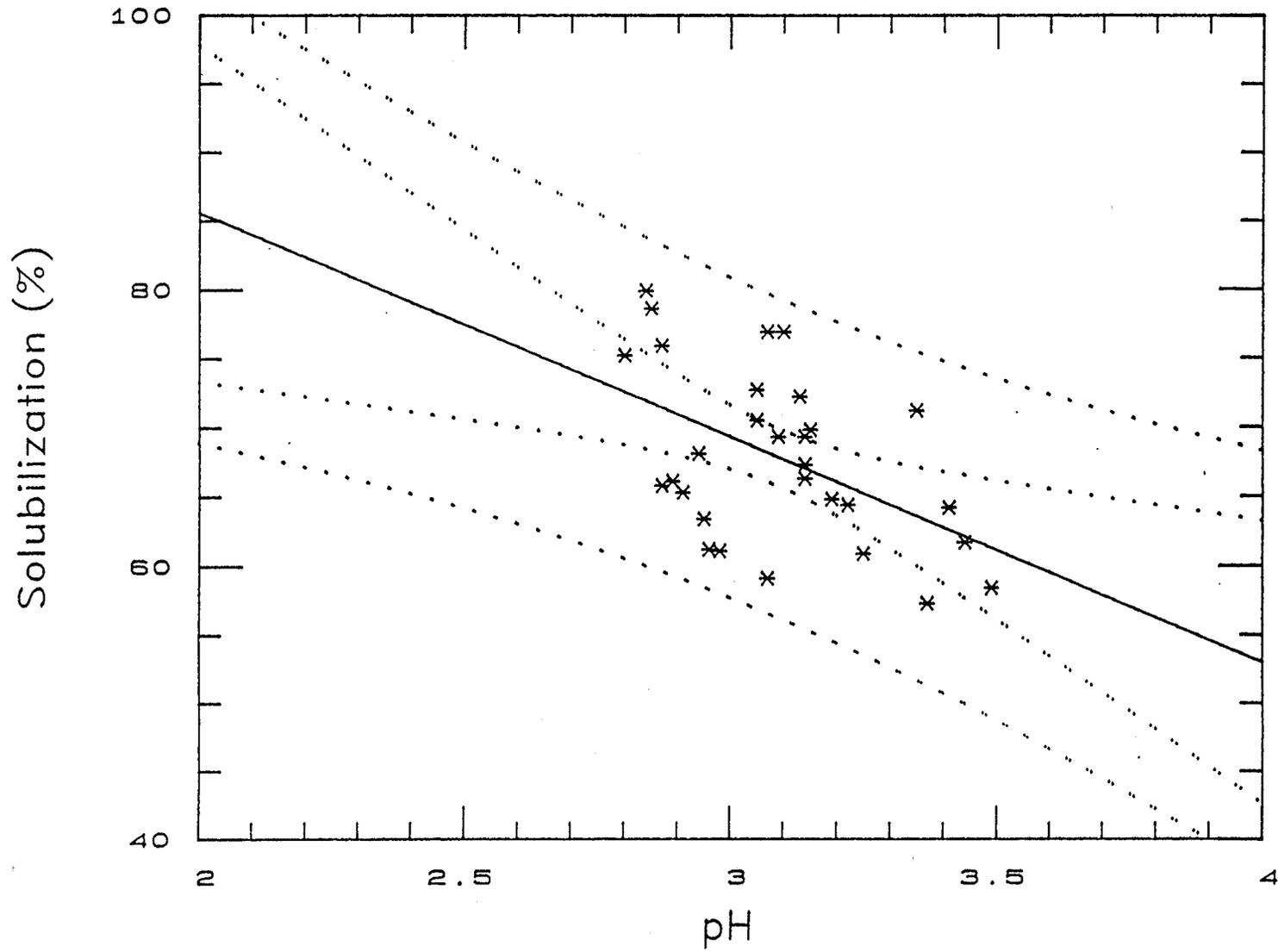


Figure 2: Linear regression for Zn solubilization as a function of pH.

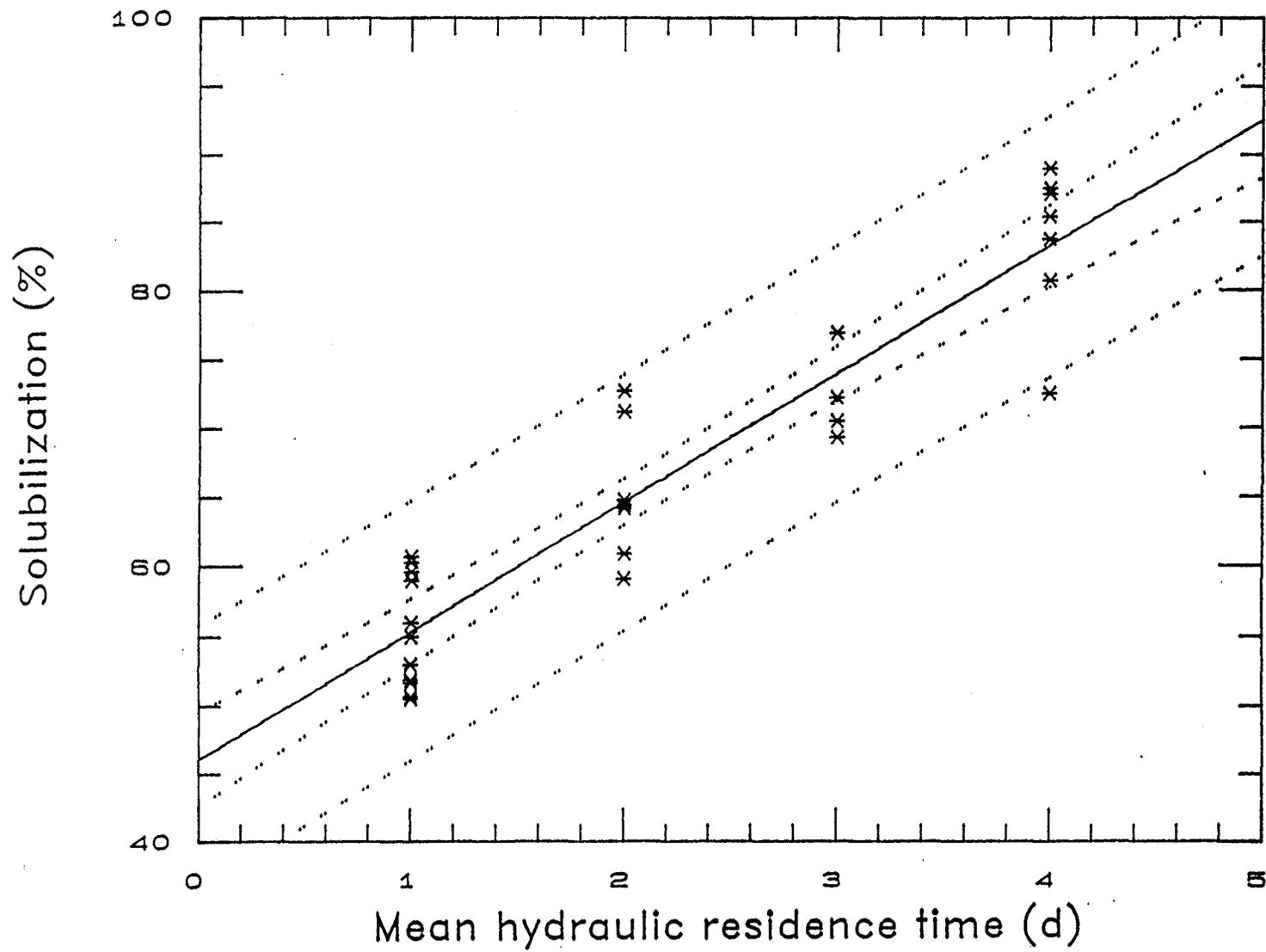


Figure 3: Linear regression for Zn solubilization as a function of  $\bar{t}$ .

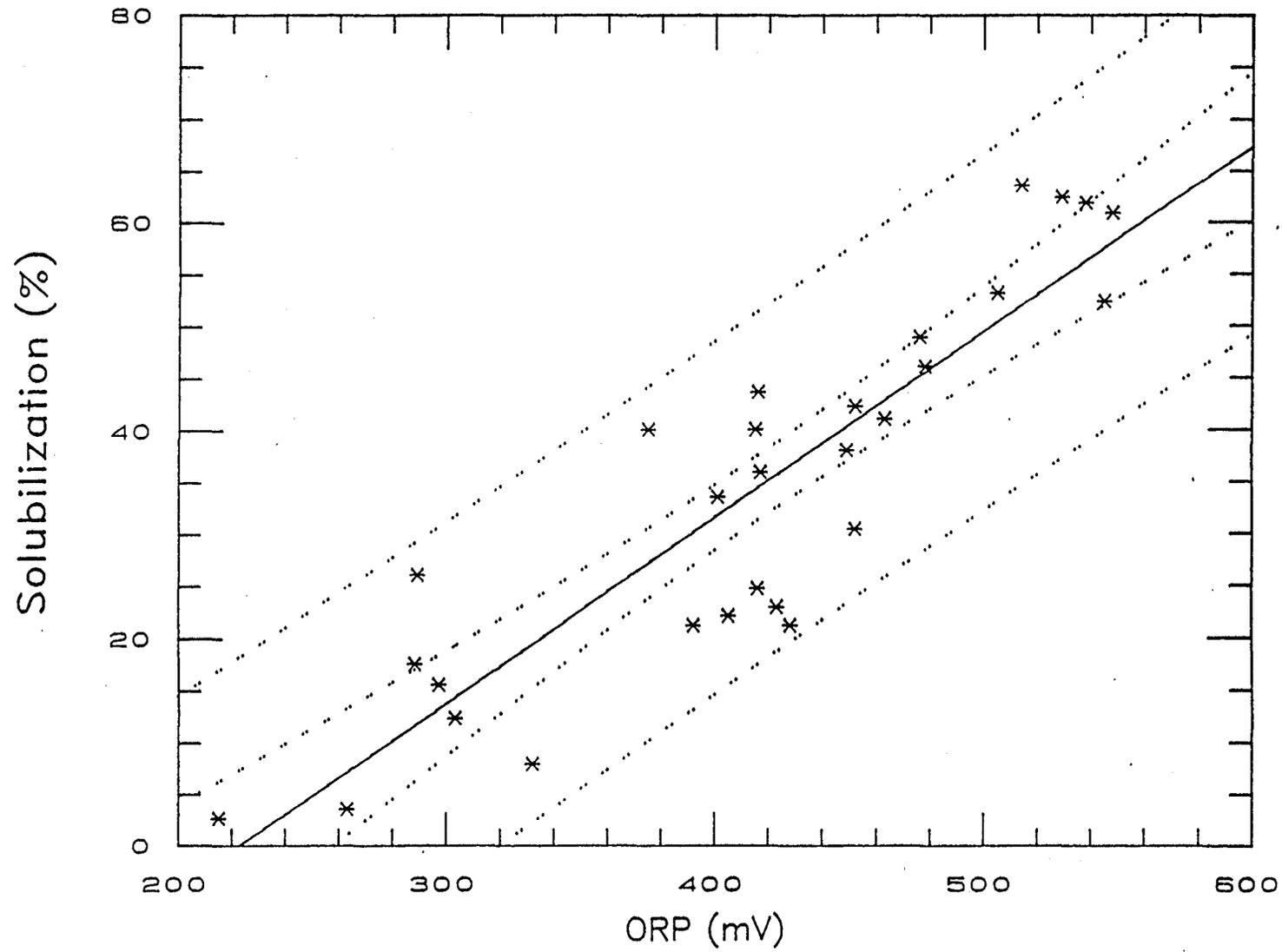


Figure 4: Linear regression for Cu solubilization as a function of ORP.

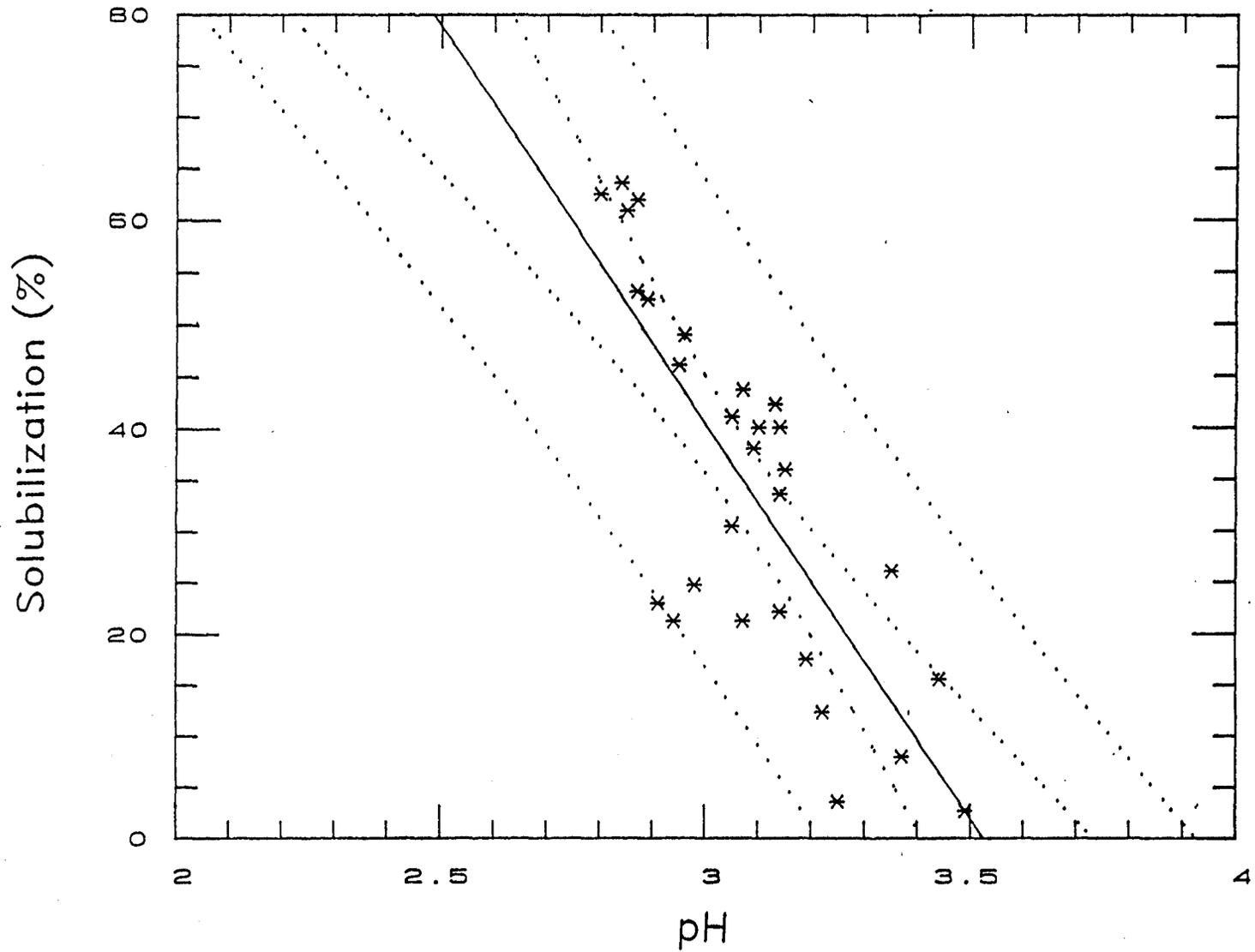


Figure 5: Linear regression for Cu solubilization as a function of pH.

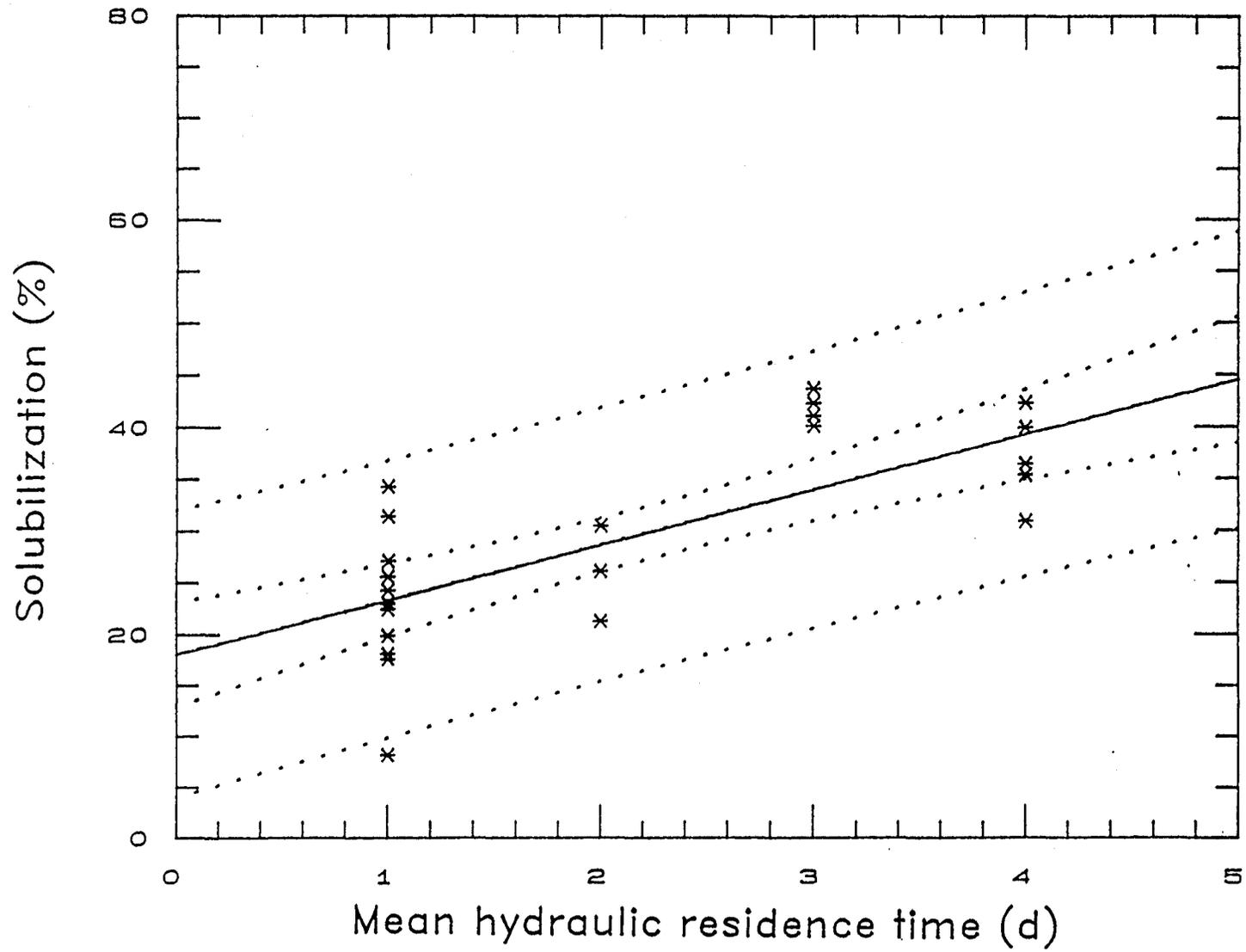


Figure 6: Linear regression for Cu solubilization as a function of  $\bar{t}$ .

Bacterial Leaching of Heavy Metals from Aerobic Sludge

Couillard, D., Chartier, M., Mercier, G., Tyagi, R.D.

Correspondence to: Denis Couillard

INRS-Eau (Université du Québec)

2700, rue Einstein

Sainte-Foy, Québec

G1V 4C7

### Abstract

Fifty percent of sludges produced by sewage treatment plant in the province of Québec can not be spread on agricultural land because of their heavy metal content. In this study, leaching of heavy metals by bacteria (Thiobacillus) was achieved for the first time using aerobic digested sludge. This was done in batch experiments with the addition of a substrate. Different options were tested with reference to time periods required for metal solubilization and sludge digestion. Metal solubilization simultaneous to sludge digestion proved to be a process both slow and difficult to apply. In aerobic digested sludges, metal solubilization took place within one day at a rate of 7,7 mg Cu per liter per day and an initial concentration of 1022 mg/kg dry sludge. Oxydation-reduction potential and pH affect copper solubilization. The importance of the ORP in copper solubilization explains the great rapidity with which this element is made soluble in aerobic sludges. Metal solubilization in aerobic sludges is thus possible and the high rates obtained in this study suggest that 1 day in a continuously stirred tank reactor (CSTR) or 1 to 2 days in a batch reactor would suffice to achieve high solubilization efficiencies.

KEY WORDS: Heavy metals, bioleaching, solubilization, Thiobacillus ferroxidans, sewage sludge

Short title: Heavy metal removal from aerobic sludge.

## Introduction

Treatment and disposal of sludges produced by waste water treatment account for one of the major costs in water treatment (Couillard, 1988; Davis, 1986; Lester et al., 1983). Among different disposal options are incineration, landfilling, discharge to the sea and application to agricultural lands. The latter appears to be the most economical solution (Davis, 1987; 1986). Moreover, sewage sludge have excellent soil fertilizing (Davis, 1987) and conditioning properties.

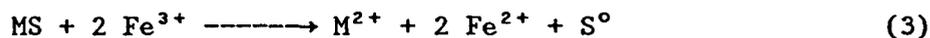
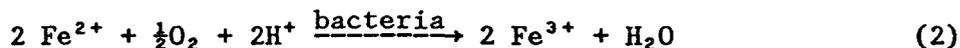
However, the accumulation of heavy metals in sludges (Stephenson and Lester, 1987a; 1987b; Nelson, 1986; Stoveland et al., 1979; Cheng et al., 1975; Oliver and Cosgrove, 1974) prevents their application to agricultural land. The majority of heavy metals being toxic, their high concentration becomes problematic (Scheltinga, 1987; Tjell, 1986; Sommer and Nelson, 1981). Copper (Cu), nickel (Ni) and zinc (Zn) are phytotoxic if their concentration increase to much in soil (Webber, 1986; Davis and Carlton-Smith, 1984; Beckett and Davis, 1982), whereas cadmium is zootoxic at low concentration (Nriagu, 1988; Environment Canada, 1985; Lester et al., 1983). In Québec, Ontario and United States, more than 50% of sewage sludges exceed the norms for sludge utilization for at least one of those metals (St-Yves and Beaulieu, 1988; Wong and Henry, 1984a; Wozniak and Huang, 1982). Metal removal is an interesting solution.

Metal removal through chemical leaching is costly because it requires large quantities of acid (Tyagi et al., 1988; Tyagi and Couillard, 1987; Wong and Henry, 1983; Schöborn and Hartman, 1978). Moreover, it is inefficient to make lead and copper soluble, two problematic metals. Bacterial leaching is

economical and easy. It is carried out by thiobacilli, principally Thiobacillus ferrooxidans, chemoautotrophic bacteria. The leaching mechanism can be direct (Hutchins et al., 1986; Torma, 1986; Lundgren and Silver, 1980) or indirect. In the direct mechanism, metal sulfides are oxydized to sulfates by the bacteria (cf. equation 1).



In the indirect mechanism, ferric ions (Fe III) produced by the oxydation of ferrous ions (Fe II) by the bacteria react with metal sulfides chemically only to produce Fe (II) again (cf. equation 3). The cycle can continue on.



Basic sulphur produced in the equation 3 can be oxydized by the bacteria to  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , which helps to lower the pH. Pyrites and ferrous sulfate can also be used as a substrate by the bacteria.

In anaerobic sludges pre-acidified to pH 4, Wong and Henry (1984b, 1983) removed 87% Zn, 86% Cd, 65% Cu, 78% Ni and 0% Pb in 8 days in batch experiments. They also found that bacterial leaching didn't affect the soil conditioning and fertilising properties of the sludge and that 90% of the heterotrophic microorganisms were eliminated after treatment. Tyagi et al.

(1988) removed 95% Zn, 75% Cu, 50% Cd and 55% Pb in 10 days from anaerobic sludges pre-acidified to pH 4 with  $H_2SO_4$  in batch experiments at  $30^\circ C$ . They found that solubilization decreases as the percentage of total solids increases and that a mixed culture (Thiobacillus ferrooxidans + Thiobacillus thiooxidans) offered better results than a pure culture. Mercier (1988) removed 77% Zn and 62% Cu in a CSTR with a residence time of 3 days and 3g/L  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  and observed 1% per day reduction of the volatile solids during the leaching process. He found that an ORP higher than 200 mV was necessary to make Cu soluble and that Cu solubilization is largely dependent on the rise in ORP.

Given that the reducing conditions of anaerobic sludges favour the creation of metal sulfides (Hayes and Theis, 1978; Mosey, 1976) and that these sulfides can be used by Thiobacillus ferrooxidans as a substrate (Wong and Henry, 1984a) research on bacterial leaching from sludges has been mainly conducted on anaerobic digested sludges. However, the situation is different in the province of Québec where most of the treatment plants implement an aerobic digestion of their sludges. The high ORP value in aerobic sludges (higher than 400 mV) (Ahlberg and Boyko, 1972) makes the use of these sludges for bacterial leaching interesting and promising given the presence of an inexpensive substrate.

This study had as its goal the assessment of the possibility of metal solubilization from aerobic digested sludge with the addition of a substrate.

## Material and Methods

In order to evaluate the best way to carry out the process, different combinations between the time necessary for sludge digestion and the time required for metal solubilization were tested. In the combined option (beakers 4 and 5), metal solubilization took place simultaneously to the digestion of sludge. In the second option, metal solubilization took place as sludge digestion was not entirely completed (beakers 2 and 3). Finally, in the first option, solubilization took place once digestion was completed (beaker 1).

The criterion used to consider digestion as being completed was that of the EPA (1984), that is 38% reduction of volatile solids. Figure 1 illustrates the experimental process as carried out.

### Sludge

The aerobic sludge used in this study originated from Ville de Deux-Montagnes waste water treatment plant. It is a secondary treatment wasting sludge. It was thickened by settling to a mean value of  $1,75 \pm 0,06\%$  total solids. The experiments were conducted in batch reactors during 31 days with an initial volume of 1,5 L at a temperature of  $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . All apparatus used were made of glass or plastic. Stirring (100 rpm) and an aeration of 1 VVM (air volume per reactor volume per minute) were maintained in each of the beakers and evaporation was compensated by deionized water.

Secondary sludge thickened to 1,75%

1st option

2nd option

3rd option

Beaker 1  
with 1,5 L sludge  
+ aeration  
+ stirring

Beakers 2 and 3  
each with 1,5 L sludge  
+ aeration  
+ stirring

Beakers 4 and 5  
each with 1,5 L sludge  
+ aeration  
+ stirring



Completed digestion at  
39,3% reduction of  
volatile solids

Non completed digestion,  
average 33,7% reduction  
of volatile solids

Simultaneous digestion and  
solubilization



Acidification to pH = 4  
- addition of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
(3 g/L)  
- Inoculation with  
thiobacilli

Acidification to pH = 4  
- addition of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
(3 g/L)  
- Inoculation with  
thiobacilli

Acidification to pH = 4  
- addition of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
(3 g/L)  
- Inoculation with  
thiobacilli



Supernatant  
with  
soluble  
metals

Decontami-  
nated  
sludge

Supernatant  
with  
soluble  
metals

Decontami-  
nated  
sludge

Supernatant  
with  
soluble  
metals

Decontami-  
nated  
sludge

Figure 1: Overall schematic diagram of the experimental process.

### Inoculum

The bacterial strain originated from the Thiobacillus ferrooxidans (ATCC 19859) strain. The bacteria were preacclimated to aerobic sludges with 3 g/L  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  during 10 days; to 500 ml were added 50 mL aerobic sludges per day for the first 5 days and 150 mL per day for the last 5 days. After this period and until their use, aerobic sludges and  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  were added regularly.

### Inoculation period

Inoculation occurred at the very beginning in beakers 4 and 5 (combined option) with an average 33,7% reduction of volatile solids in beakers 2 and 3 and over 38% reduction of volatile solids in beaker 1. An inoculum of 10% v/v was added to the sludge, formerly acidified to pH = 4 with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5% v/v and 3 g/L  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### Sampling

Sludge samples for metal analysis (Cu, Zn, Mn) were taken on a daily basis and were centrifuged at 17 000 g for 10 minutes. The metal concentration of the supernatant was determined with a flame atomic absorption spectrophotometer Varian AA-575. Total metals in the sludges were analysed after digestion of 10 mL sludge with 10 mL  $\text{HNO}_3$ , 5 mL HF and 5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (Benlakhdin, 1987). Table 1 gives the contents in the sludge for three metals investigated in this study: Cu, Zn and Mn. Cd, Ni, Pb and Cr were not investigated here, given their low concentrations in the sludge.

Table 1: Sample analysis from homogenous sludge for total metals

Parameter	Precision (mg/L)	Concentration in the sludge (mg/L)	Concentration in the solids	
			Before digestion i.e. 1,75 ± 0,06% TS (mg/kg dry sludge)	After digestion i.e. 1,24 ± 0,13% ST (mg/kg dry sludge)
Cu	0,25	12,68	724 ± 14	1 022 ± 20
Zn	0,23	11,03	630 ± 13	894 ± 18
Mn	0,10	5,44*	310,8 ± 6,3	438,7 ± 8,8

\* Here, 0,98 mg/L Mn come from the sludge and 4,46 mg/L from the substrate,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Total, volatile and inert solids were determined according to the APHA method no 290F (1985) many times over the entire experimental process.

Finally, parameters pH, ORP and % dissolved O<sub>2</sub> (YSI model 54) were taken on a daily basis.

## Results and Discussion

The mean solubilization rates for the three metals (cf. table 2) were calculated between inoculation day and the day on which Cu reached its optimum solubilization. This is done this way because it is the most difficult element to make soluble and the metals must be separated simultaneously. Thus copper serves as a calculation basis for the three metals. The maximal solubilization efficiencies reached for the three metals appear in table 2 as well as the acid requirement to lower pH to 4 in each option. Finally, table 2 gives the mean reduction rates for the volatile solids in each case.

Figure 2 to 6 illustrate in their upper part solubilization of Cu, Zn and Mn reached on each day for a given option. The lower part of the figures indicates ORP and corresponding pH.

For the first 3 beakers, inoculated at 33,7% (beakers 2 and 3) and 39,3% (beaker 1) reduction in volatile solids, the highest solubilization rates were obtained after 1 day, that is the day following inoculation. Figure 3 allows to observe the pH decrease to a value of 3,0 and the ORP increase above 450 mV consequently to the inoculation of thiobacilli corresponding to this solubilization peak. These decrease of pH and increase of ORP corresponding to the solubilization peak also appear in figures 2 and 4.

On the other hand, in beakers 4 and 5 (cf. figures 5 and 6), where inoculation was made from the beginning of digestion on, five days were necessary to obtain high values for Cu solubilization. This explains the lower solubilization rates reached. It is noticeable that high solubilization efficiencies for Zn and Mn were reached before 5 days, i.e. in spite of the fact that ORP remained

Table 2: Mean solubilization rates for Cu, Zn and Mn based on time past between inoculation and the day on which Cu reaches optimum solubilization, required acid amount and reduction rate for volatile solids in each beaker.

Beaker	Reduction in volatile solids through inoculation (%)	Number of days necessary to reach optimum solubilization after inoculation	Solubilization mean rate (mg·L <sup>-1</sup> per day)			Optimum solubilization (%)			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> amount required to lower pH to 4 (g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /g dry sludge)	Volatile solids reduction rate (%/day)
			Cu	Zn	Mn	Cu	Zn	Mn		
1	39,3	1	5,4	8,1	4,4	43,4	93,5	90,6	0,095	3,3
2	35,2	1	9,6	9,3	4,7	80,0	100,0	90,8	0,083	3,9
3	32,3	1	8,1	8,2	4,5	68,2	73,9	86,0	0,088	3,6
4	0	5	1,4	1,5	0,9	66,9	100,0	91,9	0,182	1,2
5	0	5	1,4	1,3	0,9	60,3	74,0	100,0	0,196	1,7

low. Inversely, Cu requires high ORP values in order to be made soluble (here, above 500 mV on days 5).

The volatile solids reduction rates for the first options (beakers 1, 2 and 3) were  $3,6 \pm 0,3\%$ /day whereas they were  $1,4 \pm 0,3\%$ /day on average in the combined option (beakers 4 and 5). As well, the acid requirement in digested sludge (no 1 to 3) was  $0,088 \pm 0,001$  g  $H_2SO_4$ /g dry sludge, whereas it was  $0,189 \pm 0,09$   $H_2SO_4$ /g dry sludge in the acidified beakers from the beginning on (beakers 4 and 5).

Selection of the most adequate strategy

a) Solubilization occurring after the digestion

Two options consisted in carrying out bacterial leaching of metals as the digestion was completed (option 1) and not entirely completed (option 2). There was no evidence for selecting one of the strategies over the other since solubilization occurs very rapidly anyway (within 1 day). High aeration conditions and high ORP values maintained during aerobic digestion allowed high solubilization rates. Required time period for metal solubilization isn't the restrictive factor then. Actually, the most economical strategy would be to acidify and to inoculate with T. ferrooxidans at 36,5% reduction of volatile solids. Then, metal solubilization and sludge digestion to a daily rate of 1,5% at acid pH values are completed within the same day. It is then possible to benefit simultaneously from a high ORP estimated at a minimum of 400 mV (Ahlberg and Boyko, 1972) prevailing during an aerobic digestion. However, it can remain difficult, practically speaking, to determine quickly the volatile solids reduction rates with accuracy. It is thus important to first make sure that the digestion is advanced enough and then solubilization can be carried out.

To summarize, the most adequate strategy would be to let digestion be carried out, which occurs then at a faster pace than in an acid environment, until it is almost completed. Acidification, consuming lower acid quantities in digested sludges (cf. table 2), and inoculation are then made.

After metal solubilization within 1 day, it is possible to proceed with separating the metals from the digested sludge.

b) Simultaneous digestion and solubilization

In this option (beakers 4 and 5), metal solubilization was made simultaneously to digestion. The mean reduction rate of volatile solids being of 1,4% per day (cf. table 2), 26 days were required to carry out the solubilization and to reach 38% reduction in volatile solids, a criterion according to the EPA guidelines (1984), and to consider sludge digestion as being completed. In the option of metal solubilization carried out at the end of the digestion, 12 days were required for the whole process, i.e. 11 days for digestion and 1 day for metal solubilization.

The combined option is then 2,6 times slower than the other options considered. Moreover, given that metals reached their optimum solubilization after 5 days, it would be necessary to extract them at this moment to avoid their precipitation in the sludges. This means to interrupt non completed digestion in order to proceed with the extraction of metals and resume digestion thereafter to complete it. It is then a process that requires additional handling, i.e. two separations of sludges from their supernatant instead of one, after solubilization and after digestion, and remixing of sludge and supernatant when digestion is resumed after metal extraction. Also, non digested sludges require two times more acid to be acidified at pH=4 than digested sludges (cf. table 2). This multiples by 2 the acid costs of the process. For all these reasons, this option appears not much applicable. It should be pointed out that the reduction rate of volatile solids, even low with

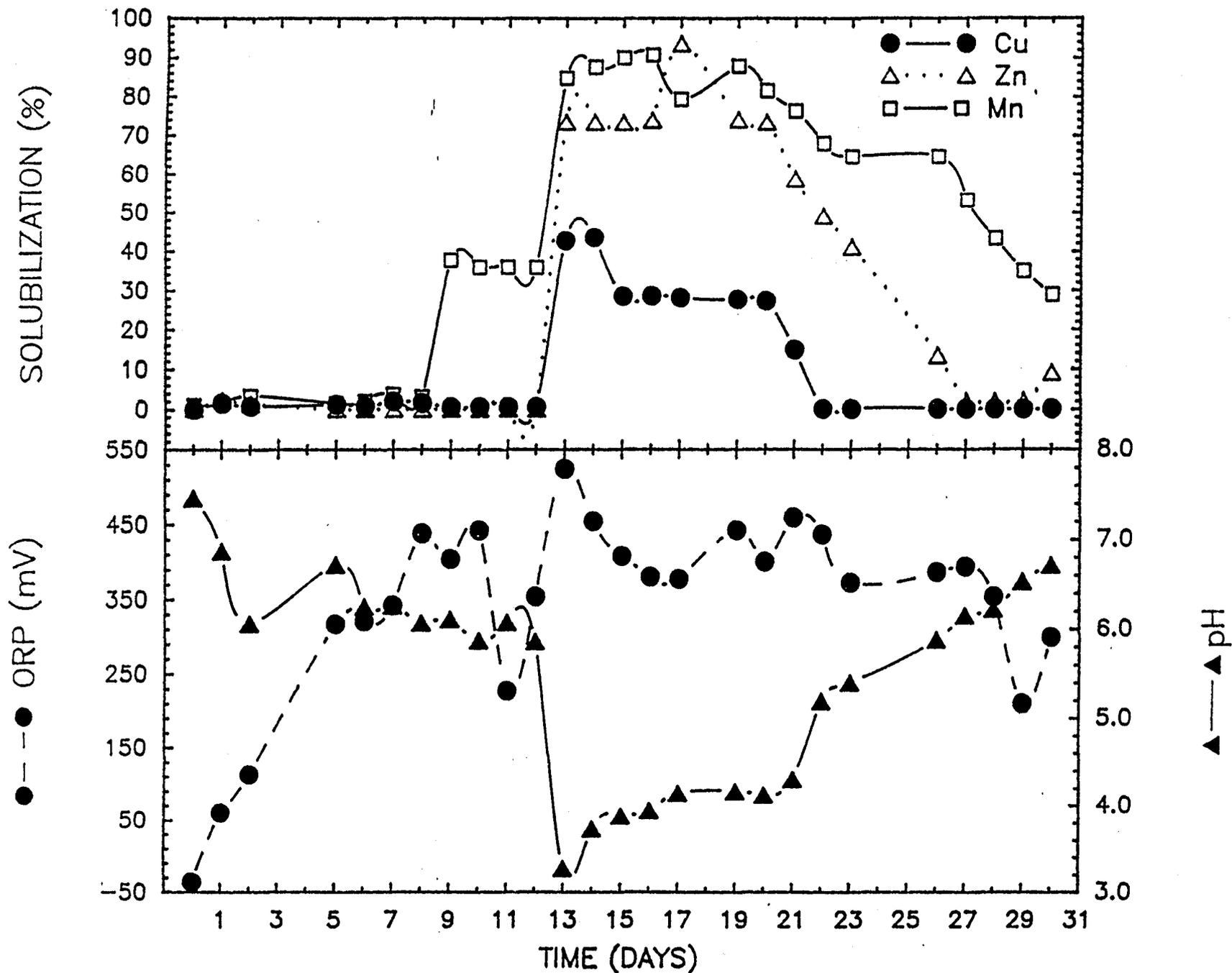


Figure 2: Copper, zinc and manganese solubilization, pH and ORP in beaker 1 where inoculation was made on day 12 (with 39% reduction of volatile solids).

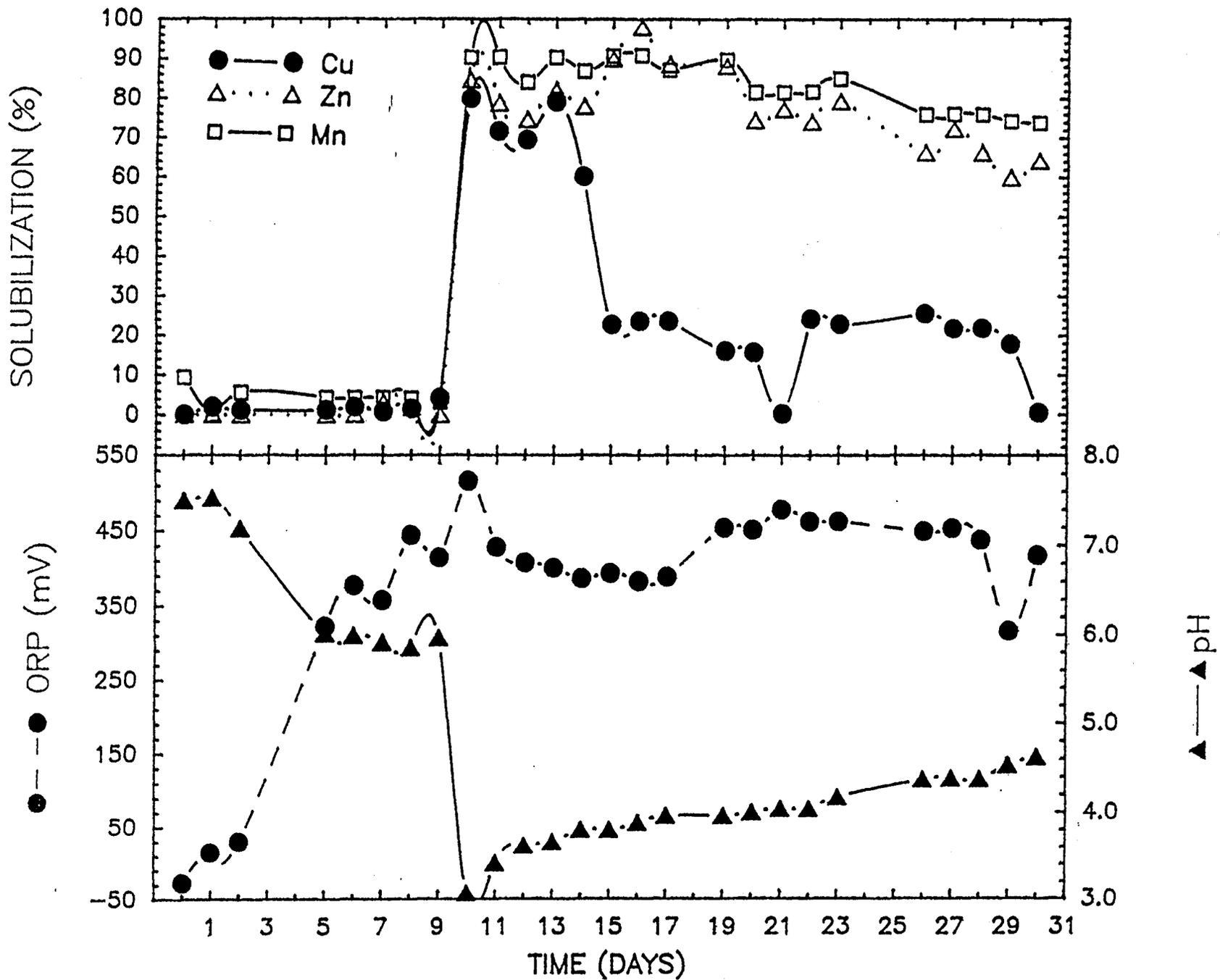


Figure 3: Copper, zinc and manganese solubilization, pH and ORP in beaker 2 where inoculation was made on day 9 (with 35,2% reduction of volatile solids).

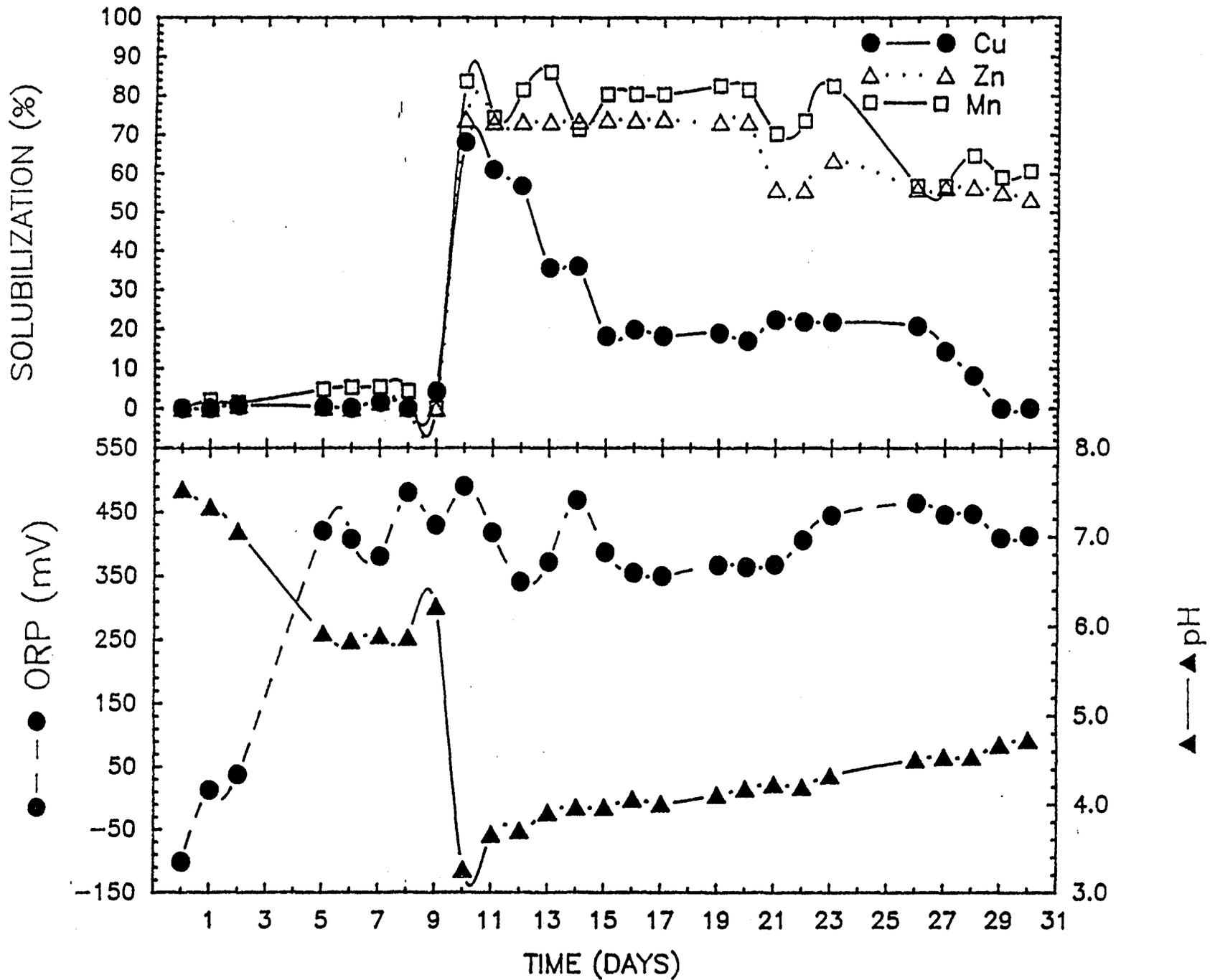


Figure 4: Copper, zinc and manganese solubilization, pH and ORP in beaker 3 where inoculation was made on day 9 (with 32,3% reduction of volatile solids).

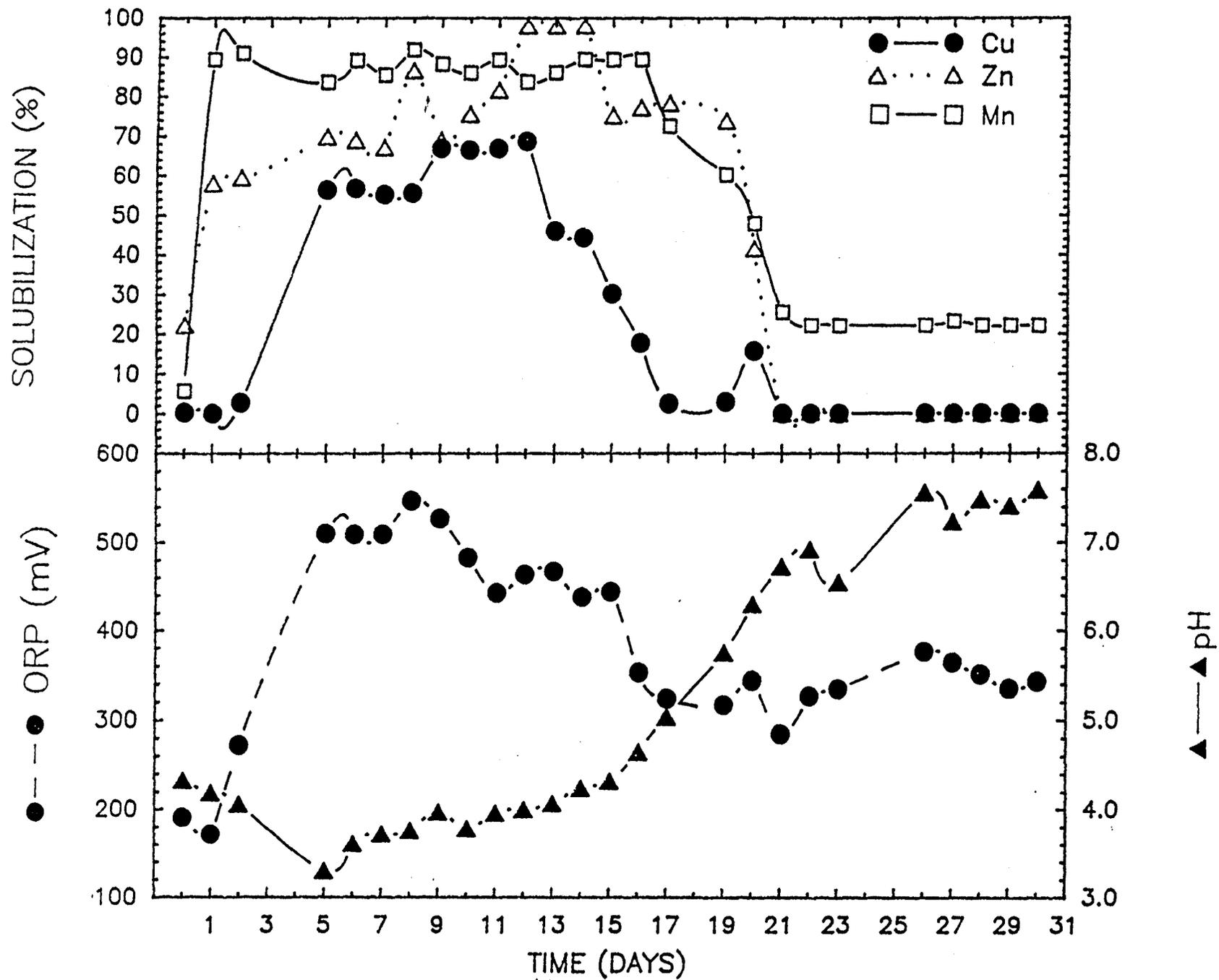


Figure 5: Copper, zinc and manganese solubilization, pH and ORP in beaker 4 where inoculation was made at the beginning of digestion (day 0).

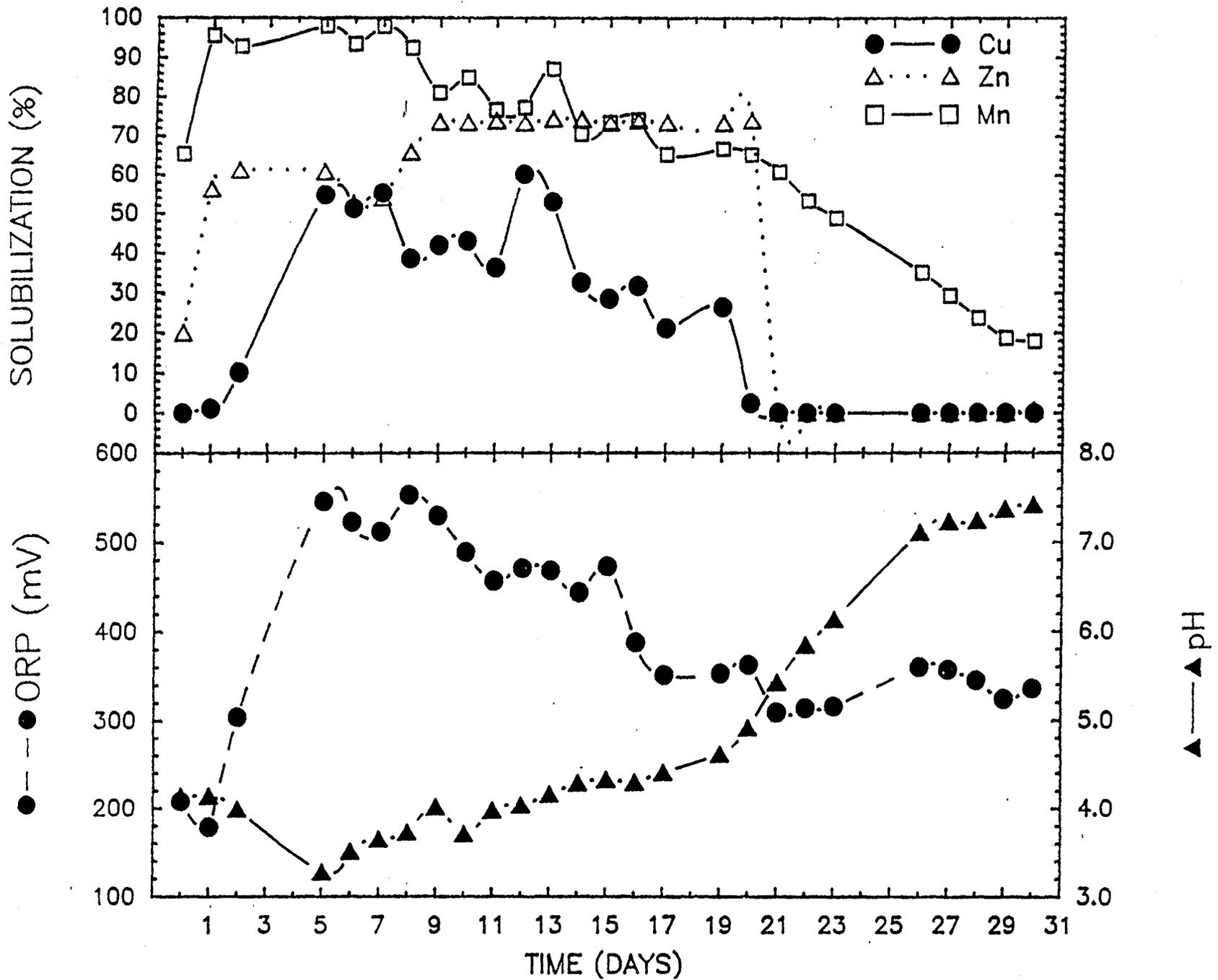


Figure 6: Copper, zinc and manganese solubilization, pH and ORP in beaker 5 where inoculation was made at the beginning of digestion (day 0).

1,4% per day, still accounts for the presence of heterotrophic bacteria able to survive in an acid environment.

### Metal solubilization

Copper being more problematical to make soluble and being present in sludges in concentrations that can overpass guideline norms, its solubilization remains often the restrictive factor for metal solubilization. In this study, in a batch reactor, Cu solubilization took place within a day. Tyagi et al. (1988) required 10 days to remove 75% Cu from anaerobic sludges in a batch reactor. Mercier (1988) required 3 days in a continuous stirred tank reactor (CSTR) to remove 62% Cu from anaerobic sludges. As well, mean solubilization rates for Cu obtained in this study (beakers 1, 2 and 3) remained superior to the highest rates reached by Tyagi et al. (1988) in a batch reactor. They obtained an optimum rate of 5,37 mg/L per day for an initial concentration of 2 300 mg Cu/kg dry sludge. In this study, mean solubilization rates in beakers No 1, 2 and 3 were 7,7 mg/L per day for half this initial Cu concentration, that is 1 022 mg/kg dry sludge. This rapidity in making copper soluble in beakers 1 to 3 is explained by the high ORP values prevailing in the reactors at the moment of thiobacilli inoculation. These conditions were not met in the beakers 4 and 5 at the moment of inoculation.

Zinc is also made soluble within 1 day in batch reactor. Tyagi et al. (1988) needed 10 to 12 days in a batch reactor and Mercier (1988) needed 3 days in a CSTR to make 77% Zn soluble. The solubilization rates for beakers 1, 2 and 3

are also higher than those obtained by those authors. Mn solubilization doesn't seem to be problematic since between 86% and 93% of Mn was made soluble within 1 day.

### Conclusions

Metal solubilization from aerobic sludges is possible. High ORP values prevailing in sludges during aerobic digestion allowed a rapid solubilization of metals, that is within 1 day. ORP confirms to be, in addition to pH, a restricting parameter for Cu solubilization. This also explains why former experiments on anaerobic sludges, in which ORP values are lower ( $\approx -300$  mV), required 10 days instead of 1 as with aerobic sludges to reach the same solubilization percentages. Moreover, these results demonstrate that a low sulfide content in aerobic sludges can be compensated for by the addition of ferrous sulfate. Finally, as mentioned, metal solubilization combined to sludge digestion appeared as a less attractive process accompanied by many difficulties regarding practical application. Given that the solubilization rates are higher in a CSTR than in a batch reactor, the high rates obtained in this study tend to suggest that 1 day in a CSTR with aerobic sludges or 1 to 2 days in a batch reactor would largely suffice to obtain high metal solubilization efficiencies. The high efficiency in batch reactors allow to consider this type of reactor for this process. This has the advantage of being more easy to operate than continuous reactors and also requires less labor work thus reducing operation costs.

Heavy metal solubilization from aerobic sludges can be looked at with optimism and it makes it possible to consider application to agricultural lands as a disposal mode for aerobic sludges.

### Acknowledgements

This research was made possible through grants from Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (grant OGP0003711), the Ministère de l'Éducation of the Province of Québec (grant FCAR EQ-3029) and the Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse (Québec, Canada).

### References

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

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

APHA (1985).

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

BECKETT, P.H.T. and DAVIS, R.D. (1982).

Heavy metals in sludge-are their effects additive? Water Pollution Control, 81: 112-119.

BENLAKHDIM, N. (1987).

Étude des boues des eaux usées: effet des pluies acides et de l'incinération sur leur contenu en métaux lourds. Thèse de Doctorat, Université Laval, Québec, 119 pages.

CHENG, M.H., PATTERSON, J.W. and MINEAR, R.A. (1975).

Heavy metals uptake by activated sludge, Journal of Water Pollution Control Federation, 47(2): 362-376.

COUILLARD, D. (1988).

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

DAVIS, R.D. and CARLTON-SMITH, C. H. (1984).

An investigation into the phytotoxicity of zinc, copper and nickel using sewage sludge of controlled metal content. *Environmental Pollution*, B8: 163-185.

DAVIS, R.D. (1987).

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

DAVIS, R.D. (1986).

Cadmium in sludges used as fertilizer. *Experientia Supplementum*, 50: 55-65.

ENVIRONNEMENT CANADA (1985).

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

EPA (1984).

Environmental regulations and technology. Use and disposal of municipal wastewater sludge. United States Environmental Protection Agency. EPA-625/10-84-003, 76 pages.

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.

HUTCHINS, S.R., DAVIDSON, M.S., BRIERLEY, J.A. and BRIERLEY, C.L. (1986).

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

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

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

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

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

MERCIER, G. (1988).

L'extraction des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration, Master  
Thesis, INRS-Eau, Université du Québec, Ste-Foy, 287 pages.

MOSEY, F.E. (1976).

Assessment of the maximum concentration of heavy metals in crude sewage  
which will not inhibit the anaerobic digestion of sludge. Water Pollution  
Control, 75: 10-20.

NELSON, P.O. (1986).

Studies of the uptake of heavy metals by activated sludge. Dans:  
Proceedings of the International symposium on metal speciations, separations  
and recovery. Chicago (juillet-août, 1986), Industrial Waste Elimination  
Research Center, pp. VIII-69-VIII-76.

NRIAGU, J.O. (1988).

A silent epidemic of environmental poisoning? *Environmental Pollution*,  
50: 139-161.

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

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

SCHELTINGA, H.M.J. (1987).

Sludge in agriculture: the european approach. *Water Science & Technology*,  
19(8): 9-18.

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

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

SOMMERS, L.E. and NELSON, D.W. (1981).

Monitoring the response of soils and crops to sludge applications. Dans:  
Sludge and its ultimate disposal. J.A. Borchardt, W.J. Redman, G.E. Jones  
and R.T. Sprague (eds), Ann Arbor Science Publishers, Ann. Arbor, Michigan,  
pp. 217-240.

STEPHENSON, T. and LESTER, J.N. (1987a).

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

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

Heavy metal removal during the activated sludge process. II. Insoluble metal removal mechanisms, *The Science of the Total Environment*, 63: 215-230.

STOVELAND, S., ASTRUC, M., LESTER, J.N. and PERRY, R. (1979).

The balance of heavy metals through a sewage treatment works. II. Chromium, nickel and zinc. *The Science of the Total Environment*, 12: 25-34.

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

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

TJELL, J.C. (1986).

Trace metal regulations for sludge utilization in agriculture; a critical review. *Communauté Européenne*, EUR 10361; 348-361.

TORMA, A.E. (1986).

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

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. (1987).

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.

WEBBER, M.D. (1986).

Épandage des boues d'épuration sur les terres agricoles - une évaluation. Environnement Canada et Agriculture Canada, Comité d'experts sur la gestion des sols et de l'eau. Burlington (Ontario), 42 pages.

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).

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

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

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

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

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

Étude de la faisabilité du procédé de solubilisation biologique  
des métaux dans les boues anaérobies d'épuration

Couillard, D. et Mercier, G., Tyagi, R.D.

Correspondance à:

D. Couillard

INRS-Eau (Université du Québec)

2700, rue Einstein

Sainte-Foy, Québec

G1V 4C7

### Résumé

La solubilisation biologique des métaux lourds contenus dans des boues d'épuration a été effectuée dans un réacteur en continu à plusieurs temps de séjour (0,5, 0,75 jour). Suite à la filtration des boues traitées, les pourcentages du Cu et du Zn solubilisés sont passés de 91% et 93% à 78% et 77% dans la boue filtrée. Le fer reprécipite en grande partie dans les boues filtrées. Les boues traitées sont faciles à déshydrater. L'indice de filtrabilité ( $r_{0,5}$ ) des boues traitées est 38 fois inférieur à celui des boues anaérobies, sans ajout de polymère. Et les  $r_{0,5}$  obtenus, inférieurs à  $8 \times 10^{12}$  m/kg, permettent la déshydratation des boues sans ajout de polymère par un filtre presse à plateaux ou par centrifugation. L'azote total et le phosphore total ainsi que le phosphore hydrolysable restent inchangés tout au long du traitement. L'ammoniac est perdu à 47% dans le filtrat. La neutralisation des boues traitées et du surnageant contaminé requiert une faible quantité de base. La précipitation sélective de métaux devrait permettre une récupération du Cu contenu dans les boues métalliques générées. Enfin, les résultats obtenus indiquent la préfaisabilité du procédé et une étude à l'échelle pilote devrait permettre la mise à l'échelle réelle du procédé.

#### MOTS CLÉS:

Sewage sludge, Heavy metals, Solubilization, Thiobacillus ferrooxidans

## Introduction

Le traitement des eaux amène la production de boues qui constituent jusqu'à 1% du volume des eaux traitées (Davis, 1986). De plus, avec la mise sur pied de nouveaux systèmes d'épuration des eaux usées (Couillard, 1988a; Couillard et al., 1986; Crowley et al., 1986), la production des boues d'épuration ne cesse de croître (Couillard, 1989; 1988b). Les divers modes de disposition de ces boues sont peu nombreux. Celles-ci peuvent être soit incinérées, enfouies dans des sites sanitaires ou encore être utilisées pour l'épandage agricole et sylvicole. L'incinération se révèle être un mode coûteux, entraînant des problèmes de pollution d'air (Scheltinga, 1987) et de disposition des cendres contaminées. L'enfouissement sanitaire amène des problèmes de site de plus en plus difficiles à trouver, de même qu'une contamination possible de la nappe phréatique.

Comme mode de disposition, l'épandage agricole présente l'avantage d'utiliser les capacités fertilisantes des boues (Davis, 1987; Wong and Henry, 1984a) tout en prévenant l'érosion des sols par l'apport de matière organique, sans les désavantages des autres modes de gestion des boues.

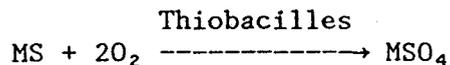
Étant donné que la concentration en métaux lourds dans les boues d'épuration peut être élevée (Stephenson et Lester 1987a, 1987b; Theis et Hayes, 1980; Oliver et Cosgrove, 1974), une décontamination de celles-ci est nécessaire afin d'éviter que les métaux lourds ne s'accumule dans la végétation puis dans la chaîne alimentaire (Jenkins et al., 1981; Hayes et al., 1980). En fait plus de 50% des boues au Québec (St-Yves et Beaulieu, 1988) en Ontario (Wong et Henry,

1984b) et aux États-Unis (Lue Hing et al., 1980) dépassent la norme tolérée pour au moins un des métaux.

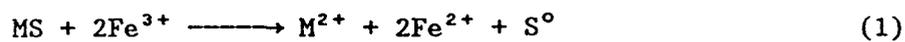
Les procédés d'extraction des métaux par solubilisation biologique sont étudiés depuis plusieurs années dans le domaine de la biohydrométallurgie (Torma, 1986; Guay et Silver, 1977). Ces types de procédé présentent l'avantage d'être économiques et faciles à utiliser. De plus, ils peuvent assurer la solubilisation du Cu, ce que les procédés chimiques ne sont pas aptes à faire pour les boues anaérobies.

L'un des principaux microorganismes impliqués dans la solubilisation biologique est Thiobacillus ferrooxidans, isolé par Colmer et Hinkle (1947). Ces microorganismes assurent l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique et des sulfures de métaux en sulfates (Harrison, 1982; Ingledew, 1982).

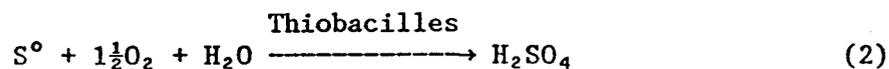
Les mécanismes d'action des bactéries peuvent être directs ou indirects (Torma, 1986; Lundgren et Silver, 1980). Dans le mode direct, les sulfures de métaux qui sont généralement insolubles, sont transformés suite à l'action des bactéries, en sulfates de métaux:



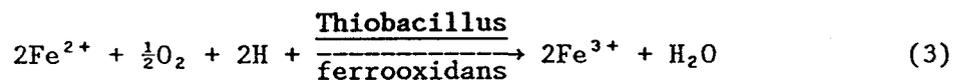
Tandis que dans le mode indirect, dans un premier temps les sulfures de métaux sont oxydés de façon purement chimique, par les ions de fer ferrique:



Puis les bactéries oxydent le  $S^{\circ}$  produit en  $H_2SO_4$ :



et le  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$ :



Et à partir du fer ferrique ainsi produit le cycle peut recommencer et se répéter.

Les métaux lourds contenus dans les boues anaérobies sont soit liés à la masse cellulaire ou précipités sous forme de sels inorganiques (Theis et Hayes, 1980). Et ces métaux précipités qui sont surtout sous forme de sulfures de métaux, (excepté pour le Cr), (Hayes et Theis, 1978), sont transformés par les bactéries et par la baisse de pH produite par le  $H_2SO_4$  formé, en sulfate de métaux, pour la plupart solubles. C'est sous cette forme soluble que les métaux peuvent être extraits des boues à l'aide d'une séparation solide-liquide.

Jusqu'à maintenant, la solubilisation biologique des métaux dans les boues anaérobies effectués dans des réacteurs en fournée prenait 8 jours (Tyagi et al., 1988; Tyagi et Couillard, 1987; Wong et Henry, 1984a, 1984b). L'utilisation d'un réacteur en continu avait permis de diminuer ce temps à 3

jours (Couillard et al., 1989a; Mercier, 1988). Et enfin, l'optimisation des paramètres a réduit le temps de séjour à 0,75 jour (Couillard et Mercier, 1989). Ce court temps de séjour et les avantages économiques que présentent le procédé biologique par rapport aux autres types de procédés et modes de disposition des boues (Couillard et Mercier, 1989) est très prometteur quant à l'utilisation des boues décontaminées pour l'épandage agricole.

Ce travail vise l'étude du procédé d'enlèvement des métaux en entier, i.e. à partir des boues digérées jusqu'à la déshydratation des boues décontaminées et le recyclage des boues de métaux.

Un bilan sur les métaux avant et après la filtration est effectuée. Des études sur la séparation solide-liquide sont faites de même que l'évaluation des diverses techniques de séparation solide-liquide applicables. Une diminution de la quantité d'acide est expérimentée et le devenir des éléments nutritifs des boues est suivi. Des essais de neutralisation des boues acides et du surnageant sont faits. Enfin, les caractéristiques et le potentiel de recyclage des boues métalliques sont examinées.

## Matériel et Méthode

### Procédé expérimental

La figure 1 illustre le montage expérimental utilisé pour la solubilisation biologique des métaux lourds dans les boues anaérobies. Celle-ci s'est effectuée dans un réacteur en continu à des temps de séjour de 0,5 et 0,75 jour. Le temps de séjour ( $\bar{t}$ ) est défini comme le volume du réacteur (V) divisé

par le débit (Q). L'expérience est effectuée sur une durée de  $6 \times \bar{t}$ , et c'est la moyenne des trois derniers  $\bar{t}$  qui sert au calcul du pourcentage de métaux solubilisés. Les boues de l'alimentation sont légèrement mélangées et maintenues acidifiées avec  $H_2SO_4$  5% v/v, à un pH=4,5, avec un contrôleur de pH Cole Palmer no 7142. La préaération s'est avérée inutile, contrairement à ce qui avait été trouvé par Wong et Henry (1984a, 1984b, 1983). Le réacteur est maintenu à une température de 30°C.

Tous les ajouts et retraits entre les différents compartiments du réacteur sont exécutés par des pompes Materflex, sur l'ordre d'un microprocesseur Chronrol à 4 circuits programmables. Le volume du réacteur est de 30 L. L'agitation du réacteur est maintenue à 300 rpm et l'aération à 0,5 VVM (volume d'air par volume de réacteur par minute).

Un substrat, le  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  est ajouté dans le réacteur à une concentration de 4 g/L. La décantation de la boue traitée se fait à l'intérieur d'un entonnoir de 3,5 L sur des périodes n'excédant pas 90 minutes. Une partie (20%), sera pompée pour être recyclée dans le réacteur. L'autre partie subira une séparation solide-liquide. Les deux fractions ainsi obtenues seront neutralisées à pH = 7 dans le cas de la boue solide décontaminée et à pH = 10 dans le cas du surnageant contaminé.

#### Souche bactérienne et boues utilisées

La souche bactérienne utilisée lors de toutes les expériences est une souche de Thiobacillus ferrooxidans (ATCC, 19859), pré-acclimatée à la croissance sur des boues anaérobies, dans lesquelles le  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  est ajouté. Une souche mixte

s'est sans doute développée lors des essais car les boues ne sont pas stérilisées.

Les boues utilisées proviennent du digesteur anaérobie de Valcartier. Le pourcentage de solides totaux moyens est 1,9% à 0,5 jour et 1,8% à 0,75 jour.

#### Techniques d'échantillonnage et de mesure

Pour tous les temps de séjour, des mesures de pH et POR sont prises avec un pH mètre Fisher Accumet Modèle 805 MP. La concentration en  $O_2$  prise avec un oxymètre YSI modèle 54 (YSI, 1970) et l'aération sont déterminées deux fois par jour. De plus, 25 mL de boue provenant du réacteur et de l'alimentation sont prélevés pour l'analyse des métaux lourds (Cu, Zn, Ni, Cd, Pb et Cr). Ces échantillons sont centrifugés 10 minutes à 17 000 g et le surnageant est transféré dans des cuvettes de 26 ml avec 0,2 mL  $HNO_3$  concentré puis entreposé à 4°C jusqu'à l'analyse des métaux. Les métaux lourds sont analysés sur un spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme modèle AA-575 de la compagnie Varian, selon les directives de l'APHA (1985). Les métaux totaux dans les boues sont analysés après avoir digéré 10 mL de boue avec 10 mL de  $HNO_3$  conc., 5 mL de HF conc. et fumé à sec avec 5 mL de  $HClO_4$  conc.

Tout au cours des temps de séjour, les solides totaux (ST), volatils (SV) et inertes (SI) sont déterminés dans le réacteur, sur les boues traitées déshydratées et le surnageant contaminé, toujours selon les directives de l'APHA (1985).

L'azote total (NTK), ammoniacal, les nitrates-nitrites et le phosphore total sont déterminés par l'auto-analyseur Technicon sur les boues à l'entrée et déshydratées, selon la méthode décrite dans l'APHA (1985). La détermination du phosphore hydrolysable se fait après une hydrolyse en milieu acide à chaud (EPA, 1979a).

#### Essais de filtration et de neutralisation

Des essais de filtrabilité avec du Percol 757 (polyacrylamide cationique) sur les boues traitées, ont été faits pour les temps de séjour de 0,5 et 0,75 jour (Méthode no 806, Degremont 1978). Ce test permet le calcul du coefficient de résistance spécifique à la filtration sous 0,5 atmosphère ( $r_{0,5}$ ). Ce coefficient provient de  $r_{0,5} = \frac{2a PS^2}{\eta C}$ .

où  $a$  = pente de graphique ayant pour ordonnée,  $T_x/V_x - V_0$  ( $T$  = temps et  $V_x$  = volume au temps  $x$ ) et pour abscisse, le volume filtré ( $V_x$ ). L'unité de  $a$  est  $s/m^6$ .

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

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

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

$C$  = concentration en solides en  $kg/m^3$  (de 16,7 à 28,4)

Et  $r$  est exprimé en  $m/kg$ .

Les boues déshydratées et le filtrat obtenus sont analysés pour les paramètres; Cu, Zn, Mn, Fe, Cd, Ni, Pb, Cr, NTK,  $NH_4^+$ ,  $P_{total}$  et  $P_{hydrolysable}$ . Sur le

filtrat contaminé, des essais de neutralisation à pH=10 ont été effectués avec de la chaux en solution à 5% et du NaOH 0,25M. De même, la décantabilité des boues métalliques a été évaluée à partir de l'indice du volume des boues (IVB). Cet indice (mL/g), est mesuré à partir du volume des boues décantées (VBC) et de la teneur en matière en suspension (MES), déterminés respectivement selon les méthodes 213B et 209 de l'APHA (1985). Enfin, la composition métallique ainsi que les teneurs en carbone, azote et soufre des boues métalliques ont été trouvées.

## Résultats et Discussion

Le procédé d'extraction des métaux lourds prévu, en entier, pour les boues d'épuration, est illustré à la figure 2.

### Bilan sur les métaux

L'étude des facteurs influençant la solubilisation des métaux comme tels, de même que la détermination du meilleur taux de solubilisation au temps de séjour de 0,75 jour ont été publiés dans d'autres travaux (Couillard et Mercier, 1989). La figure 3 illustre le bilan effectué sur les métaux lors du temps de séjour 0,75 jour dans le CSTR. Ce bilan permet de prédire s'il y a reprécipitation des métaux après la filtration. Les moins bons pourcentages de solubilisation obtenus après filtration pourraient s'expliquer par une détérioration des conditions lors de la filtration (soit une diminution de l'ORP). Ces résultats indiquent une légère précipitation du Cu et du Zn lors de la déshydratation. Ainsi, le Cu et le Zn passent de 91 et 93% solubilisés dans le réacteur à 78 et 77% solubilisés après que la filtration ait eu lieu. Il semble qu'il y ait un léger apport de Zn et de Mn, provenant du substrat ajouté, le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Mais cette contamination n'est pas inquiétante puisque le Zn et le Mn sont enlevés à 77% et 97% respectivement dans la boue traitée. Le Mn ne reprécipite pas étant donné sa valeur de seuil de pH élevée. En effet, cet élément reprécipiterait seulement à un pH au-dessus de 8,6 (Couillard et al., 1989b).

Le cadmium ne reprécipite pas, la boue finale étant décontaminée à 75%, alors que le chrome reste accumulé dans les boues. De même, le Pb n'est pas

solubilisé, et les analyses montrent une légère contamination lors des manipulations puisque le substrat n'en contient pas. Le pourcentage de Ni retrouvé dans le filtrat aurait dû donner une boue traitée ayant une teneur de 3,5 mg Ni/kg sec alors qu'elle en contient 16 mg Ni/kg. Mais, avec de si faibles concentrations (23 mg Ni/kg sec dans la boue initiale ou 0,43 mg/L), une contamination de 0,10 mg/L cause un écart de 23%. Donc, en réalité, la contamination n'est que de l'ordre de 0,1 ou 0,2 mg/L dans le réacteur. Le fer, pour sa part, reprécipite en grande partie dans les boues traitées. Mais la présence de Fe dans les boues traitées ne pose pas de problème, au contraire, le Fe serait requis en quantité significative comme élément ayant des effets bénéfiques pour la croissance des plantes (Matthews, 1984).

Donc, globalement le bilan effectué à 0,75 jour démontre un bon fonctionnement du procédé à ce temps de séjour et il y a peu de reprécipitation des métaux lors de la déshydratation. Mais selon des travaux antérieurs de Mercier (1988), la séparation des métaux doit s'effectuer rapidement après que les métaux aient quitté le réacteur soit en quelques heures. Sinon les métaux dont surtout le Cu, reprécipiteront.

#### Tests de filtrabilité

Une fois la solubilisation des métaux effectuée, les boues traitées doivent être déshydratées afin de pouvoir séparer les boues décontaminées du surnageant contenant les métaux. Selon Mercier (1988), la décantation est un mode de séparation inefficace car trop long dans le cas des boues traitées et inapte à obtenir des gâteaux à fortes siccités. L'indice de filtrabilité  $r_{0,5}$  obtenu à

partir des tests de filtration permet de prédire à partir de la littérature quelle technologie est applicable pour la séparation solide-liquide des boues de même que l'effet d'ajout de polymère pour aider à la déshydratation de ces boues. Plus l'indice  $r_{0,5}$  est faible, plus la boue est facile à déshydrater. La figure 4 indique l'effet de l'ajout de polymère sur l'indice de filtrabilité des boues traitées ou non traitées au temps de séjour de 0,75 jour. Alors que la figure 5 illustre ces mêmes effets à 0,5 jour lors d'un bon et d'un mauvais fonctionnement, i.e. lorsque les conditions de pH et de POR sont optimales et non optimales. D'après la figure 4, les boues ayant subi le traitement de solubilisation des métaux sont beaucoup plus faciles à déshydrater que les boues anaérobies non traitées. Surtout, lorsque l'ajout de polymère est faible. En fait, il y a un rapport de 38 entre l'indice de filtrabilité des boues anaérobies et celui des boues traitées, lorsqu'il n'y a aucun ajout de polymère. Cette plus grande facilité des boues traitées à se déshydrater pourrait s'expliquer par l'utilisation de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  comme substrat. En effet, le sulfate ferreux est parfois utilisé comme aide flocculant (Degrémont, 1978). Tandis que les résultats présentés à la figure 5, suggère que le procédé de solubilisation interviendrait également comme tel, dans la facilité des boues à se déshydrater. L'indice de filtrabilité se détériore, en effet, lorsque le réacteur fonctionne dans des conditions non-optimales, i.e. au jour 2 du temps de séjour de 0,5 jour, qui correspond à un mauvais fonctionnement du réacteur avec de basses valeurs de POR et de hautes valeurs de pH. Et lorsque le réacteur fonctionne dans de bonnes conditions (jour 0), le  $r_{0,5}$  est plus faible, indiquant une déshydratation plus facile des boues traitées.

Pour ce qui est de l'utilité d'ajouter du Percol, pour aider à la déshydratation des boues traitées, les résultats présentés aux figures 4 et 5

montrent bien que l'ajout de Percol n'a pas d'effet majeur sur l'indice de filtrabilité. En fait, selon Degrémont (1978), il est possible d'éviter l'ajout de polymère si le  $r_{0,5}$  est plus petit que  $8 \times 10^{12}$  m/kg, lorsqu'un filtre presse à plateaux est utilisé. Ce point est important pour la faisabilité économique du procédé puisque l'ajout de polymère aurait représenté un coût non négligeable; soit 16,50 \$CAN/tonne sèche de boues traitées pour l'ajout 3 kg de Percol 757 (Couillard et al., 1988).

La technologie employée pour la séparation solide-liquide des boues traitées devra être économique en plus d'être résistante à la corrosion étant donné l'acidité des boues séparées (pH = 2,5 à 3). Les divers modes envisagés sont présentés au tableau 1. Les coûts sont calculés selon les mêmes méthodes que l'EPA (1979b) et après obtention des coûts (actualisés en 1987) auprès des compagnies.

L'utilisation de filtre presse à bandes a été rejetée étant donné que cet appareil a trop de pièces métalliques pour songer à l'utiliser pour la déshydratation de boues acides. Selon l'EPA (1979b), la filtration sous vide est difficilement applicable, dans le cas d'une boue contenant moins de 30 kg/m<sup>3</sup> (3%) de solide. Ce qui est le cas ici, puisque les boues ont une concentration moyenne de 1,85% de solides totaux. La centrifugation sans ajout de polymères, est estimée par Wong et Henry (1984b) comme la meilleure solution pour la déshydratation des boues traitées. En fait, techniquement la centrifugation et la filtration sous pression (filtres à plateaux) sont possibles. Dans les deux cas, il est possible d'obtenir des instruments résistant à la corrosion.

Mais vu le coût plus élevé de la centrifugation (voir tableau 1), le filtre presse à plateaux est favorisé comme technologie à utiliser pour la séparation solide-liquide des boues traitées. De plus, les coûts sauvés pour le transport des boues déshydratées dans le cas du filtre presse à plateaux, où près de 40% de solides totaux devraient être obtenus pour la boue déshydratée, avantagent ce type de filtre par rapport à des filtres sous vide dans le cas, où le pourcentage de solides totaux assez élevé permettrait son utilisation. Ces derniers sont moins chers, mais beaucoup plus coûteux pour ce qui a trait au transport des boues, étant donné le plus faible pourcentage de solides obtenus (15%) pour les boues déshydratées. Enfin, étant donné l'importance cruciale du temps pris pour la déshydratation, vu une reprecipitation des métaux possible (Mercier, 1988), des essais avec une centrifugeuse ainsi qu'un filtre presse à plateaux à l'échelle pilote sont recommandés. Ceci afin d'évaluer de façon certaine avec tous les facteurs en main, la meilleure technologie à utiliser. Il est très important de noter que le prix de cette séparation solide-liquide ne peut être imputé totalement au présent procédé. À l'heure actuelle, la plupart des usines effectuent une telle déshydratation des boues trop contaminées pour l'épandage, afin d'en disposer soit par l'enfouissement sanitaire ou par incinération.

#### Consommation d'acide

La réduction du pH à l'entrée à 4,5 au lieu de 4,0 a permis de diminuer la consommation d'acide à 0,072 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par gramme de boue sèche si les boues du digesteur ne sont pas chaulées. Avec cette concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la consommation d'acide utilisée par le procédé est inférieure par un facteur de 7 aux quantités requises par les procédés chimiques soit de 0,5 g à 0,8 g d'acide

par gramme de boue sèche (Tyagi et al., 1988; Wong et Henry, 1984b; Jenkins et al., 1981).

#### Valeur fertilisante des boues traitées

Étant donné que la valorisation agricole des boues traitées est préconisée, la valeur fertilisante des boues est importante. C'est dans le but de vérifier la conservation de cette valeur fertilisante que le devenir des éléments nutritifs contenus dans les boues, c'est-à-dire l'azote et le phosphore a été suivi tout au long du procédé.

Le tableau 2 illustre les quantités des différentes formes d'azote et de phosphore trouvées avant et après le traitement de solubilisation des métaux, de même que la quantité perdue dans le filtrat.

D'après le tableau 2, il ne semble pas y avoir de diminution d'azote total entraînée par le procédé et ce, malgré une perte de 11% du NTK initial dans le filtrat. Cette perte d'azote (rapport  $\text{NH}_4^+/\text{NTK}$ ) se retrouve à 100% sous forme de  $\text{NH}_4^+$  (voir tableau 2). L'azote ammoniacal subit une perte réelle dans le filtrat de 47% car sa solubilité est forte. Le surplus d'azote total trouvé à la fin du traitement pourrait s'expliquer par le fait que T. ferrooxidans peut compenser les pertes d'azote soluble dans le filtrat en fixant l'azote atmosphérique; i.e. réduction du  $\text{N}_2$  moléculaire en  $\text{NH}_4^+$ , puis incorporation du  $\text{NH}_4^+$  dans les cellules (Mackintosh, 1978). L'azote total se trouve ainsi augmenté. Il est à remarquer que T. ferrooxidans peut utiliser les ions ammoniums pour son métabolisme (Harrison, 1982). De plus, les conditions aérobies prévalant lors du procédé de solubilisation des métaux peuvent

également justifier la diminution du rapport  $N-NH_4^+/NTK$  dans les boues finales. Le rapport  $N-NH_4^+/NTK$  passe en effet de 24% à 10%. Ce qui permet de penser que l'ammoniac est en partie transformée en nitrates. Il est à noter que les boues traitées sont moins odorantes car leur teneur en ammoniac est plus faible. Enfin, le retour en tête de station du surnageant où il sera dilué 100 fois, évitera les pertes de  $NH_4^+$  dans le milieu.

Tout le phosphore total contenu dans les boues se retrouve dans les boues filtrées puisqu'il n'y a quasiment pas de perte dans le filtrat. Donc, le procédé de solubilisation ne semble pas entraîner de perte de cet élément qui est ainsi conservé pour le potentiel fertilisant des boues.

Plus de 90% du phosphore total est hydrolysable. Il n'y a pas de perte de phosphore hydrolysable et le gain de 6,3% pourrait s'expliquer par une hydrolyse faite au cours du procédé qui se déroule en milieu acide. Et le fait que 97% du phosphore retrouvé dans les boues est sous forme hydrolysable, indique que le phosphore sera accessible aux plantes à plus ou moins long terme. Ceci étant donné que l'hydrolyse donne une indication de ce qui sera disponible aux plantes après la décomposition des boues.

#### Neutralisation du pH des boues et précipitation des métaux

Le procédé de solubilisation des métaux s'effectuant en milieu acide (pH = 2,5 à 3), une fois déshydratées, les boues et le surnageant doivent être neutralisés. Ceci afin de permettre dans le cas des boues, leur épandage à un pH neutre sur les terres agricoles, et dans le cas du surnageant, une récupération des métaux seulement possible à pH basique.

Donc, les essais de neutralisation ont été effectués à  $\text{pH} = 7$  dans le cas des boues, et à  $\text{pH} = 10$  dans le cas du surnageant. Ceux-ci ont été faits avec de la chaux ( $\text{CaOH}_2$ ) et de la soude caustique ( $\text{NaOH}$ ). Les résultats sont présentés au tableau 3. Dans les deux cas, la consommation de chaux est à peu près égale à celle du  $\text{NaOH}$ .

La neutralisation du filtrat entraîne la formation de boue métallique. L'indice du volume des boues (IVB) utilisé en traitement des eaux pour les boues activées, permet d'évaluer la qualité de cette décantation. Les résultats obtenus lors de la neutralisation avec le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et le  $\text{NaOH}$  (0,25M) de même que la quantité de boue métallique produite, les matières en suspension trouvées dans le filtrat et les indices de filtrabilité ( $r_{0,5}$ ) des boues métalliques décantées ( $r_{0,5}$ ) sont présentés au tableau 4. Peu importe la base employée, les boues formées sont identiques avec un même IVB. Selon la littérature sur les boues activées (Tardat-Henry et Beaudry, 1984) un IVB de 200 mL/g est considéré problématique. Cependant, malgré les IVB de 276 et 273 mL/g trouvés ici, la décantation semble bien se faire. En fait, d'après la formule de l'IVB, c'est la quantité de MES au dénominateur qui influence la valeur de l'IVB. Or, dans le cas des boues activées, la quantité de MES retrouvé est plus élevée en général (2 000 à 2 500 mg/L) que dans le cas des boues métalliques (630 à 1 200 mg/L). Ainsi un IVB de 273, à 1 000 mg/L de MES est identique à un IVB de 162 avec 2 000 mg/L de MES. C'est donc dire qu'un IVB de 273 correspond à une bonne décantation.

La différence de production de boues selon le type de base employé n'est pas suffisante pour élaborer des conclusions quant aux meilleurs types de base à employer. Vu leur faible pourcentage de solides totaux ( $\approx 1\%$  ST), les boues

métalliques doivent être déshydratées afin d'obtenir un gâteau avec un pourcentage de solides totaux plus élevés ( $\approx 50\%$  ST). Les indices de filtrabilité trouvés (voir tableau 4) sont assez faibles pour permettre d'envisager la déshydratation par filtre presse à plateau sans ajout de polymère (Degrémont, 1978). Mais comme 1% ST minimum est requis pour l'usage de ce filtre, une décantation de plusieurs heures permettra d'atteindre ce pourcentage de solides.

La composition des 0,9 g/L de boues métalliques produites est aussi indiquée au tableau 4, de même que la teneur en métaux du surnageant obtenu. La quantité de boue produite représente 3t/jour (50% ST) pour une usine ayant un débit d'eau usée de 388 000 m<sup>3</sup>/d. Ce qui est un faible tonnage puisqu'il constitue 2,8% (3 t à 50% ST/109 t à 30% ST) du volume des boues traitées. La forte teneur en fer de ces boues nuit au recyclage du Cu. Afin de contourner le problème et d'obtenir une boue assez concentrée en Cu pour permettre sa récupération, la précipitation sélective est envisagée. Selon cette méthode (Vachon et al., 1987), le fer est précipité à pH = 6 et les autres métaux à pH = 9,5. Le précipité de fer ferrique obtenu pourra être recyclé dans une compagnie de métaux ferreux ou encore être enfoui dans un site adéquat.

La teneur en métaux du surnageant provenant de la déshydratation des métaux est 4 mg/L pour le Fe, 0,9 mg/L pour le Cu et de 0,2 pour le Pb. Le retour du surnageant en tête de station permettrait sa dilution par un facteur de 100 faisant passer les concentrations de Cu et de Pb à 0,009 et 0,002 mg/L respectivement. Sachant que les valeurs toxiques pour les boues activées sont de 1,0 mg/L pour le Cu et 0,1 mg/L pour le Pb (Couillard, 1988c), le traitement

secondaire ne devrait pas être affecté par ce retour en tête de station du surnageant.

### Conclusion

Le bilan effectué sur les métaux a permis de confirmer que la déshydratation des boues traitées n'entraînait d'une faible reprécipitation des métaux. De plus, ce bilan démontre bien que la séparation solide-liquide doit être effectuée avec beaucoup de soin.

Les tests de filtrabilité ont permis de conclure à un faible indice de filtrabilité des boues traitées. Ainsi, aucun ajout de polymère n'est requis pour aider la déshydratation. Une déshydratation par centrifugation ou par filtre presse à plateaux est envisageable. Des essais à l'échelle réelle devraient permettre de déterminer la meilleure technologie à employer.

La neutralisation des boues devra être faite avec de la chaux, étant donné que celle-ci est beaucoup moins chère que la soude caustique; soit 80,45\$ CAN/t sèche pour la chaux par rapport à 780,00\$ CAN/t pour le NaOH. Les boues métalliques produites décantent bien et une précipitation sélective des métaux devrait permettre le recyclage de celles-ci. Au niveau des éléments nutritifs, il ne semble y avoir aucune perte de l'azote total et du phosphore lors du procédé. Au contraire, il y a même une légère augmentation de l'azote total, probablement due à la capacité de T. ferrooxidans de fixer l'azote moléculaire. La perte de  $\text{NH}_3$  lors de la filtration devrait rendre les boues moins odorantes et diminuer les pertes de  $\text{NH}_3$  dans l'air et dans l'eau lors de l'épandage. Enfin, vu les coûts compétitifs du procédé et les résultats techniques de cette étude, l'intérêt et la préfaisabilité du procédé d'enlèvement des métaux lourds sont démontrés. Il semble donc que maintenant

une étude à l'échelle pilote devrait permettre de conclure à la faisabilité du procédé à l'échelle réelle.

#### **REMERCIEMENTS**

Les auteurs adressent leurs remerciements au Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (subvention CRSNG OGP0003711), au Fonds pour la Formation des Chercheurs et l'Aide à la Recherche (subvention FCAR EQ-3029) et au Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse (Québec) pour leurs participations financières.

REFERENCES

APHA (1985).

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

COLMER, A.R. and HINKLE, M.E. (1947).

The role of microorganism in acid mine drainage. Science, 106: 253-256.

COUILLARD, D. (1989).

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

COUILLARD, D. and MERCIER, G. (1989).

Comparison of a CSTR and airlift reactors, for the bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge. Soumis pour publication dans Water Research.

COUILLARD, D., MERCIER, G. and TYAGI, R.D. (1989a).

Heavy metal removal from sewage sludge. Soumis pour publication dans Environmental Pollution.

COUILLARD, D., CHARTIER, M. and MERCIER, G. (1989b).

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

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. (1988c).

Effets des chocs hydrauliques et toxiques des eaux usées de ruissellement pluvial urbain sur un système de traitement des eaux. *The Canadian Journal of civil Engineering*, soumis pour publication.

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

Étude du procédé de solubilisation des métaux avec du sulfate ferreux résiduaire du raffinage des métaux, Rapport Scientifique No 265, INRS-Eau, Ste-Foy, 172 p.

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.

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.

DAVIS, R.D. (1987).

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

DAVIS, R.D. (1986).

Cadmium in sludges used as fertilizer. Experientia Supplementum, 50: 55-65.

DEGRÉMONT (1978).

Mémento Technique de l'eau. 8e édition. Degrémont, Paris.

EPA (1979a).

Methods for Chemical Analysis of water and waste, EPA-600/479-020, Méthode page 365.2-5.

EPA (1979b).

Process Design Manual Sludge Treatment and Disposal. United States Environmental Protection Agency, EPA 625/1-79-011, Municipal, Environmental Research Laboratory, Cincinnati, Ohio 45268.

GUAY, R. and SILVER, M. (1977).

Ferrous iron oxidation and uranium extraction by Thiobacillus ferrooxidans. Biotechnology and Bioengineering, 19: 727-740.

HARRISON, A.P. Jr (1982).

Genomic and physiological diversity among strains of Thiobacillus ferrooxidans and genomic comparison with Thiobacillus thiooxidans, Archives Microbiology, 131: 68-76.

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.

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.

INGLEDEW, J.W. (1982).

Thiobacillus ferrooxidans, the bioenergetics of an acidophilic chemolithotroph. Biochimica et Biophysica Acta, 683: 89-117.

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.

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

Industrial waste pretreatment and EPA cadmium limitations. Journal of Water Pollution Control Federation, 52(10): 2538-2551.

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

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

MACKINTOSH, M. (1978).

Nitrogen fixation by Thiobacillus ferrooxidans, Journal of General Microbiology, 105: 215-218.

MATTHEWS, P.J. (1984).

Control of Metal application rates from sewage sludge utilisation in agriculture. CRC Critical Reviews in Environmental Control, 14: 199-250.

MERCIER, G. (1988).

L'extraction biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration. Mémoire de maîtrise ès Sciences de l'eau, INRS-Eau, Université du Québec, Ste-Foy, 287 p.

OLIVER, B.G. and COSGROVE, E.G. (1974). The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. Water Research, 8: 869-874.

SCHELTINGA, H.M.J. (1987).

Sludge in agriculture: the european approach. Water Science & Technology, 19(8): 9-18.

STEPHENSON, T. and LESTER, J.N. (1987a).

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

STEPHENSON, T. and LESTER, J.N. (1987b).

Heavy metal removal during the activated sludge process. II. Insoluble metal removal mechanisms, The Science of the Total Environment, 63: 215-230.

ST-YVES, A. et BEAULIEU, R. (1988). Caractérisation des boues de 34 stations d'épuration des eaux usées municipales (jan. fév. 1988). Ministère de l'Environnement du Québec, Direction générale de l'assainissement des eaux, Direction de l'assainissement agricole, no 262.

TARDAT-HENRY, M. et BEAUDRY, J.P. (1984).

Chimie des eaux. Les éditions Le Griffon d'argile inc., Ste-Foy, Québec, 341 p.

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

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

TORMA, A.E. (1986).

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

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. and COUILLARD, D. (1987).

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

VACHON, D., SIWIK, R.S., SCHIMDT, J. and WHEELAND, K. (1987).

Treatment of acid mine water and the disposal of lime neutralization sludge.

Dans: Comptes-rendus Séminaire/Atelier sur le drainage minier Acide, Halifax, Nouvelle-Écosse, Conservation et Protection Environnement Canada, Ottawa, Ontario: pp. 537-564.

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 and Technology, 17: 575-586.

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

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

YSI (1970).

Instructions for YSI model 54 oxygen meter, Yellow Springs Instruments Co., Ohio 45387, 30 pages.

## Liste des tableaux

Tableau 1: Divers modes de séparation solide-liquide des boues traitées examinés, ainsi que leurs avantages et désavantages respectifs.

Tableau 2: Bilan de l'azote et du phosphore lors du temps de séjour de 0,5 jour, ainsi que le rapport  $N-NH_4^+/NTK$  et  $Ph/P_t$  dans les boues initiales et traitées.

Tableau 3: Neutralisation des boues et du filtrat.

Tableau 4: Caractéristiques des boues métalliques.

Tableau 1: Divers modes de séparation solide-liquide des boues traitées examinés, ainsi que leur avantages et désavantages respectifs.

(Estimation des coûts selon les renseignements fournis par les compagnies et utilisation du manuel de l'EPA (1979b)).

Mode de séparation	Coût estimé (\$/tm boue sèche)	Siccité du gâteau de boue obtenue (%)	Avantages (EPA, 1979b; Degrémont, 1978)	Désavantages (EPA, 1979b; Degrémont, 1978)
Filtration sous vide	27,55*	≈ 15	<ul style="list-style-type: none"> <li>• facile à opérer</li> <li>• maintenance faible</li> <li>• SS du filtrat obtenus, faibles.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• procédé consommant le plus d'énergie</li> <li>• surveillance serrée.</li> <li>• 3% MES minimum requis pour l'alimentation</li> </ul>
Filtration sous pression (filtre à plateaux)	37,55*	≈ 40	<ul style="list-style-type: none"> <li>• concentration des solides dans le gâteau la plus élevée</li> <li>• admet des boues avec un indice de filtration élevé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• espace requis important</li> <li>• surveillance serrée</li> </ul>
Centrifugation	55,65*	≈ 30	<ul style="list-style-type: none"> <li>• peu d'espace requis</li> <li>• surveillance serrée non requise</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• coût en capital élevé</li> <li>• requiert personnel de maintenance qualifié</li> <li>• potentiel de maintenance élevé (usure)</li> </ul>
Filtre presse à bandes	38,44	≈ 18		<ul style="list-style-type: none"> <li>• trop de pièces métalliques pour subir un procédé à l'acide</li> </ul>

\* sans ajout de polymère

Tableau 2: Bilan de l'azote et du phosphore lors du temps de séjour de 0,5 jour, ainsi que le rapport  $N-NH_4^+/NIK$  et  $P_h/P_t$  dans les boues initiales et traitées

	Boue initiale (mg/L) (mg/kg sec)		Perte dans le filtrat (mg/L)	Boue traitée (mg/kg sec)	Remarques
NIK	591	29 900	65	32 200	Aucune perte pour l'épandage
$N - NH_4^+$	141	7 100	67	3 175	Perte de 67 mg dans le filtrat, i.e. de 47%
$P_t$	125	6 100	0	6 400	Aucune perte
$P_{hydrolysable}$	112	5 500	0,3	6 200	gain de 6,3%
$N-NH_4^+/NIK$ (%)	24		100	10	
$Ph/Pt$ (%)	90		≈100	97	

Tableau 3: Neutralisation des boues et du filtrat

	Poids de $\text{Ca(OH)}_2$ (g/g boue sèche)	Poids de NaOH (g/g boue sèche)
Précipitation des métaux (pH $\approx$ 10)	0,074	0,072
Neutralisation des boues (pH $\approx$ 7)	0,044	0,034
TOTAL	0,118	0,106

Tableau 4: Caractéristiques des boues métalliques

		Si du $\text{Ca(OH)}_2$ est utilisé		Si du NaOH est utilisé									
Production de métallique (g MES/L de filtrat)		0,91		0,78									
IVB de la décanta- tion (ml/g)		276		273									
MES dans le filtrat (mg/L)		630 à 1 200		765 à 800									
$r_{0,5}$ ( $\text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) des boues métalliques décantées		$3,6 \times 10^{12}$		$3,1 \times 10^{12}$									
		Fe	$\text{Fe(OH)}_3$	Cu	Pb	Cr	Cd	Zn	Ni	Mn	C	N	S
unité: %													
Boue métallique sèche	NaOH	46,8	89,5	2,4	0,04	0,003	0,01	1,6	0,02	0,30	3,41	0,44	0,30
	NaOH	41,3	78,8	3,8	0,06	0,002	0,01	1,1	0,02	0,15	2,08	0,27	0,07
	$\text{Ca(OH)}_2$	35,3	67,4	1,0	0,03	0,005	0,01	2,1	0,02	0,14	1,18	0,13	0,90
	$\text{Ca(OH)}_2$	44,8	85,5	1,7	0,03	0,003	0,01	0,9	0,02	0,16	4,1	0,29	0,09
unité: mg/L													
Surnageant de la précipi- tation des métaux	NaOH	4,2	—	0,5	0,1	0,06	0	0	0,07	0	—	—	—
	NaOH	3,8	—	0,2	0,2	0,06	0	0	0,03	0	—	—	—
	$\text{Ca(OH)}_2$	0	—	0,9	0,1	0,05	0	0	0,01	0	—	—	—
	$\text{Ca(OH)}_2$	0	—	0,2	0,2	0,03	0	0	0,03	0	—	—	—

## Liste des figures

- Figure 1: Schéma expérimental du montage utilisé pour les expériences de solubilisation biologique des métaux.
- Figure 2: Procédé proposé pour l'extraction des métaux lourds dans les boues d'épuration.
- Figure 3: Bilan des métaux à  $\bar{t} = 0,75$  jour effectué dans le CSTR.
- Figure 4: Effet de la dose de polymère Percol 757 sur l'indice de filtrabilité des boues traitées et des boues anaérobies non traitées à 0,75 jour.
- Figure 5: Indice de filtrabilité  $r_{0,5}$  en fonction de la dose de Percol 757 au jour 0 (bon fonctionnement) et au jour 2 (mauvais fonctionnement), lors du temps de séjour de 0,5 jour dans le CSTR.

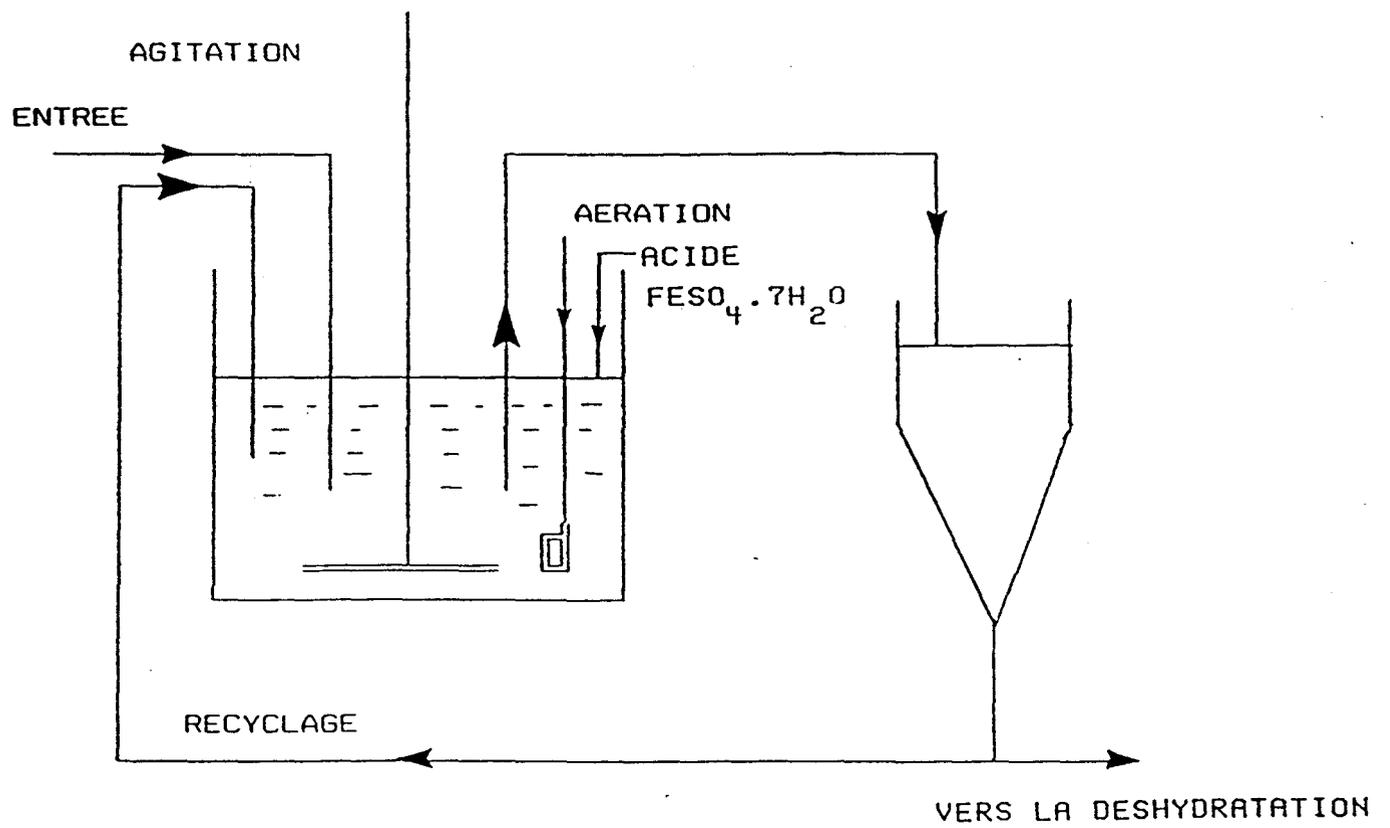


Figure 1: Schéma expérimental du montage utilisé pour les expériences de solubilisation biologique des métaux.

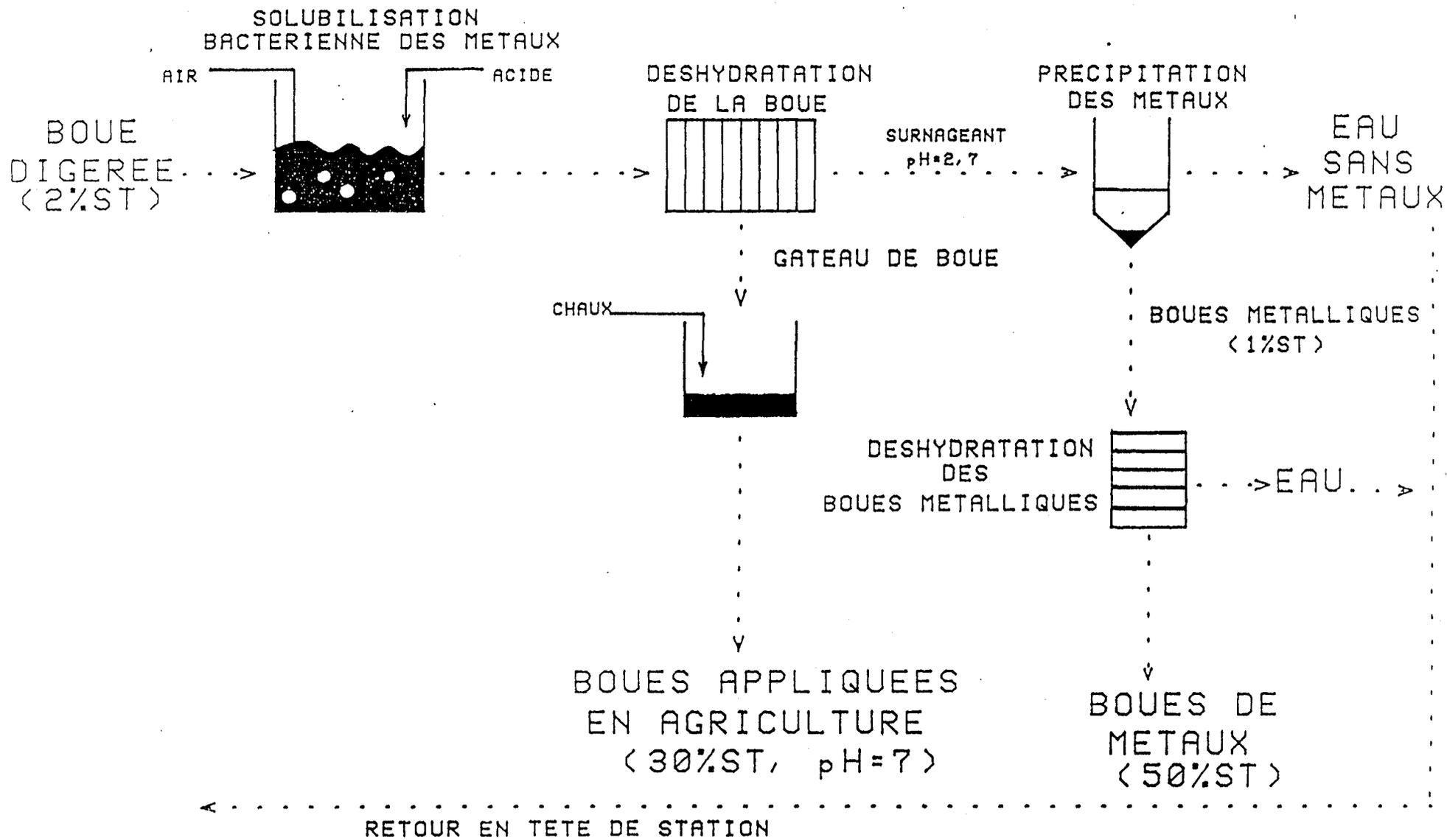
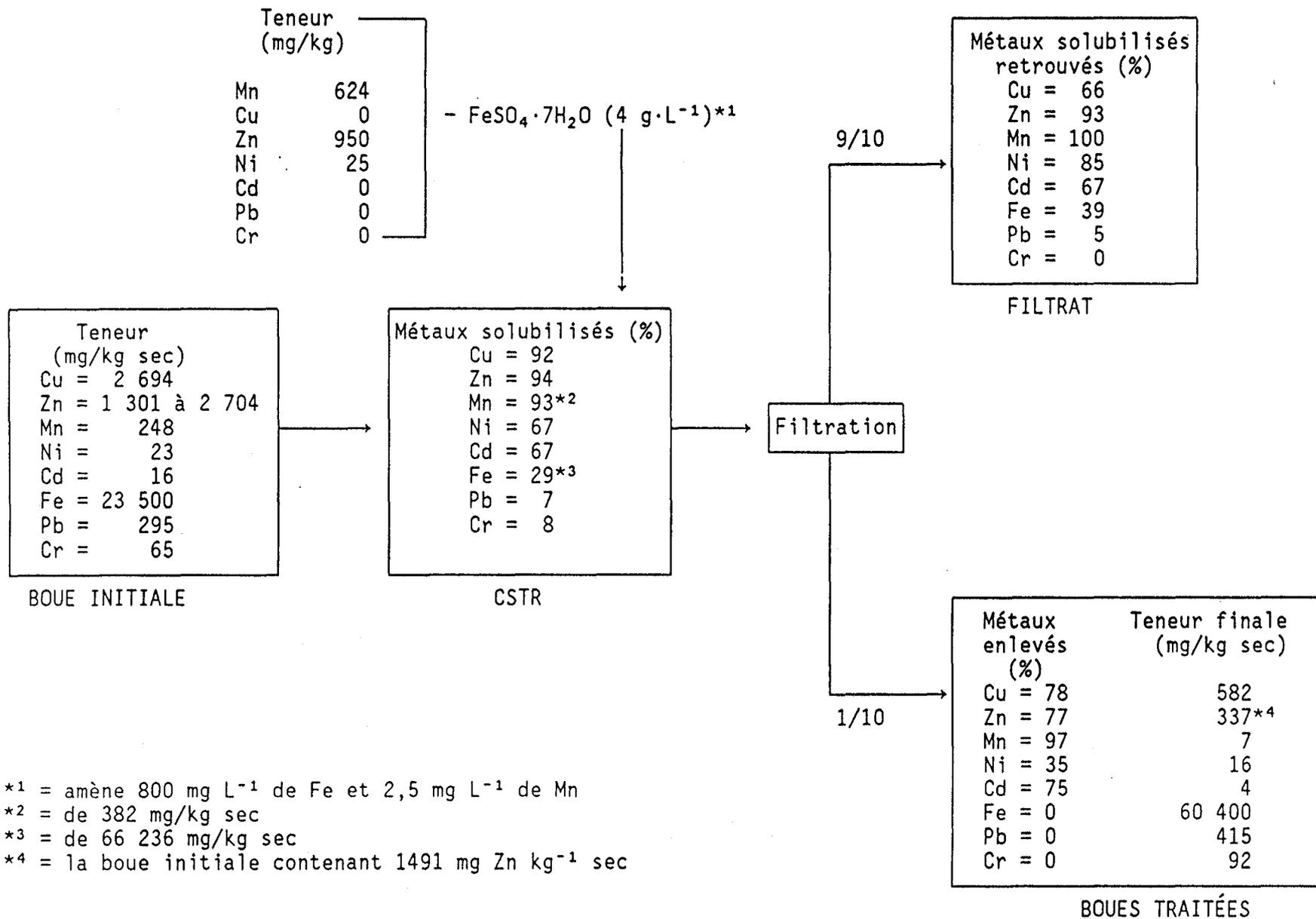


Figure 2: Procédé proposé pour l'extraction des métaux lourds dans les boues d'épuration.



\*<sup>1</sup> = amène 800 mg L<sup>-1</sup> de Fe et 2,5 mg L<sup>-1</sup> de Mn  
 \*<sup>2</sup> = de 382 mg/kg sec  
 \*<sup>3</sup> = de 66 236 mg/kg sec  
 \*<sup>4</sup> = la boue initiale contenant 1491 mg Zn kg<sup>-1</sup> sec

Figure 3: Bilan des métaux à  $\bar{t} = 0,75$  jour effectué dans le CSTR.

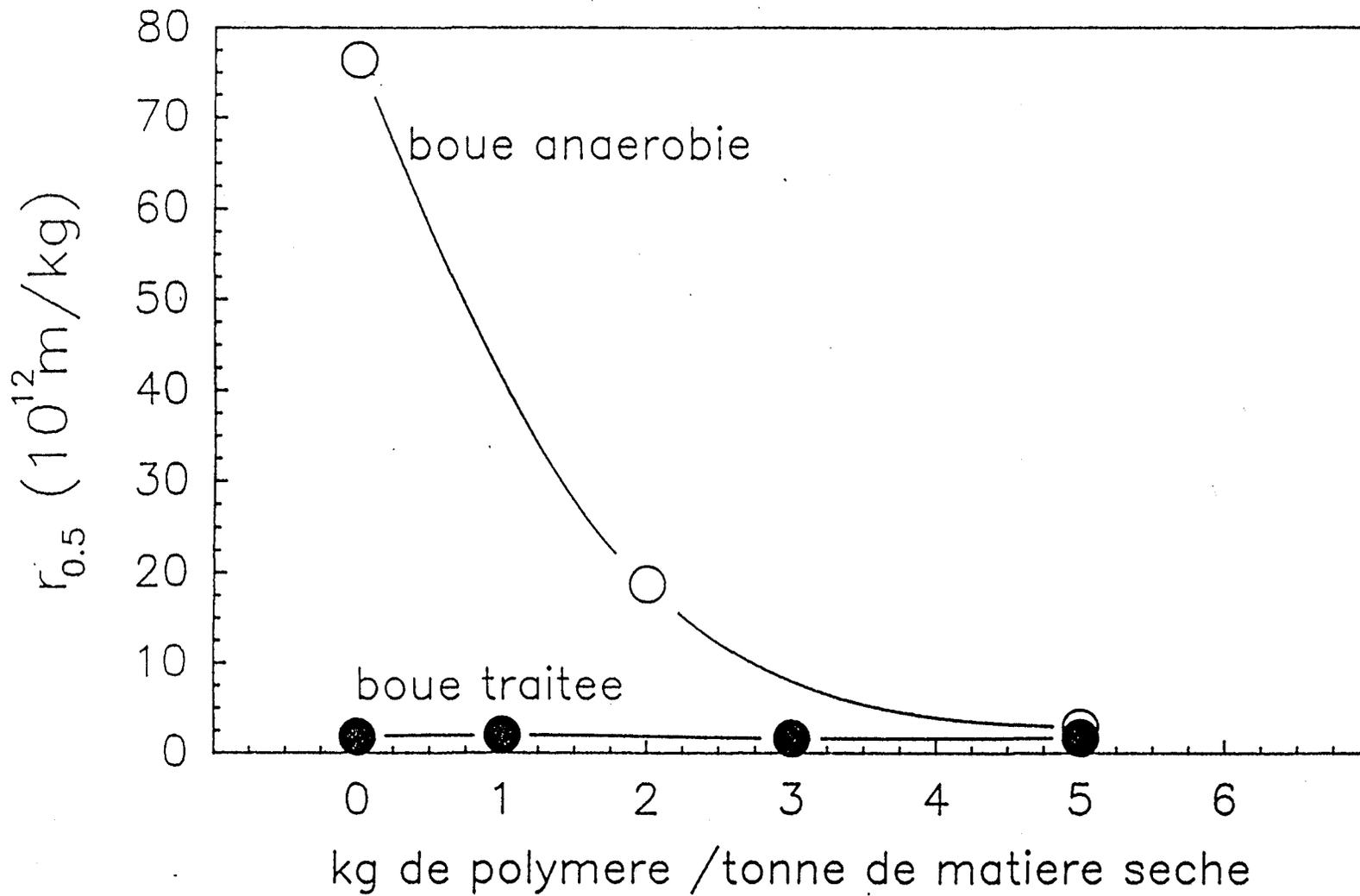


Figure 4: Effet de la dose de polymère Percol 757 sur l'indice de filtrabilité des boues traitées et des boues anaérobies non traitées à 0,75 jour.

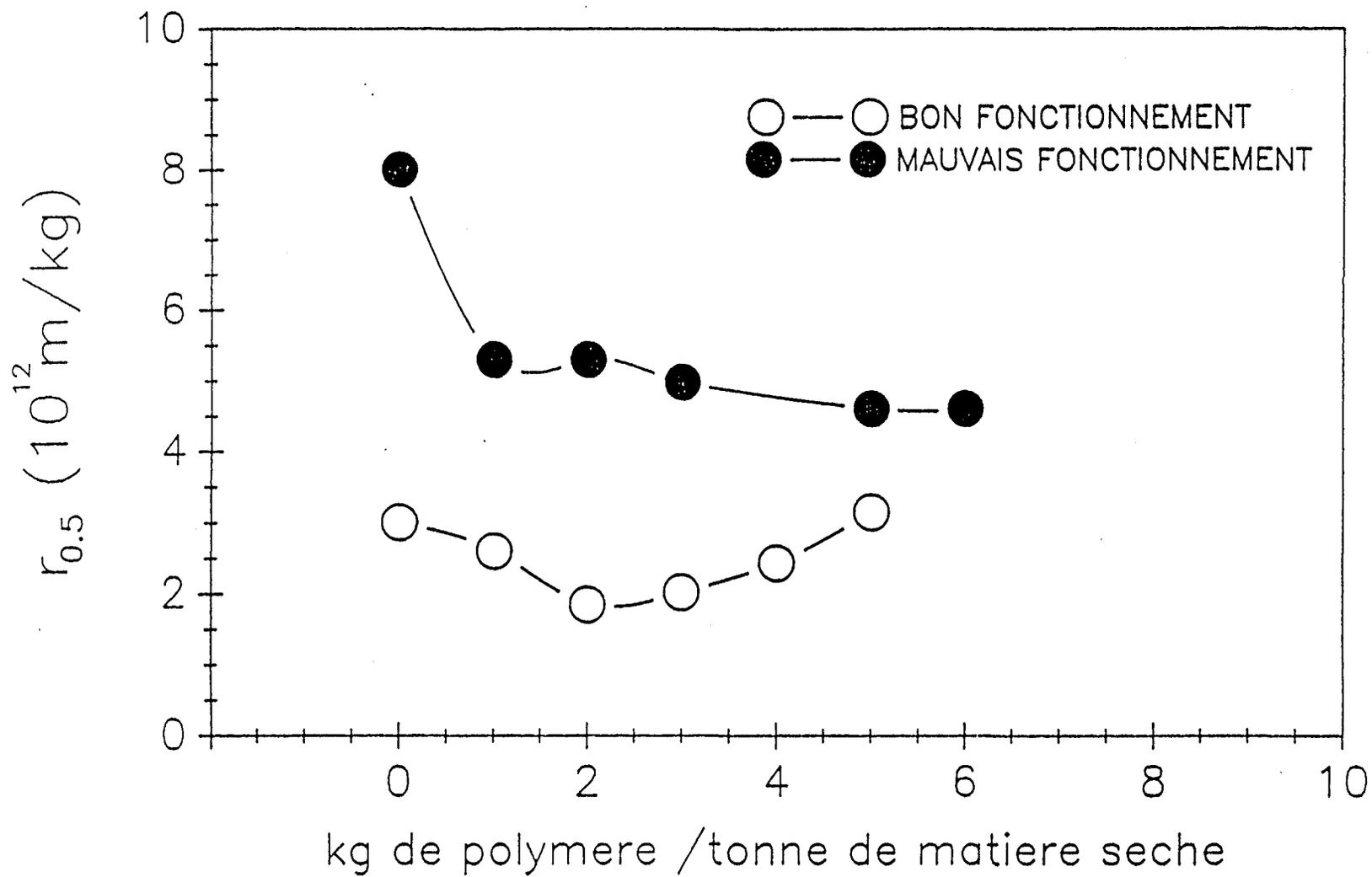


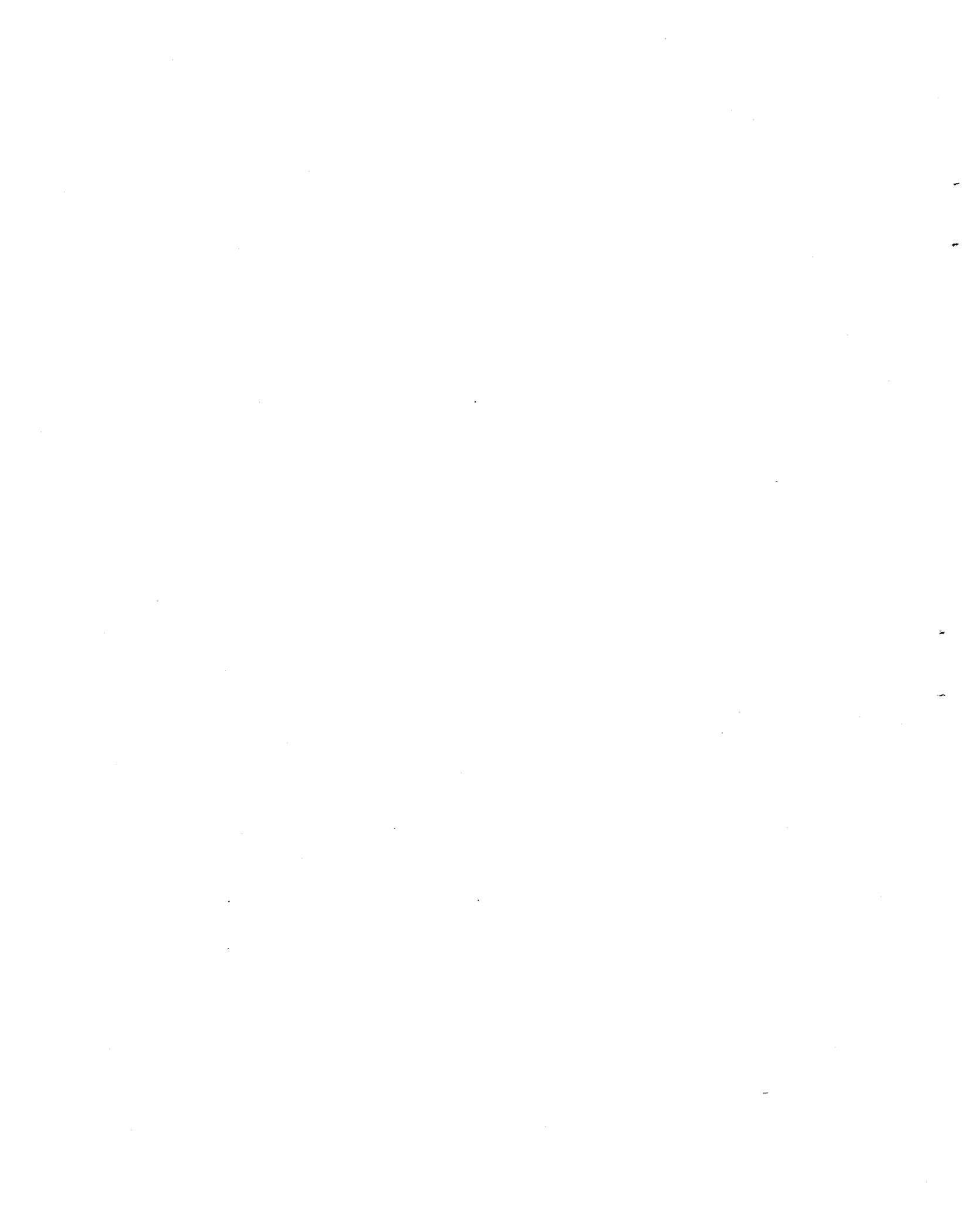
Figure 5: Indice de filtrabilité  $r_{0,5}$  en fonction de la dose de Percol 757 au jour 0 (bon fonctionnement) et au jour 2 (mauvais fonctionnement), lors du temps de séjour de 0,5 jour dans le CSTR.



Major factors influencing bacterial leaching of heavy metals  
from anaerobic sludge

Couillard, D., Chartier, M., Mercier, G. and R.D. Tyagi

Correspondence to: Professor Denis Couillard - Institut national de la  
recherche scientifique (INRS-Eau), Université du Québec,  
2700 rue Einstein, Sainte-Foy (Québec), G1V 4C7 CANADA



### Abstract

Anaerobically digested sewage sludges were treated for decontamination. Heavy metal removal was made by the way of a biological solubilization process called bacterial leaching (bioleaching). Different attempts for the solubilization of toxic metals from these sludges are described in this study: experiments in continuously stirred tank reactors with and without sludge recycling at different mean hydraulic residence times (1, 2, 3 and 4 days). Significant linear equations were established for the solubilization of zinc and copper according to relevant parameters: oxygen reduction potential (ORP) pH and residence time ( $\bar{t}$ ). The explained variance indicate that Zn solubilization related to the residence time in a proportion of 87%, while the ORP explained 31% of it and the pH 24%. Cu solubilization, for its part, was found to be explained by the ORP for 80% whereas 62% of it was explained by the pH and 56% by the residence time. The ORP dependance of Cu solubilization has been clearly demonstrated in this study. In addition to this, the importance of the substrate concentration for Cu solubilization has been confirmed. The hypothesis of a biological solubilization of Cu by the indirect mechanism has been supported. The importance of the ORP factor in the case of copper let anticipate good results for its solubilization from aerobically digested sludges. The results make foresee, under optimum conditions, the possibility of drawing linear equations which will permit to anticipate metal solubilization efficiencies from the parameters pH, ORP and residence time, in the contaminated sludge.

Key words: Sewage sludge, Heavy metals, Bioleaching, Thiobacillus ferrooxidans, pH, ORP.

## Introduction

The spreading of sewage sludges on agricultural lands appears more than ever to be the most attractive and inexpensive disposal solution (Nicholson, 1988; Davis, 1987; EPA, 1984). Moreover, these sludges have good fertilizing values (Davis, 1987). However, the accumulation of heavy metals in the sludges (Stephenson and Lester, 1987a; 1987b; Nelson, 1986; Stoveland et al., 1979; Cheng et al., 1975; Oliver and Cosgróve, 1974) often makes them improper to land spreading. Heavy metals can accumulate in plants and they can transfer to the animal kingdom through the food chain (Chaney, 1973).

In Canada and the United States, more than 50% of sewage sludges exceed the governmental norms for at least one of the metals (St-Yves and Beaulieu, 1988; Wong and Henry, 1984; Wozniak and Huang, 1982; Lue Hing et al., 1980). Metal removal by way of solubilization is thus an attractive solution.

Chemical solubilization of metals has been attempted on many occasions (Kiff et al., 1983; Wozniak and Huang, 1982; Jenkins et al., 1981). However, this process proved to be too costly because of its large acid requirements (Tyagi, et al., 1988; Tyagi and Couillard, 1987; Wong and Henry, 1984; Schönborn and Hartmann, 1978). Moreover, this process is often found to be ineffective to solubilize copper and lead from anaerobically digested sludges.

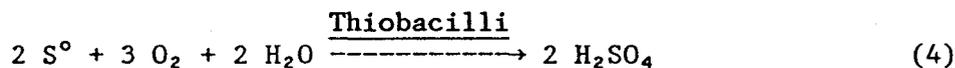
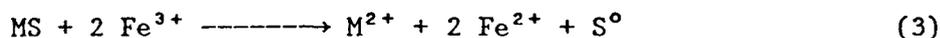
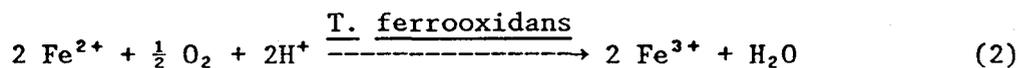
On the other hand, biological solubilization of metals is a process both simple and inexpensive. It is executed by thiobacilli, principally Thiobacillus ferrooxidans, a chemo-autotrophic bacteria living on the oxidation of reduced sulfur compounds and/or ferrous iron. The solubilization mechanism can be

direct (Hutchins et al., 1986; Torma, 1986; Lundgren and Silver, 1980) or indirect.

In the direct mechanism, metal sulfides (MS) are oxidized into sulfates by the bacteria (cf. equation 1):

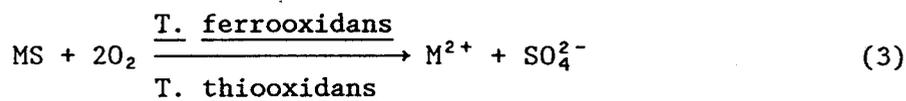
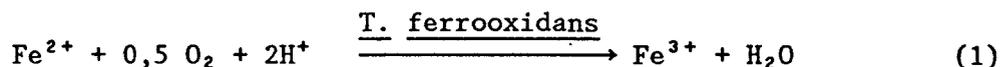


In the indirect mechanism, ferric irons (FeIII) generated by the oxidation of ferrous ions (FeII) by T. ferrooxidans (cf. equation 2) react in a purely chemical way with metal sulfides to produce Fe(II) again (cf. equation 3). Sulfur produced in this process will then be oxidized into sulfuric acid by the thiobacilli (cf. equation 4), which helps to lower the pH.



Pyrites and ferrous sulfate can also be used as substrates by the bacteria. Finally, once made soluble, the metals will be collected from the supernatant after a solid-liquid separation process, leaving a sludge suitable for land spreading.

The solubilizing effects of T. ferrooxidans or metal sulfides can be explained (Tyagi et al., 1988) by the following reactions:



In reactions 1 and 3 the direct solubilization mechanism is in effect. In reaction 2 the ferric ion formed in reaction 1 reacts chemically with metal sulfide (MS). This action solubilizes the metals by oxidation of sulphide to sulfate and forms sulfuric acid which lowers the pH. Ferric iron is reduced to ferrous iron and the latter can be biologically reoxidized by T. ferrooxidans, thus completing the cycle. This cycle is called the indirect mechanism. The term solubilization is usually used in this type of study (Tyagi et al., 1988; Wong & Henry, 1984a, 1984b), even if it is sometimes a simplification of the different complex mechanisms involved which are not entirely known.

Until now, bacterial leaching of metals from sewage sludge has been carried out in batch reactors and 8 to 14 days are necessary to solubilize around 80% of the copper, zinc, cadmium and nickel (Wong & Henry, 1984a; Tyagi et al., 1988; Tyagi & Couillard, 1987). Although the acid requirement is low at around 0.15 g of sulfuric acid per g of dry sludge, in the batch reactor residence time is too long. A simple continuous stirred tank reactor (CSTR) is a tank (figure 1) aerated and agited where the reaction occurs. In this type of

reactor the flow entering the reactor is equal to the output flow and is continuous in time so it is a dynamic system. The mean hydraulic residence time in the reactor ( $\bar{t}$ ) is the volume of the reactor (V) divided by the daily flow of fresh sludge (Q) entering the reactor. A CSTR or a CTRWR is considered in stable conditions after it had run for a period of  $3 \bar{t}$ . After this period the results are supposed to be constant in time. The CSTR is sensible to variation in the quality of the affluent and thus can easily be perturbed. A variation of the CSTR is the continuous stirred tank reactor with recycling (CSTRWR). This reactor is like the CSTR except that the outflow goes into a settling tank where the solid and the bacteria settle. Then a proportion (concentrated cells) of the flow which have entered the reactor (Q) is returned to the reactor from the lower part of the settling tank. This proportion is the recycling rate ( $\alpha$ ). This has the advantage of concentrating the active biomass so usually in a biological process this type of reactor is more efficient (Couillard, 1988; Ramalho, 1983). A CSTR and a CSTRWR are also usually faster than a batch reactor (Ramalho, 1983; Grady and Lim; 1980).

In the present study, two types of reactors, a continuously stirred tank reactor (CSTR) and a continuously stirred tank reactor with sludge recycling (CSTRWR), were studied in parallel with the aim of reducing residence time.

## MATERIALS AND METHODS

### Schematic Diagram (Figure 1)

The reactors, shown in figure 1 were run simultaneously as described by Mercier (1988). For each of the four mean hydraulic residence times ( $\bar{t}$ ), 45 to 70 L of the source sludge were mixed together to obtain an homogeneous sludge. This sludge was aerated for 1 day to raise the oxido-reduction potential (ORP) and acidified to pH 4 with 5% v/v sulfuric acid. In the next step the sludge was transferred to the feeding reservoir which was stirred and aerated to maintain the ORP of the sludge at 50 to 250 mV. The pH of the sludge in this reservoir was maintained at 4 with a pH controller.

Sludge was transferred by 5 peristaltic pumps programmed with a microprocessor. Sludge feeding, exit, recycling and wasting were carried out hourly or once every two hours depending on the residence time ( $\bar{t}$ ).

The CSTR and CSTRWR had working volumes of 2.5 and 3.0 L of sludge respectively. Both were made of polycarbonate, and each was placed in another polycarbonate reservoir in which water at  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  was circulated to maintain constant temperature of the reactor. Water from a 16 L polycarbonate container was heated and circulated with a heating pump. The settling tank with a 2.7 L volume at the overflow level was a conical polyethylene container. The sludge was mixed at 400-425 rpm with a stirrer fitted with a wooden agitator. Aeration was recorded and adjusted to maintain dissolved oxygen at. > 40% of saturation. During these experiments the recycling rate ( $\alpha$ ) was always

maintained at 50% level in the CSTRWR. Thus 50% of the flow entering the reactor was returned from the bottom of the settling tank to the reactor to favor microbial growth. This is defined as recycled sludge in this paper.

#### Mean hydraulic residence time

The reactors were operated at mean hydraulic residence times of 1, 2, 3 and 4 days with the addition of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $1.0 \text{ g L}^{-1}$ ) to enhance the bacterial growth. At a residence time of 3 days, a run with  $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  was also made to evaluate the effect of an increase of substrate on the efficiency of the reactors. The steady state conditions were obtained after a period of  $3 \times \bar{t}$ , except for 2 days ( $\bar{t}$ ) where the system could be considered in steady state after a period of  $2 \times \bar{t}$  because pH and ORP showed good stability. All mean values are based on steady state conditions.

#### Microorganisms and Sludge

The Thiobacillus ferrooxidans strain (ATCC, 19859) was acclimatized as described by Tyagi et al. (1988). The anaerobically digested sludge was obtained from Ville de Deux-Montagnes wastewater treatment plant. Table 1 presents the heavy metal and total solids concentrations for the various residence time and ferrous sulfate concentrations. Without the addition of ferrous sulfate, this sludge was unable to well support the growth of T. ferrooxidans.

### Analytical procedure

Samples for metals, pH, ORP, oxygen and temperature were obtained and measured every day for reactors with 2, 3 and 4 days retention. Samples for 1 day retention time were obtained twice a day. Values of ORP and pH in the reactor, in the recycled sludge and in the supernatant were determined with a pH-meter (Fisher Accumet 805MP). ORP measurements were corrected by standardization of the electrode with Kodak Ektachrome 217 quinhydrone at pH at 4 and 7. Aeration was controlled with an air flow meter and oxygen concentration determined with a dissolved oxygen meter. To determine metal concentration samples were drawn, immediately centrifuged at room temperature for 10 min at 17 000 g (Sorvall Superspeed RC2-B). The supernatant was collected, acidified with 0.2 mL HNO<sub>3</sub> and stored at 4°C. All metals were analysed with an atomic absorption spectrophotometer (Varian AA-575) according to standard methods (APHA, 1985).

Total, volatile and fixed solids were determined according to Standard Methods (APHA, 1985). The sludge was digested with HNO<sub>3</sub>, HF and HClO<sub>4</sub> as specified to standard methods (APHA, 1985).

For the run containing 3 g·L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O run, the sludge volume index (SVI, mL/g) of the treated sludge was determined according to standard methods (APHA, 1985). The oxygen transfer coefficient (K<sub>L</sub>a) and the oxygen uptake rate (OUR, mg O<sub>2</sub>/L·min) were measured using the unsteady-state aeration technique (Ramalho, 1983).

## RESULTS AND DISCUSSION

The CSTR and CSTRWR were feeded simultaneously from the same feeding reservoir containing the sludge. Tables 2 to table 5 and figure 2 to figure 5 present all the results for the various residence times. Percentage of solubilization is defined as the concentration found in the supernatant of the centrifuged sample compared to the total concentration of metal in the reactor found often digestion and analysis of a sample. Cadmium and nickel solubilization varied between 65 and 100% (Cd) and 22 and 95% (Ni) respectively in the different runs (Table 2). Solubilization of nickel was higher for residence time of 3 days and higher still when  $3 \text{ g L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  was added. Note that cadmium and nickel are in low concentrations. Lead, chromium, will not be discussed here because of their low solubilization, 0 to 5% for lead and chromium. All heavy metal concentrations are below the land application obligatory norms in the province of Quebec. Copper exceeded the recommended limit, set at 600 mg Cu/kg dry sludge.

### Comparison of reactors for the runs with $1 \text{ g L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Figures 2 and 3 present the percentage and rate of solubilization of copper and zinc as a function of  $\bar{t}$  for the runs with  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . On figure 2 the efficiency of solubilization increase with  $\bar{t}$  while the rate of solubilization is inversely related to  $\bar{t}$  (figure 3). From theory we expected to have a greater solubilization in the CSTRWR. Figure 2 presents four distinctive linear regression with confidence interval on the slope at 95%

level of confidence. The correlation coefficient  $r$  is of 0.93 and 0.92 for Zn in the CSTR and in the CSTRWR and of 0.77 and 0.62 for Cu in the CSTR and CSTRWR. From these regression it is evident that the reactor have equal efficiencies except for  $\bar{t} = 3$  and 4 days for which the CSTRWR is significantly more efficient to solubilize Zn. For these the slope of the CSTRWR is not included in the confidence interval of the slope of the CSTR.

The CSTR is more efficient than the CSTRWR at  $\bar{t} = 2$  days for Cu as the same phenomena happens. A test on the equality of means for paired values for normal population has been done according to Baillargeon et Rainville (1976) and showed the CSTRWR to be more efficient for Zn than the CSTR at  $\bar{t} = 4$  days and the opposite for Cu at  $\bar{t} = 3$  days. At  $\bar{t} = 3$  days for Zn it showed an equality of means. This discrepancy is due to the high values obtained for zinc solubilization in the CSTRWR at  $\bar{t} = 4$  days which force the line to pass high above the data points at  $\bar{t} = 3$  days. Overall those differences in efficiency are not very important and the CSTRWR is less efficient than expected.

Solubilization is known to decrease with an increase in the concentration of solids (Tyagi et al., 1988). On average the percentage of total solids were 0.3% (3.1% in CSTR against 3,4% in CSTRWR) higher in the CSTRWR. This slight increase does not seem sufficient to explain the poor efficiency of the CSTRWR reactor (Figures 2 and 3). Another important point is that poor settling persisted even after a long residence time in the settling tank. In fact the supernatant always contained between 0.8 and 1.4% total solids (Table 3). At

a residence time of 4 days, the low solubilization of copper (Fig. 2) seems to be counterbalanced by a higher percentage and rate of zinc solubilization (Figure 2 and 3). Theis and Hayes (1980) have shown that to solubilize Cu below pH 5, the ORP of the leaching medium should be greater than around 250 mV, whereas for the same pH range the ORP requirement for zinc solubilization is around -100 mV. In anaerobically digested sludge copper is mainly present as  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Hayes & Theis, 1978; Stover et al., 1976) and has a strong affinity for complexation with organic matter (Theis & Hayes, 1980). Data in table 4 show that the ORP at a  $\bar{t}$  of 4 days is low in both reactors (298 and 325 mV). This low ORP could be due to a low ORP in the feeding sludge (53 mV, table 4) and to a possible ferrous sulfate impoverishment in the reactors. The precipitation of iron would cause a decrease in the solubilization of copper if the indirect mechanism (reaction 1 and 2) was active, with this mechanism, ferrous iron is necessary to the solubilisation of the metal concerned. ORP is an important factor for metals which are solubilized by indirect mechanism (Dutrizac & MacDonald, 1974; Lundgren & Silver, 1980). With a residence time of four days we have low ORP, and low copper solubilization (around 35%). The low ORP correlated with low copper solubilization tends to indicate that copper is indirectly solubilized.

At  $\bar{t}$  of four days, zinc is more solubilized (up to 97%) whereas ORP is low and ferrous iron seems to be impoverished. This indicate that zinc sulfide is directly solubilized and that ferrous iron and zinc sulfide are competing substrates.

Comparison of reactors with 3 g L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and effect of an increase of substrate addition

To explain the poor efficiency of the CSTRWR and study the effect of an increase in the addition of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, a run with 3 g·L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O was carried out at a  $\bar{t}$  of 3 days in both reactors (CSTR and CSTRWR). Figure 4 compares the run with ( $\bar{t} = 3$  days) 1 g L<sup>-1</sup> of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O to the one with ( $\bar{t} = 3$  days) 3 g L<sup>-1</sup> of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. A statistical test of means for paired values and normal population showed that every mean value presented on figure 4 are statistically different. Figure 4 shows a greater efficiency of the CSTR over the CSTRWR for 3 g L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O addition. This is an important fact. In the steady state zone, copper solubilization and ORP in the recycled sludge were lower than in the CSTRWR reactor while the opposite is true for pH (see Table 5). All these factors contributed to a copper reprecipitation or recomplexation with organic matter in the recycled sludge. Zinc remains unaffected by these variations (table 5). It shows that 40 and 50% of the copper is solubilized in the recycled sludge and CSTRWR reactor respectively. This indicates a reprecipitation (or recomplexation) of copper in the settling tank. This pattern is not observed with zinc. This can be explained by a mean ORP and pH of 331 mV and 3.2 respectively in the recycled sludge (table 5) while in the CSTRWR reactor the values for these parameters were 510 mV and 2.9. This means a drop of 179 mV for the ORP and 0.3 unit of pH in the settling tank which can precipitate copper but not zinc.

Effect of the settling tank on CSTRWR efficiency

The oxygen concentration in the CSTRWR was lower even if  $K_L a$  were quite similar (Table 5) and the bacteria consumed less oxygen than in the CSTR (table 5) (OUR = 0,20 compare to 0,32). The following explanation could account for this phenomena. The metals in the sludge were solubilized in the CSTRWR, the sludge was then transferred to the settling tank where it stayed between 0.9 and 3.6 days depending on  $\bar{t}$  (90% of  $\bar{t}$ ). In the settling tank, the bacteria completely consumed the available oxygen, as a result of which the metabolism slowed down, pH increased and ORP decreased. Although these changes did not interfere much with zinc; it precipitated or complexed copper. About 50% (recycling rate) of this sludge with a low ORP and low oxygen concentration was then returned to the CSTRWR, this precipitated copper had again to be solubilized. This step produced an additional oxygen demand in the reactor. In comparison to the CSTR, the overall result in the CSTRWR is a reduced copper solubilization.

The relatively poor efficiency of the CSTRWR is due to the difficulty in operating a rapid solid-liquid separation in the settling tank. For example, even after a settling period of 3.6 days, 1.4% total solids remained in the supernatant (Table 3). Therefore, even if the sludge volume index (SVI) is good (table 3) settling is incomplete (0.8 to 1.4% TS in supernatant). From this it is evident that SVI was a misleading parameter. The long settling period used also causes the ORP to fall. The effect of this drop in ORP has already been discussed earlier. A rapid solid-liquid separation technique

would be necessary for a reactor with recycling (CSTRWR) to become efficient and to adequately separate the supernatant containing the metals with the goal of precipitating them. Wong and Henry (1984b) found that neither vacuum filtration nor gravity settling could achieved the separation. They found that centrifugation at a centrifugal force of 1100 G was adequate to produce an 18% sludge cake with a 95% metal recovery. Filter press could be another alternative.

#### Effect of solubilization in the feeding reservoir

Adams and Sanders (1984) showed that to obtain solubilization of copper and zinc in sludge, there is a threshold pH of 4.5 for copper and pH 5.8 for zinc. Solubilization could therefore have occurred in the feeding reservoir which was at pH 4. In the run with  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\bar{t} = 3$  days, daily sludge samples in the feeding reservoir were centrifuged, and the supernatant analyzed for metals. The results indicate that in this reservoir about 1% of the copper and 26% of the zinc were solubilized. This difference can be explained by a low ORP of 227 mV since copper solubilization requires a minimum ORP of around 250 mV (Theis and Hayes, 1980). Therefore, even if pH is adequate, copper solubilization was diminished by this low ORP. Solubilization in the feeding reservoir also explains why zinc solubilization was always higher than copper. ORP appears to be an important factor for the solubilization of copper; this explains why the chemical solubilization of copper is so often low (Jenkins et al., 1981; Oliver & Carey, 1976). In fact in chemical solubilization of metal not much attention was paid to the ORP.

Mechanism of solubilization

Copper solubilization was substantially increased by a higher (3 g/L)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  concentration (figure 5) in both reactors at  $\bar{t} = 3$  days. This increase in the addition of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  had little effect on zinc and it even decreased its solubilization in the reactor with recycling (Figure 4). This observation reinforces the hypothesis of direct zinc oxidation and of an indirect mechanism for copper, since more ferrous sulfate increased copper solubilization and had little effect on zinc solubilization. The fact that ferrous iron addition produces an increase in copper solubilization suggests that more ferrous iron means more ferric iron to chemically oxidize (reaction 2) copper by an indirect mechanism.

## CONCLUSIONS

In a continuously stirred tank reactor (CSTR) bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge could be accomplished in 3 days whereas it takes at least 8 days in a batch reactor. The CSTRWR was less efficient than the simple CSTR when  $3 \text{ g L}^{-1}$  of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  was added because of difficulties in solid-liquid separation which lead to the precipitation or complexation of copper in the settling tank. With  $1 \text{ g L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  the two reactors had nearly the same efficiency. To obtain a rapid mode of separation more research is needed in solid-liquid separation techniques. A decantation of two hours could be enough for the purpose of recycling a part of the biomass. A more sophisticated separation technique like plate filter press or centrifugation has to be used for dehydration of the treated sludge and subsequent precipitation of the metals from the supernatant. The addition of ferrous sulfate gave better copper solubilization but had little or a negative effect on zinc solubilization. This tends to suggest a direct oxidation mechanism for zinc sulfide and an indirect mechanism for cuprous sulfide. Zinc solubilization is controlled by time and pH, while copper solubilization is controlled by time, pH and ORP.

REFERENCES

- ADAMS, T.McM. and SANDERS, J.R. (1984). The effects of pH on the release to solution of zinc, copper and nickel from metal loaded sewage sludges. *Env. Poll.*, B8: 85-99.
- APHA (1985). American public Health Association. Standard methods for the examination of waste and wastewater, 16<sup>th</sup> ed. American Public Health Association. Washington, D.C.
- BAILLARGEON, G. and RAINVILLE, J. (1976). Introduction à la statistique appliquée. Les éditions SMG, Trois-Rivières: 331-334.
- COUILLARD, D. (1988). Étude de quelques indices de croissance du Larix laricina fertilisé par des boues anaérobies. *Environmental Technology Letters*, *Environmental Technology Letters*, 9(3): 191-206.
- DUTRIZAC, J.E. and MacDONALD, R.J.C. (1974). Ferric Ion as a leaching medium. *Miner. Sci. Eng.*, 6: 59-100.
- GRADY, C.P.L. (Jr) and Lin, H.C. (1980). Biological wastewater treatment. Eds Marcel Dekker, New York, 964 pages.
- HAYES, T.D.; JEWELL, W.J. and KABRICK, R.M. (1980). Heavy metal removal from sludges using combined biological/chemical treatment, Proc. 34<sup>th</sup> Conf. on Indiana Waste, Purdue University, West Lafayette, Ind.: 529-543.

- HAYES, T.D. and THEIS, T.L. (1978). The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 50: 61-72.
- 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. *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 53: 25-32.
- LUE HING, C.; ZENG, D.R.; SAWYER, B.; GUTH, E. and WHITEBLOOM, S. (1980). Industrial waste pretreatment and EPA cadmium limitations. *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 52: 2538-2551.
- LUNDGREN, D.G. and SILVER, M. (1980). Ore leaching by bacteria. *Ann. Rev. Microbiol.*, 34: 263-283.
- MERCIER, G. (1988). L'extraction biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration. Master Thesis, INRS-Eau, Université du Québec.
- OLIVER, B.G. and CAREY, J.H. (1976). Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Wat. Res.*, 10: 1077-1081.
- RAMALHO, R.S. (1983). Introduction to wastewater treatment processes. Academic Press, New York.
- STOVER, R.C.; SOMMERS, L.E. and SILVIERA, D.J. (1976). Evaluation of metals in wastewater sludge. *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 48: 2165-2175.

- THEIS, T.L. and HAYES, T.D. (1980). Chemistry of wastewater technology. Alan J. Rubin (ed.). Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, 403-419.
- TJELL, J.C. (1986). Trace metal regulations for sludge utilization in agriculture; a critical review, Communauté Européenne, EUR 10361, 348-361.
- TYAGI, R.D.; COUILLARD, D. and TRAN, F. (1988). Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods, Env. Pollut., 50: 295-316.
- TYAGI, R.D. and COUILLARD, D. (1987). Bacterial leaching of metal from digested sewage sludge. Process. Biochem., 22: 114-117.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1984). Use and Disposal of Municipal Wastewater Sludge, EPA 625/10-84-003. Intro-Agency sludge Task Force, Washington DC 20460.
- WONG, L. and HENRY, J.G. (1984a). Decontaminating biological sludge for agricultural use. Wat. Sci. Tech., 17: 575-586.
- WONG, L. and HENRY, J.G. (1984b). Biological removal and chemical recovery of metals from sludges. Proc. of 39<sup>th</sup> Conf. on Ind. Waste, Purdue University, West Lafayette, Ind., 515-520.

WOZNIAK, D.J. and Huang, J.Y.C. (1982). Variables affecting metals removal from sludge. J. Wat. Pollut. Control. Fed., 54: 1574-1580.

## List of tables

Table 1: Heavy metals and total solids content of the anaerobic sludge used for each mean hydraulic residence time.

Table 2: Solubilization (%) of nickel and cadmium.

Table 3: Total solids (TS) in reactors, supernatant and recycled sludge and sludge volume index (SVI).

Table 4: Mean values with standard deviation for solubilization rate, ORP, pH and % O<sub>2</sub> saturation and aeration rates for the different residence times.

Table 5: Results for both reactors at  $\bar{t} = 3$  days with 3 g L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

Table 1: Heavy metals and total solids content of the anaerobic sludge used for each mean hydraulic residence time.

Mean hydraulic time in reactor (d)	Units	Concentration with standard deviation						
		Cu	Zn	Ni	Cd	Pb	Cr	% TS
1	mg/L	26.9 ± 0.3	21.0 ± 0.3	1.00 ± 0.10	0.10 ± 0.05	6.8 ± 0.10	1.52 ± 0.05	3.2 ± 0.1
	mg/kg d.w.	841 ± 6	655 ± 8	31.3 ± 2	3.1 ± 2	211 ± 8	47.6 ± 3	
2	mg/L	28.2 ± 0.3	22.8 ± 0.3	0.91 ± 0.10	0.13 ± 0.05	5.6 ± 0.10	1.38 ± 0.10	2.9 ± 0.1
	mg/kg d.w.	972 ± 8	784 ± 8	31.4 ± 2	4.5 ± 2	195 ± 8	47.6 ± 3	
3*	mg/L	25.3 ± 0.3	20.3 ± 0.4	0.81 ± 0.12	0.12 ± 0.02	5.3 ± 0.4	1.26 ± 0.05	3.0 ± 0.1
	mg/kg d.w.	843 ± 9	678 ± 13	27.0 ± 4	4.0 ± 0.7	178 ± 13	42.0 ± 2.5	
4	mg/L	27.2 ± 0.04	25.8 ± 0.08	0.84 ± 0.18	0.10 ± 0.05	6.4 ± 0.07	1.37 ± 0.02	2.9 ± 0.1
	mg/kg d.w.	935 ± 2	885 ± 3	29.0 ± 6	3.4 ± 1.7	220 ± 2.4	47.0 ± 0.7	

\* : for both run (1 g L<sup>-1</sup> and 3 g L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O).

TS : total solids.

d.w.: dry weight basis

Table 2: Solubilization (%) of nickel and cadmium

Concentration FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (g L <sup>-1</sup> )	Residence time (days)	Nickel		Cadmium	
		CSTR (%)	CSTRWR (%)	CSTR (%)	CSTRWR (%)
1	1	28.7 ± 5.6	23.8 ± 4.5	83.3 ± 10.3	85.0 ± 5.5
1	2	28.6 ± 9.7	21.5 ± 5.9	76.9 ± 1.0	76.9 ± 1.0
1	3	82.4 ± 8.9	83.0 ± 11.5	66.7 ± 2.1	66.7 ± 1.9
1	4	38.3 ± 3.9	39.1 ± 3.1	100 ± 0	--
3	3	94.8 ± 2.1	93.0 ± 4.0	64.6 ± 4.2	66.7 ± 2.1

Table 3: Total solids (TS) in reactors, supernatant and recycled sludge and sludge volume index (SVI).

Concentration of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{g L}^{-1}$	Mean hydraulic residence time (days)	CSIR with cell recycling				CSIR	
		% TS <sup>b</sup> reactor	% TS recycling	% TS supernatant	SVI <sup>c</sup> (mL/g)	% TS reactor	SVI (mL/g)
1	1	$3.1 \pm 0.1$	$4.1 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.1$		$2.8 \pm 0.1$	
1	2	$3.2 \pm 0.1$	$3.2 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.1$		$2.9 \pm 0.1$	
1	3	$2.8 \pm 0.1$	$3.1 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$		$2.9 \pm 0.1$	
1	4	$3.2 \pm 0.1$	$3.1 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$		$2.9 \pm 0.1$	
3	3	$3.0 \pm 0.1$	$3.3 \pm 0.1$	$1.1 \pm 0.1$	$31.85^a$	$2.8 \pm 0.1$	$31.80^a$
	$\bar{X}$	$3.1 \pm 0.2$	$3.4 \pm 0.4$	$1.0 \pm 0.2$		$2.9 \pm 0.1$	

a: The supernatant after determination of SVI contained 0.9% TS.

b: % of total solids.

c: Sludge volume index.

Table 4: Mean values for solubilisation rate, ORP, pH and % O<sub>2</sub> saturation, and aeration rates for the different residence times.

FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O Concentration (g L <sup>-1</sup> )	Mean hydraulic residence time (d)	Mean ORP of feed sludge (mV)	Mean ORP in reactors and recycled sludge (RS)			Mean pH		Mean % O <sub>2</sub> saturation		Aeration rate VM <sup>2</sup>	
			CSIR	CSTRWR	RS <sup>1</sup>	CSIR	CSTRWR	CSIR	CSTRWR	CSIR	CSTRWR
1	1	215 ± 43	442 ± 36	418 ± 41	301 ± 48	3.01 ± 0.05	3.15 ± 0.15	75.8 ± 16	76.0 ± 10	0.7	1.1
1	2	82 ± 61	330 ± 76	405 ± 13	305 ± 27	3.22 ± 0.13	2.98 ± 0.10	48.0 ± 28	57.9 ± 16	0.5	1.0
1	3	141 ± 82	436 ± 25	410 ± 31	289 ± 24	3.10 ± 0.04	3.12 ± 0.03	70.4 ± 13	72.8 ± 2	0.7	1.0
3	3	227 ± 43	523 ± 14	501 ± 32	331 ± 25	2.84 ± 0.03	2.91 ± 0.04	75.6 ± 0.6	61.0 ± 2	0.5	1.0
1	4	53 ± 65	325 ± 78	298 ± 43	275 ± 21	2.97 ± 0.12	3.26 ± 0.18	75.6 ± 24	63.1 ± 14	0.7	1.0

<sup>1</sup> Recycled sludge

<sup>2</sup> Volume of air per volume of reactor per minute

Table 5: Results for both reactors at  $\bar{t} = 3$  days with  $3 \text{ g L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Parameters	CSTR	CSTR with cell recycling
Cu (mean % solubilization)	$62.2 \pm 1.1$	$50.1 \pm 3.3$ (reactor: $50.1 \pm 3.3$ ) (recycled sludge: $39.8 \pm 13.0$ )
Zn (mean % solubilization)	$77.4 \pm 2.2$	$64.1 \pm 2.3$ (reactor: $64.1 \pm 2.3$ ) (recycled sludge: $64.1 \pm 4.4$ )
ORP (mV)	$523 \pm 14$	Reactor: $501 \pm 32$ Recycled sludge: $331 \pm 25$
Oxygen (% saturation)	$75.6 \pm 0.6$	$61 \pm 2$
$K_L a$ ( $\text{h}^{-1}$ )	7.9	7.6
OUR ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	0.32	0.20
pH	$2.84 \pm 0.03$	Reactor: $2.91 \pm 0.04$ Recycled sludge: $3.15 \pm 0.16$

## List of figures

Figure 1: Schematic diagram of the process of bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge.

Figure 2: Effect of reactor mean hydraulic residence time on percentage of solubilization of copper and zinc with  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Figure 3: Effect of reactor mean hydraulic residence time on the solubilization rates of copper and zinc with  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Figure 4: Effect of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  concentration on solubilization of copper and zinc in both reactors at  $\bar{t} = 3$  days.

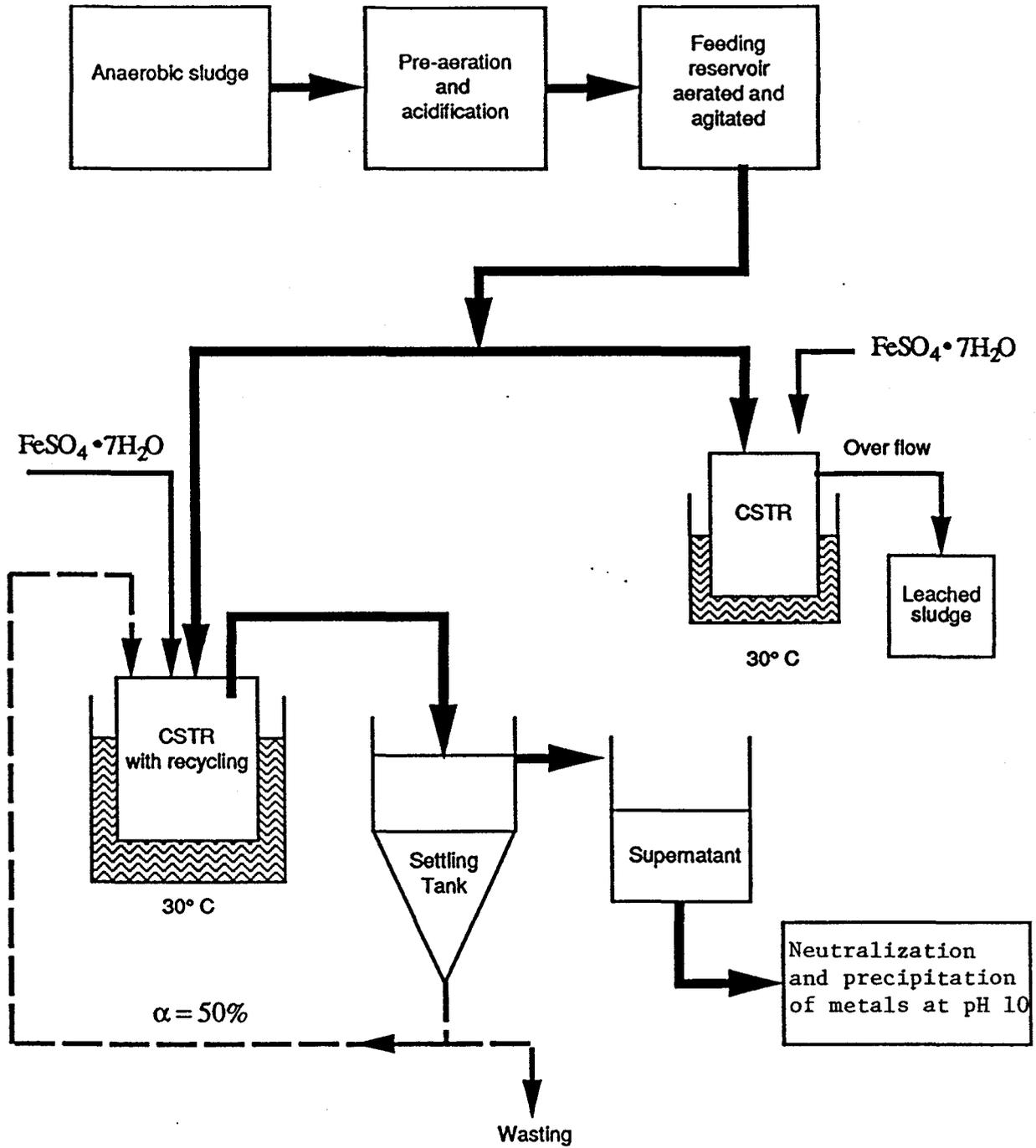


Figure 1: Schematic diagram of the process of bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge.

\*: Not realised in this study.

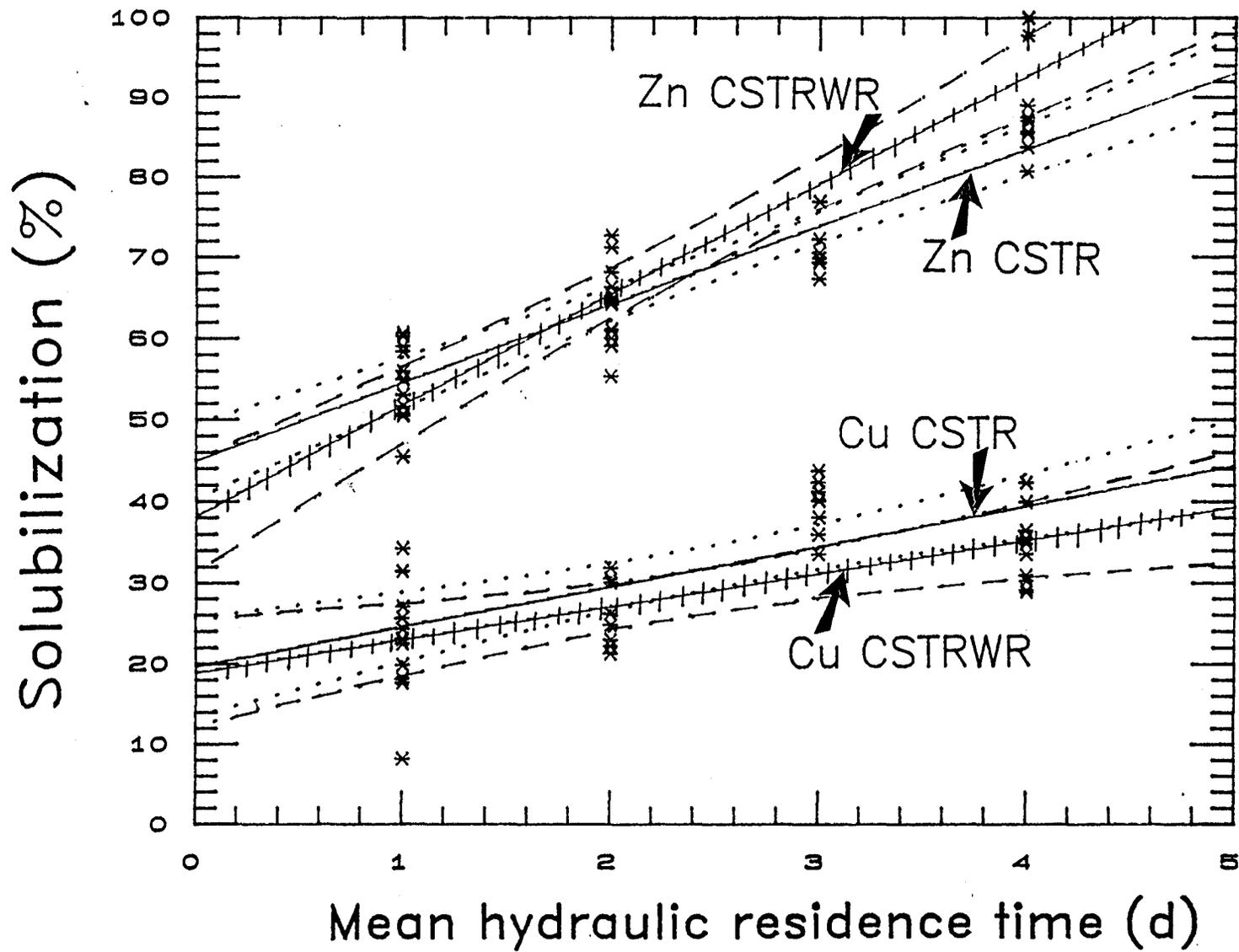


Figure 2: Effect of reactor mean hydraulic residence time on percentage of solubilization of copper and zinc with  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

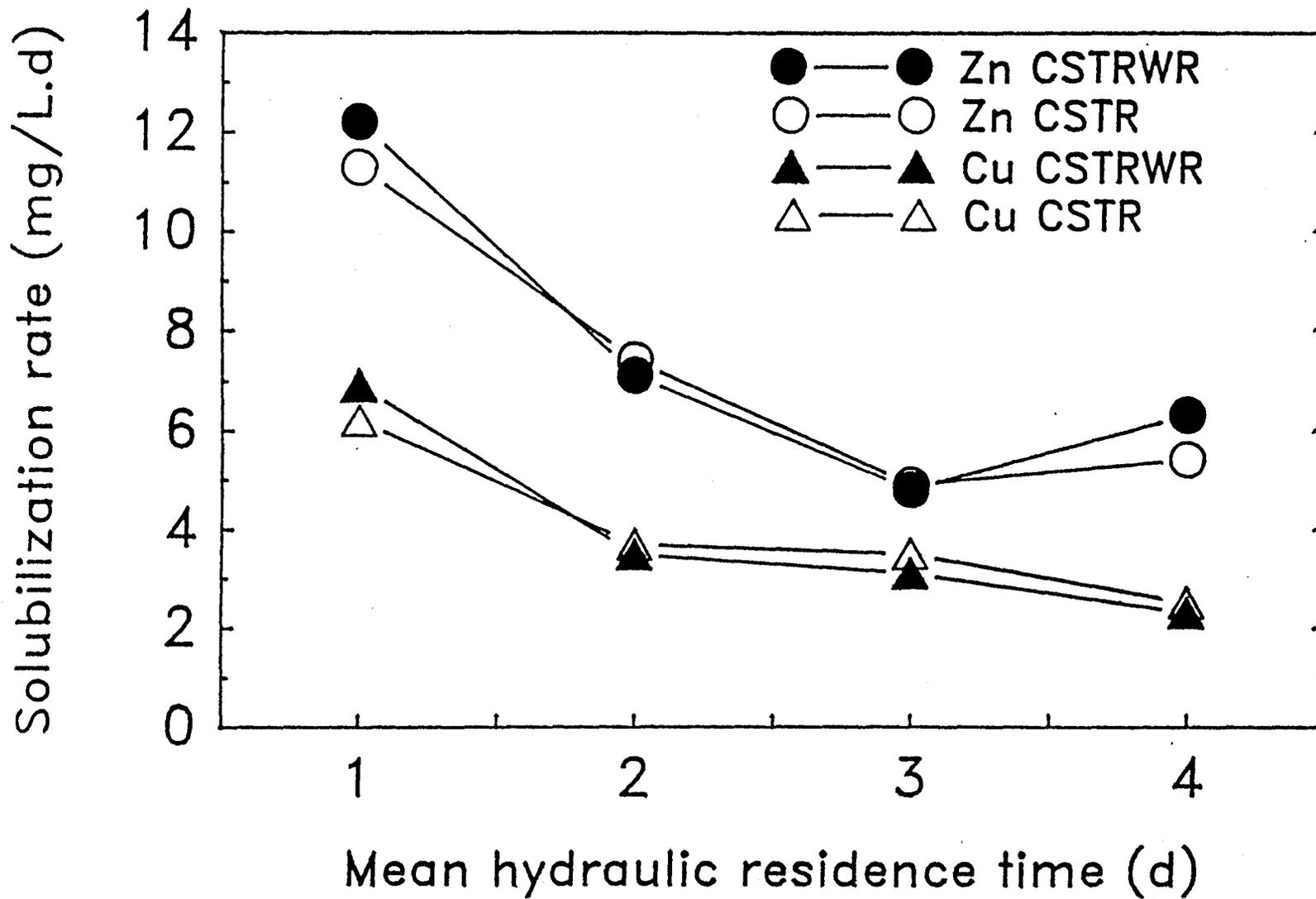


Figure 3: Effect of reactor mean hydraulic residence time on the solubilization rates of copper and zinc with  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

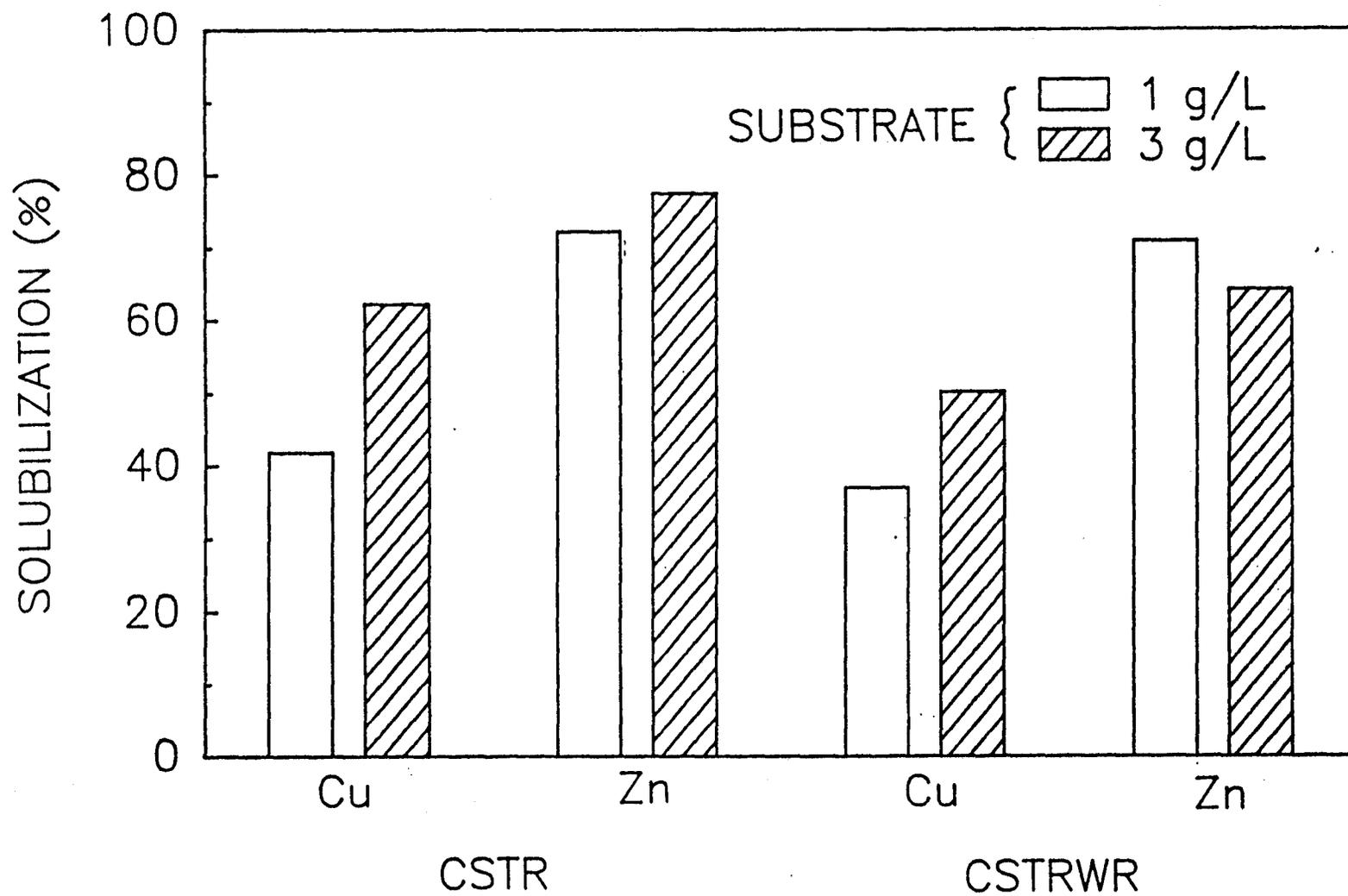


Figure 4: Effect of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  concentration on solubilization of copper and zinc in both reactors at  $\bar{t} = 3$  days.

PROCÉDÉ DE SOLUBILISATION BIOLOGIQUE  
DES MÉTAUX LOURDS DES BOUES RÉSIDUAIRES

Couillard, D., INRS-Eau

Mercier, G., INRS-Eau

Tyagi, R.D., INRS-Eau

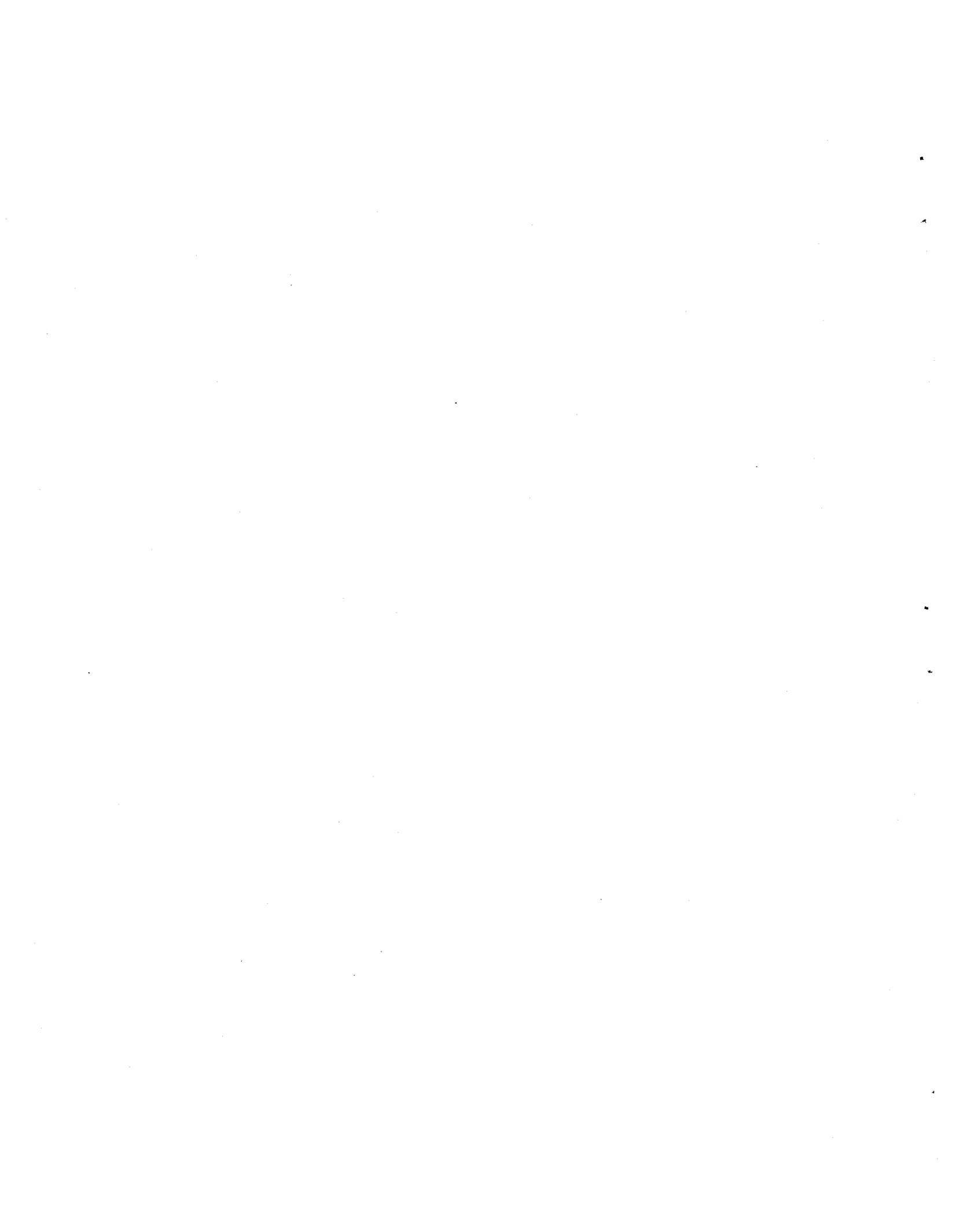
Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau)

Université du Québec, C.P. 7500

Ste-Foy (Québec) G1V 4C7 CANADA

---

\* Soumis pour présentation au 4<sup>e</sup> Colloque sur les substances toxiques,  
Montréal, 1990.



## Résumé

La gestion des boues produites lors de l'épuration des eaux usées représente un des coûts majeurs du traitement des eaux usées. Comme mode de disposition, l'épandage agricole présente l'avantage d'être économique et en respect avec les cycles de l'environnement. De plus, les boues constituent d'excellents engrais et amendeurs de sol. Mais, auparavant, la décontamination de ces boues s'avère souvent nécessaire puisque les métaux lourds s'accumulent dans celles-ci. En effet, au Québec, en Ontario et aux États-Unis, la norme pour la teneur en métaux lourds des boues est dépassée dans 50% des cas.

La décontamination est faite via le passage des métaux sous forme soluble. Ceux-ci se retrouvent dans le surnageant et une séparation solide-liquide permet leur enlèvement des boues. Les boues traitées ainsi obtenues, peuvent être utilisées en agriculture, alors que les métaux contenus dans le surnageant sont précipités.

Les procédés de solubilisation des métaux peuvent être soit chimique ou biologique. Les procédés chimiques se sont révélés très coûteux en acide alors que les procédés biologiques sont plus économiques et facile d'opération. Les procédés de solubilisation biologique des métaux sont assurés par les bactéries du genre Thiobacillus. Celles-ci en oxydant le fer et/ou le soufre et en produisant du  $H_2SO_4$ , permettent aux métaux de passer sous une forme soluble.

À l'INRS-Eau, au cours des dernières années, l'étude de la solubilisation des métaux effectuée par les thiobacilles a permis l'optimisation du procédé. La solubilisation des métaux dans les boues anaérobies peut être effectuée dans un

réacteur en continu, en 0,75 jour avec de 91% du Cu, 94% du Zn et 93% du Mn solubilisé. La consommation d'acide est 5 fois moindre que dans le cas des procédés chimiques, avec 0,072 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc./g de boue sèche traitée. De plus, la valeur nutritive des boues ne semble pas tellement modifiée. L'étude de la filtration des boues traitées permet de conclure que celles-ci sont facile à déshydrater lorsqu'elles sont comparées aux boues anaérobies non traitées. Elles ne requièrent pas d'ajout de polymère flocculant. Les technologies qui semblent les plus appropriées sont les filtres presses à plateaux et les centrifugeuses. La précipitation des métaux à pH=10 avec la chaux s'opère sans problème. Le volume des boues métalliques à gérer est 55 fois moindre que le volume des boues originales à 20% de solides totaux. En effet, pour 33 tonnes de boues sèches produites, il y a 165 tonnes de boues (20% ST) à enfouir ou à brûler comparativement à 3 tonnes de boues métalliques (50% ST). La balance des boues devenant acceptable pour l'épandage agricole. L'évaluation préliminaire des coûts place avantageusement l'option décontamination et épandage agricole face à l'enfouissement sanitaire et l'incinération. Ceci en plus des bénéfices à l'environnement que comporte cette option. Ce qui n'est pas le cas pour les 2 autres modes de disposition des boues. Des essais à l'échelle pilote sont envisagés et les possibilités d'application du procédé à d'autres produits contaminés sont étudiées.

## 1. Introduction

La valorisation agricole des boues d'épuration présente de nombreux avantages (Davis, 1987; Webber, 1986; Wong et Henry, 1984a; 1984b). En plus d'être une solution économique à la disposition des boues, elle permet d'exploiter les propriétés des boues comme engrais et amendeur de son (Davis, 1987; Wong et Henry, 1984b). Mais l'accumulation des métaux lourds dans les boues (Stephenson et Lester, 1987a; 1987b; Theis et Hayes, 1988) peut mener à une contamination de la chaîne alimentaire (Jenkins et al., 1981). Ainsi, selon Davis et Carlton-Smith (1984), dans un sol à pH=7,0, la teneur critique produisant une baisse de rendement est de 105 mg Cu kg<sup>-1</sup> de sol. En Ontario, la teneur moyenne en Cu des sols non contaminés est de 25 mg·kg<sup>-1</sup> (Webber, 1986). De plus, selon Adams et Sanders (1984), le cuivre est relargué massivement à des pH inférieurs à 4,5. Pour le zinc, la concentration critique tolérée dans le sol, avant une baisse de rendement est de 319 mg Zn kg<sup>-1</sup> de sol, à pH 7,0 (Davis et Carlton-Smith, 1984). Le nickel pour sa part, serait grandement solubilisé à un pH inférieur à 6,3 (Adams et Sanders, 1984). Et selon Bingham et al. (1979), ce métal réduit substantiellement le rendement du blé à pH=5,2. Le seuil de phytotoxicité d'après Davis et Carlton-Smith (1984) est fixé à 221 mg Ni kg<sup>-1</sup> de sol. Enfin, le cadmium demeure un des métaux les plus craints puisque la toxicité chronique survient à des concentrations plus faciles que celles causant une phytotoxicité. Ainsi, la phytotoxicité apparaît lorsque la concentration du cadmium dans le sol est de 8 à 10 fois supérieure à celle causant la zootoxicité (Mitchell et al., 1978). C'est donc un élément à suivre de près. Il est à noter que les engrais chimiques à base de phosphore contiennent entre 3 et 200 mg Cd kg<sup>-1</sup> (Pagé, 1981). Étant donné la très longue durée de vie des métaux dans le sol, les boues épandues devraient idéalement ne

pas contenir plus de métaux qu'un sol moyen (Jacol et al., 1987). Au Québec (St-Yves et Beaulieu, 1988) en Ontario (Wong et Henry, 1984a) et aux États-Unis (Lue Hing et al., 1980), plus de 50% des boues dépasse la norme pour au moins un des métaux. La décontamination des boues permet leur utilisation en agriculture.

L'extraction des métaux lourds des boues d'épuration est rendu possible par des procédés solubilisant les métaux. Par la suite, une séparation solide-liquide permet d'obtenir une boue acceptable pour l'épandage agricole. Un procédé biologique en développement présentement à l'INRS-Eau, permet l'enlèvement des métaux à des consommations d'acide, de 5 à 7 fois moindre qu'avec les procédés chimiques (Couillard et Mercier, 1989a; Tyagi et al., 1988; Wong et Henry, ???). Ce procédé au départ utilisé en biohydrométallurgie (Torma, 1986) est à l'étude depuis quelques années dans les boues d'épuration (Couillard, 1989a; 1989b; Couillard et al., 1989a; 1989b; Tyagi et al., 1988; Wong and Henry, 1984a; 1984b; Schonborn et Hartman, 1978). Il fonctionne avec des bactéries du genre Thiobacillus celles-ci en oxydant le fer et/ou le soufre et en produisant du  $H_2SO_4$ , permettant la solubilisation des métaux. Dans cet ouvrage, le développement du procédé pour la solubilisation biologique des métaux lourds dans les boues d'épuration de même que les implications économiques de son application seront vus.

## 2. Méthodologie

Les expériences de solubilisation biologique des métaux dans les boues anaérobies d'épuration ont été effectués aux temps de résidence hydraulique ( $\bar{t}$ ) de 0,5, 0,75, 1,5 et 3 jours dans un réacteur en continu (CSTR). Le schéma du réacteur utilisé apparaît à la figure 1. Le réacteur était alimenté par des boues préacidifiées à pH 4,5. Ces boues avaient été prélevées à la sortie du digesteur anaérobie de Valcartier. La boue est transférée entre les différents compartiments (alimentation, sortie, recyclage et vidange) au moyen de pompe sur l'ordre d'un microprocesseur Chontrol à 4 circuits programmables. Un substrat, le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  est ajouté. La souche bactérienne utilisée provient à l'origine de la souche ATCC 198959 a été acclimatée où la croissance sur les boues aérobies. Mais depuis, une souche mixte dans les boues a pu se développer. L'agitation du CSTR est maintenue à 300 rpm et l'aération à 0,5 VVM. La température du réacteur est de  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ . Les différents paramètres expérimentaux utilisés pour chaque temps de séjour dans le réacteur en continu (CSTR), sont indiqués au tableau 1.

Pour tous les temps de séjour, des mesures de pH et POR sont prises quotidiennement avec un pH mètre Fisher acumet. De même, deux fois par jour, des échantillons de boue sont prélevés dans l'alimentation et le réacteur pour l'analyse des métaux lourds (Cu, Zn, Ni, Cd, Pb et Cr). Les métaux lourds sont analysés sur un spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme selon les directives de l'APHA (1985). Et les métaux totaux dans les boues sont déterminés après avoir digéré les boues avec du  $\text{HNO}_3$ , du HF et du  $\text{HClO}_4$ . L'azote total (NTK), ammoniacal, les nitrates-nitrites et le phosphore total

sont déterminés par l'auto-analyseur Technicon sur les boues à l'entrée et après traitement, selon les directives de l'APHA (1985).

Des essais de filtrabilité avec du Percol 757 (polyacrylamide cationique), sur les boues traitées ont été faits au temps de séjour de 0,5 et 0,75 jour (Méthode no 806, Degrémont 1978). Ce test permet le calcul du coefficient de résistance spécifique à la filtration sous 0,5 atmosphère ( $r_{0,5}$ ). Ce coefficient provient de la formule suivante:

$$r_{0,5} = \frac{2 \cdot P S^2}{a \cdot n c} \text{ en } (\text{m} \cdot \text{kg}^{-1})$$

où a: pente du graphique ayant pour ordonnée,  $T_x / V_x - V_0$  (T = temps et  $V_x$  = volume au temps x), et pour abscisse, le volume filtré ( $V_x$ ). A s'exprime en  $\text{s}/\text{m}^6$ .

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

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

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

c: concentration en solides en  $\text{kg}/\text{m}^3$  (de 16,7 à 28,4).

Sur les filtrats contaminés, des essais de neutralisation ont été effectués à pH = 10 avec de la chaux en solution à 5% et du NaOH 0,25M, afin de précipiter les métaux.

### 3. Résultats et discussion

La figure 2 illustre le procédé de solubilisation applicable sur les boues résiduaires d'épuration. La déshydratation des boues permet de séparer le surnageant contaminé des boues traitées. Le surnageant et les boues sont neutralisées à pH = 10 et pH = 7 respectivement. Puis la déshydratation du précipité provenant de la précipitation des métaux, devrait permettre d'obtenir des boues métalliques à une concentration en solides totaux voisine de 50%. Les boues décontaminées après leur déshydratation ont une siccité du gâteau proche de 30%.

#### 3.1 Solubilisation biologique des métaux

L'extraction biologique des métaux effectuée avec les thiobacilles a permis la solubilisation de 92% du Cu, 94% du Zn, 93% du Mn et 67% du Ni et Cd. Après la déshydratation des boues, le pourcentage de métaux enlevés passe à 78, 77, 97, 35 et 75% pour le Cu, Zn, Mn, Ni et Cd (Couillard et Mercier, 1989b). Dans le cas des boues de Valcartier, seul le Cu dépasse la norme de 1 000 mg/kg sèche instaurée par le MENVIQ (Flynn et al. 1987). Le pourcentage d'enlèvement du Cu obtenu par le procédé permet d'avoir des boues à des concentrations bien en deçà des normes en vigueur (i.e. 555 mg/kg sèche pour la concentration de 252 mg/kg Cu boue sèche).

### 3.2 Déshydratation des boues

Le coefficient de résistance spécifique de filtrabilité, utilisé en assainissement des eaux, permet d'évaluer la facilité d'une boue à subir la filtration.

Dans l'application du procédé, la déshydratation intervient à deux reprises; soit lors de la séparation des boues traitées du surnageant contaminé, et lors de la déshydratation des boues métalliques, formées par la précipitation des métaux à pH = 10 (voir figure 2). Les boues ayant subi le procédé de solubilisation biologique ont un coefficient de résistance spécifique plus faible que les boues non traitées (rapport de 38).

En effet, tel que démontré par Couillard et Mercier (1989b), les boues traitées sont plus faciles à déshydrater que les boues anaérobies non traitées. Et d'après ces mêmes résultats, l'ajout de polymère flocculant n'est pas requis pour les boues traitées alors que pour obtenir un  $r_{0,5}$  semblable avec les boues anaérobies on doit ajouter 5 kg Percol 757 par tonne sèche de boues anaérobies (Couillard et Mercier, 1989b).

Le faible coefficient de résistance spécifique trouvé (soit  $1,82 \times 10^{12}$  m/kg à 0,75 jour sans ajout de polymère, dans les boues anaérobies), l'aspect corrosif des boues traitées et la siccité du gâteau de boues voulu (autour de 30%), permettent l'utilisation de la centrifugeuse ou du filtre-pressé à plateaux comme technologie pour déshydrater les boues.

Dans le cas des boues métalliques, produites suite à la précipitation des métaux dans le surnageant contaminé, l'utilisation d'un filtre-presse à plateaux devrait permettre d'obtenir un gâteau avec environ 50% de solides totaux. Le volume des boues ainsi produit, à gérer, est 55 fois moindre que dans le cas de l'enfouissement sanitaire où le volume total des boues produites par le traitement serait à enfouir.

### 3.3 Neutralisation des boues et du surnageant contaminé

Des essais de neutralisation à la chaux et au NaOH ont été effectués sur les boues traitées après la déshydratation (pH = 7) et sur le surnageant contaminé (pH = 10). Les quantités utilisées sont les mêmes dans les deux cas, soit en moyenne 0,039 g/g boue sèche et 0,073 g/g boue sèche pour les précipitations à pH = 7 respectivement (Couillard et Mercier, 1989b), la chaux est donc préférée vu son plus faible coût.

### 3.4 Épandage des boues

La quantité d'azote total trouvée dans les boues avant et après traitement reste la même, alors qu'il y a une diminution de  $N - NH_4^+$  après le traitement (Couillard et Mercier, 1989b). Cette diminution du  $N - NH_4^+$  (25% de NTK à 10% de NTK) de même que la consommation des nitrates lors du procédé (la quantité trouvée à la fin est très faible), permet de penser que les chances de lessivage des nitrites et nitrates vers les cours d'eau lors de l'épandage seront beaucoup réduites. De même, la diminution du  $N - NH_4^+$  rend les boues moins odorantes pour l'épandage. Donc l'azote dans les boues qui serait alors surtout sous forme d'azote organique, se dégraderait de façon très graduelle

sur les champs. Enfin, le contenu en phosphore des boues ne serait pas affecté par le procédé (Couillard et Mercier, 1989b). Il y a globalement la même quantité de nutriments dans les boues mais la forme sous laquelle se présente l'azote change puisque le procédé transforme une partie de l'ammoniaque en azote organique.

### 3.5 Coût du procédé

#### 3.5.1 Coût pour une usine de taille moyenne

Le tableau 2 indique les coûts estimés pour la décontamination et l'épandage de boues provenant d'une usine traitant les eaux d'une population de 30 000 habitants. Les coûts sont calculés à partir du coût des équipements de déshydratation chez différentes compagnies, il en est de même pour les produits chimiques. Les coûts de réacteur sont calculés selon le livre de design de EPA (1979) en se basant sur les coûts de la digestion aérobie (Couillard et al., 1988).

Tandis que le tableau 3 donne les divers coûts trouvés pour différentes alternatives de gestion des boues toujours pour une usine de la même grosseur. Il s'agit donc d'une grosseur d'usine représentative du contexte québécois, avec du personnel présent 40 heures par semaine seulement. Il est donc requis pour pouvoir opérer le procédé en continu, d'avoir un deuxième bassin aéré où les boues traitées sont stockées en attendant que le personnel soit présent pour pouvoir les déshydrater.

Comme il a été démontré par Couillard et al. (1988), le procédé de solubilisation biologique demeure l'un des procédés les plus compétitifs au niveau coût, pour ce qui est de l'enlèvement des métaux. La déshydratation des boues est estimée à partir des frais encourus par l'utilisation de filtres-presses à plateaux.

Le coût approximatif de 286,80 \$ trouvé au tableau 2 pour le traitement par le procédé est comparé aux coûts de l'enfouissement sanitaire et à l'incinération (tableau 3) (Couillard et al., 1988).

La valeur fertilisante des boues estimée à 56,50 \$ par Environnement Canada (1985) (prix actualisé à 60,00 \$ en 1987). Une fois celle-ci soustraite au coût du procédé, étant donné l'économie d'engrais pour l'agriculteur, il reste une différence de 35 \$ entre l'enfouissement sanitaire et le traitement et épandage des boues. Il est cependant à remarquer que les sites d'enfouissement sont de plus en plus difficiles à trouver et que par conséquent, le coût pour les utiliser est sujet à augmentation. Les coûts pour l'incinération, quant à eux, sont beaucoup plus élevés (voir tableau 3), que ceux trouvés pour l'enfouissement sanitaire et le traitement et épandage des boues. Donc, en résumé, d'après ces résultats, pour 37 800 \$ de plus par année, les boues peuvent être traitées et épandues. De plus, si le bénéfice à l'agriculteur est comptabilisé, il en résulte une économie de 28 871 \$ CAN/an en engrais chimique. Le coût réel supplémentaire pour la société devient donc de 13 929 \$ CAN. En plus, avec cette alternative, il y a respect des cycles de l'environnement et prévention de l'érosion du sol par l'apport de matière organique.

Le potentiel de recyclage de la boue métallique produite qui contient aux environs de 80% d'hydroxyde de fer est à l'étude. L'enfouissement sanitaire serait une autre possibilité si le déchet n'est pas classifié comme déchet dangereux, ce qui reste à déterminer. Dans le pire des cas, ce résidu, qui représente un volume 55 fois moindre que le volume des boues déshydratées à enfouir, devrait être traité chez Stablex. Ce qui représente environ 32 \$ CAN/t de boues sèches produites soit une augmentation de 11% du coût pour le procédé dans ce cas.

### 3.5.2 Coûts pour une usine traitant 388 00 m<sup>3</sup> d'eaux usées par jour (exemple: C.U.Q.)

Les coûts pour une usine de grande taille sont présentés au tableau 4. Une telle usine produirait 43.9 t par jour de boues non digérées ce qui équivaut à environ 33 t par jour de boues digérées (38% de réduction des solides volatils). Pour une usine de cette taille, le procédé devient beaucoup plus économique (161,43 \$/t) car l'économie d'échelle sur le personnel et l'équipement est considérable. Le fait que les techniciens soient en permanence à l'usine évite d'avoir à construire un bassin de stockage aéré de grandeur équivalente au réacteur, ce qui représente une économie. Le tableau 5 présente le coût des diverses alternatives de gestion des boues. La digestion est requise pour l'épandage agricole et l'enfouissement sanitaire. Pour une usine de cette taille, elle représente un coût d'environ 55\$ US/t ou  $\approx$  70\$ can/t (EPA, 1984). Ce qui porte le coût total de l'option décontamination et épandage agricole à 231,43\$ CAN/t. Si le résidu métallique doit être traité chez Stablex un coût additionnel de 32,00 \$/t de boues traitées devrait être ajouté.

L'enfouissement sanitaire compte une étape de déshydratation à 20% de solides

totaux au coût de 38,44 \$/t sèche et un coût de transport au site d'enfouissement de 8 \$ (45 km) par tonne humide soit 40 \$ par tonne sèche. Le coût de la disposition au site d'enfouissement est estimé à 16,50 \$ par tonne humide soit 82,50 par tonne sèche. En ajoutant le coût de la digestion (170 \$ can/t), le coût total est de 230,94 \$ can/t.

L'incinération est évaluée à un coût de 62 103 000 \$ pour les usines de la CUQ (Couillard et al., 1987), comprenant déshydratation, séchage et incinération à l'incinérateur de Limoilou. Pour comparer sur un pied d'égalité face aux 2 autres options, le tonnage pris doit être un tonnage de boues digérées soit environ 33 t/jour. Pendant 20 ans à 365 jours par an, il y a traitement de 240 900 t, le coût est donc de 257,80 \$ CAN/t. À cela, il faut ajouter un coût pour la construction de l'incinérateur, il apparaît donc raisonnable de considérer un coût de 300 \$ CAN par tonne incinérée tel que trouvé par Campbell et Bridle (1984). L'incinération ne requière pas de digestion des boues.

La lecture du tableau 5 démontre une égalité de coût entre l'enfouissement sanitaire et la décontamination des boues et leur valorisation agricole.

L'incinération apparaît plus dispendieux en plus de comporter plus de risques pour l'environnement. La pollution de l'air et le danger de contamination des nappes phréatiques n'est pas écartée avec ce procédé. Dans le cas de l'enfouissement sanitaire, la rareté des sites tend à créer une montée du coût pour l'enfouissement.

Le lixiviat des boues à enfouis<sup>~</sup> contient des quantités de métaux supérieures (Benlakdim, 1987) aux normes du ministère de l'environnement sur les déchets solides (Éditeur Officiel du Québec, 1988), lors de la lixiviation des boues de

Valcartier avec un tampon à pH 4,5. Les boues sont donc un déchet problématique pour l'enfouissement sanitaire si elles contiennent trop de métaux. Si la valeur fertilisante des boues est comptabilisée, l'option de décontamination et l'épandage agricole devient plus économique pour la société que l'enfouissement sanitaire et l'incinération.

Des essais à l'échelle pilote devraient permettre d'étayer ces conclusions.

## Conclusion

Le procédé de solubilisation biologique est apte à décontaminer les boues puisque 78, 77 et 97% du Cu, Zn et Mn sont enlevés en 0.75 jour. La déshydratation des boues se fait bien, puisque celles-ci sont faciles à déshydrater, lorsqu'elles sont comparées aux boues aérobies non traitées. Les technologies les plus appropriées sont les filtres-presses à plateaux et les centrifugeuses. La précipitation des métaux à pH=10 avec la chaux s'opère sans problème.

La valeur nutritive des boues ne semble pas beaucoup modifiée par le procédé. De plus, il semble réaliste d'envisager le procédé pour les stations de traitement des eaux produisant entre 1 et 32,88 tm de boue sèche par jour. Une grosse station économise beaucoup sur l'immobilisation, ce qui lui permet de réduire considérablement les frais du procédé comparativement à une station plus modeste, et dans tous les cas, le traitement et l'épandage des boues décline l'incinération et s'approche des coûts de l'enfouissement, sans en avoir les désavantages.

## Références

- APHA (1985). Standard methods for the examination of water and wastewater. 16<sup>th</sup> edition. American Public Health Association, Washington D.C.
- ADAMS, T.McM. and SANDERS, J.R. (1984). The effects of pH on the release to solution of zinc, copper and nickel from metal loaded sewage sludges. *Env. Poll.*, B8: 85-99.
- BENLAKHDIM, N. (1987). Étude des boues des eaux usées: effet des pluies acides et de l'incinération sur leur contenu en métaux lourds. Thèse de Doctorat, Université Laval, Québec, 119 pages.
- BINGHAM, F.T., PAGE, A.L., MITCHELL, G.A. and STRONG, J.E. (1979). Effects of liming an acid soil amended with sewage sludge enriched with Cd, Cu, Ni and Zn on yield and Cd content of wheat grain. *Journal of Environmental Quality*, 8(2): 202-207.
- CAMPBELL, H.W. and BRIDLE, T.R. (1984). Sludge management by thermal conversion to fuels. Dans: Processing and use of sewage sludge. P. L'Hermite et H. Ott (eds), D. Reidel Publishing Co., The Netherlands, pp. 67-77.
- COUILLARD, D., MERCIER, G. (1989a). Comparison of a CSTR and an airlift reactor for the bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge. Soumis pour publication dans *Water Research*.

COUILLARD, D., MERCIER, G. (1989b). Étude de la faisabilité du procédé de solubilisation biologique des métaux dans les boues anaérobies d'épuration. Soumis pour publication dans le Journal Canadien de Génie chimique.

COUILLARD, D., CHARTIER, M., MERCIER, G. (1989a). Bacterial leaching of heavy metals from aerobic sludge. Soumis pour publication dans le Journal Canadien de Génie Civil.

COUILLARD, D., MERCIER, G. TYAGI, R.D. (1989b). Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge - Bioreactors Comparison. Soumis pour publication dans Environmental Pollution.

COUILLARD, D., MERCIER, G., TRAN, F., TYAGI, R.D. (1988). Étude du procédé de solubilisation des métaux avec du sulfate ferreux résiduaire du raffinage des métaux. Rapport scientifique no 265 (collaboration INRS-CQVB), décembre 1988, 172 pages.

DAVIS, R.D. (1987). Use of sewage sludge on land in the United Kingdom. Water Science and Technology, 19(8): 1-8.

DAVIS, R.D. and CARLTON-SMITH, C.H. (1984). An investigation into the phytotoxicity of zinc, copper and nickel using sewage sludge of controlled metal content. Environmental Pollution, B8: 163-185.

ÉDITEUR OFFICIEL DU QUÉBEC (1988). Règlement sur les déchets solides. Q-2, r.14, 26 pages.

ENVIRONNEMENT CANADA (1985). L'épandage des eaux usées traitées et des boues d'épuration d'origine urbaine. Direction générale des programmes de protection de l'environnement, SPE6-EP-84-1, Ottawa, pp. 62-167.

EPA (1984). Environmental regulations and technology. Use and disposal of municipal wastewater sludge. United states Environmental Protection Agency. EPA-625/10-84-003, 76 pages.

FLYNN, F., JALBERT, J.M., ROBERT, R., ST-YVES, A., TERREAUULT, J.A. et TRUDEL, G. (1987). Valorisation agricole des boues de stations d'épuration des eaux usées municipales, Guide de bonnes pratiques. Ministère de l'Environnement du Québec, 60 pages.

JACOBS, L.W., O'CONNOR, G.A., OVERCASH, M.A., ZABIK, M.J., RYGIEWICZ, P. (1987). Effects of trace organics in sewage sludges on soil-plant systems and assessing their risk to humans. Dans: Land application of sludge. Food chain implications. A.L. Page, T.J. Logan, J.A. Ryan (eds). Lewis Publishers inc., Chelsea, Mich.: 101-143.

LUE HING, C., ZENG, D.R., SAWYER, B., GUTH, E. and WHITEBLOOM, S. (1980). Industrial waste pretreatment and EPA cadmium limitations. J. Wat. Pollut. Control Fed., S2: 2538-2551.

MITCHELL, G.A., BINGHAM, F.T., PAGE, A.L. (1978). Yield and metal composition of lettuce and wheat grown on soils amended with sewage sludge enriched with Cadmium, copper, nickel and zinc. Journal of Environmental Quality, 7(2): 165-171.

PAGE, A.L. (1981). Cadmium in soils and its accumulation by food crops, Dans: Proceedings of the 3<sup>th</sup> International Conference of heavy metals in the Environment. CEP Consultants, Edinburgh: 206-213.

STEPHENSON, T. and LESTER, J.N. (1987a). Heavy metal removal during the activated sludge process. I. Extent of soluble and insoluble metal removal mechanisms; The Science of the Total Environment, 63: 199-214.

STEPHENSON, T., LESTER, J.N. (1987b). Heavy metal removal during the activated sludge process. II. Insoluble metal removal mechanisms, The Science of the Total Environment, 63: 215-230.

ST-YVES, A. and BEAULIEU, R. (1988). Caractérisation des boues de 34 stations d'épuration des eaux usées municipales. Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, 11 p.

THEIS, T.L. and HAYES, T.D. (1980). Chemistry of heavy metals in anaerobic digestion. Dans: Chemistry of wastewater technology. Alan J. Rubin (ed.). Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 403-419.

TORMA, A.E. (1986). Biohydrometallurgy as an emerging technology. Biotechnology and Bioengineering Symposium, No. 16: 49-63.

TROTTIER, R. (1988). Description des stations de traitement des eaux usées de la communauté urbaine de Québec. Sciences et Techniques de l'eau, 21(2): 177-184.

WEBBER, M.D. (1986). Épandage des boues d'épuration sur les terres agricoles - une évaluation. Environnement Canada et Agriculture Canada, Comité d'experts sur la gestion des sols et de l'eau. Burlington (Ontario), 42 pages.

WONG, L. and HENRY, J.G. (1984a). Biological removal and chemical recovery of metals from sludge. Dans: Proceedings of the 39th Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette, Indiana: 515-520.

WONG, L. and HENRY, J.G. (1984b). Decontaminating biological sludge for agricultural use. Water Science and Technology, 17: 575-586.

Tableau 1: Paramètres expérimentaux utilisés pour chaque temps de séjour dans le réacteur en continu (CSTR), de même que la concentration en métaux des boues utilisées.

Jour	0,5	0,75	1,5	3,0			
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O utilisé (g/L)	4	4	4	3			
pH des boues de l'alimen- tation	4,5	4,5	4,5	4,0			
Taux de recyclage (%)	20	20	10	0			
Solides totaux moyens (%)	1,92	1,86	2,20	2,84			
Volume du réacteur (L)	30	30	5,0	2,5			
Gamme de la teneur en métaux des boues de l'alimentation (mg/kg boue sèche)	Cu 880 à 2 529	Zn 615 à 1 844	Mn 299 à 376	Cd 4,2 à 17,2	Ni 12,0 à 28,5	Cr 44,4 à 69,3	Pb 228 à 287

Tableau 2: Coût approximatif du procédé de solubilisation des métaux et de l'épandage agricole pour une station traitant les eaux usées d'une population de 30 000 habitants.

---

		(\$ CAN/tm sèche)
Procédé de solubilisation bactérienne	=	80,54\$
Sulfate ferreux	=	11,00\$
Acide sulfurique	=	8,77\$
Chaux vive	=	9,65\$
Déshydratation des boues (filtres presses)	=	88,96\$
Précipitation des métaux	=	13,65\$
Déshydratation des boues métalliques	=	<u>11,23\$</u>
SOUS-TOTAL	=	223,80\$
épandage agricole	=	<u>63,00</u>
TOTAL	=	286,80\$

---

Tableau 3: Évaluation économique pour les diverses alternatives s'offrant à des stations de taille moyenne (population de 30 000 habitants).

	Enfouissement (\$ CAN/tm sèche)	Solubilisation des métaux et épandage (\$ CAN/tm sèche)	Incinération (EPA, 1984) (\$ CAN/tm sèche)
Déshydratation	103,29		Plus de
Transport	6,00		500,00
Dépôt au site (16,40\$ x $\frac{ST}{tm\ sèche}$ (20% ST))	82,50	_____	
TOTAL	191,79	286,80*	
Coût annuel pour la station (i.e. x 397,85 tm = \$ CAN/an)	76 303	114 103	198 925
Valeur fertilisante	<u>0</u>	<u>60,00</u>	<u>0</u>
Coût net	191,79**	226,80**	> 500,00
Effets non comptabilisables	- perte de biomasse - possibilité de contamination des nappes souterraines - sites de moins en moins disponibles	- respect des cycles de l'environ- nement - prévention de l'érosion par l'apport de matière organique - évite de surcharger les sites d'enfouis- sement sanitaire	- perte de biomasse - Pollue l'air - Enfouissement des cendres peut causer contamina- tions des nappes phréatiques

\* voir tableau 2

\*\* Ne comprend pas les coûts de digestion des boues

Tableau 4: Coût approximatif du procédé de solubilisation et de l'épandage agricole pour les boues de la C.U.Q.

---

(\$ CAN/tm sèche)	
Procédé de solubilisation bactérienne	: 23,01\$
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	: 11,00\$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: 8,77\$
Chaux	: 9,65\$
Déshydratation des boues (filtre presse à plateaux)	: 37,55\$
Précipitation des métaux (décanteur)	: 6,67\$
Déshydratation des boues métalliques	: <u>1,79\$</u>
SOUS-TOTAL	: 98,43\$
Épandage agricole	: <u>63,00\$</u>
TOTAL	: 161,43\$

---

Tableau 5: Comparaison des coûts estimés des divers modes de disposition des boues pour une usine de la grosseur de celle de la C.U.Q.

	Enfouissement sanitaire	Décontamination et épandage agricole	Incinération
	(\$CAN/tm sèche)	(\$CAN/tm sèche)	(\$CAN/tm sèche)
		(1987)	(1987)
Coût pour les usines de la C.U.Q.	230,94	231,43	300,00
Coût annuel (12 000 tm x prix)	2 771 280	2 777 160	3 600 000
Bénéfice à l'agriculteur ou économie de fertilisant	0,00	60,00	0,00
Coût réel pour la société	230,94	171,43	300,00
Effets non comptabilisables	- Site non disponible	- Respect des cycles de l'environ- nement	- Pollution de l'air
	- Contamina- tion des nappes phréatiques	- Prévention de l'érosion par apport de matière organique	- Enfouisse- ment des cendres contaminées
		- Évite de surcharger les sites d'enfouis- sement sanitaire	- Perte de biomasse

Figure 1: Schéma représentant l'installation physique du réacteur.

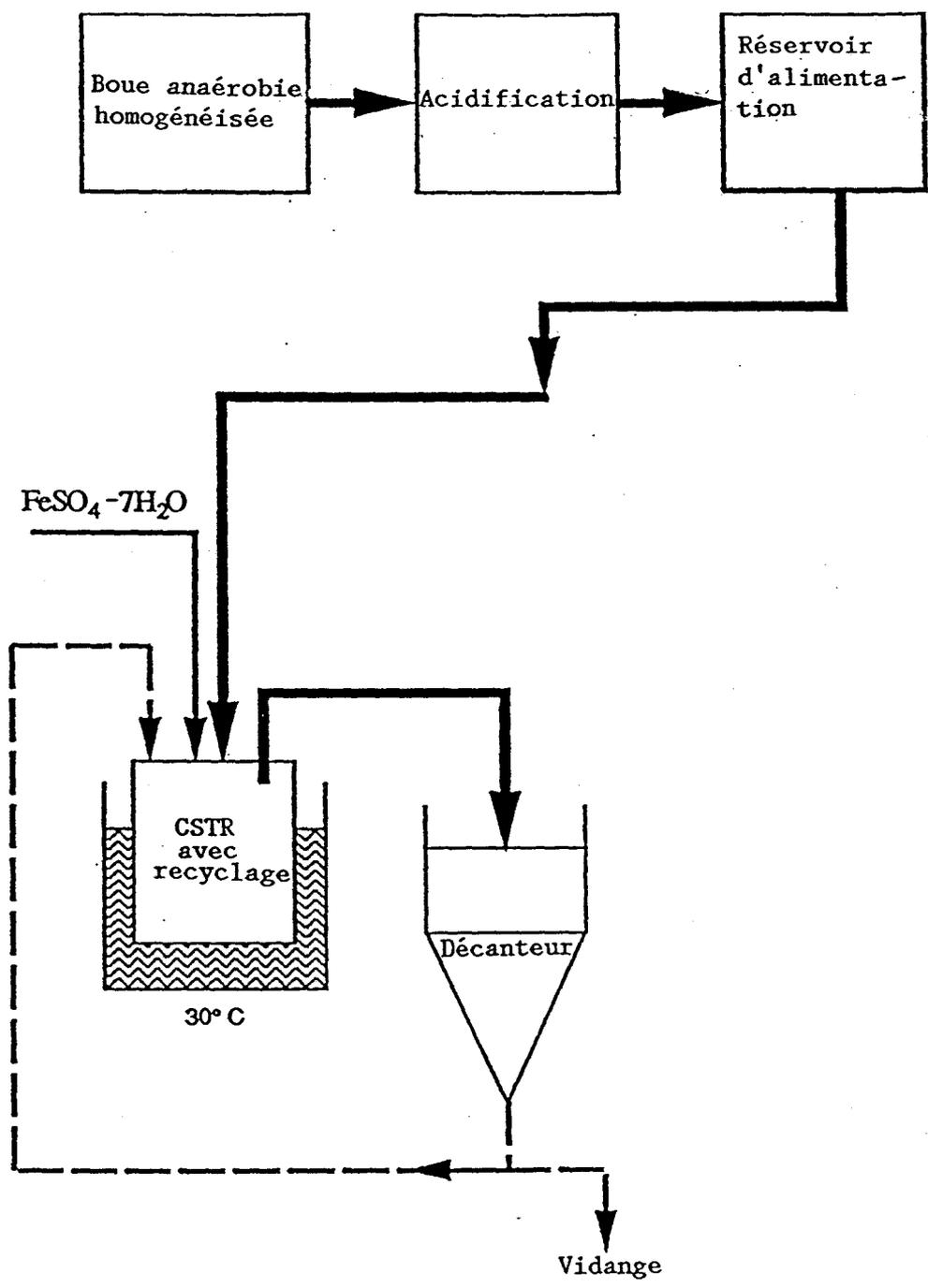
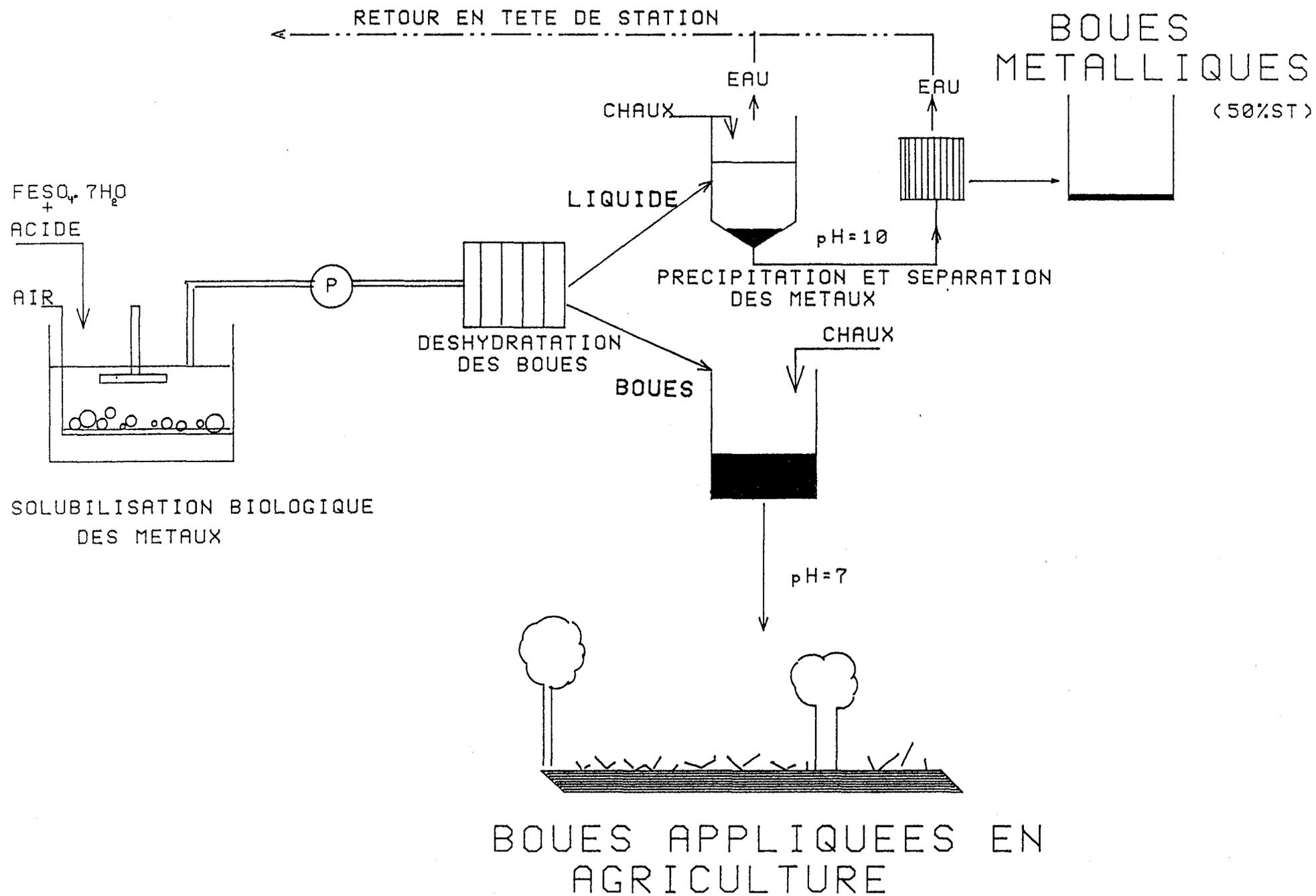
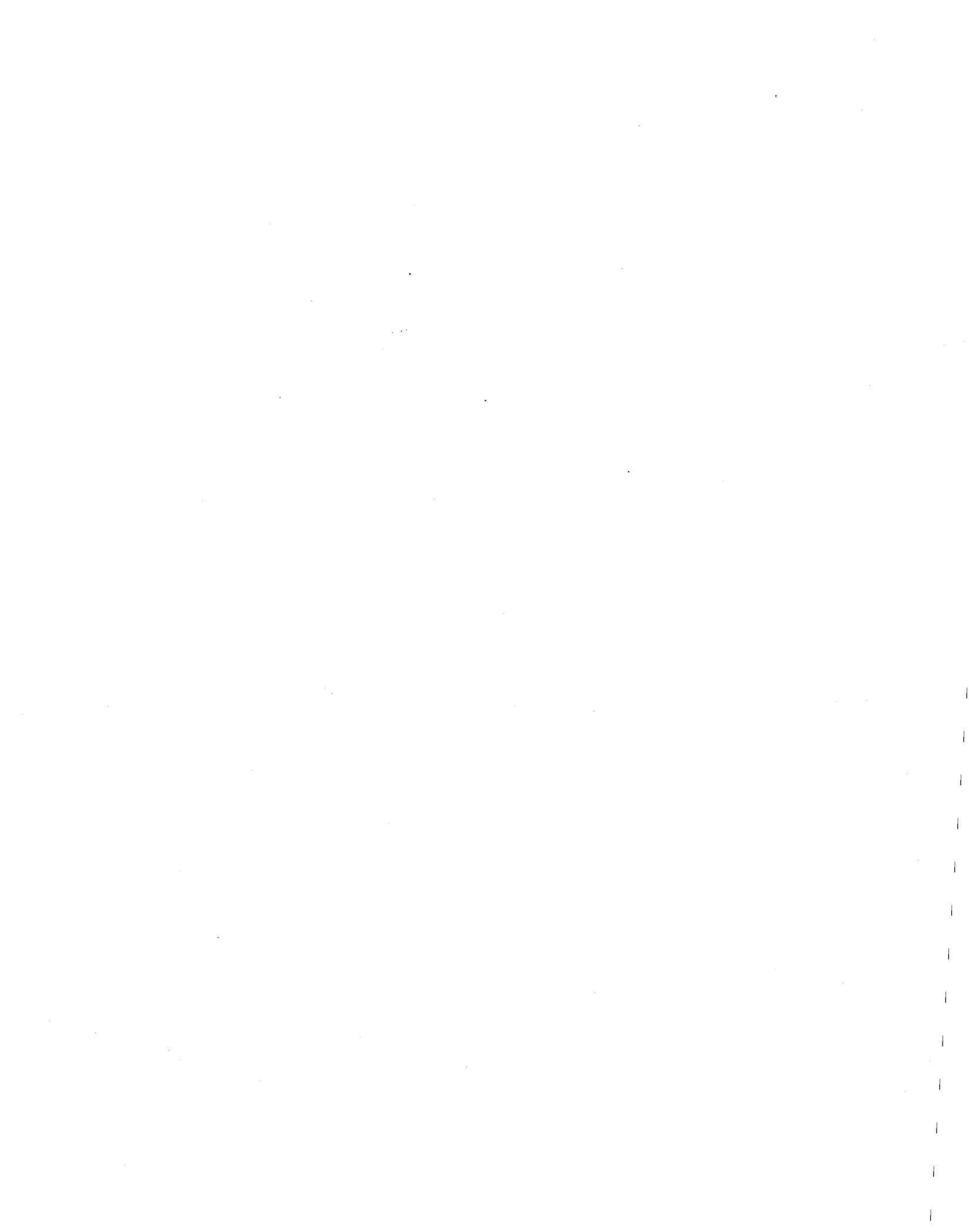


Figure 2: Illustration du procédé de solubilisation biologique applicable sur les boues digérées.





PROCÉDÉ DE SOLUBILISATION BIOLOGIQUE  
DES MÉTAUX LOURDS DES BOUES RÉSIDUAIRES

Couillard, D., INRS-Eau

Mercier, G., INRS-Eau

Tyagi, R.D., INRS-Eau

Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau)

Université du Québec, C.P. 7500

Ste-Foy (Québec) G1V 4C7 CANADA

Mars 1990

## Résumé

La gestion des boues produites lors de l'épuration des eaux usées représente un des coûts majeurs du traitement des eaux usées. Comme mode de disposition, l'épandage agricole présente l'avantage d'être économique et en respect avec les cycles de l'environnement. De plus, les boues constituent d'excellents engrais et amendeurs de sol. Mais, auparavant, la décontamination de ces boues s'avère souvent nécessaire puisque les métaux lourds s'accumulent dans celles-ci. En effet, au Québec, en Ontario et aux États-Unis, la norme pour la teneur en métaux lourds des boues est dépassée dans 50% des cas.

La décontamination est faite via le passage des métaux sous forme soluble. Ceux-ci se retrouvent dans le surnageant et une séparation solide-liquide permet leur enlèvement des boues. Les boues traitées ainsi obtenues, peuvent être utilisées en agriculture, alors que les métaux contenus dans le surnageant sont précipités.

Les procédés de solubilisation des métaux peuvent être soit chimique ou biologique. Les procédés chimiques se sont révélés très coûteux en acide alors que les procédés biologiques sont plus économiques et facile d'opération. Les procédés de solubilisation biologique des métaux sont assurés par les bactéries du genre Thiobacillus. Celles-ci en oxydant le fer et/ou le soufre et en produisant de l'acide sulfurique, permettent aux métaux de passer sous une forme soluble.

À l'INRS-Eau, au cours des dernières années, l'étude de la solubilisation des métaux effectuée par les thiobacilles a permis l'optimisation du procédé. La

solubilisation des métaux dans les boues anaérobies peut être effectuée dans un réacteur en continu avec recyclage, en 0,75 jour avec 91% du Cu, 94% du Zn et 93% du Mn solubilisé. La consommation d'acide est 5 fois moindre que dans le cas des procédés chimiques, avec 0,072 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc./g de boue sèche traitée. De plus, la valeur nutritive des boues ne semble pas tellement modifiée. L'étude de la filtration des boues traitées permet de conclure que celles-ci sont facile à déshydrater lorsqu'elles sont comparées aux boues anaérobies non traitées. Elles ne requièrent pas d'ajout de polymère flocculant. Les technologies qui semblent les plus appropriées sont les filtres presses à plateaux et les centrifugeuses. La précipitation des métaux à pH=10 avec la chaux s'opère sans problème. Le volume du résidu métallique à gérer est 55 fois moindre que le volume des boues originales à 20% de solides totaux. En effet, pour 33 tonnes de boues digérées sèches produites (43,9 tonnes brutes) (usine de la taille de la CUQ), il y a 165 tonnes de boues (20% ST) à enfouir comparativement à 3 tonnes de résidu métallique (50% ST). La balance des boues devenant acceptable pour l'épandage agricole. L'évaluation préliminaire des coûts place avantageusement l'option décontamination et épandage agricole face à l'enfouissement sanitaire et l'incinération. Ceci en plus des bénéfices à l'environnement que comporte cette option. Ce qui n'est pas le cas pour les 2 autres modes de disposition des boues. Des essais à l'échelle pilote sont envisagés et les possibilités d'application du procédé à d'autres produits contaminés sont étudiées.

## 1. Introduction

La valorisation agricole des boues d'épuration présente de nombreux avantages (Davis, 1987; Webber, 1986; Wong et Henry, 1984a; 1984b). En plus d'être une solution économique à la disposition des boues, elle permet d'exploiter les propriétés des boues comme engrais et amendeur de sol (Davis, 1987; Wong et Henry, 1984b). Mais l'accumulation des métaux lourds dans les boues (Stephenson et Lester, 1987a; 1987b; Theis et Hayes, 1980) peut mener à une contamination de la chaîne alimentaire (Webber, 1986; Jenkins et al., 1981). Ainsi, selon Davis et Carlton-Smith (1984), dans un sol à pH=7,0, la teneur critique produisant une baisse de rendement est de 105 mg Cu kg<sup>-1</sup> de sol. En Ontario, la teneur moyenne en Cu des sols non contaminés est de 25 mg·kg<sup>-1</sup> (Webber, 1986). De plus, selon Adams et Sanders (1984), le cuivre est relargué massivement à des pH inférieurs à 4,5. Pour le zinc, la concentration critique tolérée dans le sol, avant une baisse de rendement est de 319 mg Zn kg<sup>-1</sup> de sol, à pH 7,0 (Davis et Carlton-Smith, 1984). Le nickel pour sa part, serait grandement solubilisé à un pH inférieur à 6,3 (Adams et Sanders, 1984). Et selon Bingham et al. (1979), ce métal réduit substantiellement le rendement du blé à pH=5,2. Le seuil de phytotoxicité d'après Davis et Carlton-Smith (1984) est évalué à 221 mg Ni kg<sup>-1</sup> de sol. Enfin, le cadmium demeure un des métaux les plus craints puisque la toxicité chronique survient à des concentrations plus faibles que celles causant une phytotoxicité. Ainsi, la phytotoxicité apparaît lorsque la concentration du cadmium dans le sol est de 8 à 10 fois supérieure à celle causant la zootoxicité (Mitchell et al., 1978). C'est donc un élément à suivre de près. Il est à noter que les engrais chimiques à base de phosphore contiennent entre 3 et 200 mg Cd kg<sup>-1</sup> (Page, 1981). Étant donné la très longue durée de vie des métaux dans le sol, les boues épandues devraient idéalement ne

pas contenir plus de métaux qu'un sol moyen (Jacobs et al., 1987). Au Québec (St-Yves et Beaulieu, 1988) en Ontario (Wong et Henry, 1984a) et aux États-Unis (Lue Hing et al., 1980), plus de 50% des boues dépasse la norme pour au moins un des métaux. La décontamination des boues permet leur utilisation en agriculture.

L'extraction des métaux lourds des boues d'épuration est rendu possible par des procédés solubilisant les métaux. Par la suite, une séparation solide-liquide permet d'obtenir une boue acceptable pour l'épandage agricole. Un procédé biologique en développement présentement à l'INRS-Eau, permet l'enlèvement des métaux à des consommations d'acide, de 5 à 7 fois moindre qu'avec les procédés chimiques (Couillard et al., 1989a; Tyagi et al., 1988). Ce procédé au départ utilisé en biohydrométallurgie (Torma, 1986) est à l'étude depuis quelques années dans les boues d'épuration (Couillard et al., 1989a; 1989b; 1989c; 1989d; Tyagi et al., 1988; Wong and Henry, 1984a; 1984b; Schonborn et Hartman, 1978). Il fonctionne avec des bactéries du genre Thiobacillus. Celles-ci en oxydant le fer et/ou le soufre et en produisant de l'acide sulfurique permettent la solubilisation des métaux. Dans cet ouvrage, le développement du procédé pour la solubilisation biologique des métaux lourds dans les boues anaérobies d'épuration de même que les implications économiques de son application seront étudiés.

## 2. Méthodologie

Les expériences de solubilisation biologique des métaux dans les boues anaérobies d'épuration ont été effectués aux temps de résidence hydraulique ( $\bar{t}$ ) de 0,5, 0,75, 1,5 et 3 jours dans un réacteur en continu (CSTR). Le schéma du réacteur utilisé apparaît à la figure 1. Le réacteur était alimenté par des boues préacidifiées à pH 4,5. Ces boues avaient été prélevées à la sortie du digesteur anaérobie de Valcartier. La boue est transférée entre les différents compartiments (alimentation, sortie, recyclage et vidange) au moyen de pompe sur l'ordre d'un microprocesseur Chontrol à 4 circuits programmables. Un substrat, le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  est ajouté. La souche bactérienne utilisée provient à l'origine de la souche ATCC 19859 qui a été acclimatée à la croissance sur les boues anaérobies. Mais depuis, une souche mixte dans les boues a pu se développer. L'agitation du CSTR est maintenue à 300 rpm et l'aération à 0,5 VVM. La température du réacteur est de  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ . Les différents paramètres expérimentaux utilisés pour chaque temps de séjour dans le réacteur en continu (CSTR), sont indiqués au tableau 1.

Pour tous les temps de séjour, des mesures de pH et POR sont prises quotidiennement avec un pH mètre Fisher acumet. De même, deux fois par jour, des échantillons de boue sont prélevés dans l'alimentation et le réacteur pour l'analyse des métaux lourds (Cu, Zn, Ni, Cd, Pb et Cr). Les métaux lourds sont analysés sur un spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme selon les directives de l'APHA (1985). Et les métaux totaux dans les boues sont déterminés après avoir digéré les boues avec du  $\text{HNO}_3$ , du HF et du  $\text{HClO}_4$ . L'azote total (NTK), ammoniacal, les nitrates-nitrites et le phosphore total

Tableau 1: Paramètres expérimentaux utilisés pour chaque temps de séjour dans le réacteur en continu (CSTR), de même que la concentration en métaux des boues utilisées.

Jour	0,5	0,75	1,5	3,0			
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O utilisé (g/L)	4	4	4	3			
pH des boues de l'alimen- tation	4,5	4,5	4,5	4,0			
Taux de recyclage (%)	20	20	10	0			
Solides totaux moyens (%)	1,92	1,86	2,20	2,84			
Volume du réacteur (L)	30	30	5,0	2,5			
Gamme de la teneur en métaux des boues de l'alimentation (mg/kg boue sèche)	Cu 880 à 2 625	Zn 615 à 1 844	Mn 299 à 376	Cd 4,2 à 17,2	Ni 12,0 à 28,5	Cr 44,4 à 69,3	Pb 228 à 287

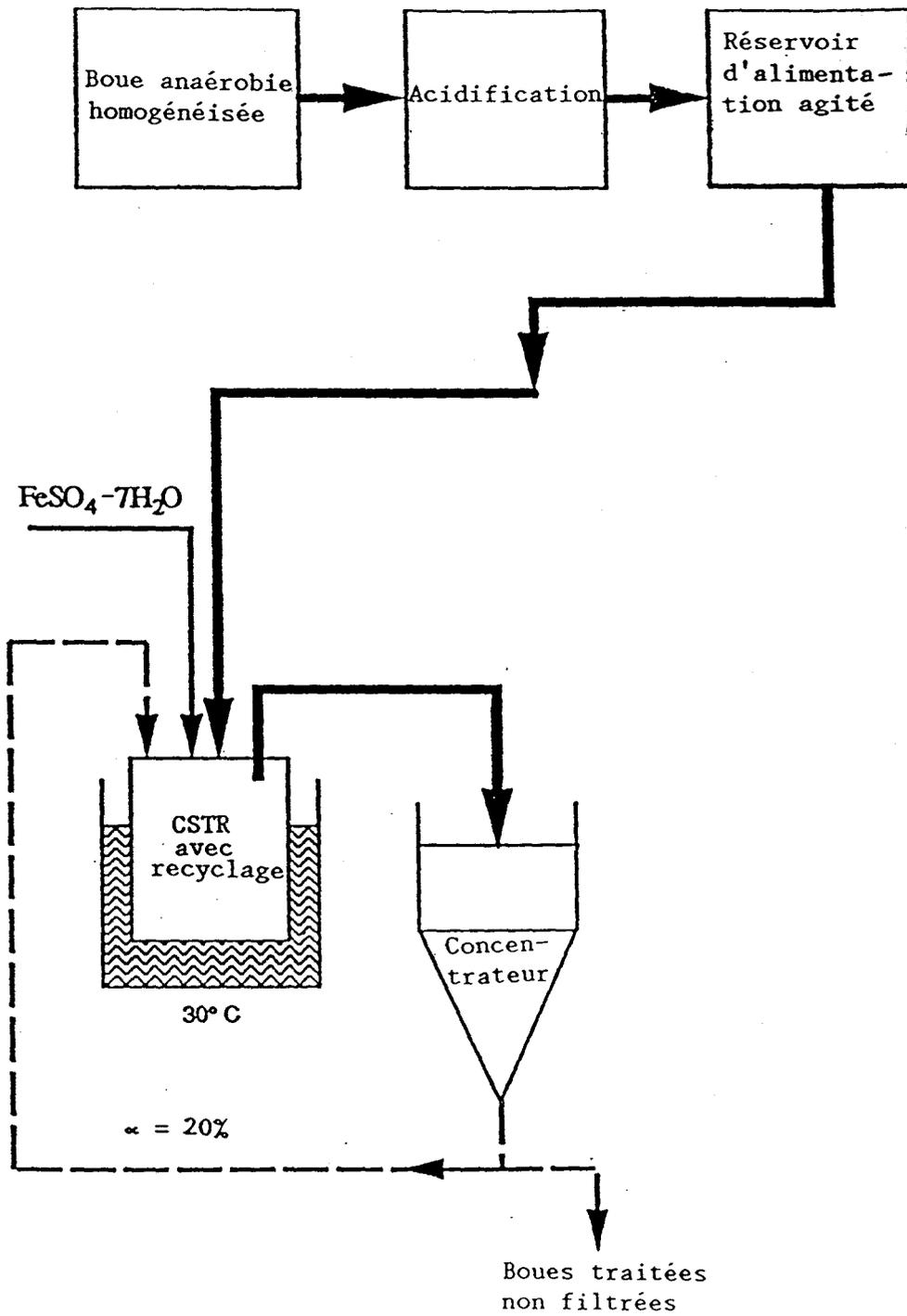


Figure 1: Schéma du réacteur.

sont déterminés par l'auto-analyseur Technicon sur les boues à l'entrée et après traitement, selon les directives de l'APHA (1985).

Des essais de filtrabilité avec du Percol 757 (polyacrylamide cationique), sur les boues traitées ont été faits au temps de séjour de 0,5 et 0,75 jour (Méthode no 806, Degrémont 1978). Ce test permet le calcul du coefficient de résistance spécifique à la filtration sous 0,5 atmosphère ( $r_{0,5}$ ). Ce coefficient provient de la formule suivante:

$$r_{0,5} = \frac{2aPS^2}{nc} \text{ en } (m \cdot kg^{-1})$$

où a: pente du graphique ayant pour ordonnée,  $T_x / V_x - V_0$  ( $T$  = temps et  $V_x$  = volume au temps  $x$ ), et pour abscisse, le volume filtré ( $V_x$ ). a s'exprime en  $s/m^6$ .

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

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

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

c: concentration en soldes en  $kg/m^3$  (de 16,7 à 28,4).

Sur les filtrats contaminés, des essais de neutralisation ont été effectués à  $pH = 10$  avec de la chaux en solution à 5% et du NaOH 0,25M, afin de précipiter les métaux.

### 3. Résultats et discussion

La figure 2 illustre le procédé de solubilisation applicable sur les boues résiduelles d'épuration. La déshydratation des boues permet de séparer le surnageant contaminé des boues traitées. Le surnageant et les boues sont neutralisées à pH = 10 et pH = 7 respectivement. Puis la déshydratation du précipité provenant de la précipitation des métaux, devrait permettre d'obtenir des boues métalliques à une concentration en solides totaux voisine de 50%. Les boues décontaminées après leur déshydratation auraient une siccité du gâteau d'environ 30%.

#### 3.1 Solubilisation biologique des métaux

L'extraction biologique des métaux effectuée avec les thiobacilles a permis la solubilisation de 92% du Cu, 94% du Zn, 93% du Mn et 67% du Ni et Cd. Après la déshydratation des boues, le pourcentage de métaux enlevés passe à 78, 77, 97, 35 et 75% pour le Cu, Zn, Mn, Ni et Cd (Couillard et al., 1989b). Dans le cas des boues de Valcartier, seul le Cu dépasse la norme de 1 000 mg/kg sèche instaurée par le MENVIQ (Flynn et al. 1987). Le pourcentage d'enlèvement du Cu obtenu par le procédé permet d'avoir des boues à des concentrations bien en deçà des normes en vigueur (i.e. 555 mg/kg sèche pour la concentration de 2625 mg/kg Cu boue sèche à l'origine).

#### 3.2 Déshydratation des boues

Le coefficient de résistance spécifique à la filtration, utilisé en assainissement des eaux, permet d'évaluer la facilité d'une boue à subir la

filtration. Dans l'application du procédé, la déshydratation intervient à deux reprises; soit lors de la séparation des boues traitées du surnageant contaminé, et lors de la déshydratation des boues métalliques, formées par la précipitation des métaux à pH = 10 (voir figure 2). Les boues ayant subi le procédé de solubilisation biologique ont un coefficient de résistance spécifique plus faible que les boues anaérobies non traitées (rapport de 38).

En effet, tel que démontré par Couillard et al. (1989b), les boues traitées sont plus faciles à déshydrater que les boues anaérobies non traitées. Et d'après ces mêmes résultats, l'ajout de polymère flocculant n'est pas requis pour les boues traitées alors que pour obtenir un  $r_{0,5}$  semblable avec les boues anaérobies on doit ajouter 5 kg Percol 757 par tonne sèche de boues anaérobies (Couillard et al., 1989b).

Le faible coefficient de résistance spécifique trouvé (soit  $1,82 \times 10^{12}$  m/kg à 0,75 jour sans ajout de polymère, dans les boues anaérobies), l'aspect corrosif des boues traitées et la siccité du gâteau de boues voulu (autour de 30%), permettent l'utilisation de centrifugeuse ou du filtre-presse à plateaux comme technologie pour déshydrater les boues.

Dans le cas du résidu métallique, produit suite à la précipitation des métaux dans le surnageant contaminé, l'utilisation d'un filtre-presse à plateaux devrait permettre d'obtenir un gâteau avec environ 50% de solides totaux. Le volume du résidu ainsi produit, à gérer, est 55 fois moindre que dans le cas de l'enfouissement sanitaire où le volume total des boues produites par le traitement serait à enfouir.

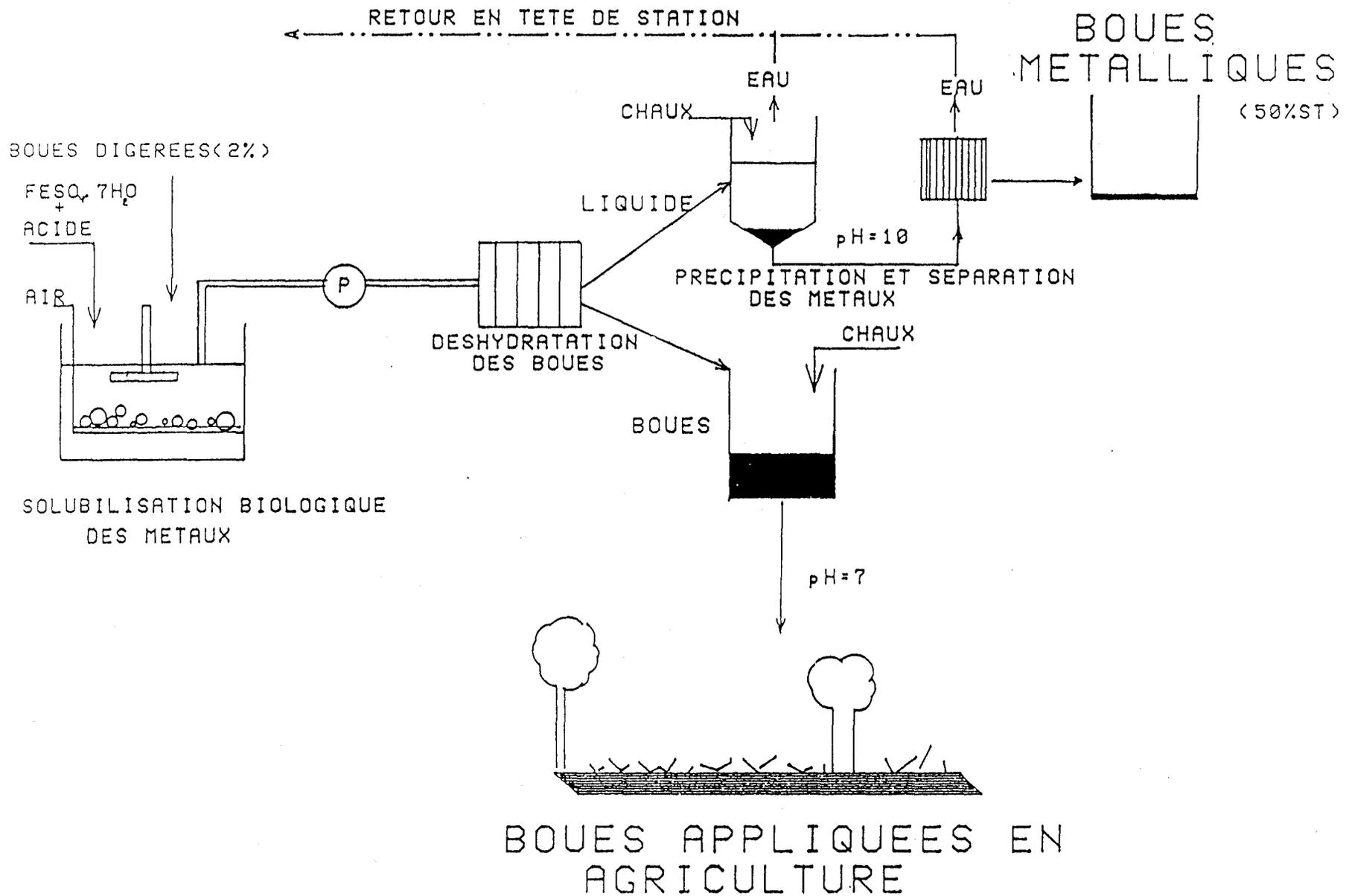


Figure 2: Illustration du procédé de solubilisation biologique applicable sur les boues digérées.

### 3.3 Neutralisation des boues et du surnageant contaminé

Des essais de neutralisation à la chaux et au NaOH ont été effectués sur les boues traitées après la déshydratation (pH = 7) et sur le surnageant contaminé (pH = 10). Les quantités utilisées sont les mêmes dans les deux cas, soit en moyenne 0,039 g/g boue sèche et 0,073 g/g boue sèche pour les précipitations à pH = 7 et pH = 10 respectivement (Couillard et al., 1989b), la chaux est donc préférée vu son plus faible coût.

### 3.4 Devenir des nutriments

La quantité d'azote total trouvée dans les boues avant et après traitement reste la même, alors qu'il y a une diminution de N - NH<sub>4</sub><sup>+</sup> après le traitement (Couillard et al., 1989b). Cette diminution du N - NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (25% de NTK à 11% de NTK) de même que la consommation des nitrates lors du procédé (la quantité trouvée à la fin est très faible), permet de penser que les chances de lessivage de l'ammoniac et des nitrites et nitrates vers les cours d'eau lors de l'épandage seront beaucoup réduites. De même, la diminution du N - NH<sub>4</sub><sup>+</sup> rend les boues moins odorantes pour l'épandage. Donc l'azote dans les boues qui serait alors surtout sous forme d'azote organique, se dégraderait de façon très graduelle sur les champs. Enfin, le contenu en phosphore des boues ne serait pas affecté par le procédé (Couillard et al., 1989b). Il y a globalement la même quantité de nutriments dans les boues mais la forme sous laquelle se présente l'azote change puisque le procédé transforme une partie de l'ammoniaque en azote organique.

### 3.5 Coût du procédé

#### 3.5.1 Coût pour une usine de taille moyenne

Le tableau 2 indique les coûts estimés pour la décontamination et l'épandage de boues provenant d'une usine traitant les eaux d'une population de 30 000 habitants. Les coûts sont calculés à partir du coût des équipements de déshydratation chez différentes compagnies, il en est de même pour les produits chimiques. Les coûts de réacteur sont calculés selon le livre de design de EPA (1979) en se basant sur les coûts de la digestion aérobie (Couillard et al., 1988).

Le tableau 3 présente les divers coûts calculés pour différentes alternatives de gestion des boues pour une usine de la même grosseur. Il s'agit donc d'une grosseur d'usine représentative du contexte québécois, avec du personnel présent 40 heures par semaine seulement. Il est donc requis pour pouvoir opérer le procédé en continu, d'avoir un deuxième bassin aéré où les boues traitées sont stockées en attendant que le personnel soit présent pour pouvoir les déshydrater.

Comme il a été démontré par Couillard et al. (1988), le procédé de solubilisation biologique demeure l'un des procédés les plus compétitifs au niveau coût, pour ce qui est de l'enlèvement des métaux. La déshydratation des boues est estimée à partir des frais encourus par l'utilisation de filtres-presses à plateaux. Le coût approximatif de 215,62 \$ trouvé au tableau 2 pour le traitement par le procédé est comparé aux coûts de l'enfouissement sanitaire et à l'incinération (tableau 3) (Couillard et al., 1988). Tous les coûts sont calculés par tonne brute (non digérée) afin de pouvoir comparer aux autres modes de disposition.

Tableau 2: Coût approximatif du procédé de solubilisation des métaux et de l'épandage agricole pour une station traitant les eaux usées d'une population de 30 000 habitants.

---

		(\$ CAN/tm sèche brute)
Procédé de solubilisation bactérienne	=	60,55\$
Sulfate ferreux	=	8,27\$
Acide sulfurique	=	6,59\$
Chaux	=	7,26\$
Déshydratation des boues (filtres presses)	=	66,89\$
Précipitation des métaux	=	10,26\$
Déshydratation des boues métalliques	=	<u>8,44\$</u>
SOUS-TOTAL	=	168,26\$
épandage agricole	=	<u>47,36</u>
TOTAL	=	215,62\$

---

Tableau 3: Évaluation économique pour les diverses alternatives s'offrant à des stations de taille moyenne (population de 30 000 habitants).

	Enfouissement (\$ CAN/tm sèche brute)	Solubilisation des métaux et épandage (\$ CAN/tm sèche brute)	Incinération (EPA, 1984) (\$ CAN/tm sèche brute)
Déshydratation	77,66		Plus de
Transport	8,27		500,00
Dépôt au site (16,40\$ x $\frac{5 \text{ tm (20\% ST)}}{\text{tm sèche}}$ )	<u>62,03</u>	<u>215,62</u>	
TOTAL	147,96	215,62*	
Coût annuel pour la station (i.e. x 525 tm = \$ CAN/an)	77 679	113 200	262 500
Valeur fertilisante	<u>0</u>	<u>45,11</u>	<u>0</u>
Coût net/t brtue sèche	147,96**	170,51**	> 500,00
Effets non comptabilisables	<ul style="list-style-type: none"> <li>- perte de biomasse</li> <li>- possibilité de contamination des nappes souterraines</li> <li>- sites de moins en moins disponibles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- respect des cycles de l'environnement</li> <li>- prévention de l'érosion par l'apport de matière organique</li> <li>- évite de surcharger les sites d'enfouissement sanitaire</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- perte de biomasse</li> <li>- Pollue l'air</li> <li>- Enfouissement des cendres peut causer contaminations des nappes phréatiques</li> </ul>

\* voir tableau 2

\*\* Ne comprend pas les coûts de digestion des boues

La valeur fertilisante des boues estimée à 56,50 \$ par Environnement Canada (1985) (prix actualisé à 60,00 \$ en 1987). Ce qui fait 45,11 \$ par tonne brute si on considère 1.33 t brute par tonne digérée. Une fois celle-ci soustraite au coût du procédé, étant donné l'économie d'engrais pour l'agriculteur, il reste une différence de 22,55 \$ entre l'enfouissement sanitaire et le traitement et épandage des boues. Il est cependant à remarquer que les sites d'enfouissement sont de plus en plus difficiles à trouver et que par conséquent, le coût pour les utiliser est sujet à augmentation. Les coûts pour l'incinération, quant à eux, sont beaucoup plus élevés (voir tableau 3), que ceux trouvés pour l'enfouissement sanitaire et le traitement et épandage des boues. Donc, en résumé, d'après ces résultats, pour 35 521 \$ de plus par année  $((215,62 - 147,96) \times 525 \text{ tm/an})$ , les boues peuvent être traitées et épandues. De plus, si le bénéfice à l'agriculteur est comptabilisé, il en résulte une économie de 23 682 \$ CAN/an  $(45,11 \$ \times 525)$  en engrais chimique. Le coût réel supplémentaire pour la société devient donc de 11 839 \$ CAN. En plus, avec cette alternative, il y a respect des cycles de l'environnement et prévention de l'érosion du sol par l'apport de matière organique.

Le potentiel de recyclage de la boue métallique produite qui contient aux environs de 80% d'hydroxyde de fer est à l'étude. L'enfouissement sanitaire serait une autre possibilité si le déchet n'est pas classifié comme déchet dangereux, ce qui reste à déterminer. Dans le pire des cas, ce résidu, qui représente un volume 55 fois moindre que le volume des boues déshydratées à enfouir, devrait être traité chez Stablex. Ce qui représente environ 24 \$ CAN/t de boues brutes sèches produites soit une augmentation de 11% du coût pour le procédé dans ce cas.

### 3.5.2 Coûts pour une usine traitant 388 000 m<sup>3</sup> d'eaux usées par jour (exemple: C.U.Q.)

Les coûts du procédé et de l'épandage agricole pour une usine de grande taille sont présentés au tableau 4. Une telle usine produirait 43.9 t par jour de boues non digérées (Trottier, 1988) ce qui équivaut à environ 33 t par jour de boues digérées (38% de réduction des solides volatils). Pour une usine de cette taille, le procédé devient beaucoup plus économique à 121,38 \$/t (tableau 4) car l'économie d'échelle sur le personnel et l'équipement est considérable. Le fait que les techniciens soient en permanence à l'usine évite d'avoir à construire un bassin de stockage aéré de grandeur équivalente au réacteur, ce qui représente une économie. Le tableau 5 présente le coût des diverses alternatives de gestion des boues. La digestion est requise pour l'épandage agricole et l'enfouissement sanitaire. Pour une usine de cette taille, elle représente un coût d'environ 55\$ US/t brute ou  $\approx$  70\$ CAN/t brute (EPA, 1984). Ce qui porte le coût total de l'option décontamination et épandage agricole à 191,38\$ CAN/t. Si le résidu métallique doit être traité chez Stablex un coût additionnel de 24,00 \$ CAN/t de boues brutes devrait être ajouté. L'enfouissement sanitaire compte une étape de déshydratation à 20% de solides totaux au coût de 28,90 \$CAN/t sèche et un coût de transport au site d'enfouissement de 8 \$ CAN (45 km) par tonne humide soit 40 \$ CAN par tonne sèche digérée ou  $40 \text{ \$} / 1.33 = 30,08 \text{ \$}$  par tonne brute. Le coût de la disposition au site d'enfouissement est estimé à 16,50 \$ CAN par tonne humide soit 82,50 \$ CAN par tonne sèche digérée équivalent à 62,03 par tonne brute. En ajoutant le coût de la digestion 70 \$ CAN/t), le coût total est de 191,01 \$ CAN/t (70 + 28,90 + 30,08 + 62,03).

Tableau 4: Coût approximatif du procédé de solubilisation et de l'épandage agricole pour les boues de la C.U.Q.

---

(\$ CAN/tm sèche de boue brute)

Procédé de solubilisation bactérienne	:	17,30\$
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	:	8,27\$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	:	6,59\$
Chaux	:	7,26\$
Déshydratation des boues (filtre presse à plateaux)	:	28,23\$
Précipitation des métaux (décanteur)	:	5,02\$
Déshydratation des boues métalliques	:	<u>1,35\$</u>
SOUS-TOTAL	:	74,02\$
Épandage agricole	:	<u>47,36\$</u>
TOTAL	:	121,38\$

---

Tableau 5: Estimation préliminaire des coûts des divers modes de disposition des boues pour une usine de la grosseur de celle de la C.U.Q.

	Enfouissement sanitaire	Décontamination et épandage agricole	Coincineration
	(\$CAN/tm boue sèche brute)	(\$CAN/tm boue sèche brute)	(\$CAN/tm boue sèche brute)
		(1987)	(1987)
Coût pour les usines de la C.U.Q.	191,01	191,38	237,60
Coût annuel (16 023 tm brute x prix)	3 060 553	3 066 481	3 807 064
Bénéfice à l'agriculteur ou économie de fertilisant	0,00	45,11	0,00
Coût réel pour la société	191,01	146,27	237,60
Effets non comptabilisables	- Site non disponible  - Contamina- tion des nappes phréatiques	- Respect des cycles de l'environ- nement  - Prévention de l'érosion par apport de matière organique  - Évite de surcharger les sites d'enfouis- sement sanitaire	- Pollution de l'air  - Enfouisse- ment des cendres contaminées  - Perte de biomasse

La coïncinération avec les déchets municipaux est évaluée à un coût de 62 103 000 \$ CAN pour les usines de la CUQ (Couillard et al., 1987), comprenant déshydratation, séchage et incinération à l'incinérateur de Limoilou. Pour comparer sur un pied d'égalité face aux 2 autres options, le tonnage pris doit être un tonnage de boues brutes soit environ 43,9 t/jour. Pendant 20 ans à 365 jours par an, il y a traitement de 320 470 t boue brute, le coût est donc de 193,78 \$ CAN/t. À cela, il faut ajouter un coût pour la construction de l'incinérateur, il apparaît donc raisonnable de considérer un coût plus élevé. Aux États-Unis, le coût de l'incinération est évalué entre 250 et 350 \$ US/tonne sèche brute (Water Engineering & Management, 1988) en considérant la vente de la vapeur. En prenant 300 \$ US comme coût moyen. À un taux de change de 1.20 \$ CAN/1 \$ US, ce coût équivaut à 360 \$ CAN/t. La coïncinération selon les mêmes auteurs coûte 66% du coût d'une incinération simple, étant donné le faible coût en capital à déboursier, l'incinérateur étant déjà payé en grande partie. Même avec cet avantage, le coût de cette alternative demeure à (66% x 360 \$; 237,60 \$ CAN/t). En conclusion, un coût de 237,60 \$ CAN/t apparaît donc comme minimal pour la coïncinération et tenant compte d'une partie du coût en immobilisation de l'incinération des déchets domestiques. L'incinération est encore plus coûteuse avec des coûts variant de 357 \$ à 925 \$ CAN/t brute brûlée (Proctor & Redfern 1988).

La lecture du tableau 5 met nez à nez l'enfouissement sanitaire et la décontamination des boues et leur valorisation agricole. Si la valeur fertilisante des boues est comptabilisée, l'option de décontamination et l'épandage agricole devient plus économique pour la société que l'enfouissement sanitaire et l'incinération. L'incinération apparaît plus dispendieux en plus de comporter plus de risques pour l'environnement. La pollution de l'air et le

danger de contamination des nappes phréatiques n'est pas écartée avec ce procédé. Dans le cas de l'enfouissement sanitaire, la rareté des sites tend à créer une montée du coût pour l'enfouissement.

De plus, selon des résultats de Benlakdim (1987), il est possible de calculer que le lixiviat des boues de Valcartier contient des quantités de métaux supérieures (Benlakdim, 1987) aux normes du ministère de l'environnement pour ce qui est de l'enfouissement des déchets solides (Éditeur Officiel du Québec, 1988), lors de la lixiviation de ces boues avec un tampon à pH 4,5. Les boues sont donc un déchet problématique pour l'enfouissement sanitaire si elles contiennent trop de métaux. Des essais à l'échelle pilote devraient permettre d'étayer les conclusions tant qu'aux possibilités économiques du procédé de décontamination des boues et de l'épandage agricole de celles-ci.

## Conclusion

Le procédé de solubilisation biologique est apte à décontaminer les boues puisque 78, 77 et 97% du Cu, Zn et Mn sont enlevés en 0,75 jour. La déshydratation des boues se fait bien lorsqu'elle est comparée aux boues anaérobies non traitées. Les technologies les plus appropriées sont les filtres-presses à plateaux et les centrifugeuses. La précipitation des métaux à pH=10 avec la chaux s'opère sans problème.

La valeur fertilisante des boues ne semble pas beaucoup modifiée par le procédé. De plus, il semble réaliste d'envisager le procédé pour les stations de traitement des eaux produisant entre 1 et 33 t de boues sèches digérées par jour. Une grosse station économise beaucoup sur l'immobilisation, ce qui lui permet de réduire considérablement les frais du procédé comparativement à une station plus modeste, et dans tous les cas, le traitement et l'épandage des boues décline la co-incinération et l'incinération et s'approche des coûts de l'enfouissement, sans en avoir les désavantages.

## Références

APHA (1985). Standard methods for the examination of water and wastewater. 16<sup>th</sup> edition. American Public Health Association, Washington D.C.

ADAMS, T.McM. and SANDERS, J.R. (1984). The effects of pH on the release to solution of zinc, copper and nickel from metal loaded sewage sludges. Env. Poll., B8: 85-99.

BENLAKHDIM, N. (1987). Étude des boues des eaux usées: effet des pluies acides et de l'incinération sur leur contenu en métaux lourds. Thèse de Doctorat, Université Laval, Québec, 119 pages.

BINGHAM, F.T., PAGE, A.L., MITCHELL, G.A. and STRONG, J.E. (1979). Effects of liming an acid soil amended with sewage sludge enriched with Cd, Cu, Ni and Zn on yield and Cd content of wheat grain. Journal of Environmental Quality, 8(2): 202-207.

COUILLARD, D., MERCIER, G. and TYAGI, R.D. (1989a). Comparison of a CSTR and an airlift reactor for the bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge. Soumis pour publication dans Water Research.

COUILLARD, D., MERCIER, G. et TYAGI, R.D. (1989b). Étude de la faisabilité du procédé de solubilisation biologique des métaux dans les boues anaérobies d'épuration. Soumis pour publication dans le Journal Canadien de Génie chimique.

COUILLARD, D., CHARTIER, M., MERCIER, G. and TYAGI, R.D. (1989c). Bacterial leaching of heavy metals from aerobic sludge. Soumis pour publication dans le Journal Canadian de Génie Civil.

COUILLARD, D., MERCIER, G. TYAGI, R.D. (1989d). Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge - Bioreactors Comparison. Accepté pour publication dans Environmental Pollution.

COUILLARD, D., MERCIER, G., TRAN, F., TYAGI, R.D. (1988). Étude du procédé de solubilisation des métaux avec du sulfate ferreux résiduaire du raffinage des métaux. Rapport scientifique no 265 (collaboration INRS-CQVB), décembre 1988, 172 pages.

DAVIS, R.D. (1987). Use of sewage sludge on land in the United Kingdom. Water Science and Technology, 19(8): 1-8.

DAVIS, R.D. and CARLTON-SMITH, C.H. (1984). An investigation into the phytotoxicity of zinc, copper and nickel using sewage sludge of controlled metal content. Environmental Pollution, B8: 163-185.

DEGRÉMONT (1978). Mémento technique de l'eau. 8e édition. Degrémont, Paris.

ÉDITEUR OFFICIEL DU QUÉBEC (1988). Règlement sur les déchets solides. Q-2, r.14, 26 pages.

ENVIRONNEMENT CANADA (1985). L'épandage des eaux usées traitées et des boues d'épuration d'origine urbaine. Direction générale des programmes de protection de l'environnement, SPE6-EP-84-1, Ottawa, pp. 62-167.

EPA (1984). Environmental regulations and technology. Use and disposal of municipal wastewater sludge. United States Environmental Protection Agency. EPA-625/10-84-003, 76 pages.

EPA (1979). Process Design Manual. Sludge treatment and disposal. United States Environmental Protection Agency, EPA 625/1-79-011, Municipal Environmental Research Laboratory, Cincinnati, Ohio 45268.

FLYNN, F., JALBERT, J.M., ROBERT, R., ST-YVES, A., TERREAULT, J.A. et TRUDEL, G. (1987). Valorisation agricole des boues de stations d'épuration des eaux usées municipales, Guide de bonnes pratiques. Ministère de l'Environnement du Québec, 60 pages.

JACOBS, L.W., O'CONNOR, G.A., OVERCASH, M.A., ZABIK, M.J., RYGIWICZ, P. (1987). Effects of trace organics in sewage sludges on soil-plant systems and assessing their risk to humans. Dans: Land application of sludge. Food chain implications. A.L. Page, T.J. Logan, J.A. Ryan (eds). Lewis Publishers inc., Chelsea, Mich.: 101-143.

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.

LUE HING, C., ZENG, D.R., SAWYER, B., GUTH, E. and WHITEBLOOM, S. (1980). Industrial waste pretreatment and EPA cadmium limitations. J. Wat. Pollut. Control Fed., 52: 2538-2551.

MITCHELL, G.A., BINGHAM, F.T., PAGE, A.L. (1978). Yield and metal composition of lettuce and wheat grown on soils amended with sewage sludge enriched with Cadmium, copper, nickel and zinc. Journal of Environmental Quality, 7(2): 165-171.

PAGE, A.L. (1981). Cadmium in soils and its accumulation by food crops, Dans: Proceedings of the 3<sup>th</sup> International Conference of heavy metals in the Environment. CEP Consultants, Edinburgh: 206-213.

PROCTOR & REDFERN LTD (1988). Development of a methodology to investigate the cost-effectiveness of various sludge management systems. Préparé pour service et approvisionnement Canada # UP-P-205.

SCHÖNBORN, W. and HARTMANN, H. (1978). Bacterial leaching of metals from sewage sludge. European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology, 5: 305-313.

STEPHENSON, T. and LESTER, J.N. (1987a). Heavy metal removal during the activated sludge process. I. Extent of soluble and insoluble metal removal mechanisms; The Science of the Total Environment, 63: 199-214.

STEPHENSON, T., LESTER, J.N. (1987b). Heavy metal removal during the activated sludge process. II. Insoluble metal removal mechanisms, The Science of the Total Environment, 63: 215-230.

ST-YVES, A. and BEAULIEU, R. (1988). Caractérisation des boues de 34 stations d'épuration des eaux usées municipales. Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, 11 p.

THEIS, T.L. and HAYES, T.D. (1980). Chemistry of heavy metals in anaerobic digestion. Dans: Chemistry of wastewater technology. Alan J. Rubin (ed.). Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 403-419.

TORMA, A.E. (1986). Biohydrometallurgy as an emerging technology. Biotechnology and Bioengineering Symposium, 16: 49-63.

TROTTIER, R. (1988). Description des stations de traitement des eaux usées de la communauté urbaine de Québec. Sciences et Techniques de l'eau, 21(2): 177-184.

TYAGI, R.D., COUILLARD, D. et TRAN, F. (1988). Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods. Environmental Pollution, 50: 295-316.

WATER ENGINEERING & MANAGEMENT (1988). Management in action; Three Options; but how many choices? Water Engineering & Management, 135(12): 22.

WEBBER, M.D. (1986). Épandage des boues d'épuration sur les terres agricoles - une évaluation. Environnement Canada et Agriculture Canada, Comité d'experts sur la gestion des sols et de l'eau. Burlington (Ontario), 42 pages.

WONG, L. and HENRY, J.G. (1984a). Biological removal and chemical recovery of metals from sludge. Dans: Proceedings of the 39th Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette, Indiana: 515-520.

WONG, L. and HENRY, J.G. (1984b). Decontaminating biological sludge for agricultural use. Water Science and Technology, 17: 575-586.