

Université du Québec
INRS-Eau

**DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX LOURDS
DANS LES SOLS CONTAMINÉS PAR LIXIVIATION CHIMIQUE ET/OU
MICROBIOLOGIQUE UTILISANT *Thiobacillus ferrooxidans***

Par
Christine Sauvageau, ing. stag.
Génie chimique

Mémoire présenté
pour l'obtention
du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)

CONFIDENTIEL

Jury d'évaluation

Examineur externe

Monsieur François G. Brière
Département de génie civil
École Polytechnique Montréal

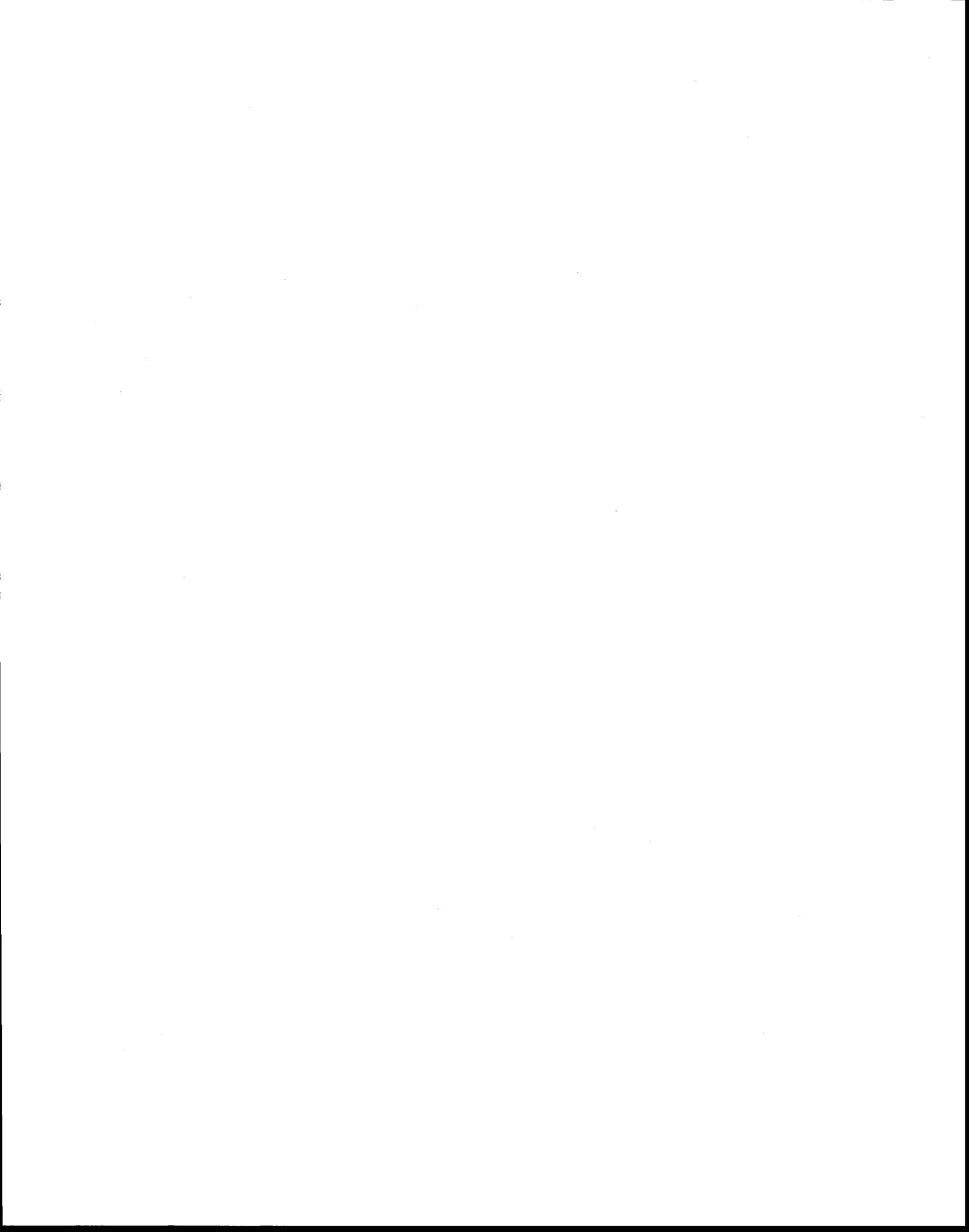
Examineur interne

Monsieur R. D. Tyagi
INRS-Eau
Université du Québec

Directeur de recherche

Monsieur Denis Couillard
INRS-Eau
Université du Québec

Août 1997



REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier M. Denis Couillard et son équipe de recherche pour la collaboration et le soutien qu'ils m'ont donnés tout au long de mes travaux. J'aimerais mentionner la patience que M. Couillard a manifestée à mon égard lorsque j'ai entrepris un contrat de travail au cours de la rédaction de ce mémoire. Le soutien financier de ce projet de recherche a été fourni par le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et Génie du Canada.

M. Guy Mercier m'a été d'une aide précieuse lors de l'élaboration des expériences et de l'analyse des résultats et M. Guy Roberge m'a plus d'une fois prêté main forte lors des campagnes d'échantillonnage ainsi que lors des travaux en laboratoire. Pour leur implication et leur intérêt dans mes travaux, je tiens à les remercier chaleureusement.

J'aimerais souligner l'importante collaboration du personnel du centre de documentation et du laboratoire, tout particulièrement Mme Michèle G. Bordeleau qui a su répondre patiemment à toutes mes questions.

Un tel ouvrage n'aurait pu être possible sans l'amour, le soutien et la collaboration de mes parents, Louise et André Sauvageau, de ma soeur Marie-Josée et de mon copain Guy Dubois. Ils ont grandement contribué à l'aboutissement de deux années de travaux et je leur suis très reconnaissante.

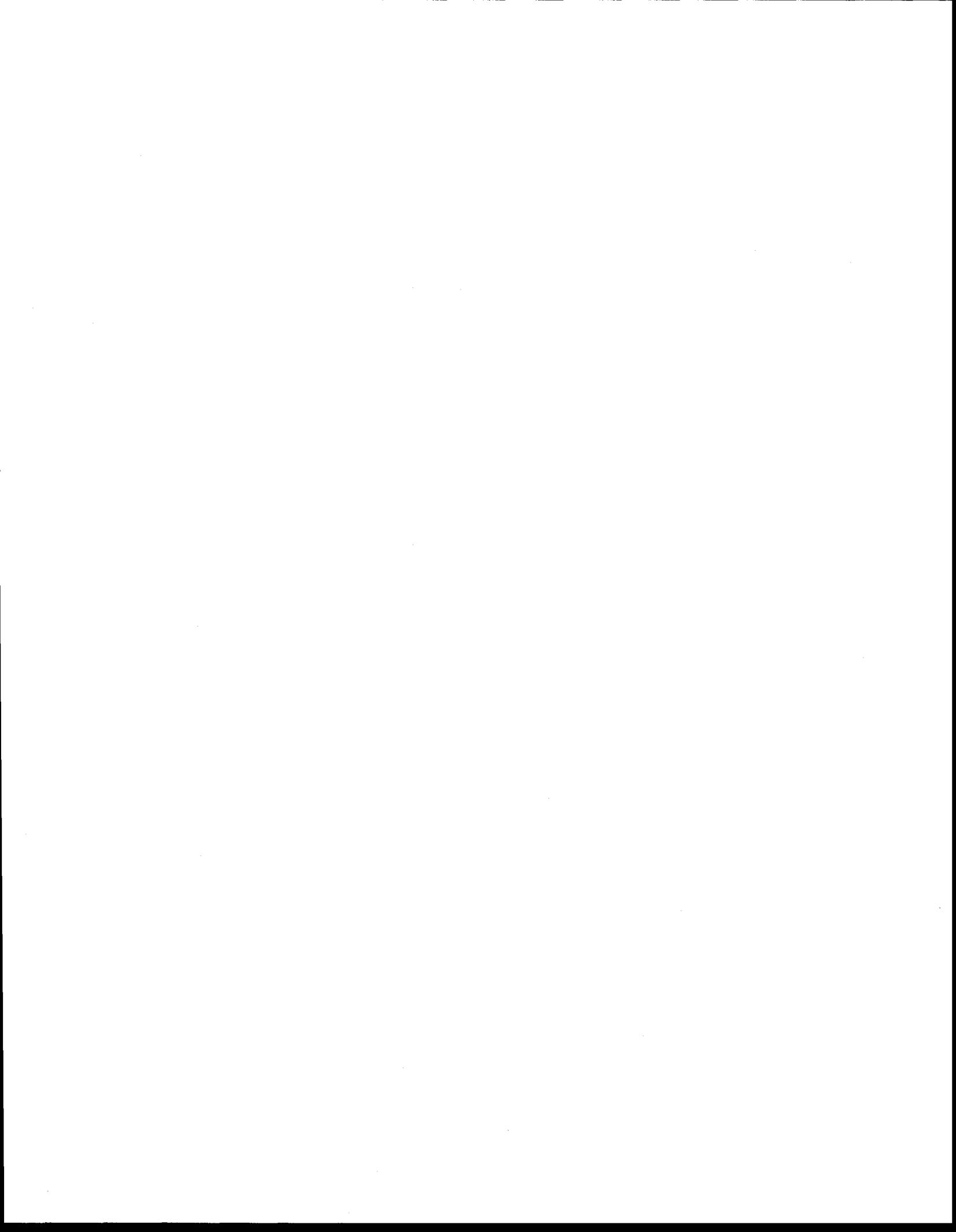


TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
TABLE DES MATIÈRES	V
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
RÉSUMÉ.....	XIX
INTRODUCTION	1
1 REVUE DE LA DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE	5
1.1 Problématique des sols contaminés par les métaux lourds	5
1.1.1 Sources et effets de la contamination des sols par les métaux lourds	5
1.1.2 Réglementation régissant la gestion des sites contaminés par les métaux lourds	7
1.2 Inventaire des technologies de décontamination des sols.....	10
1.2.1 Technologies disponibles.....	10
1.2.2 Procédés d'enlèvement des métaux	13
1.2.3 Procédés de fixation des contaminants.....	13
1.2.4 Étapes de pré-traitement.....	14
1.3 Solubilisation des métaux.....	15
1.3.1 Biolixiviation	15
1.3.1.1 Théorie de la biolixiviation avec <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	16
1.3.1.2 Biolixiviation appliquée aux boues d'épuration des eaux usées	17
1.3.1.2 a) Premières études sur la décontamination des boues d'épuration des eaux usées en cuinée.....	17
1.3.1.2 b) Décontamination des boues anaérobies d'épuration des eaux usées	18

1.3.1.2 c) Décontamination des boues aérobies d'épuration des eaux usées	19
1.3.1.2 d) Mode de séparation solide-liquide suite à l'application du procédé de solubilisation biologique des métaux dans les boues d'épuration.....	20
1.3.1.3 Biolixiviation appliquée aux sédiments fortement contaminés.....	21
1.3.2 Solubilisation par voie chimique	23
1.3.2.1 Traitement chimique dans les boues d'épuration	23
1.3.2.2 Traitement chimique dans les sédiments	24
1.3.2.3 Traitement chimique dans les cendres volantes d'incinérateurs	24
1.4 Problématique du site de la Pointe-aux-Lièvres.....	25
1.4.1 Historique du site de la Pointe-aux-Lièvres.....	25
1.4.2 Caractérisation des sols du site de la Pointe-aux-Lièvres.....	26
 2 MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	 31
 2.1 Objectifs.....	 31
 2.2 Matériel utilisé.....	 32
 2.3 Échantillonnage des sols	 34
2.3.1 Échantillonnage en vue de la caractérisation des sols	34
2.3.2 Échantillonnage des trois barils de sols du site 12	34
 2.4 Essais de pré-traitement.....	 35
2.4.1 Tamisage des sols.....	35
2.4.1.1 Tamisage au laboratoire du sol contenu dans les seaux.....	36
2.4.1.2 Tamisage à l'usine pilote du CRM du sol contenu dans les barils	36
2.4.2 Séparation granulométrique	36
2.4.3 Essais de séparation magnétique	37
2.4.3.1 Convoyeur magnétique	37
2.4.3.2 Tube de Davis.....	38
2.4.3.3 Méthode de séparation de Jones	41
2.4.3.4 Séparation magnétique avec aimant manipulé à la main	41
2.4.4 Séparation gravimétrique	41
2.4.4.1 Test de séparation gravimétrique au tétrabromoéthane.....	42
2.4.4.2 Séparation gravimétrique par spirale.....	43

2.5 Essais en erlenmeyers	45
2.5.1 Acclimatation des micro-organismes aux trois types de sols	45
2.5.2 Détermination du caractère biologique ou chimique de la solubilisation des métaux par l'inoculum avec FeCl ₃ : Série I.....	46
2.5.3 Essais de biolixiviation par l'inoculum contenant du FeSO ₄ ·7H ₂ O:Série II.....	47
2.5.3.1 Détermination de la présence d'une souche indigène dans le sol S-8.....	47
2.5.3.2 Importance de la pré-acidification des sols à pH 4.....	48
2.5.3.3 Effet du pourcentage de solides totaux sur l'efficacité de la biolixiviation.....	48
2.5.3.4 Effet de la température sur l'efficacité de la biolixiviation.....	48
2.5.3.5 Effet du pourcentage du FeSO ₄ ·7H ₂ O sur l'efficacité de la biolixiviation.....	49
2.5.4 Cinétique de la solubilisation des métaux lourds par voie chimique et par voie biologique.....	49
2.6 Essais de traitement biologique en continu	50
2.6.1 Description générale et montage.....	50
2.6.2 Description des essais spécifiques.....	52
2.6.2.1 « Continu #1 ».....	52
2.6.2.2 « Continu #2 ».....	53
2.6.2.3 « Continu#3 ».....	53
2.6.2.4 « Continu #4 ».....	53
2.7 Essais de solubilisation chimique	53
2.7.1 Description générale et montage.....	53
2.7.2 Description des essais chimiques spécifiques.....	54
2.7.2.1 Essai BCH-1.....	54
2.7.2.2 Essai BCH-2.....	56
2.7.2.3 Essai BCH-3.....	56
2.7.2.4 Essai BCH-4.....	57
2.7.2.5 Essai BCH-5.....	57
2.7.2.6 Essai BCH-6.....	57
2.8 Essais mixtes: chimique et biologique	57
2.8.1 Description générale.....	57
2.8.2 Description spécifique des essais.....	58
2.8.2.1 Mixte #1.....	58
2.8.2.2 Mixte #2.....	58
2.8.2.3 Mixte #3.....	58
2.8.2.4 Mixte #4.....	59

2.9 Description des méthodes analytiques.....	59
2.9.1 pH et POR.....	59
2.9.2 Digestion des échantillons.....	59
2.9.3 Appareils de dosage des métaux lourds.....	60
2.9.4 Solides totaux, solides volatils et matières en suspension.....	60
2.9.5 Analyse granulométrique des sols.....	61
2.9.6 Conservation des échantillons pour métaux solubles.....	61
3 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	63
3.1 Méthodes de digestion totales et du MEF du Québec.....	63
3.2 Caractérisation physique et chimique des sols S-8, S-12 et S-16.	65
3.3 Discussion des résultats des essais de pré-traitement	67
3.3.1 Résultats de l'étude granulométrique par tamisage.....	67
3.3.2 Essais de séparation magnétique	75
3.3.2.1 Convoyeur magnétique	75
3.3.2.2 Tube de Davis.....	76
3.3.2.3 Séparation magnétique de Jones.....	78
3.3.2.4 Résultats de la séparation magnétique manipulée à la main	78
3.3.3 Résultats et discussion des essais de séparation gravimétriques.....	82
3.3.3.1 Séparation gravimétrique par le tétrabromoéthane	83
3.3.3.2 Séparation gravimétrique par spirale.....	84
3.4 Résultats et discussion des essais de solubilisation en erlenmeyers.....	93
3.4.1 Acclimatation des souches aux sols S-8, S-12 et S-16.....	93
3.4.1.1 Acclimatation des souches avec FeCl ₃ aux sols S-8, S-12 et S-16.....	93
3.4.1.2 Acclimatation des souches avec FeSO ₄ ·7H ₂ O aux sols S-8, S-12 et S-16.....	94
3.4.2 Détermination du caractère biologique ou chimique de la solubilisation des métaux par l'inoculum avec FeCl ₃	97
3.4.3 Essais de biolixiviation par l'inoculum avec FeSO ₄ ·7H ₂ O	99
3.4.3.1 Détermination de la présence de micro-organismes indigènes.....	99
3.4.3.2 Justification de la pré-acidification du sol à pH 4	102
3.4.3.3 Effet du pourcentage de solides totaux sur l'efficacité de la biolixiviation.....	104
3.4.3.4 Effet de la température sur l'efficacité de la biolixiviation	108
3.4.3.5 Effet du pourcentage du FeSO ₄ ·7H ₂ O sur l'efficacité de la biolixiviation	111

3.4.4 Étude de la cinétique de la solubilisation biologique ou chimique des métaux.....	113
3.5 Résultats et discussion des essais biologiques en continu.....	121
3.5.1 Essai « continu #1».....	121
3.5.2 Essai « continu #2 ».....	126
3.5.3 Essai « continu #3 ».....	129
3.5.4 Essai « continu #4 ».....	134
3.5.5 Conclusion sur les essais continus.....	136
3.6 Discussion des résultats des essais chimiques.....	141
3.6.1 Essai BCH-1.....	141
3.6.2 Essai BCH-2.....	144
3.6.3 Essai BCH-3.....	146
3.6.4 Essai BCH-4.....	149
3.6.5 Essai BCH-5.....	151
3.6.6 Essai BCH-6.....	153
3.6.7 Conclusion sur les essais chimiques.....	155
3.7 Résultats et discussion des essais mixtes.....	161
3.7.1 Essai mixte #1.....	161
3.7.2 Essai mixte #2.....	164
3.7.3 Essai mixte #3.....	166
3.7.4 Essai mixte #4.....	171
3.7.5 Conclusion sur les essais mixtes.....	175
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	181
RÉFÉRENCES.....	187
ANNEXE A PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX DES ESSAIS EN ERLLENMEYERS	199
ANNEXE B PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX DES ESSAIS EN CONTINU.....	207
ANNEXE C PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX DES ESSAIS CHIMIQUES.....	211

ANNEXE D ANALYSES DES CONTAMINANTS ORGANIQUES..... 217

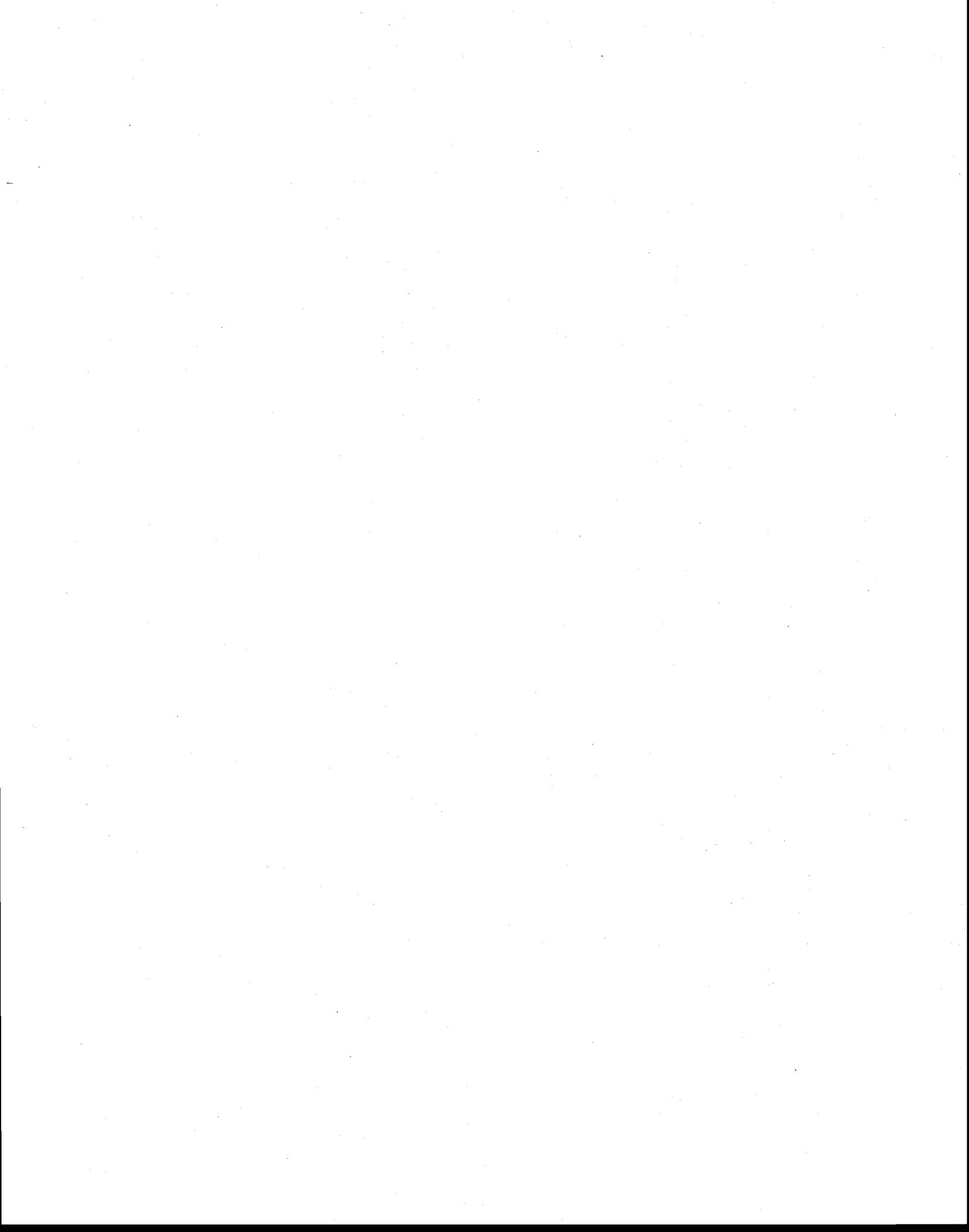
**ANNEXE E PROTOCOLES DES MÉTHODES DES DIGESTIONS TOTALE ET DU
MEFQ..... 221**

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Emplacement des infrastructures sur le site de la Pointe-aux-Lièvres en 1979.....	27
Figure 1.2: Isocontours des concentrations en Pb (ppm) à un mètre de profondeur.....	29
Figure 1.3: Isocontours des concentrations en Pb (ppm) à deux mètres de profondeur.....	30
Figure 2.1 : Schéma de fonctionnement du séparateur magnétique avec convoyeur.....	39
Figure 2.2 : Schéma de fonctionnement du tube de Davis.....	40
Figure 2.3 : Schéma de fonctionnement de l'appareil de Jones.....	42
Figure 2.4 : Schéma de fonctionnement de la spirale.....	44
Figure 2.5 : Schéma du montage en laboratoire du procédé de biolixiviation en continu.....	51
Figure 2.6 : Schéma du montage en laboratoire du procédé de lixiviation chimique.....	55
Figure 3.1 : Répartition du Pb, du Zn et du Cu selon la granulométrie du sol S-8.....	73
Figure 3.2 : Répartition du Pb, du Zn et du Cu selon la granulométrie du sol S-12.....	73
Figure 3.3 : Répartition du Pb, du Zn et du Cu selon la granulométrie du sol S-16.....	73
Figure 3.4 : Échantillon du sol S-12 (< 2 mm) vu au microscope avec un grossissement de 200 X.....	82
Figure 3.5 : Spirale de Reichert modèle MK-7 de l'usine pilote du CRM.....	85
Figure 3.6 : Photographie des couteaux mobiles à la base de la spirale qui permettent la calibration de l'appareil.....	87
Figure 3.7 : Acclimatation de l'inoculum avec FeCl_3 aux sols S-8, S-12 et S-16 non spiralés.....	95
Figure 3.8 : Acclimatation de l'inoculum avec $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aux sols S-8, S-12 et S-16 non spiralés.....	96
Figure 3.9 : Évolution du pH des essais avec inoculum (I-1) et stérile (I-2) avec le sol S-12 non spiralé.....	98
Figure 3.10 : Évolution du POR des essais avec inoculum (I-1) et stérile (I-2) avec le sol S-12 non spiralé.....	98
Figure 3.11 : Évolution du pH des essais sans inoculum (II-1) et avec inoculum (II-2) lors de l'étude de la souche indigène dans le sol S-8 non spiralé.....	100

Figure 3.12 : Évolution du POR des essais sans inoculum (II-1) et avec inoculum (II-2) lors de l'étude de la souche indigène dans le sol S-8 non spiralé.....	100
Figure 3.13 : Évolution du pH et du POR de l'inoculum indigène dans le sol S-8 non spiralé....	102
Figure 3.14 : Évolution du pH des essais avec pré-acidification à pH 4 (II-2) et sans pré-acidification (neutre : II-3) avec le sol S-8 non spiralé.	103
Figure 3.15 : Évolution du POR des essais avec pré-acidification à pH 4 (II-2) et sans pré-acidification (neutre : II-3) avec le sol S-8 non spiralé.	103
Figure 3.16 : Évolution du pH des essais à 3% (II-2), à 5% (II-4) et à 10% de solides totaux avec le sol S-8 non spiralé.	105
Figure 3.17 : Évolution du POR des essais à 3% (II-2), à 5% (II-4) et à 10% de solides totaux avec le sol S-8 non spiralé.	105
Figure 3.18 : Effet du pourcentage de solides totaux sur la solubilisation du Pb, du Cu et du Zn dans le sol S-8 non spiralé.	107
Figure 3.19 : Évolution du pH des essais à 20°C et 3% S.T. (II-6), à 8°C et 3% S.T. (II-8) et à 8°C et 2% S.T. (II-9) avec le sol S-8 non spiralé.	109
Figure 3.20 : Évolution du POR des essais à 20°C et 3% S.T. (II-6), à 8°C et 3% S.T. (II-8) et à 8°C et 2% S.T. (II-9) avec le sol S-8 non spiralé.	109
Figure 3.21 : Effet de la température sur la solubilisation du Pb, du Cu et du Zn dans le sol S-8 non spiralé.	110
Figure 3.22 : Évolution du pH des essais à 20% de FeSO ₄ .7H ₂ O (II-6) et à 10% de FeSO ₄ .7H ₂ O (II-7) avec le sol S-8 non spiralé.	112
Figure 3.23 : Évolution du POR des essais à 20% de FeSO ₄ .7H ₂ O (II-6) et à 10% de FeSO ₄ .7H ₂ O (II-7) avec le sol S-8 non spiralé.	112
Figure 3.24 : Effet de la quantité de FeSO ₄ .7H ₂ O sur la solubilisation du Pb, du Cu et du Zn dans le sol S-8 non spiralé.	114
Figure 3.25 : Évolution du pH, du POR et de la solubilisation chimique et biologique du Pb du sol S-8 non spiralé.....	115
Figure 3.26 : Pb solubilisé durant l'essai de solubilisation chimique sur le sol S-8 non spiralé....	117
Figure 3.27 : Pb solubilisé durant les 60 premières minutes de l'essai de solubilisation chimique sur le sol S-8 non spiralé.	117

Figure 3.28 : Pb solubilisé durant les 10 premières minutes de l'essai de solubilisation chimique sur le sol S-8 non spiralé.	117
Figure 3.29 : Évolution du pH, du POR et de la solubilisation chimique et biologique du Cu et du Zn dans le sol S-8 non spiralé.	119
Figure 3.30 : pH, POR et solubilisation des métaux lors de l'essai continu #1 sur le sol S-8 non spiralé.	123
Figure 3.31 : Évolution du pH, du POR et solubilisation des métaux lors de l'essai continu #2 sur le sol S-12 spiralé.	128
Figure 3.32 : Évolution du pH, du POR de la solubilisation des métaux lors de l'essai « continu #3 » sur le sol S-12 spiralé.	131
Figure 3.33 : Évolution du pH, du POR et de la solubilisation des métaux lors de l'essai « continu #4 » sur le sol S-8 spiralé.	135
Figure 3.34 : Pb solubilisé par traitement chimique au FeCl ₃ du sol S-12 spiralé traité par BIO-mixte #2.	165
Figure 3.35 : Évolution du pH, du POR et de la solubilisation des métaux lors de la phase biologique de l'essai mixte #3 sur le sol S-12 spiralé - BIO-mixte #3.	169
Figure 3.36 : Évolution du pH, du POR et de la solubilisation des métaux lors de la phase biologique de l'essai mixte #4 sur le sol S-8 spiralé - BIO-mixte #4.	174
Figure 3.37 : Enlèvements par solubilisation selon les phases biologique et chimique de l'essai mixte #1 sur le sol S-8 non spiralé.	178
Figure 3.38 : Enlèvements par solubilisation selon les phases biologique et chimique de l'essai mixte #3 sur le sol S-12 spiralé.	178
Figure 3.39 : Enlèvements par solubilisation selon les phases biologique et chimique de l'essai mixte #4 sur le sol S-8 spiralé.	178

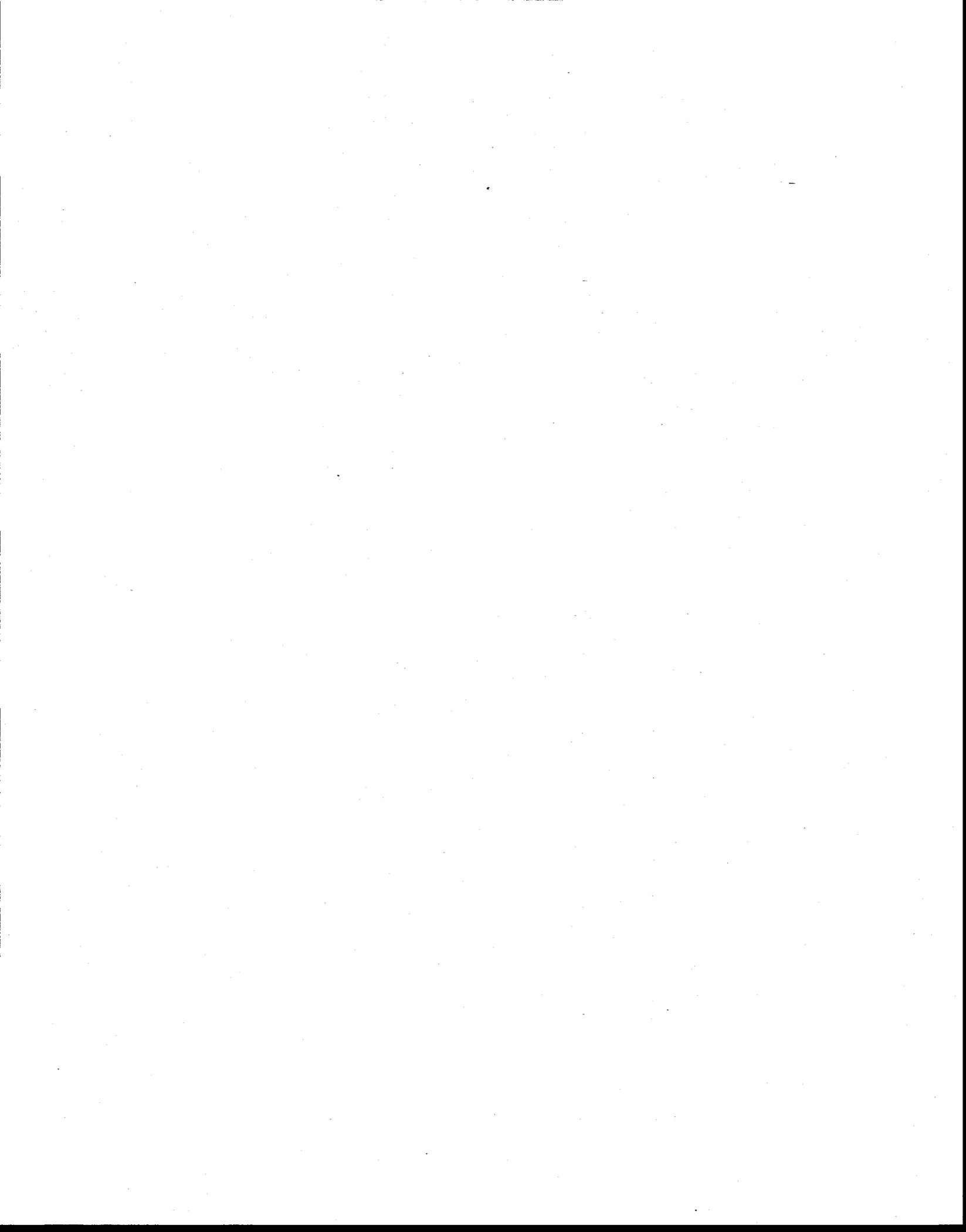


LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Valeurs des critères permettant la classification des sols selon la politique de réhabilitation des terrains contaminés du MENVIQ (1988).....	9
Tableau 1.2: Inventaire des technologies de réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds.....	11
Tableau 1.2: Inventaire des technologies de réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds (suite).....	12
Tableau 3.1 : Comparaison entre les méthodes de digestions totale et du MEFQ.....	64
Tableau 3.2 : Solides totaux et solides volatils des sols S-8, S-12 et S-16 suite à l'excavation et après l'entreposage.....	66
Tableau 3.3 : Fractions granulométriques des sols S-8, S-12 et S-16.....	68
Tableau 3.4 : Caractérisation de la fraction de moins de 2 mm des sols S-8, S-12 et S-16.....	70
Tableau 3.5 : Répartition des métaux selon la granulométrie des sols S-8, S-12 et S-16.....	74
Tableau 3.6 : Contenu en métaux du sol S-8 (< 2 mm) ainsi que des fractions magnétiques et non magnétiques obtenues par le tube de Davis.....	77
Tableau 3.7 : Contenu en métaux du sol S-8 (< 2 mm) ainsi que des fractions magnétiques et non magnétiques obtenues par l'appareil de séparation de Jones.....	79
Tableau 3.8 : Contenu en métaux des sols S-8, S-12 et S-16 (< 2 mm) ainsi que des fractions magnétiques et non magnétiques obtenues par l'aimant manipulé à la main.....	80
Tableau 3.9 : Résultats des deux essais gravimétriques au tétrabromoéthane sur le sol S-12 (< 2 mm).....	84
Tableau 3.10 : Contenu en métaux de l'alimentation et des fractions « concentré » et « mixtes » du sol S-12 (<2 mm) lors des essais de calibration de la spirale.....	88
Tableau 3.11 : Contenu en métaux de l'alimentation, du concentré et du rejet ainsi que l'enlèvement des métaux suite au traitement du sol S-12 (<2 mm) par spirale.....	90
Tableau 3.12 : Évolution du pH et du POR durant la phase de stabilisation de l'essai continu #1 sur le sol S-8 non spiralé.....	122

Tableau 3.13 : Enlèvement des métaux lors de l'essai biologique « continu #1 » sur le sol S-8 non spiralé : mesures par digestion du sol avant et après traitement.	125
Tableau 3.14 : Évolution du pH et du POR durant la phase de stabilisation de l'essai « continu #2 » sur le sol S-12 spiralé.	127
Tableau 3.15 : Enlèvement des métaux lors de l'essai biologique continu #2 sur le sol S-12 spiralé : mesures par digestion du sol avant et après traitement.	130
Tableau 3.16 : Enlèvement des métaux lors de l'essai biologique « continu #3 » sur le sol S-12 spiralé : mesures par digestion du sol avant et après traitement.	133
Tableau 3.17 : Enlèvement des métaux lors de l'essai biologique « continu #4 » sur le sol S-8 spiralé : mesures par digestion du sol avant et après traitement.	137
Tableau 3.18 : Description sommaire des essais biologiques en continus.	138
Tableau 3.19 : Comparaison des résultats d'enlèvements réels et par solubilisation pour les essais biologiques en continu.	138
Tableau 3.20 : pH, POR et métaux solubilisés lors de l'essai BCH-1 sur le sol S-12 spiralé.	142
Tableau 3.21 : Enlèvement réel des métaux mesuré lors de l'essai BCH-1 : mesures par digestion du sol S-12 spiralé avant et après traitement.	142
Tableau 3.22 : pH, POR et métaux solubilisés lors de l'essai BCH-2 sur le sol S-12 spiralé.	145
Tableau 2.23 : Enlèvement réel des métaux lors de l'essai BCH-2 : mesures par digestion du sol S-12 spiralé avant et après traitement.	145
Tableau 3.24 : pH, POR et métaux solubilisés lors de l'essai BCH-3 sur le sol S-12 spiralé.	147
Tableau 3.25 : Enlèvement réel des métaux lors de l'essai BCH-3 : mesures par digestion du sol S-12 spiralé avant et après traitement.	147
Tableau 3.26 : pH, POR et métaux solubilisés lors de l'essai BCH-4 sur le sol S-12 spiralé.	150
Tableau 3.27 : Enlèvement réel des métaux lors de l'essai BCH-4: mesures par digestion du sol S-12 spiralé avant et après le traitement.	150
Tableau 3.28 : pH, POR et métaux solubilisés lors de l'essai BCH-5 sur le sol S-12 spiralé.	152
Tableau 3.29 : Enlèvement réel des métaux lors de l'essai BCH-5 : mesures par digestion du sol S-12 spiralé avant et après le traitement.	152
Tableau 3.30 : pH, POR et métaux solubilisés lors de l'essai BCH-6 sur le sol S-12 spiralé.	154

Tableau 3.31 : Enlèvement réel des métaux lors de l'essai BCH-6 : mesures par digestion du sol S-12 spiralé avant et après le traitement.	154
Tableau 3.32 : Description sommaire des essais chimiques.	157
Tableau 3.33 : Résultats d'enlèvements réels, corrigés et par solubilisation de tous les essais chimiques.	157
Tableau 3.34 : pH, POR et métaux solubilisés lors de la phase chimique de l'essai mixte #1 sur le sol S-8 non spiralé - BCH-mixte #1.	163
Tableau 3.35 : Enlèvement réel des métaux lors de la phase chimique de l'essai mixte #1 sur le sol S-8 non spiralé - BCH-mixte #1.	163
Tableau 3.36 : Enlèvement réel global des métaux lors de l'essai mixte #1 sur le sol S-8 non spiralé.	165
Tableau 3.37 : pH, POR et métaux solubilisés lors de la phase chimique de l'essai mixte #3 sur le sol S-12 spiralé - BCH-mixte #3.	167
Tableau 3.38 : Enlèvement réel des métaux lors de la phase chimique de l'essai mixte #3 sur le sol S-8 non spiralé - BCH-mixte #3.	167
Tableau 3.39 : Enlèvement réel des métaux lors de la phase biologique de l'essai mixte #3 sur le sol S-12 spiralé - BIO-mixte #3.	170
Tableau 3.40 : Enlèvement réel global des métaux lors de l'essai mixte #3 sur le sol S-12 spiralé.	172
Tableau 3.41 : pH, POR et métaux solubilisés lors de la phase chimique de l'essai mixte #4 sur le sol S-8 spiralé - BCH-mixte #4.	173
Tableau 3.42 : Enlèvement réel des métaux lors de la phase chimique de l'essai mixte #4 sur le sol S-8 spiralé - BCH-mixte #4.	173
Tableau 3.43 : Enlèvement réel des métaux lors de la phase biologique de l'essai mixte #4 sur le sol S-8 spiralé - BIO-mixte #4.	176
Tableau 3.44 : Enlèvement réel global des métaux lors de l'essai mixte #4 sur le sol S-8 spiralé.	177



RÉSUMÉ

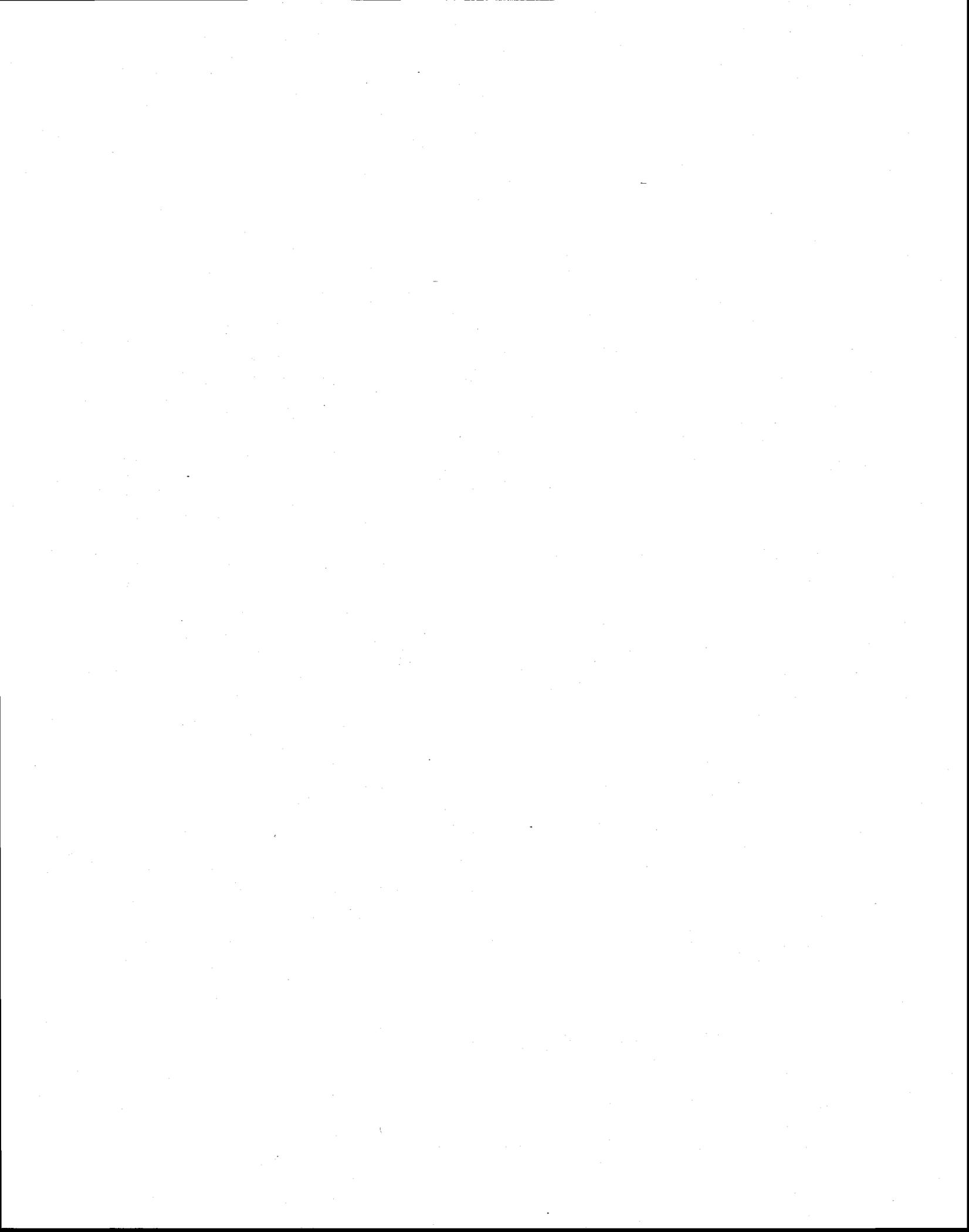
Les travaux de ce mémoire visent à établir les lignes directrices d'un traitement d'enlèvement des métaux contenus dans les sols contaminés. Le but premier du pré-traitement est de réduire la quantité de sol à traiter en séparant les fractions contaminées des fractions non contaminées qui pourront être retournées sur le terrain. Après des essais de séparation granulométrique, magnétique et gravimétrique, le traitement de la fraction de moins de deux millimètres du sol par la spirale permet un premier enlèvement significatif des métaux. Ainsi, la spirale a réduit la contamination en Pb de 19,9% alors que l'enlèvement observé pour le Cu et le Zn est de 6,1% et 1,8% respectivement. La possibilité d'une contamination du sol de la Pointe-aux-Lièvres par des métaux particuliers est une hypothèse invoquée suite à l'étude du type d'activité industrielle dans l'histoire du site et aux difficultés du dosage des métaux dans le sol. Après le pré-traitement, le sol résiduel toujours contaminé subira un traitement de lixiviation des métaux par voie micro-biologique et/ou chimique suivi d'une séparation solide-liquide.

Des essais en erlenmeyers ont permis l'acclimatation d'une souche bactérienne capable d'oxyder de fer tout en acidifiant le milieu. Une telle souche diversifiée se retrouve naturellement dans le sol contaminé et, dans les conditions propices, peut se développer et entraîner la lixiviation des métaux. Les essais en erlenmeyers effectués avec les souches acclimatées au FeCl_3 comme source énergétique n'ont pas permis de démontrer que la solubilisation des métaux était due à l'activité biologique plutôt qu'aux réactions chimiques du FeCl_3 . Les essais de cinétique des métaux démontrent que la biolixiviation est très peu efficace pour la solubilisation du Pb mais démontre un potentiel intéressant pour les métaux tels le Cu, le Zn et le Cd. Un procédé de lixiviation chimique à l'aide de réactifs appropriés serait à privilégier dans le cas d'une contamination au Pb.

Des essais de biolixiviation continu en réacteur de 10 L ont été effectués sur les sols S-8 et S-12 possédant des degrés de contamination différents. Dans le cas du sol S-12, soit le plus contaminé, le pourcentage de solubilisation obtenu est de 35% pour le Cu, de 84% pour le Zn et uniquement de 0,8% pour le Pb, confirmant que ce processus est mal adapté pour ce métal. Avec le sol S-8, le rendement est similaire avec une solubilisation moyenne de 46% pour le Cu, de 80% pour le Zn et 3,5% pour le Pb. Avec un coût moyen en produits chimiques de \$5,55, le procédé biologique peut être économiquement avantageux.

Différents essais chimiques en cuvées de 20 L ont été entrepris pour cibler les réactifs appropriés à utiliser pour optimiser l'enlèvement du Pb. Les essais les plus efficaces, soit BCH-5 et BCH-6, permettent une solubilisation moyenne de 32% du Pb contenu dans le sol S-12. Les solubilisations moyennes du Cu et du Zn pour ces deux essais sont de 44% et de 62% respectivement. Lors du traitement chimique, il se produit une perte par solubilisation d'environ 15% du sol introduit dans le réacteur. Ceci entraîne une concentration des métaux résiduels dans le sol traité, sous-estimant l'enlèvement réel par le procédé.

Dans le cas d'un sol contaminé en Pb, Cu et Zn, il est souhaitable de combiner les traitements chimique et biologique afin de maximiser l'enlèvement des métaux. Lorsque le procédé chimique précède le procédé biologique, il en résulte une solubilisation significative des trois métaux. La solubilisation globale est plus élevée que la lixiviation issue des traitements chimique et biologique pris séparément. Ainsi, pour la chaîne de traitement mixte #3, les enlèvements par solubilisation pour la partie chimique, biologique puis pour le traitement global sont respectivement de 35,5%, 25,3% et 51,8% pour le Cu, 60,9%, 33,7% et 84,0% pour le Zn et 31,5%, 1,2% et 32,5% pour le Pb.



INTRODUCTION

Au Québec, la problématique des sols contaminés par les métaux lourds est très présente, surtout dans les grands centres urbains qui ont connu une activité industrielle intense. Tout comme la métropole, la région de Québec est aux prises avec des sites fortement contaminés. Avant de procéder à une utilisation ultérieure d'un site contaminé, que ce soit pour des fins résidentielles ou récréatives, commerciales ou industrielles, les propriétaires doivent maintenant intervenir en matière de réhabilitation selon le degré de contamination. Les critères de qualité A, B et C ne font pas partie d'une réglementation précise mais servent plutôt à qualifier l'état du site et l'impact environnemental de la contamination.

À l'heure actuelle, l'alternative la moins coûteuse est l'enfouissement des sols contaminés dans des cellules spécialisées. Les principales cellules au Québec, soit la cellule Cintec à Montréal et celle du complexe Horizon à Saint-Jean-des-piles, peuvent facturer 60\$ pour l'entreposage d'une tonne de sol contaminé. Il n'est cependant pas souhaitable de privilégier cette solution qui, en quelque sorte, ne fait que déplacer le problème. Du même coup, la prolifération des sites d'enfouissement freine le développement technologique du traitement des sols puisque bien peu de propriétaires font appel aux technologies de décontamination plus coûteuses.

La Ville de Québec possède un site hautement contaminé par les hydrocarbures, les HAP ainsi que par les métaux lourds. En bordure de la rivière Saint-Charles, le site de la Pointe-aux-Lièvres figure dans un plan d'aménagement urbain à caractère résidentiel et récréatif. En raison du risque potentiel que pose le degré de contamination de cet emplacement pour la santé humaine ainsi que pour la qualité des eaux de surface et souterraine, la Ville devra procéder à la réhabilitation du site avant de poursuivre les travaux d'aménagement.

Un projet est donc entrepris par l'équipe de recherche de M. Denis Couillard de l'INRS-Eau afin de développer un procédé d'enlèvement des métaux contenus dans les sols contaminés qui répondra aux exigences environnementales et économiques de la Ville de Québec. Les études de

solubilisation des métaux par voie chimique ou biologique abondent et les chercheurs de l'INRS-Eau possèdent une riche expérience dans le domaine de la décontamination des boues d'épuration, des sédiments et des cendres volantes d'incinérateurs municipaux.

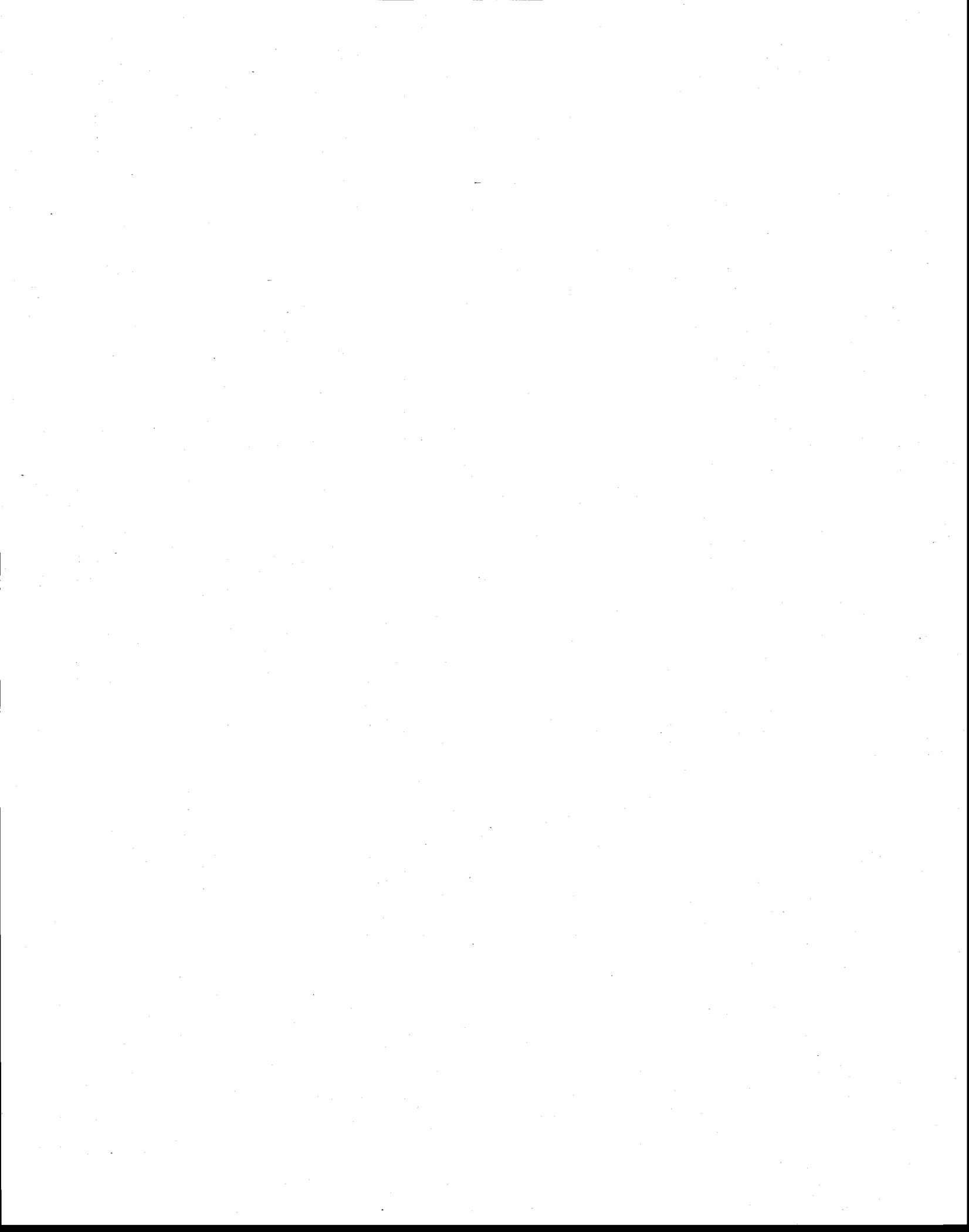
Ce projet est mené conjointement par l'INRS-Eau et la compagnie Alex Sol Inc. Cette dernière possèdera la licence d'exploitation de la technologie développée dans ce mémoire et mise au point à l'échelle pilote dans la deuxième phase de la démonstration. Il faut comprendre que les travaux entrepris dans ce mémoire doivent servir la cause de la compagnie puisque les résultats seront appliqués à l'échelle pilote pour l'optimisation du procédé. Certaines limitations ont été imposées, surtout en ce qui a trait au coût des produits chimiques utilisés dans la phase chimique de la solubilisation des métaux. C'est pourquoi certains protocoles expérimentaux ont été conçus de façon à éviter une explosion des coûts, parfois en utilisant des acides moins dispendieux ou bien en limitant la quantité d'un produit à utiliser. Cependant, les efforts n'ont pas été ménagés afin de présenter ici un ouvrage d'intérêt scientifique dans le cadre de l'apprentissage pédagogique que constitue ce mémoire de maîtrise.

Le procédé proposé comporte plusieurs étapes de traitement, soit le prétraitement, la lixiviation des métaux par voie biologique et / ou chimique et la récupération des métaux. Le prétraitement comprend tout procédé de séparation physique du sol pour isoler la fraction contaminée, pour concentrer la contamination ou tout simplement pour récupérer les métaux. Si le prétraitement ne réussit pas à générer un sol décontaminé, la solubilisation des métaux permettra l'atteinte des critères de qualité A, B ou C voulus (MENVIQ 1988). L'enlèvement des métaux solubilisés se fera par une séparation solide-liquide. La précipitation sélective des métaux contenus dans le liquide permettra de récupérer les métaux réutilisables. Cette dernière phase de la chaîne de traitement fera l'objet de travaux dans le cadre de la maîtrise d'un autre étudiant de M. Couillard et ne sera pas discutée dans ce mémoire.

Les travaux de ce présent mémoire auront pour objectif d'établir une chaîne de prétraitement, d'adapter la biolixiviation à l'aide de micro-organismes tels *Thiobacillus ferrooxidans* à la

problématique des sols contaminés et de développer une étape de lixiviation chimique économique. La méthodologie suivie pour atteindre cet objectif comprend six parties:

1. Revue de la documentation scientifique
2. Prétraitement:
 - essais de séparation granulométriques par tamisage.
 - essais de séparation magnétique (séparateur magnétique par convoyeur, tube de Davis, appareil de Jones, aimant manuel).
 - essais de séparation gravimétrique (essai au tétrabromoéthane et essai par spirale).
3. Essais de biolixiviation en cuvée:
 - Acclimatation des souches au FeCl_3 et au $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
 - Optimisation des conditions d'opération.
 - Cinétique de solubilisation des métaux par voies biologique et chimique.
4. Essais de biolixiviation continu en réacteur de 10 L (selon les paramètres optimisés durant les essais en cuvée).
5. Essais de lixiviation par voie chimique en cuvée de 20 L.
6. Essais de solubilisation des métaux par voies chimique et biologique.



1 REVUE DE LA DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE

La revue de la documentation scientifique portera sur la problématique des sols contaminés par les métaux lourds, plus spécifiquement sur le site de la Pointe-aux-Lièvres de la région de Québec. Un inventaire des technologies disponibles à l'heure actuelle servira à démontrer le besoin de développement de procédés de décontamination efficaces et peu coûteux. Le traitement proposé s'inspire grandement des travaux de l'équipe de M. Denis Couillard sur la décontamination des boues d'épuration, des sédiments fluviaux et des cendres volantes des incinérateurs de déchets municipaux.

1.1 Problématique des sols contaminés par les métaux lourds

1.1.1 Sources et effets de la contamination des sols par les métaux lourds

Les sites contaminés par les métaux lourds tels le Pb, le Cd, le Cu, le Ni, le Cr et le Zn sont particulièrement problématiques en régions urbaines. Ils sont un risque pour la santé humaine et environnementale. À l'heure où les traitements des sols contaminés par les matières organiques vont bon train, il y a un urgent besoin dans le secteur de la réhabilitation des sites aux prises avec des concentrations importantes en métaux lourds (Reed et al. 1996). La mauvaise gestion des rejets industriels est la principale cause des teneurs élevées de métaux toxiques dans le sol. Les activités reliées aux mines, aux fonderies, au recyclage des piles électriques et aux incinérateurs municipaux sont reconnues pour contaminer les sites sur lesquelles ces industries sont établies ainsi que les régions avoisinantes par le transport atmosphérique des métaux (Arrouays et al. 1996; Sheppard et al. 1992; Adamo et al. 1996). L'épandage intentionnel sur les sites de déchets industriels contaminés était pratique courante par les années passées (Sheppard et al. 1992). Le Pb provient souvent du raffinage du pétrole, des manufactures de peintures, du recyclage de piles, de placage et de l'usinage de métaux ainsi que des "smeltors" (Cline and Reed 1995). Les intoxications au Pb, surtout chez les jeunes enfants, sont bien documentées (Berny et al. 1995;

Cline and Reed 1995, Foote 1991; Gaudet et al. 1992) et l'ingestion de sols et de poussières contaminés est incluse parmi les sources potentielles de ces intoxications (Arrouays et al. 1996).

Les métaux mobiles présents dans les sols peuvent se répandre dans les eaux de surface, dans la nappe phréatique, être captés par les végétaux et les animaux puis affecter la santé humaine (Sheppard et al. 1992; Oyedele et al. 1995). L'effet toxique de ces contaminants sur les invertébrés d'eau douce et salée lors d'expériences en laboratoire et sur le terrain est bien documenté (Baker, 1980). Outre la biodisponibilité des métaux, différentes variables d'ordre biologique interviennent lors de l'assimilation des métaux par les organismes vivants (Luoma, 1989). Selon qu'il s'agit de plantes, d'organismes filtreurs et/ou fouisseurs, les métaux sont assimilés sous forme dissoute ou particulaire (Campbell et al., 1988). La forme des métaux ainsi que leur répartition dans les sédiments et les sols déterminent leur biodisponibilité (Tessier et Campbell, 1990; Campbell et al., 1988; Marquenie, 1985; Ma and Uren 1995). Cette répartition sera influencée par les conditions physico-chimiques prévalant dans les sédiments (Campbell et al., 1988).

Malgré le fait que la composition globale des particules fines d'un sol et des sédiments soit similaire, les conditions physiques et chimiques de l'environnement de ces deux matrices sont très différentes. La colonne d'eau associée aux sédiments marins affecte l'oxygénation, la granulométrie, le potentiel d'oxydo-réduction (POR), la température et le pH du milieu, conférant ainsi aux sédiments des propriétés différentes de celles des sols.

La spéciation (fractionnement chimique) des métaux dans les sols a fait l'objet de plusieurs recherches dans le domaine de l'agronomie et de la géologie (Beauchemin et Laverdière, 1993; Dudka et Chlopecka, 1990; Giroux et al., 1992; Lake et al., 1984; Emmrich et al., 1982; Howard and Shu 1996). Bien que les méthodes de fractionnement chimique définissent des divisions arbitraires entre les différentes formes des éléments et ne soient pas complètement sélectives pour une seule forme (Lake et al., 1984), ni efficaces à 100% pour extraire la forme désignée (Stover et al., 1976), elles se révèlent un outil intéressant pour fournir un indice des formes de métaux et estimer leur mobilité potentielle dans les sols (Beauchemin et Laverdière, 1993). Selon Giroux et

al. (1992), l'extraction des métaux par la méthode Mehlich-III permet d'obtenir la fraction des éléments disponibles. Sur cette base, une analyse d'une série de 76 sols (non contaminés) du Québec a démontré que la teneur en métaux lourds disponibles peut représenter une moyenne de 1,0 à 17,3% de la teneur totale. La teneur en métaux des sols varie aussi selon leur classe texturale: argiles > loams argilleux > loams > sables (Beauchemin et Laverdière, 1993). Bien que les sols argileux possèdent un contenu en métaux plus élevé que les autres types de sols, ils sont aptes à fixer les métaux lourds apportés par une contamination comme, par exemple, l'épandage de boues d'épuration contaminées (Giroux et al., 1992). En plus de la texture du sol, la disponibilité des métaux est surtout influencée par les caractéristiques du sol telque le pH, la présence de matière organique et la CEC (capacité d'échange cationique) (Beauchemin et Laverdière, 1993; Savvides et al. 1995; Cline and Reed 1995; Reed et al. 1996).

Dans ce mémoire, la répartition des métaux dans les sols ne sera pas une considération importante pour leur caractérisation puisque la réglementation repose sur une base dite totale du contenu en métaux (bien que la méthode ne dissolve pas les sables et certains alliages), seule la fraction de moins de 2 mm étant digérée après tamisage.

1.1.2 Réglementation régissant la gestion des sites contaminés par les métaux lourds

L'évaluation de la contamination des sols est très complexe étant donnée la diversité des composés chimiques retrouvés, des conditions du milieu, de la toxicité des composés et des interactions possibles entre les composés. La détermination de la teneur du sol en contaminants est basée sur la méthode établie par le Ministère de l'Environnement du Québec (MENVIQ) qui repose sur une digestion partielle du sol. Sur cette base, un échantillon subit une digestion en plusieurs étapes qui permettent ainsi d'obtenir une matrice contenant les éléments constitutants sous forme liquide. De cette façon, les éléments disponibles sont rendus solubles. La méthode de digestion ne prend aucunement en considération la spéciation des éléments dans le sol à analyser. En fonction des concentrations obtenues, celles-ci sont caractérisées par des critères publiés dans le document du MENVIQ intitulé "Guide standard de caractérisation des terrains contaminés- Série: Substances

dangereuses QEN-SD-2Fév. 1988". Les valeurs des critères d'acceptabilité du MENVIQ pour la classification des sols contaminés sont présentées au tableau 1.1. La caractérisation du sol est donc effectuée sur la base de trois valeurs seuils par contaminant analysé.

Le critère A correspond à la concentration naturelle du milieu pour les composants inorganiques. Il s'agit donc du bruit de fond pour un sol typique. Le critère B indique une contamination qui doit faire l'objet d'analyses plus approfondies alors que le critère C exige des correctifs dans les plus brefs délais

Généralement, la teneur en métaux se situe entre les différents critères. Un sol est dit faiblement contaminé si tous les contaminants se trouvent dans la plage A-B. Il n'est pas nécessaire d'entreprendre des travaux de décontamination mais il est opportun de s'interroger sur les sources de contamination et de vérifier s'il y a toujours apport de nouveaux contaminants. Le sol caractérisé par cette plage de contamination peut être utilisé pour des fins résidentielles ou agricoles mais il peut cependant s'avérer nécessaire de prendre certaines mesures de protection (excavation d'une couche superficielle, addition d'une couche de terre propre, etc.).

Le sol est jugé contaminé si les concentrations des contaminants se retrouvent dans la plage B-C. Toutefois, le sol ne fera pas automatiquement l'objet de travaux de décontamination, à moins que l'impact des contaminants sur la nappe phréatique ne nécessite de tels travaux. Cette plage de contamination restreint l'usage du site à des fins commerciales et industrielles s'il n'y a pas de travaux de restauration effectués. Dans tous les cas, l'étendue des travaux sera fonction de la nature des contaminants, de l'utilisation prévue du sol et de l'impact sur la nappe phréatique et sur le milieu environnant en général. Un sol contaminé au-delà du critère C est considéré fortement contaminé et des travaux de restauration sont nécessaires avant de permettre toute utilisation de ce sol. Ce sol est impropre à être utilisé et tous les usages y sont interdits.

Tableau 1.1: Valeurs des critères permettant la classification des sols selon la politique de réhabilitation des terrains contaminés du MENVIQ (1988).

Paramètres (mg/kg base sèche)	Critères du MENVIQ		
	A	B	C
Argent	2	20	40
Arsenic	10	30	50
Baryum	200	500	2 000
Cadmium	1,5	5	20
Chrome	75	250	800
Cuivre	50	100	500
Etain	5	50	300
Mercure	0,2	2	10
Molybdène	2	10	40
Nickel	50	100	500
Plomb	50	200	600
Sélénium	1	3	10
Zinc	100	500	1 500
Br disponible	20	50	300
CN réactif	1	10	100
CN total	5	50	500
F disponible	200	400	2 000
S total	500	1 000	2 000

A= Agricole

B= Zone résidentielle/de parc

C= Zone commerciale/industrielle

1.2 Inventaire des technologies de décontamination des sols

1.2.1 Technologies disponibles

Un inventaire des technologies pouvant être utilisées pour la réhabilitation des sites a été entrepris. Cet inventaire, non exhaustif, repose sur des documents et des publications regroupant un ensemble de technologies appliquées dans divers domaines tels le traitement des sols, des sédiments, des cendre etc. (Sedtec, 1993 et EPA, 1992). Il est important de garder à l'esprit que le tableau 1.2 regroupe plusieurs types de technologies et que les niveaux de traitement atteints ne sont pas considérés. Ce tableau énumère sommairement les différents procédés, décrit brièvement leur principe de fonctionnement et mentionne les coûts de traitement lorsqu'ils sont disponibles. Ces coûts ne sont qu'à titre indicatif puisqu'il est impossible d'établir le cheminement technico-économique utilisé par les promoteurs.

Plusieurs procédés biologiques permettant de traiter des sols ont été mis au point. Ces technologies ont des objectifs de traitement très précis ainsi que des modes d'opérations particuliers. Il existe trois principaux types de traitement biologique des sols: le traitement in situ, sur le site ou en bioréacteur. Certains ont pour but premier soit la décontamination des composés organiques, soit celle des métaux ou bien des deux types de contaminants simultanément. Certains travaux poursuivent l'adaptation d'une souche bactérienne qui favorisera la solubilisation des métaux lourds dans les sols. Ces travaux préliminaires laissent entrevoir le potentiel de cette application à la problématique des sols contaminés (Zagury 1994). Pour les besoins, une attention particulière sera apportée aux biotechnologies s'attaquant à la contamination métallique.

Tableau 1.2: Inventaire des technologies de réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds.

Concepteur et/ou exploitant (pays ou état des USA)	Fonctionnement	Coût (\$ can / t)
Agglo Recovery Inc. (Canada) Agglo Activated Thermo-chemical Process	Procédé thermo-chimique	200 (projection à grande échelle)
ALTECH Mobile Soil Washer (Canada)	Solubilisation	75 à 150
Andco Environment Process Inc. (NY)	Réduction électrochimique in situ du chromate et immobilisation des métaux lourds	?
ART International Inc. (NJ) METLEX	Lixiviation acide	?
Babcock & Wilcox (OH) B&W Cyclone furnace	Incineration et vitrification	465 à 529 \$US/t (3,3 t/h)
Beak Consultants Ltd. (Canada) Sequential Metal Leaching System (SMLS)	Lixiviation sélective (agent oxydant, HCl, chélateur)	?
Bergmann USA (TN)	Nettoyage des sols et sédiments	75 à 100 \$US/v3
Bio Separation Ltd. (UK)	Séparation biomagnétique et extraction	?
BioTrol Inc. (MN)	Nettoyage du sol par solubilisation	163 \$US/t
Brice Environmental Services Corporation (IN)	Usine de nettoyage du sol	?
Center for Hazardous Materials research (PA)	Lixiviation acide	100 à 140
Chemfix Technologies	Solidification et stabilisation	73\$US/t (excluant excavation, prétraitement et disposition)
COGNIS Inc. (CA) Coupled Metal Extraction / Bioremediation	Lixiviation acide et séparation solide-liquide par décantation	150 à 500 / m3
DeVoe Environmental Laboratories (CA) Metanetix Technology	Prétraitement par tamisage (réduction de 80% du volume à traiter) Lixiviation acide et chélateur	200
Electrokinetic Inc. (LA) Electrokinetic Soil Processing	Migration d'un front acide anode vers cathode (traitement in situ)	100 à 300 \$US/pi3
Energy and Environmental Reseach Corp. (CA) EER Spout Bed incineration system	Incineration	< 50 (projection à grande échelle)
Ensotech Inc. (CA)	Oxydation chimique et fixation chimique	?
EPOC Water Inc. (CA)	Précipitation, microfiltration et déshydratation	?
Funderburk & Associates (TX)	Déchloration et immobilisation	?
Geosafe (WA)	Vitrification in situ	?
Hazardous substences & Materials Reseach Center (NJ) Ghea Extraction	Surfactant et séparation du sol traité par filtration	50 à 80 \$US / t
Heidemij IHC Froth Flotation (Hollande)	Réduction du volume à traiter par nettoyage (Flottation)	200 à 250
Horsehead Resource Developpement Co. Inc. (PA)	Incineration à 2000 oC (Flash smelting)	?
International Waste Technologies/Geo-Con Inc. (KS et PA)	Solidification et stabilisation in situ	?
John A. Kitchen Ltd. (Canada) Pulse Process	Pyrolyse	?

Tableau 1.2: Inventaire des technologies de réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds (suite).

Concepteur et/ou exploitant (pays ou état des USA)	Fonctionnement	Coût (\$ can / t)
Kommunekimi A/S & Remco environmental Services Ltd. (Danemark)	Lixiviation acide	?
MEACORP Inc (IL) MAECTITE™	Procédé chimique spécialisé pour le Pb	?
Microbial Biotechnology Inc. (TX) MBI Metal Extraction	Prétraitement par tamisage et Lixiviation acide	?
NBM Bodemsanering B.V. (Hollande)	Nettoyage du sol	20 à 30 \$US/t
Ogden Environmental Services (TX)	Incinération (Circulating bed combustor)	?
PSI Technology Company (MA) MelDAS immobilization and decontamination	Traitement thermique à température modérée (600 à 800 oC)	?
Remediation Technologies Inc. (MA)	Traitement à haute température	500 à 1200 \$US/t (coût en capital inclu)
Retech Inc. (CA)	Vitrification (plasma arc)	?
Risk Reduction Engineering Laboratory (OH)	Chimique et chélateur	245 \$US/t
Risk Reduction Engineering Laboratory et University of Cincinnati (OH)	Fracturation hydraulique	?
Separation and Recovery Systems Inc. (CA) SAREX MX-2500 B.D.A.T. Systems	Désorption thermique	180 à 260 \$US/t
S.M.W. Seiko Inc. (CA)	Solidification et stabilisation in situ	?
Silicate Technology Corp. (AZ)	Solidification et stabilisation	200 \$US/t (pour >15 000 v3)
Silt n.v. (Belgique) SILT Fraction séparation and dewatering	Fractionnement et séparation physique	30
Soliditech Inc. (TX)	Solidification et stabilisation	?
TNO-IMET IHC Metal Extraction (Hollande)	Lixiviation, surfactant et biolixiviation	65 à 130
Fallon Metal Technologies Inc. (Canada) VITROKELE	Chélateur	50 à 150
Techtran Environmental Inc. (TX)	Combinaison de précipitation chimique, séparation physique et fixation des métaux lourds	?
Texaco Syngas Inc. (NY)	Gazéification thermique	?
Toronto Harbour Commission (Canada)	Recyclage du sol par procédé physique et chimique	?
WASTECH Inc. (TN)	Solidification et stabilisation	?

1.2.2 Procédés d'enlèvement des métaux

Les procédés d'enlèvement des métaux reposent majoritairement sur des phénomènes de solubilisation des métaux suivis d'une séparation de la phase liquide (contaminée) de la phase solide (décontaminée). Certaines technologies chimiques utilisent des agents chélateurs qui permettent de solubiliser les métaux sous formes complexes (par exemple, silicates d'hydroxydes de métaux) pour ensuite solidifier les complexes afin de rendre le produit inerte (Procédé ENSOL-LANDTREAT 40 à 100 \$ US/t, Sedtec, 1993). Certaines études ont portées sur l'usage de EDTA pour l'enlèvement du Pb avec des résultats surpassant la lixiviation avec HCl (Reed et al. 1996; Cline and Reed 1995).

Tallon Metal Technologies Inc. oeuvre depuis un certain temps dans la décontamination des sols contenant des métaux lourds. Cette technologie, développée au Canada et essentiellement au Québec, comprend des étapes de séparation magnétiques et gravitaires afin d'isoler la fraction de particules fines contaminées (< 0,1 mm). Un traitement chimique de lixiviation des métaux à l'aide des absorbants Vitrokele™ permet le recyclage du Pb, du Cu, du Zn et d'autres contaminants métalliques. Tallon a été sélectionné pour décontaminer 115 000 tonnes de sol principalement contaminé en Pb à la Base des Forces canadiennes de Longue-Pointe à Montréal (Enviro-Accès F1-04-95).

1.2.3 Procédés de fixation des contaminants

Ces types de procédés sont conçus pour réduire à long terme la mobilité des contaminants. Ces procédés impliquent habituellement l'ajout d'une matière de type ciment jumelé à des agents chélateurs. Ces procédés sont grandement utilisés vu la facilité relative d'application par rapport à d'autres technologies onéreuses. Ces procédés ont comme principal objectif la fixation des métaux et ne s'attaquent pas, ou très peu, aux autres contaminants. La philosophie de ce type de traitement est toutefois discutable car on ne fait que procéder à une fixation des contaminants sur le site même de la contamination. Bien que cette méthode limite les risques de contamination de l'environnement voisin (eaux de surface, nappe phréatique), les méthodes de décontamination

semblent plus appropriées dans une politique de restauration de l'environnement. Selon les données fournies par la base de données SEDTEC, le coût moyen de traitement par fixation/stabilisation se situe entre 30 et 70 \$/t avec une grande variation (20 à 200 \$/t). À ce prix, l'intérêt porté à ce type de procédé est grand pour un organisme faisant face à des problèmes de gestion de sites contaminés. Cependant, l'utilisation ultérieure d'un site traité de cette façon devient très restreinte.

1.2.4 Étapes de pré-traitement

Le pré-traitement comprend les procédés qui précèdent les traitements mentionnés plus haut. Habituellement, le but de ce type de traitement est la réduction du volume à traiter par concentration de la contamination dans une phase précise afin de procéder, selon le cas, au traitement, au transport ou à l'entreposage spécialisé de cette phase. Sont incluses dans les pré-traitements toutes les étapes de réduction de volume par tamisage, par magnétisme ou par hydrocyclone.

La description sommaire des procédés ne mentionne pas dans tous les cas les étapes de préparation des sols contaminés suite à l'excavation. Dans le cas du procédé Metanetix, le pré-traitement permet une réduction du volume de solide à traiter de l'ordre de 80%, car la contamination est associée à 20% du volume total. Toujours selon les responsables de ce procédé, le coût de 150 à 200 \$/t est très compétitif dans le marché du traitement des sols contaminés (Lang et Mourato, 1993).

La justification de l'utilisation des procédés de pré-traitement repose sur le fait reconnu scientifiquement que la très grande majorité des contaminants est associée à une certaine fraction du sol. En effet, les particules fines inférieures au millimètre contiennent la quasi totalité des contaminants étant donné leur grande surface spécifique sur laquelle les contaminants peuvent s'adsorber (Reed et al. 1996). Dans le cas d'un sol contaminé par les métaux, il est fréquent de trouver une contamination très grossière (plaques de métal, fils, tuyauterie) et le pré-traitement saura isoler ces débris en vue d'un recyclage ou de la récupération des métaux. La fraction de

granulométrie inférieure (de l'ordre du centimètre) peut ensuite subir l'étape de la désagrégation pour produire une fraction encore plus fine. Une fois les graviers et les sables éliminés, la fraction restante contient un haut niveau de contamination. Ainsi, trois fractions sont obtenues soit les particules de grande tailles, les sables-graviers et les fines contaminées. Ces fractions seront disposées ou traitées selon leurs caractéristiques physico-chimiques. Les particules de grandes tailles sont généralement entreposées dans des lieux d'enfouissement sanitaire ou dans des dépôts de matériaux secs, les sables-graviers peuvent être déposés sur le site même d'où ils ont été excavés et les fines contaminées doivent subir un ou des traitements en fonction du degré et de la diversité de la contamination. La composition de la fraction fine a aussi une grande importance sur l'efficacité des divers traitements. Les sols fins contenant de très faibles concentrations en argile et matières humiques peuvent être traités avec succès. Toutefois, lorsque les proportions d'argile et de substances humiques sont élevées, la décontamination devient de plus en plus ardue et l'efficacité des procédés s'en trouve affectée. Le choix de la granulométrie est spécifique au site d'application du pré-traitement et la contamination peut se retrouver à différents niveaux selon la granulométrie. A titre d'exemples, Hall et Holbein (1993) rapportent une contamination dominante associée aux particules de moins de 210 μm (70 mesh), Lang et Mourato (1993) <63 μm (230 mesh) et Rubin et al. (1990) <63 μm . Une revue des possibilités techniques de certaines méthodes est publiée par Pearl et al. (1993) et constitue une référence importante.

1.3 Solubilisation des métaux

Le procédé de traitement des sols contaminés par les métaux proposé dans ce mémoire est inspiré des technologies de biolixiviation et de solubilisation chimique développées par les équipes de l'INRS-Eau. C'est pourquoi la section qui suit fera abondamment référence aux traitements des boues et des sédiments contaminés par les métaux lourds.

1.3.1 Biolixiviation

Les procédés d'extraction des métaux par solubilisation biologique sont étudiés depuis plusieurs années dans le domaine de la biohydrométallurgie (Torma, 1986; Guay et al., 1976). L'un des

principaux microorganismes impliqués dans la solubilisation biologique est *Thiobacillus ferrooxidans* (Couillard et al., 1992a). Ce microorganisme assure l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique et des sulfures de métaux en sulfates (Ingledeu, 1982). D'autres espèces des thiobacilles sont aussi impliquées dans la solubilisation biologique, soit *T. thiooxidans* et *T. acidophilus*. Ces dernières reçoivent leur énergie des composés réduits de soufre (Couillard et al., 1992a; Torma 1986; Lundgren et Silver, 1980; Guay et al., 1976). L'acide sulfurique est formé durant l'oxydation des sulfures entraînant la baisse du pH du milieu en plus de la hausse du POR engendrée par l'oxydation bactérienne du fer ferreux en fer ferrique.

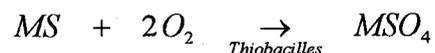
1.3.1.1 Théorie de la biolixiviation avec *Thiobacillus ferrooxidans*

Découvert par Colmer (Colmer et al. 1950; Colmer et Hinkle 1947), *Thiobacillus ferrooxidans* est un organisme chemoautotrophe puisqu'il tire son énergie métabolique de substances chimiques soit les formes réduites du soufre inorganique et le fer ferreux (Ingledeu 1982; Guay et al. 1976). La seule source de carbone de cette bactérie est le CO₂ et les nutriments essentiels sont l'azote, le phosphate, le sulfate à 2 g / L et le magnésium (Tuovinen et al. 1971). Selon Hutchins et al. (1986), les sols contiennent diverses bactéries telles *Thiobacillus acidophilus*, *Acidiphillum cryptum*, *Leptospirillum ferrooxydans* qui, avec *Thiobacillus ferrooxidans* forment une souche diversifiée encore plus efficace pour la solubilisation des métaux qu'une souche pure de *Thiobacillus ferrooxidans* (Couillard et al. 1992a; Tyagi et al. 1988).

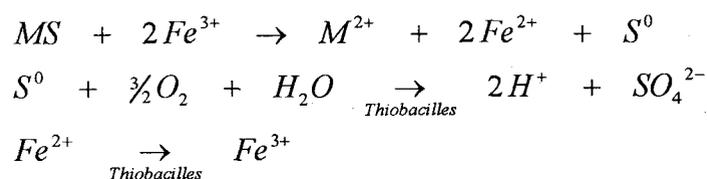
La croissance et l'activité de la bactérie *Thiobacillus ferrooxidans* dépend de certains paramètres. Celle-ci peut survivre dans un milieu aqueux saturé à 2,5% en oxygène grâce à sa grande affinité pour cet élément mais un seuil de 35% de la saturation en oxygène est souhaité (Bos et al. 1986). La gamme de pH que peuvent tolérer ces microorganismes se situe entre pH 1 et pH 5 avec un optimum de pH 2,3. Pour la croissance efficace d'un inoculum, un milieu à pH initial de 4 semble acceptable (Wong et Henry 1984b). La température optimale pour le développement de *Thiobacillus ferrooxidans* est de 32°C mais croît dans des températures variant de 10°C à 40°C (Torma 1986).

Les mécanismes d'action des bactéries peuvent être directs ou indirects (Couillard et al., 1992a; Couillard et Mercier, 1990a; Torma, 1986). Dans le mode direct, les sulfures de métaux (MS), qui sont généralement insolubles, sont transformés, suite à l'action des bactéries, en sulfates de métaux (MSO_4).

Mécanisme direct:



Mécanisme indirect:



Le mode indirect est le principal mécanisme permettant la solubilisation des métaux (Couillard et Chartier, 1991). Dans un premier temps, *T. ferrooxidans* oxydent le Fe^{2+} en Fe^{3+} . Les sulfures de métaux sont ensuite oxydés de façon purement chimique par les ions de fer ferrique, ce qui produit du soufre élémentaire (S^0), des métaux sous forme ionique et le Fe^{2+} devient Fe^{3+} . Puis, les thiobacilles oxydent le S^0 en H_2SO_4 et le Fe^{+2} en Fe^{+3} à partir duquel le cycle peut recommencer. La production d'acide sulfurique abaisse le pH du milieu et l'activité oxydante des bactéries ainsi que l'aération augmentent le potentiel rédox : ces conditions favorisent la solubilisation de la plupart des métaux lourds.

1.3.1.2 Biolixiviation appliquée aux boues d'épuration des eaux usées

1.3.1.2 a) Premières études sur la décontamination des boues d'épuration des eaux usées en cuvée

Wong et Henry (1984a; 1984b) ont travaillé sur la solubilisation biologique des métaux dans les boues digérées anaérobies sans ajout de substrat. L'ajout de fer soluble provenant d'une addition de sulfate ferreux heptahydrate de qualité laboratoire a accru le taux de solubilisation des métaux

lors d'essais en cuvée. Par ailleurs, l'addition de sulfate d'ammonium a augmenté la solubilisation du cuivre et, dans de moindres proportions, celle du zinc. L'augmentation de la teneur en solides de la boue augmente le taux de solubilisation tout en diminuant le pourcentage de solubilisation (Couillard et al., 1992a; Tyagi et al., 1991; 1988). La stérilisation des boues n'étant pas économique, l'équipe travaille sur des boues non stériles. Par conséquent, même si la boue estensemencée avec des *T. ferrooxidans*, il est fort probable que diverses espèces de thiobacilles se développent. Ceci est avantageux puisque une culture mixte de *T. thiooxidans* et de *T. ferrooxidans* s'est révélée plus efficace qu'une culture pure de *T. ferrooxidans* (Blais et al. 1993 ; Couillard et al., 1992a; Tyagi et al., 1988).

1.3.1.2 b) Décontamination des boues anaérobies d'épuration des eaux usées

Des expériences dans un réacteur en continu ont démontré que la solubilisation des métaux est possible avec un temps de résidence hydraulique de 3 jours et que la solubilisation du cuivre est très dépendante du potentiel d'oxydo-réduction (POR) et de la quantité de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ajoutée (Couillard et al., 1992a; 1992c; Mercier, 1988; Couillard et al., 1988a; 1988b). Ces deux dernières constatations permettent de proposer un mécanisme indirect de solubilisation pour ce métal (Couillard et al., 1992a; 1992b; Couillard et Mercier, 1990a). Le taux de croissance (μ) est supérieur à 0.042/h (1/24). Le sulfate de fer de qualité laboratoire étant coûteux, les études ont ensuite porté sur la recherche d'un résidu industriel pouvant servir (aux bactéries) de source de fer ferreux ou de soufre réduit. Une liqueur d'acide usée, un résidu minier, de la pyrite et du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ résiduel de Sidbec-Dosco ont été testés. Ce dernier s'est révélé un excellent substitut au sulfate ferreux commercial et son coût actuel est 291 fois inférieur, soit environ 55\$ CAN/t (Tyagi et Couillard, 1991; Piché, 1989; Couillard et al., 1988c).

Les essais dans 2 types de réacteurs en continu (CSTR et BAP) se sont poursuivis avec du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ résiduel de Sidbec-Dosco. Un réacteur complètement mélangé (CSTR) de 30 L avec recirculation et un bioréacteur à ascension pneumatique (BAP) de 30 L avec recirculation ont été testés avec des temps moyens de résidence hydraulique de 0,5, 0,75, 1,5 et 3,0 jours. L'optimisation du procédé a permis d'augmenter le pH de pré-acidification de 4 à 4,5 permettant ainsi une réduction de la consommation d'acide. Le temps de séjour a été abaissé à 0,75 jour avec

20% de recyclage pour obtenir des pourcentages de solubilisation de 92% du Cu, 94% du Zn, 93% du Mn, 67% du Ni et 67% du Cd dans le CSTR. Dans le BAP, des résultats similaires ont été obtenus, révélant ainsi l'égalité des 2 réacteurs (le BAP et le CSTR) sur ce point (Couillard et al., 1992b; Couillard et Mercier, 1991; Couillard et al., 1988d; Mercier et al., 1988). Des régressions linéaires pour chaque temps moyen de résidence hydraulique permettent de prédire la solubilisation du Cu et du Zn en fonction de leur concentration dans les boues anaérobies pour des conditions déterminées (Couillard et al., 1992b; Couillard et Mercier, 1991; Couillard et al., 1988d). Dans le cas des boues anaérobies (température du digesteur à 33°C), un transfert rapide des boues du digesteur vers un réacteur isolé permettrait de traiter les boues à 30°C (Couillard et al., 1992b), sans l'apport de chauffage auxiliaire étant donné le court temps requis pour la réaction (0,75 jour). L'analyse des facteurs importants pour la solubilisation des métaux a été faite (Couillard et Mercier 1992), le POR et le pH se révélant d'égale importance pour le cuivre alors que pour le zinc, le pH est nettement le facteur déterminant.

1.3.1.2 c) Décontamination des boues aérobies d'épuration des eaux usées

La disponibilité d'un substrat économique, soit le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de Sidbec-Dosco, a permis d'envisager le développement du procédé de solubilisation des métaux de boues digérées aérobies. Les boues aérobies ont un potentiel d'oxydo-réduction élevé (400 mV, Couillard et al., 1992b; 1991a; 1990a) et leur teneur en sulfures métalliques est plus faible.

Des pH de solubilisation de 4,9, 5,9 et 6,2 ont été identifiés respectivement pour le Cu, le Zn et le Mn, alors qu'un POR minimal de +206 mV est trouvé pour le Cu, ce qui explique la facilité à solubiliser cet élément dans les boues aérobies où le POR est d'environ 400 mV (Couillard et al., 1991b). Après une pré-acidification des boues à pH=4 avec 0,040 g H_2SO_4 concentré / g boue sèche, le procédé nécessite entre 0,75 et 1 jour dans un CSTR (30 L) avec 20% de recirculation (20°C) (Couillard et al., 1990a) pour un rendement optimal.

Des boues résiduaire avec des teneurs en cuivre et en manganèse qui dépassaient les normes pour l'épandage agricole (Flynn et al., 1987) ont vu leur teneur diminuer en-deçà de celles-ci. Seul le chrome n'a pu être enlevé dans une de ces boues car seulement une faible proportion de cet

élément est solubilisable, ce qui le rend sans doute peu disponible. Les pourcentages de solubilisation des deux principaux métaux problématiques ont été de 52 à 72% pour le Cu et 63 à 94% pour le Mn. Des résultats semblables ont été obtenus avec le système en cuvée (30 L, 20% d'inoculum) mais en 1.7 à 2.0 jours au lieu de 1 jour comme dans le cas du CSTR (Couillard et Chartier, 1991).

1.3.1.2 d) Mode de séparation solide-liquide suite à l'application du procédé de solubilisation biologique des métaux dans les boues d'épuration

Les boues traitées doivent subir une séparation solide-liquide. Les boues ainsi séparées sont neutralisées à pH 7 avec de la chaux et les métaux contenus dans le liquide sont précipités avec de la chaux à pH 10. Un résidu métallique est ainsi produit (Couillard et al., 1992b).

Dans le cas de boues anaérobies traitées par le procédé, les tests de filtrabilité ont démontré que ces boues étaient faciles à déshydrater avec un coefficient de résistance spécifique à la filtration (Degremont, 1978) 38 fois plus faible que celui des boues anaérobies non traitées (sans polymère). La séparation ne demandait pas l'ajout de polymère et les filtres-presses à plateaux ou la centrifugation sont les techniques appropriées (Couillard et Mercier 1990b; Couillard et al., 1992b, 1988d). La précipitation des métaux et la neutralisation des boues traitées nécessitent respectivement 0.070 g $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ boues sèches traitées et 0.044 g $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ boues sèches traitées pour un total de 0.118 g $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ boues sèches traitées. Le procédé produit 45 kg de résidu métallique sec par tonne de boues sèches traitées. Ce résidu sera recyclé, enfoui ou traité comme résidu dangereux. Il contient environ 80% de Fe(OH)_3 , 3% de Cu, 2% de Zn, 4% de matière organique (Couillard et Mercier, 1990b; Couillard et al., 1988d). Ce résidu métallique est décanté, puis déshydraté et son coefficient de résistance spécifique à la filtration est faible (Couillard et al., 1988d). L'étude de la précipitation sélective des métaux (Couillard et Mercier, 1992) permet de séparer le fer des autres métaux. Il sera ainsi possible de récupérer certains métaux qui ont une valeur commerciale. Les boues aérobies traitées se filtrent facilement et il ne serait pas requis d'ajouter du polymère avec les filtres-presses à plateaux (Couillard et Chartier, 1991; Couillard et al., 1990a).

Sreekrishnan et Tyagi (1994) ont procédé à l'analyse technico-économique du traitement des boues par biolixiviation et par solubilisation chimique et ont souligné l'importance de l'aération du système, de l'ajout d'acide et de la capacité nominale de l'usine de traitement sur la faisabilité économique d'un projet.

1.3.1.3 Biolixiviation appliquée aux sédiments fortement contaminés

Différents essais ont été faits en cuvée de 0.5L, afin de cerner les facteurs d'opération intervenant lors de l'application du procédé de solubilisation biologique avec lixiviation bactérienne suivi dans certains cas d'ajout d'agents chimiques divers, dans les sédiments (Chartier, 1992 ; Couillard et Chartier 1993).

Ainsi, la présence d'une souche indigène de thiobacilles dans les sédiments a été démontrée. Pour que cette souche puisse se développer, l'ajout de substrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou FeCl_3) est requis. La quantité de substrat ajouté, le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, lors des essais de solubilisation biologique (soit 5, 10 ou 20% p/p), ne semble pas influencer l'enlèvement des métaux. La quantité d'inoculum à ajouter a été fixée à 20% (v/v) et le pH de préacidification des sédiments est de 4. Aucun ajout de phosphore ou d'azote n'est requis. Les basses températures diminuent le rendement des thiobacilles (pH et POR), sans toutefois influencer la solubilisation de tous les métaux.

Les souches qui sont acclimatées au $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec des sédiments acidifiés au H_2SO_4 semblent un peu plus stables que les souches développées en présence d'ions chlorures (HCl et/ou FeCl_3). Une teneur en solides totaux plus élevée dans le réacteur diminue la solubilisation des métaux. Il n'y a pas d'avantage à concentrer les sédiments, étant donné que les rendements d'enlèvement des métaux sont grandement diminués.

En ce qui concerne la solubilisation des métaux elle-même, il semble exister une bonne corrélation entre la solubilisation du Cu et le POR. Ces résultats sont en accord avec ceux déjà obtenus dans les boues d'usine d'épuration des eaux usées (Couillard et al., 1991b). Par contre, les facteurs influençant la solubilisation du Pb sont difficiles à cerner. L'influence des thiobacilles sur la

solubilisation du Pb n'a pu être établie clairement. La solubilisation de cet élément diminue pour plafonner avec l'augmentation des ions sulfates. Et tel que prédit par la théorie, la présence d'ions chlorures en solution augmente la solubilisation du Pb.

La solubilisation du Zn semble dépendre surtout des conditions expérimentales, dont le pH. Aux pH inférieurs à 4 (3% solides totaux), de bons rendements sont atteints en général. Les autres métaux suivis étaient faiblement représentés dans les sédiments étudiés. Toutefois, le Cd semble être bien solubilisé en présence du procédé biologique. Quant au Ni, sa solubilisation biologique ou chimique demeure inférieure à 30% (la concentration de Ni dans le sédiment au départ varie de 36 à 160 mg/kg sec).

Dans la seconde phase de cette recherche, diverses combinaisons de procédés biologiques suivies, dans certains cas, de l'ajout d'agents chimiques ont été appliquées en erlenmeyer de 2L. Les procédés biologiques, combinés à un traitement au NaCl, n'ont pas donné les résultats escomptés et ils ont été écartés. Pour des sédiments faiblement contaminés en Pb, un procédé biologique comprenant une préacidification (pH=4) des sédiments avec H_2SO_4 , un ajout de 20% (v/v) d'inoculum et de 5% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, donne de bons rendements d'enlèvement des métaux. Pour les sédiments fortement contaminés en Pb, un traitement biologique (20% d'inoculum et 20% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ p/p), sans acidification initiale des sédiments, suivi d'un traitement chimique (après décantation des sédiments et remplacement du surnageant par une solution de $FeCl_3$, correspondant à 0.082 mL $FeCl_3$ /g sédiment sec), a donné de bons rendements d'enlèvement des métaux. Les coûts en produits chimiques d'application du procédé ne semblent pas être trop élevés (33\$/t sédiment sec).

Une seconde phase des travaux a permis l'étude, en erlenmeyers de 0.5L, d'un traitement biologique combiné à un traitement avec $FeCl_3$, suivi d'une décantation et d'un rinçage des sédiments. Le procédé biologique a été réalisé en continu (10 L).

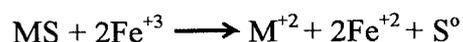
Les meilleurs rendements d'enlèvements du Pb (62 à 65%), du Zn (80%), du Cu (62%) ont été obtenus dans le sédiment #11 (aux caractéristiques plutôt toxiques), lors du traitement biologique

avec le FeCl_3 utilisé comme réactif (2% Fe). Un procédé modifié a permis un enlèvement réel de 73 % du Pb.

La double décantation et l'ajout de chlorure ferrique, comparativement à une simple décantation et ajout de chlorure ferrique, semble vouloir hausser la solubilisation du Pb de plus de 10%. Il demeure toutefois difficile d'affirmer si la hausse de la solubilité du Pb est due à la double décantation, à l'ajout de chlorure ferrique ou à l'action conjuguée de la décantation et de l'ajout de chlorure ferrique. Néanmoins, le fait que l'enlèvement du Pb soit plus élevé avec une double décantation, comparativement à une simple, semble vouloir pencher en faveur de l'action conjuguée.

1.3.2 Solubilisation par voie chimique

Lors d'une revue de la documentation sur le sujet en hydrométallurgie, Dutrizac et McDonald (1974) ont démontré qu'en présence de solution d'ions ferriques, plusieurs sulfures de métaux peuvent s'échapper par lixiviation. Les solutions d'ions ferriques sont de puissants oxydants avec de hautes valeurs de potentiel-rédox (i.e. 800 mV), qui permettent de solubiliser les métaux. Cependant, il est rare de retrouver un potentiel d'oxydo-réduction si élevé dans le milieu puisque l'ion ferrique a tendance à précipiter sous forme de jarosite (Zagury et al. 1994). Lorsqu'un sulfure de métal (MS) est immergé dans une solution de chlorure ferrique, la réaction suivante se produit;



Le métal se retrouve sous une forme soluble et le soufre passe sous une forme élémentaire.

1.3.2.1 Traitement chimique dans les boues d'épuration

Plusieurs tentatives d'enlèvements des métaux dans les boues anaérobies par des procédés de solubilisation chimique ont été faits (Logan et Feltz, 1985; Wozniak et Huang, 1982; Jenkins et al., 1981; Oliver et Carey, 1976; Bloomfield et Pruden, 1975; Scott et Horling, 1975). Toutefois ces procédés se sont révélés coûteux à cause de la grande quantité d'acide requise, soit de 0.5-0.8g

de H_2SO_4 /g boue sèche (Mercier, 1988; Wong et Henry, 1983; Schonborn et Hartmann, 1978). De plus avec ces procédés, le cuivre et le plomb n'ont pu être enlevés de façon efficace.

Avec de l'acide chlorhydrique, de 0.2-0.3 g HCl/g boue sèche sont requis pour décontaminer des boues d'épuration aérobies et anaérobies (Logan et Feltz, 1985; Hayes et al., 1980). Dans le cas de Hayes et al. (1980), qui utilisaient un procédé thermophile aérobie (55°C) suivi d'une acidification avec HCl, 61% Cu et 55% Pb ont pu être enlevés.

1.3.2.2 Traitement chimique dans les sédiments

Muller (1985) a travaillé à l'enlèvement des métaux dans les matériaux dragués et les boues à partir d'extraction avec HCl. Selon les travaux de Chartier (1992), des procédés strictement chimiques appliqués à des sédiments (i.e. ajout d'une quantité de FeCl_3 fixe et acidification des sédiments à pH 2) ont permis de bons rendements de solubilisation du Pb. L'enlèvement du Cu demeure toutefois peu élevé (<30%) si un traitement chimique est utilisé, comparativement au traitement biologique (»58%). En présence de sédiments très anoxiques, la solubilisation chimique des métaux n'a pas lieu (les conditions de potentiel-rédox demeurent basses). Les coûts d'application d'un tel procédé demeurent relativement intéressants (i.e. plus de 40\$/t sédiment sec).

1.3.2.3 Traitement chimique dans les cendres volantes d'incinérateurs

Legiec et al. (1989a,b) ont réussi à obtenir de 47 à 51% d'enlèvement du Pb, de 81 à 90% d'enlèvement du Cd et 56% d'enlèvement du Zn de cendres volantes d'incinérateur dans un réacteur en cuvette où le pH était abaissé entre 1.59 et 3.0 avec de l'acide chlorhydrique en présence d'une solution de 1 N NaCl.

L'équipe de M. Denis Couillard a mis au point un procédé de traitement chimique des cendres volantes de l'incinérateur municipal de la Communauté urbaine de Québec (CUQ) lors d'un projet à caractère confidentiel subventionné par le MEFQ. L'atteinte des normes telles que décrites dans la réglementation des déchets dangereux est possible par l'enlèvement des métaux problématiques tels le Pb, le Cd et le Hg et non leur stabilisation. Deux phases caractérisent le traitement des

condres. Une première étape est composée d'une série de lavages basiques où un lavage est une agitation des condres mises en boue suivie d'une décantation pour récupérer le liquide contenant les métaux solubles. Les lavages basiques favorisent la solubilisation du Pb grâce à un pH élevé. Les condres subissent ensuite des lavages acides durant lesquels divers produits chimiques acides et oxydants sont ajoutés pour solubiliser le Cd, le Zn et le Hg. Le procédé développé permet ainsi un enlèvement moyen de 34% du Pb, 85% du Cd et 61% du Zn (Couillard et al. 1995).

1.4 Problématique du site de la Pointe-aux-Lièvres

Les travaux de ce mémoire ont tous été effectués sur les sols contaminés d'un site de la région de Québec nommé Pointe-aux-Lièvres. Cette zone d'une superficie de 69 000 m² est bornée au sud par un complexe d'appartements résidentiels (Village de l'Anse), à l'ouest par la rue de la Pointe-aux-Lièvres, au nord et à l'est par la rivière Saint-Charles. La présente section décrira brièvement l'histoire de ce site qui explique l'important degré de contamination par les métaux lourds et ce sur une profondeur de 2 mètres. La Ville de Québec prévoit intégrer ce site dans un plan d'aménagement du parc Cartier-Bréboeuf et de la rivière. La nouvelle vocation récréative et résidentielle du site demande un traitement du sol puisque la majorité des métaux se situent dans la plage B-C et souvent excéderont le critère C.

À la demande de la Ville de Québec, les firmes Option Aménagement Inc. et Laboratoire de génie sanitaire du Québec Inc. ont procédé à une caractérisation préliminaire du site de la Pointe-aux-Lièvres (Germain et Létourneau 1992). Les sections qui suivent rapportent les principaux points de cette étude afin de mieux comprendre l'origine de la contamination et de constater l'importance de la problématique reliée à ce site.

1.4.1 Historique du site de la Pointe-aux-Lièvres

L'exploitation industrielle du site remonte jusqu'en 1867 avec l'opération d'un moulin à scie à l'époque des chantiers navals mais c'est durant la période d'après-guerre (deuxième guerre mondiale) que le site a été utilisé pleinement.

Vers les années 1940, l'incinérateur municipal est établi sur le site et à partir de la seconde moitié des années quarante, trois autres entreprises s'installent le long de la rue Pointe-aux-Lièvres (anciennement rue Dorchester-Sud) soit les entreprises Tuyaux Vibrés (1945), fabricant de béton, Cobra Industries (1946), spécialisée dans l'usinage des métaux et de galvanisation et Fine Children's Wear (1948), manufacturier de vêtements pour enfants. En 1953, une usine semblable à Cobra Industries s'implante sur le site, Metal Treatments Inc. L'année suivante, les installations de l'incinérateur prennent de l'expansion de façon importante. Selon les informations obtenues auprès de la Ville, les cendres de l'incinérateur étaient entreposées à l'extérieur du site de la Pointe-aux-Lièvres. En 1957, la compagnie Cobra Industries se dote d'un atelier d'usinage de l'acier.

De 1960 à 1970, les compagnies Cobra Industries et Metal Treatment se fusionnent sous le nom de Dynamic Industries (Pylonex) et un atelier de construction métallique est construite. Au début des années 70, la mise en place des murs de part et d'autre de la rivière Saint-Charles et d'intercepteurs d'eaux usées visait à récupérer les espaces riverains à des fins récréatives et à assurer une meilleure gestion des eaux de la rivière. Jusqu'au début des années 80, le site était occupé par une station service Texaco, par un concessionnaire automobile Laurentides Automobiles en plus des industries mentionnées plus haut et la compagnie Fine Children's Wear laissait sa place à un détaillant de meubles, J.O. Fiset. La figure 1.1 illustre l'emplacement des différentes entreprises sur le site.

Peu avant les événements de Québec 84, le démantèlement des nombreux bâtiments présents sur le site est effectué sous la responsabilité de la Ville de Québec.

1.4.2 Caractérisation des sols du site de la Pointe-aux-Lièvres

L'étude du site s'est fait par dix-huit tranchées d'observation d'une profondeur de 2 mètres. Ces tranchées permettent d'identifier la présence de certains éléments. Le secteur sud-ouest du site est caractérisé par la présence de déchets solides (blocs de béton, tiges d'acier, briques, tôle, morceaux de bois, asphalte) probablement associés au démantèlement des bâtiments. Au nord, la

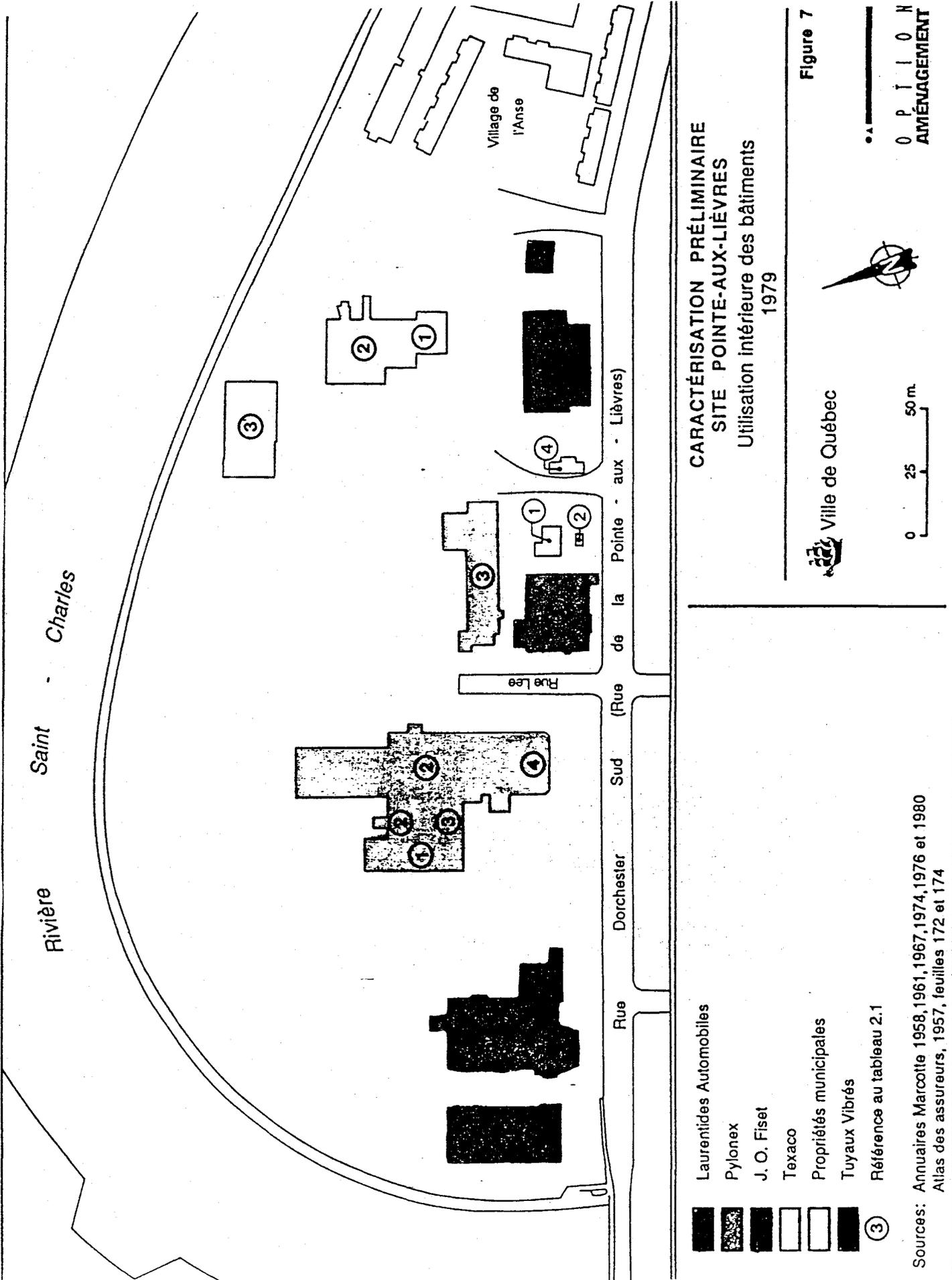


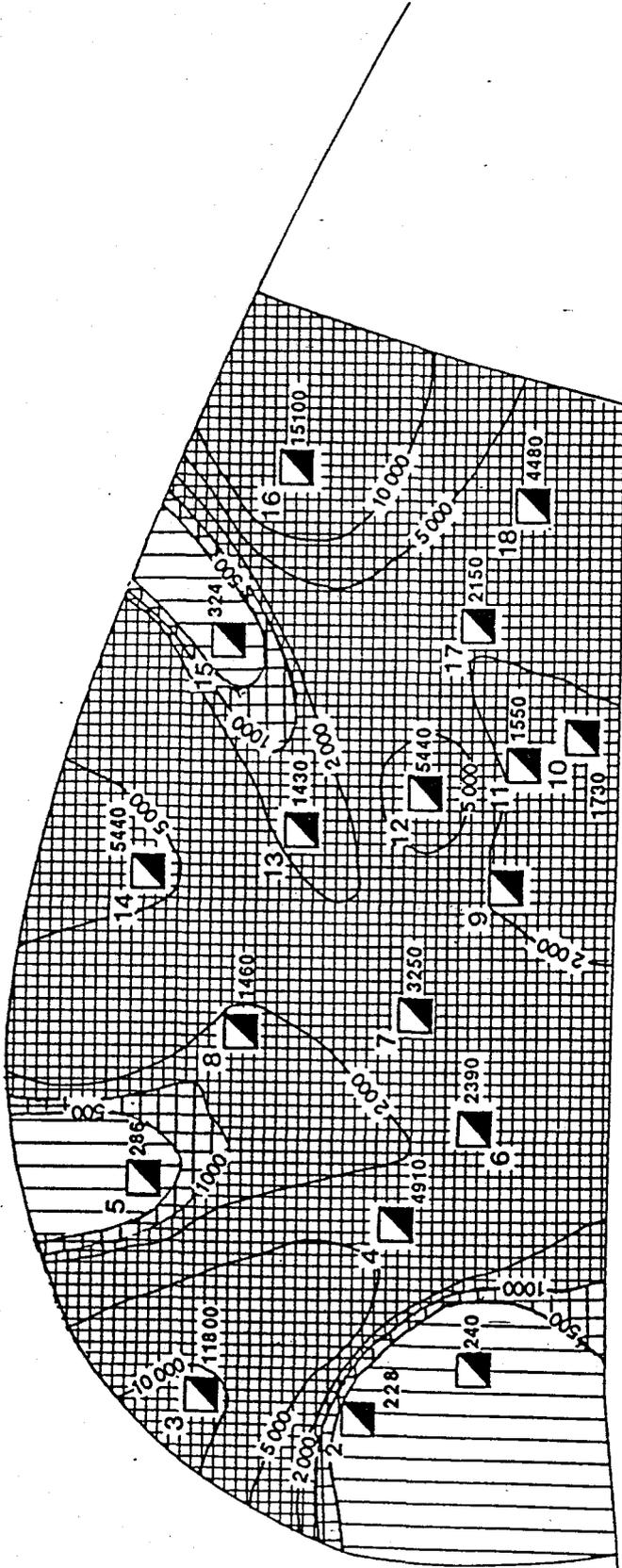
Figure 1.1: Emplacement des infrastructures sur le site de la Pointe-aux-Lièvres en 1979.

prédominance des matériaux hétéroclites tels de la vitre, des bouteilles, du plastique, de la ferraille, du caoutchouc, des fils électriques, du cuir et du papier en plus d'une importante couche (environ un mètre) de cendres et de débris de combustion (scories) provenant vraisemblablement de l'ancien incinérateur situé au nord-est du site. Ceci contredit l'information obtenue par la Ville qui voulait que les résidus d'incinération soient évacués à l'extérieur du site.

L'analyse d'échantillons composites pour chaque tranchée révèle que les principaux contaminants métalliques retrouvés sont le Pb, le Cu et le Zn qui excèdent parfois le critère C. Le Pb se retrouve en concentrations variant entre 228 et 15 100 ppm à un mètre de profondeur et entre 107 et 9 220 ppm à deux mètres. Les figures 1.2 et 1.3 illustrent les isocontours de concentration du Pb pour les deux profondeurs échantillonnées. Ainsi, la fréquence d'apparition de ce métal au-delà du critère C, et ce pour chacune des profondeurs échantillonnées, est de 78%. Le Zn est présent à un mètre de profondeur entre 220 et 13 300 ppm et entre 139 et 11 100 ppm à deux mètres. La fréquence de dépassement du critère C est de 44% alors qu'un dépassement du critère B est remarqué sur 94% des échantillons. Les concentrations de Cu les plus élevées se retrouvent à une profondeur de deux mètres avec des valeurs pouvant atteindre 3 710 ppm. Les fréquences de dépassement des critères B et C sont respectivement 89% et 33%.

L'activité industrielle intense qu'a connue le site de la Pointe-aux-Lièvres à travers l'histoire explique bien la contamination actuelle. L'épandage des cendres provenant de l'incinérateur semble être grandement responsable de la contamination en métaux, mais les entreprises d'usinage des métaux et de galvanisation ont pu aussi contribuer à la détérioration du site. La conclusion de cette étude mentionne que le site est inapte à être utilisé, que ce soit pour des fins récréatives, résidentielles, commerciales ou industrielles. La Ville de Québec devra procéder à la réhabilitation du site avant de l'inclure dans ses plans de restauration.

Rivière Saint Charles



Rue Dorchester Sud (Rue de la Pointe-aux-Lièvres)

5		Tranchées d'observation réalisées	< A
79		Concentration en ppm	A - B
—20—		Isocontours	B - C
			> C

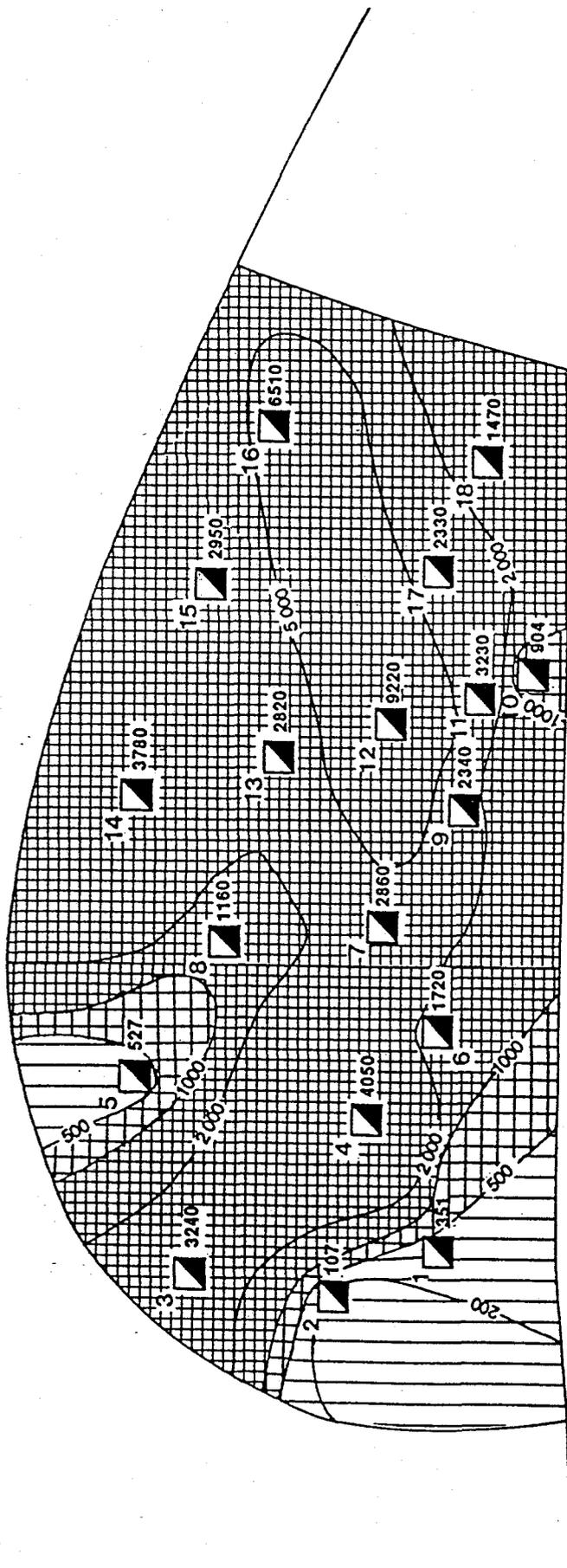
ÉCHANTILLONS À 1 MÈTRE	
ISOCONTOURS DES CONCENTRATIONS	
En plomb (ppm)	

	0 P T I O N
	AMÉNAGEMENT

Note : Les panaches de contamination illustrés ne sont qu'indicatifs.

Figure 1.2: Isocontours des concentrations en Pb (ppm) à un mètre de profondeur.

Rivière Saint Charles



Rue Dorchester Sud (Rue de la Pointe-aux-Lièvres)

5	Tranchées d'observation réalisées	< A
79	Concentration en ppm	A-B
—20—	Isocontours	B-C
		> C

ÉCHANTILLONS À 2 MÈTRES
ISOCONTOURS DES CONCENTRATIONS
En plomb (ppm)

0 P T I 0 N
AMÉNAGEMENT

Note : Les panaches de contamination illustrés ne sont qu'indicatifs.

Figure 1.3: Isocontours des concentrations en Pb (ppm) à deux mètres de profondeur.

2 MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Objectifs

L'objectif principal de la recherche est d'élaborer les bases d'un traitement d'enlèvement des métaux dans les sols contaminés. Cette recherche s'inscrit dans le cadre d'un projet où l'équipe de M. Denis Couillard, en collaboration avec Environnement Canada et la compagnie Alex Sol Inc., procédera à la démonstration en usine pilote du traitement développé en laboratoire. Cette recherche déterminera les règles à suivre face à un problème de sols contaminés par les métaux lourds:

- Caractérisation du sol.
- Choix judicieux du pré-traitement.
- Adaptation de la lixiviation biologique, chimique ou mixte selon les contaminants retrouvés.

Les travaux ont donc été subdivisés pour toucher à chaque aspect du traitement et même si seule une optimisation sommaire a été réalisée, les conclusions sauront orienter les recherches futures.

La réglementation qui s'applique aux sols est particulière et nécessite une phase de pré-traitement pour isoler la fraction à décontaminer. Plusieurs options doivent être explorées, soit la séparation magnétique, granulométrique et même gravimétrique. Si le pré-traitement n'arrive pas à concentrer suffisamment les contaminants dans une fraction facile à gérer et que le sol résiduel demeure toujours contaminé, l'enlèvement des métaux peut être envisagé par des processus de lixiviation. La littérature regorge de théories sur la biolixiviation et la solubilisation chimique des métaux mais, jusqu'à présent, très peu ont choisi d'adapter ces phénomènes à la problématique des sols. Cette recherche se propose donc de trouver des avenues intéressantes de traitement des sols dans une optique de faisabilité économique.

2.2 Matériel utilisé

Cette section a pour but de décrire tout le matériel de laboratoire utilisé lors des essais afin d'alléger le texte des sections suivantes.

Plusieurs types de contenants sont utilisés pour conserver ou entreposer les échantillons et les sols. Des seaux de plastique avec couvercles et des barils de 200 L (45 gallons) en plastique sont utilisés pour entreposer les sols excavés sur le site de la Pointe-aux-Lièvres afin de ne pas les contaminer davantage avec des contenants métalliques. Les échantillons liquides des essais sont conservés dans des bouteilles en LDPE de type Nalgène de 125 ml, de petits flacons de 25 ml en polystyrène de marque Dilu-Vials sont aussi utilisés et seront nommés "diluvials" tout au long du mémoire. Des verres de plastique gradués jusqu'à 220 ml munis de couvercles hermétiques servent à conserver tant les échantillons solides (humides ou secs) que liquides.

La filtration des échantillons solides ou liquides se fait à l'aide d'une pompe à vide capable de créer un vide partiel de l'ordre de 25 psi. Des papiers-filtres de type Whatman 934 - AH ayant une porosité de 1,5 μm sont utilisés avec des supports Buchner de dimensions variables selon la quantité d'échantillon à filtrer.

Les tamis certifiés sont munis de grillages métalliques à défaut d'utiliser des tamis en nylon. Heureusement, la concentration en métaux dans les sols étudiés est si importante qu'une contamination supplémentaire due aux tamis serait négligeable.

La manipulation des échantillons liquides se fait à l'aide de cylindres gradués en pyrex de 50ml \pm 0,5 ml et de 100 ml \pm 0,5 ml, de fioles jaugées et de pipettes automatiques, l'une de capacité de 0,2 à 1,0 ml \pm 0,05 ml, l'autre de 1,0 à 5,0 ml \pm 0,1 ml.

Les pesées se font sur des balances électroniques de précisions diverses selon le poids des échantillons et la précision voulue. Pour les échantillons de poids supérieur à 200 g, une balance d'une capacité de 6 000 g \pm 0,01 g est nécessaire alors que pour les petits échantillons, il est

possible de choisir entre une précision de 0,001 g et 0,00001 g. Cette dernière est utilisée exclusivement pour la pesée des papiers-filtres avant et après filtration, lors de la détermination des matières en suspension. Une balance électronique de type Ohaus est utilisée pour une évaluation rapide des pourcentages de solides totaux des échantillons solides. L'appareil est muni d'un élément chauffant et d'un thermostat pour contrôler la température de séchage. À toutes les deux secondes, la balance enregistre le poids initial de l'échantillon puis en soustrait le nouveau poids mesuré. Une période maximale de séchage de 180 minutes est amplement suffisante pour obtenir un solide complètement sec dont le poids ne varie plus hors des limites de détection de l'appareil. À partir du poids initial et du poids final de l'échantillon, la balance calcule le pourcentage de solide et le pourcentage d'humidité avec une précision de 0,01 g à chaque lecture.

Plusieurs produits chimiques sont utilisés tout au long des essais tels les acides, les polymères et la chaux hydratée. Les acides nécessaires aux essais sont l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl) et une solution de chlorure ferrique (FeCl_3). Ce dernier a été fourni gratuitement par la compagnie Eaglebrooke de Varennes en bouteilles de 1 L de FeCl_3 pour les besoins du laboratoire. Le produit se vend à 1,28\$ le kilo de fer et la solution de FeCl_3 contient en moyenne 11% de fer. Lors d'une conversation téléphonique avec M. Alain Blais de la compagnie Stanchem, les coûts des acides ont été établis à 122\$/t pour le H_2SO_4 à 96% (p/p) et 225\$/t pour le HCl à 37% (p/p), si ces produits sont achetés en grande quantité. Ces prix seront utilisés pour évaluer le coût en produits chimiques des différents procédés étudiés dans ce mémoire. Les méthodes de digestions pour mesurer les métaux contenus dans les sols demandent l'acide nitrique (HNO_3), l'acide perchlorique (HClO_4) et l'acide fluorhydrique (HF). Tous les acides utilisés sont de grade laboratoire ACS. L'agent flocculant utilisé est un polymère anionique, soit le Percol 789 fourni par la compagnie Allied Colloids.

2.3 Échantillonnage des sols

2.3.1 Échantillonnage en vue de la caractérisation des sols

À partir des cartes de contamination de la Pointe-aux-Lièvres, trois sites spécifiques ont été retenus pour leur degré de contamination. La nomenclature des sites suit la numérotation établie dans le rapport de la ville de Québec. Les figures 1.2 et 1.3 ont été utilisées pour choisir un endroit fortement contaminé, moyennement contaminé et faiblement contaminé en Pb. Ces trois endroits spécifiques sont le site #8 avec une concentration moyenne de 1 460 ppm à une profondeur de un mètre et 1 160 à deux mètres de profondeur, le site #12 avec 5 440 ppm et 9 220 ppm à un mètre et deux mètres respectivement et le site #16 avec au-delà de 15 000 ppm de Pb à un mètre de profondeur et 6 510 ppm à deux mètres.

L'excavation des sols a été effectuée à l'aide d'une rétrograveuse à lisse arrière louée pour l'occasion. Une première couche de remblais d'une profondeur moyenne de 30 cm a été rejetée et la profondeur d'excavation voulue est mesurée à partir de ce moment. Le remblai est surtout composé de pierre concassée de type 0 - 3/4, de végétation et de débris divers (bois, verre). La tranchée produite par l'excavation était d'une largeur d'environ 70 cm, d'une longueur d'environ 1 m et d'une profondeur de 2 m. Des seaux propres en plastique ont été remplis à partir de la matière contenue dans la pelle mécanique correspondant à une profondeur d'environ 1,5 m à raison d'un seau par site. Les mêmes étapes ont été effectuées à chaque site avec la collaboration d'un expert géologue de la ville de Québec.

Les seaux sont refermés hermétiquement puis entreposés dans un réfrigérateur maintenu à 4°C pour réduire au minimum les réactions biologiques et chimiques avant l'utilisation ultérieure des sols. Une période d'entreposage de huit mois a eu lieu avant les premières manipulations.

2.3.2 Échantillonnage des trois barils de sols du site 12

Au mois de juillet 1995, une deuxième campagne d'échantillonnage a été effectuée à la Pointe-aux-Lièvres. Cette fois-ci, un seul endroit est sélectionné, soit le site 12. Ses concentrations élevées

en Pb, Cu et Zn sauront mettre à l'épreuve la robustesse du procédé développé. Trois barils de plastique d'une capacité de 200L (45 gallons) ont été remplis du sol excavé à une profondeur de 1,5 m sous le remblai. Au remplissage du troisième baril, la pelle mécanique a accidentellement dépassée la profondeur limite de 2 m pour révéler la présence d'une importante masse de liquide de nature organique. Ce dernier baril n'a pas été retenu pour la phase expérimentale du projet étant donné la forte contamination en matières organiques.

2.4 Essais de pré-traitement

2.4.1 Tamisage des sols

La qualité des sols est suivie à l'aide de critères qui fixent les concentrations maximales de métaux pour une utilisation précise du site (MENVIQ 1988). Puisque seule la fraction de sol aux particules de 2 mm et moins est sujette aux critères de qualité, les sols échantillonnés ont tous été tamisés à 2mm avant une étude plus approfondie du traitement potentiel de décontamination. Tous les essais sur les sols seront donc effectués sur la fraction de granulométrie inférieure à 2mm.

À l'état naturel, les sols contiennent un certain pourcentage d'humidité, soit autour de 10 à 15 %. Cette caractéristique a pour effet de rendre le tamisage manuel impossible à cause du colmatage de la grille. Deux options sont disponibles: sécher complètement le sol avant le tamisage ou bien tamiser le sol à l'aide de jets d'eau. La première solution a rapidement été rejetée puisque le séchage à haute température, soit à 105 °C, pourrait altérer les propriétés physiques et chimiques du sol. Entre autres, il est souhaité de conserver les micro-organismes indigènes pour développer des essais de biolixiviation. Le tamisage à l'eau, en plus de minimiser l'altération possible du sol, permet le lavage complet des gros débris auxquels s'agglomèrent les fines particules. Une plus importante fraction de sol à traiter peut être récupérée. Une grande capacité de stockage est toutefois nécessaire pour récupérer l'eau contenant le sol de moins de 2 mm.

2.4.1.1 Tamisage au laboratoire du sol contenu dans les seaux

Au laboratoire, un grand tamis rond d'ouverture d'environ 2 mm (10 mesh) de 48 po. de diamètre a été utilisé. Soigneusement placé sur le dessus ouvert d'un baril de 200 L, le tamis reçoit les sols en quantités suffisamment petites pour permettre un bon arrosage sans pertes par éclaboussures. Un simple boyau branché à un robinet de lavabo sert d'alimentation en eau et la pression est réglée à l'aide du pouce. Le sol est constamment remué à la main pour assurer un bon lessivage des particules fines. Lorsque le baril est plein, le contenu est laissé à décanter toute une nuit afin de permettre aux plus fines particules de se déposer. Le lendemain, l'eau claire est enlevée à l'aide d'une petite pompe submersible et le tamisage reprend. Les sols contenus dans les seaux ont été traités au laboratoire de cette façon, chaque seau séparément afin de conserver les caractéristiques inhérentes à chaque site échantillonné.

2.4.1.2 Tamisage à l'usine pilote du CRM du sol contenu dans les barils

Le tamisage des sols contenus dans les deux barils de 200 L a été effectué à l'usine pilote du Centre de Recherche minérale (CRM) située à Québec afin de profiter de leurs équipements de plus grande capacité. Un tamis de 2 mm d'ouverture (10 mesh) de type Sweco est utilisé pour tamiser les sols à l'eau. Ce tamis est muni d'un moteur qui permet une vibration vigoureuse du sol et qui engendre le déplacement des particules grossières vers un tuyau de vidange pour libérer la surface du tamis et permettre l'arrivée du sol à tamiser. L'eau servant au tamisage est amenée par un boyau d'arrosage de jardin au bout duquel est fixé un adaptateur pour régler la pression. L'eau et les particules fines sont pompées dans un réservoir agité d'une capacité de 2 m³ avant d'être traitées ultérieurement.

2.4.2 Séparation granulométrique

Plusieurs auteurs sont d'accord pour dire que la contamination en métaux lourds devient plus importante à mesure que la taille des particules de sol diminue (Hall et Holbein 1993; Lang et Mourato 1993; Pearl et al. 1993) étant donné que la surface spécifique des petites particules est toujours plus importante que celle des particules grossières. Il s'avère donc essentiel de procéder à

une caractérisation granulométrique du sol pour déterminer quelles fractions doivent subir un traitement d'enlèvement des métaux.

La méthode de caractérisation granulométrique est tirée de la méthode préconisée par le Ministère de l'Environnement et de la Faune (MENVIQ 1987). Le sol préalablement séché est déposé dans le tamis le plus grossier, soit 2 mm, qui se trouve au-dessus des tamis de 425 μm , de 250 μm , 180 μm , 125 μm et de 53 μm . Sous cette superposition de tamis, un plateau est placé pour récupérer la fraction de sol de dimension inférieure à 53 μm . La série de tamis est fixée sur une base qui agite le tout vigoureusement pendant une période de temps réglée par une minuterie. Ainsi, 100 g sec de sol séché est laissé à tamiser durant 60 minutes, tel qu'indiqué dans le protocole du MENVIQ. Avant le tamisage, chaque tamis et le plateau du fond sont pesés vides, puis une fois le tamisage complété, les tamis sont pesés de nouveau avec la fraction de sol sur chacun.

2.4.3 Essais de séparation magnétique

Les essais de séparation magnétique visent à caractériser le sol en fonction de son caractère magnétique. Différents métaux seront dosés dans la fraction magnétique (FM) et la fraction non magnétique (FNM) afin de déterminer si la contamination en Pb, Cu et Zn se situe majoritairement dans l'une ou l'autre des fractions.

Ces essais ont été effectués en collaboration avec M. Jules Samson du laboratoire du CRM situé au Complexe Scientifique du Parc Technologique de Québec. Quatre appareils ont été utilisés pour les essais de séparation, soit le convoyeur magnétique, le tube de Davis, le séparateur de Jones et un aimant manuel.

2.4.3.1 Convoyeur magnétique

Le convoyeur magnétique fonctionne uniquement si les sols sont préalablement séchés. Ainsi, une quantité suffisante de sol a été séchée dans un four avec vacuum à 105°C pendant 24 heures. Une fois sorti du four, le sol est placé dans un dessiccateur pour éviter son humidification durant son

refroidissement. Après deux heures, le sol est retiré du dessiccateur et placé dans un flacon de plastique fermé hermétiquement.

Pour l'essai de séparation magnétique, un échantillon de sol S-12 sec de 100 g a été utilisé. La figure 2.1 illustre le principe de fonctionnement de l'appareil. Le séparateur est composé d'un réservoir d'alimentation de forme conique, d'une surface de caoutchouc enroulé autour de deux rouleaux en acier inoxydables. Un de ces rouleaux est en fait un aimant permanent d'une force de 10 000 Gauss. Sous le tapis roulant, trois compartiments sont placés pour recueillir les particules non magnétiques, les particules mixtes et les particules magnétiques. La vitesse de rotation des rouleaux est variable et peut être ajustée en cours d'opération entre 0 et 200 rpm. Pour l'essai, une vitesse moyenne de 100 rpm a été choisie par M. Samson.

2.4.3.2 Tube de Davis

Contrairement au convoyeur magnétique, le tube de Davis nécessite d'importantes quantités d'eau. Le séchage du sol n'est donc pas nécessaire, mais un échantillon de 14 g de sol S-8 séché a été utilisé. La figure 2.2 permet de visualiser le principe de fonctionnement du tube. L'échantillon de sol S-8 (14 g sec) est introduit dans le tube fermé à son extrémité inférieure. Le tube est ensuite rempli d'eau du robinet, ce qui facilite le mouvement des particules d'un bout à l'autre du tube. Le tube est retenu en son centre, permettant à celui-ci de basculer librement. Au point de pivot, un champ magnétique est créé par un courant électrique et les particules magnétiques s'agglomèrent à cet endroit. Le mouvement de va-et-vient du tube met en contact chaque particule du sol avec le champ magnétique et les particules non magnétiques sont évacuées avec l'eau par l'extrémité inférieure du tube. Une fois ces particules récupérées dans un bécher, le courant est coupé et un rinçage supplémentaire entraîne les particules magnétiques dans un second bécher. Le contenu de chacun des béchers est filtré sur un papier-filtre de type Whatman 934-AH préalablement pesé, séché dans un four à 105 °C durant 24 heures, refroidi dans un dessiccateur durant une heure puis pesé.

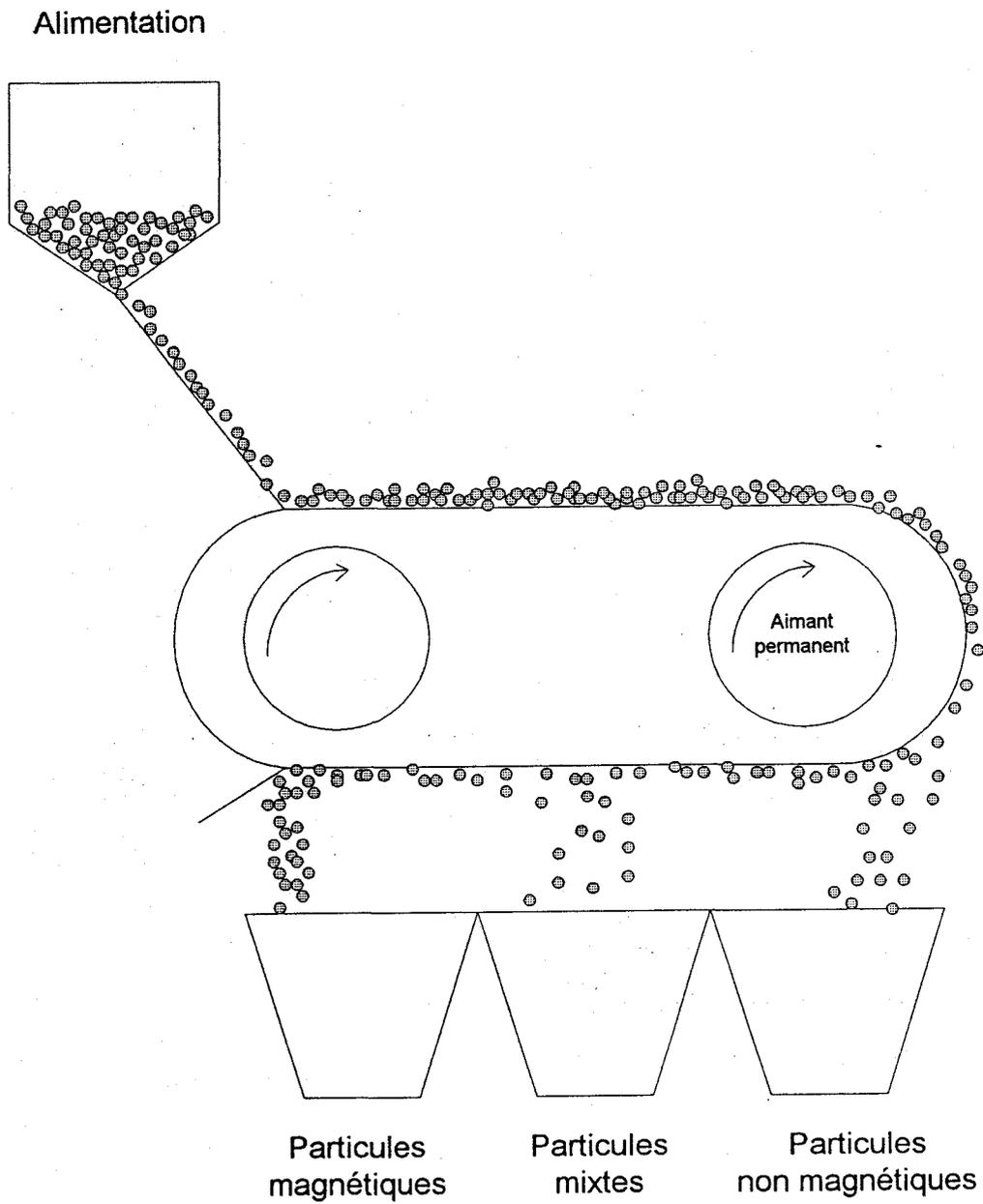


Figure 2.1 : Schéma de fonctionnement du séparateur magnétique avec convoyeur.

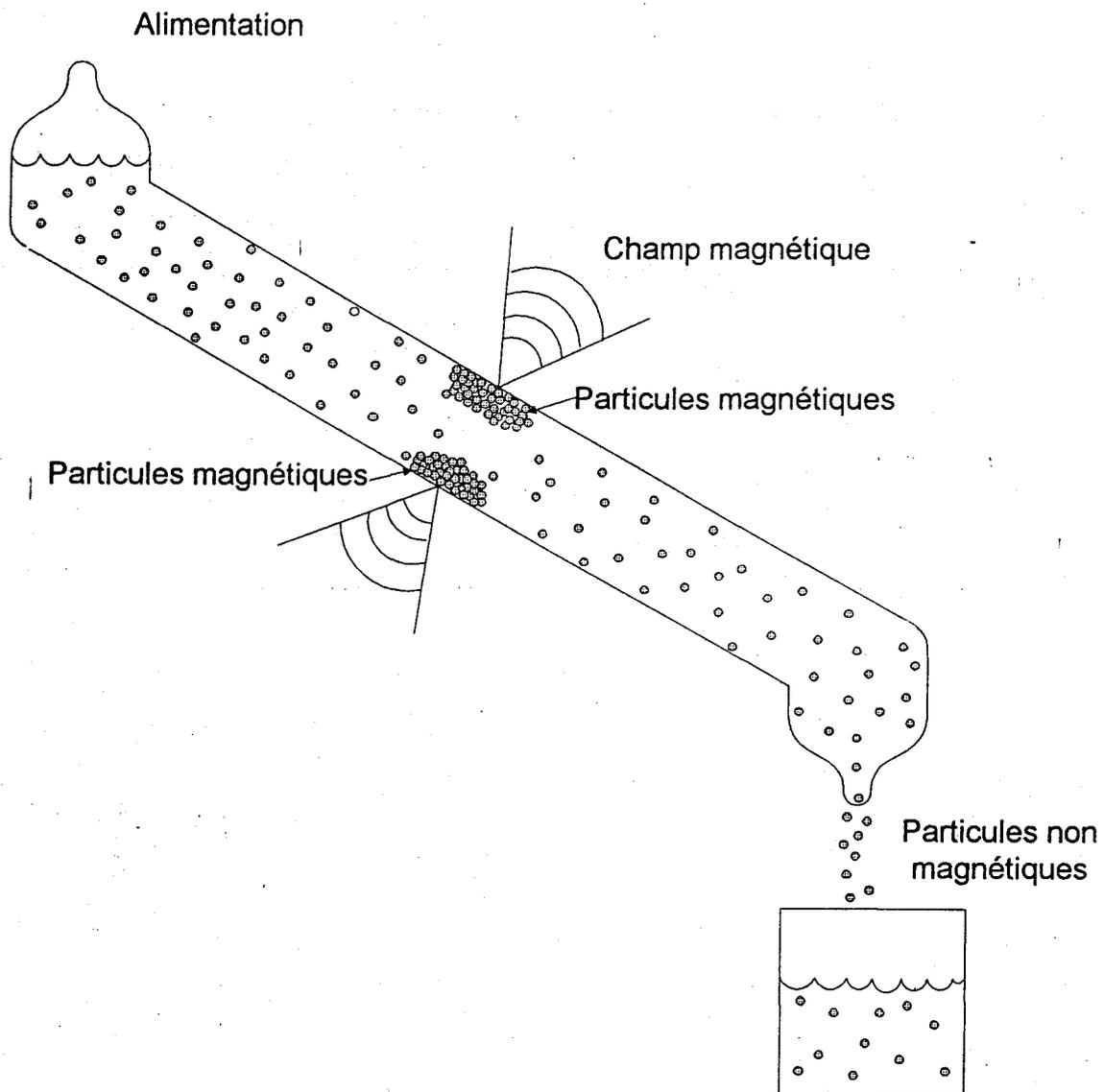


Figure 2.2 : Schéma de fonctionnement du tube de Davis.

2.4.3.3 Méthode de séparation de Jones

Le principe de fonctionnement de cet appareil est identique à celui du tube de Davis. La méthode de Jones permet une séparation magnétique en continu alors que le tube fonctionne en cuvée (batch). La figure 2.3 présente les principales caractéristiques de l'appareil. Le séparateur est composé d'un petit récipient d'alimentation du sol mélangé avec de l'eau et d'un conduit qui permet l'écoulement de l'eau et du sol vers un béccher de récupération. Le conduit est entouré de deux bobines solénoïdes qui créent un champ magnétique lorsqu'elles sont soumises à un courant électrique. Les particules retenues par magnétisme demeurent collées aux parois du conduit alors que les particules non magnétiques s'écoulent librement dans le béccher. De temps à autres, il est nécessaire de couper le courant pour récupérer dans un second béccher à l'aide d'un peu d'eau les particules retenues. Le contenu de chacun des bécchers est filtré, séché et pesé suivant le protocole rigoureux décrit précédemment.

2.4.3.4 Séparation magnétique avec aimant manipulé à la main

Cette façon de procéder consiste à utiliser un aimant d'une force de 2 000 Gauss qui peut être actionné ou désactivé à l'aide d'un piston. Des échantillons de sol sec provenant des trois sites S-8, S-12 et S-16 ont été soumis à ce type de séparation. L'échantillon repose dans un creuset de porcelaine et l'aimant activé est promené dans le sol. Les particules magnétiques s'accumulent sur les parois de l'aimant et celles-ci tombent dans un second creuset une fois l'aimant désactivé. Cette opération est répétée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de particules captées par l'aimant. Après la séparation, chaque fraction est pesée.

2.4.4 Séparation gravimétrique

De par l'historique du site de la Pointe-aux-Lièvres, il est probable qu'une fraction des métaux lourds trouvés dans le sol soit sous forme particulaire. La densité de ces particules devrait être plus importante que celle du reste du sol étant donné leur possible composition en métaux lourds.

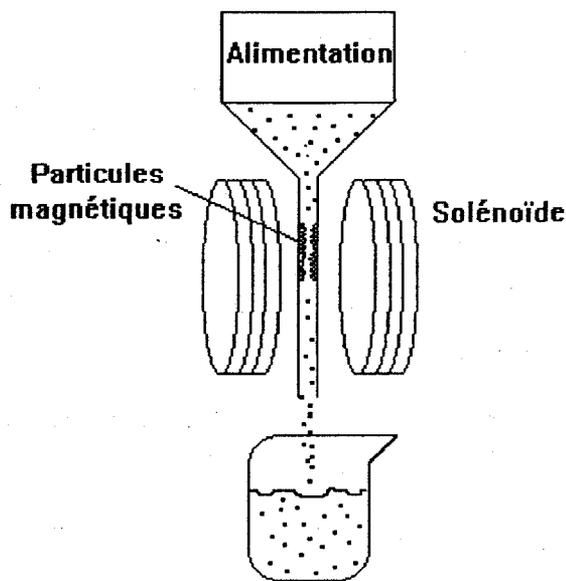


Figure 2.3 : Schéma de fonctionnement de l'appareil de Jones.

2.4.4.1 Test de séparation gravimétrique au tétrabromoéthane

Il existe plusieurs types d'équipement pour procéder à la séparation des particules plus denses que la matrice du sol, mais un simple test doit d'abord être fait pour déterminer l'existence de ces particules denses et si elles sont en quantités suffisantes pour être récupérées par les appareils de séparation. Ce test consiste à mettre un échantillon de sol dans un milieu de densité supérieure à celle du sol naturel, mais inférieure à celle des métaux lourds. Il est généralement admis que la densité du sol se situe entre 1,8 et 2,3, selon M. André Lemay de l'usine pilote du CRM, alors que les métaux lourds les plus légers sont ceux complexés avec le Fe qui possèdent une densité voisine de 7 (Lide 1995). Plusieurs solvants organiques denses existent et leur densité peut varier de 2,3 jusqu'à au-delà de 5. Cependant, plus le liquide est dense, plus il est nocif pour la santé. Le fluide choisi pour l'essai de séparation est le 1,1,2,2 tétrabromoéthane d'une densité de 2,96.

Une ampoule à décantation de 2 L est utilisée pour l'essai. Un volume de 1,5 L de tétrabromoéthane est versé dans l'ampoule. Un échantillon de 10 g sec de sol préalablement séché est ajouté au liquide dense et une agitation vigoureuse de l'ampoule permet à chacune des

particules du sol d'être en contact avec le tétrabromoéthane. Une nuit de repos est nécessaire à la sédimentation et à la flottation complète des particules. La fraction dense (particules qui se retrouvent au fond de l'ampoule) et la fraction légère du sol (particules à la surface du liquide) sont rincées avec de l'éthanol puis séchées avant d'être pesées. Le tétrabromoéthane peut être récupéré et réutilisé pour d'autres essais (Weiss 1985).

2.4.4.2 Séparation gravimétrique par spirale

Une rencontre avec M. André Lemay de l'usine pilote du CRM a permis de choisir l'équipement de séparation gravimétrique approprié pour traiter les deux barils de sol S-12. Selon M. Lemay, la spirale de Reichert modèle MK-7 saurait répondre au besoin tout aussi efficacement que la table de Winfley et les colonnes de flottation. La spirale a pour avantage d'être un appareil très simple et peu coûteux à l'achat et à l'exploitation. La figure 2.4 illustre le fonctionnement de la spirale.

Après le tamisage à l'eau, le sol de moins de 2 mm forme une boue. Les solides totaux de cette boue sont ajustés entre 30 et 35 % et aucun conditionnement chimique n'est effectué. À cette concentration, la boue est pompée en tête de spirale. Lors de l'écoulement de la boue, la force gravitationnelle et la force centrifuge entraînent la séparation des particules. La fraction dense du sol s'écoule lentement à l'intérieur de la spirale alors que la fraction légère circule à grande vitesse sur la paroi externe de la spirale avec l'eau de la boue. À la sortie de la spirale, trois fractions sont recueillies, soit le concentré (particules denses), la fraction mixte et le rejet (fraction légère). Chaque fraction est filtrée et entreposée dans des barils de plastique bien identifiés.

Pointe-aux-Lièvres

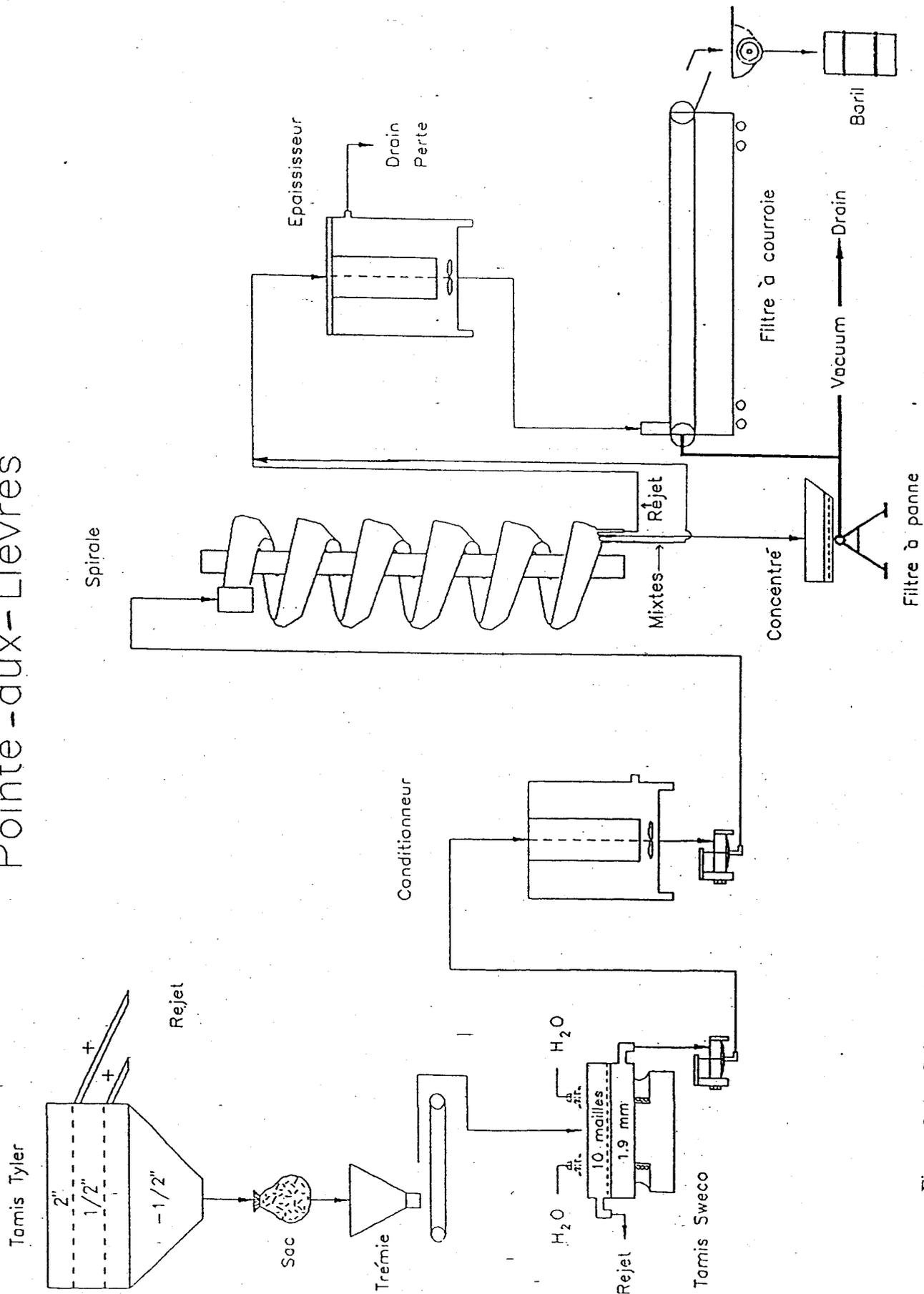


Figure 2.4 : Schéma de fonctionnement de la spirale.

2.5 Essais en erlenmeyers

Tous les essais en erlenmeyers suivent un protocole expérimental détaillé qui figure à l'annexe A. Pour valider les résultats obtenus, tous les essais ont été effectués en double. Dans tous les cas, les paramètres de pH et POR sont notés tous les jours et le prélèvement d'un échantillon pour le dosage des métaux solubles se fait aussi quotidiennement.

2.5.1 Acclimatation des micro-organismes aux trois types de sols

Lors des travaux passés de l'équipe de M. Denis Couillard, des souches de *Thiobacillus ferrooxidans* ont été acclimatées aux boues d'épuration aérobies et aux sédiments du Fleuve St-Laurent. Les composés énergétiques utilisés sont de deux types, le résidu industriel sulfate ferreux (FeSO_4), et le chlorure ferrique (FeCl_3). Ces souches entreposées au réfrigérateur depuis 1993 ont été utilisées pour débiter l'acclimatation aux sols des sites S-8, S-12 et S-16 de la Pointe-aux-Lièvres puisque les valeurs du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (POR) se sont avérées intéressantes. Tel qu'expliqué au premier chapitre, le pH et le POR sont de bons indicateurs de l'activité des micro-organismes présents et constituent les paramètres qui seront suivis tout au long de l'acclimatation et des essais biologiques.

Avant d'acclimater les souches, il est important de réactiver les micro-organismes entreposés à 4°C depuis si longtemps. Les inoculi utilisés tout au long des essais biologiques sont des mélanges à 3% de solide totaux qui comprennent une concentration importante de micro-organismes acclimatés à un substrat spécifique (boues, sédiments, sols). Ils contiennent comme supplément énergétique soit 20g de FeSO_4 pour 100 g sec de solide (20% de FeSO_4) ou bien 2 g de fer sous forme de FeCl_3 pour 100 g sec de solide (2% Fe) selon le type d'inoculum. À la sortie du réfrigérateur, un volume de 200 ml d'une souche est transféré dans un erlenmeyer de 500 ml. Selon le cas, 20% de FeSO_4 ou 2% Fe sont ajoutés à la souche correspondante. La source énergétique fournit aux micro-organismes les ions ferreux nécessaires à l'activité microbienne de *Thiobacillus ferrooxidans*. Les erlenmeyers sont placés sur un agitateur à la température de la pièce et la vitesse de rotation sélectionnée est de 200 rpm. Les paramètres (pH et POR) au temps

initial sont notés et sont suivis deux fois par jours pendant 72 heures. La souche est considérée comme viable et peut être utilisée pour l'acclimatation lorsque l'évolution des paramètres (pH et POR) est acceptable, c'est-à-dire qu'une baisse du pH et une hausse du POR sont notées,

La procédure d'acclimatation est décrite pour l'inoculum contenant du FeCl_3 et le sol S-8 sachant que la même procédure est utilisée pour l'inoculum contenant du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et que chaque souche est acclimatée aux trois types de sols (S-8, S-12 et S-16). L'acclimatation permet d'introduire la souche active à une petite quantité de sol à la fois, favorisant le développement, de génération en génération, des qualités qui permettront aux micro-organismes de survivre aux nouveaux éléments toxiques et aux nouvelles concentrations de nutriments dans le sol. Sur une période de trois semaines, à tous les deux jours, 40 ml (20% du volume total de l'inoculum) de sol à 3 % de solides totaux (3% ST) acidifié à pH 4 avec H_2SO_4 durant 60 minutes et 2% Fe (p/p) sous forme de FeCl_3 correspondant au poids sec de sol S-8 ajouté sont introduits dans l'erlenmeyer. Dans le cas de l'inoculum au $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, l'acclimatation se fait en ajoutant 20 % (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ selon la quantité de sol sec ajouté. Après quelques minutes d'agitation, un volume de 40 ml du mélange est prélevé et jeté afin de conserver un volume constant de 200 ml dans l'erlenmeyer, volume optimal pour assurer une bonne agitation et une bonne aération. Les paramètres sont suivis tous les jours.

2.5.2 Détermination du caractère biologique ou chimique de la solubilisation des métaux par l'inoculum avec FeCl_3 : Série I

Le FeCl_3 est un puissant agent oxydant et peut contenir jusqu'à 2% de HCl. Son ajout au milieu en tant que composé énergétique pour les micro-organismes peut générer des effets similaires à l'activité intense de *Thiobacillus ferrooxidans* soit un pH acide et un POR très élevé. Afin de déterminer si les conditions de solubilisation des métaux sont dues aux micro-organismes, les essais I-1 et I-2 sont comparés. L'essai I-1 utilise un volume de sol S-12 à 3% ST acidifié à pH 4 avec H_2SO_4 durant 60 minutes. À cela est ajouté un volume d'inoculum (souche acclimatée) correspondant à 20% du volume total de l'essai et le FeCl_3 comme substrat énergétique à raison de 2% Fe (p/p) correspondant au poids sec de sol dans l'erlenmeyer excluant la fraction d'inoculum.

L'essai I-2 contient aussi du sol S-12 à 3% de solides totaux pré-acidifié à pH 4 et le volume d'inoculum (20% (v/v)), mais ce mélange est stérilisé à l'autoclave par le laboratoire de microbiologie du MEFQ situé au Complexe Scientifique. Après avoir été refroidi dans un environnement stérile, l'ajout de 2% Fe (p/p) sous forme de FeCl_3 est fait et marque le début de l'essai. Il est important de mentionner que tous les soins nécessaires ont été pris pour minimiser la contamination de l'essai stérilisé en procédant au rinçage des embouts de pipettes et des électrodes de pH et de POR avec de l'éthanol à 70%.

2.5.3 Essais de biolixiviation par l'inoculum contenant du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: Série II

La nature biologique de la solubilisation des métaux par l'inoculum contenant du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est bien documentée (Mercier 1988; Chartier 1992) et ne sera pas mise en doute dans ce mémoire comme pour le cas des souches au FeCl_3 . Chaque essai est effectué en double pour valider les résultats et utilise le sol du site S-8 non spiralé. Cette série II étudie différents éléments, soit la détermination de la présence d'une souche indigène dans le sol, la nécessité d'acidifier les sols à pH 4 avec H_2SO_4 et les effets du pourcentage de solides totaux du mélange, de la température environnante et de la quantité de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à ajouter au milieu.

2.5.3.1 Détermination de la présence d'une souche indigène dans le sol S-8

La détermination de l'importance de la présence d'un inoculum d'appoint est faite par deux essais, soit II-1 et II-2. L'essai II-1 utilise le sol S-8 à 3 % de solides totaux acidifié à pH 4 avec H_2SO_4 durant 60 minutes. Le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est ajouté à raison de 20% (p/p) correspondant au poids sec de sol ajouté. Le second essai est réalisé dans les mêmes conditions mais cette fois-ci 20% (v/v) d'inoculum au $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ acclimatée au sol S-8 est ajouté. Le composé énergétique ajouté correspond au sol présent dans l'erlenmeyer excluant l'inoculum. L'essai II-2 est suivi pendant 96 heures alors que l'essai II-1 se déroulera durant 125 heures.

2.5.3.2 Importance de la pré-acidification des sols à pH 4

Les résultats de l'essai II-2 décrit plus haut sont utilisés pour déterminer l'effet de l'acidification à pH 4 avec H_2SO_4 sur la solubilisation des métaux et sur le temps de réponse des micro-organismes. Ce temps est évalué à partir du moment où les paramètres de pH et POR évoluent vers les conditions favorables à la lixiviation. L'essai II-3 utilise le même pourcentage de solides totaux, la même quantité de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et le même volume d'inoculum que l'essai II-2. Le sol à 3% de solides totaux n'est cependant pas acidifié.

2.5.3.3 Effet du pourcentage de solides totaux sur l'efficacité de la biolixiviation

Jusqu'à présent, le pourcentage de solides totaux utilisé a toujours été de 3%, conformément aux travaux effectués antérieurement (Tyagi et Couillard 1987; Chartier 1992). Lors du développement d'un procédé de traitement, il est important de garder en tête le côté économique. Un procédé de traitement qui opère à 3% de solides totaux demandera des équipements beaucoup plus imposants et consommera de plus grandes quantités d'eau que le procédé qui démontre une efficacité équivalente à des solides totaux plus élevés. C'est pourquoi des essais ont été effectués à 3%, 5% et 10% de solides totaux, soient les essais II-2, II-4 et II-5 respectivement. Tous utilisent des sols acidifiés à pH 4 avec H_2SO_4 durant 60 minutes et se voient ajouter 20% (v/v) d'inoculum et 20% (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Le pH et le POR de chaque essai sont suivis pendant au moins 96 heures. De plus, des échantillons de 20 ml sont prélevés, filtrés, acidifiés et conservés dans des diluants pour l'analyse des métaux solubles afin de bien déterminer l'effet des solides totaux sur la biolixiviation.

2.5.3.4 Effet de la température sur l'efficacité de la biolixiviation

L'effet d'une température plus basse sur les performances du procédé de solubilisation des métaux indique la robustesse d'un tel procédé utilisé en climat nordique. Les résultats des essais II-6 et II-8 sont comparés pour déterminer l'effet de la température. La température ambiante du laboratoire, soit autour de 20°C (essai II-6), et la température de la chambre environnementale du laboratoire, soit 8°C (II-8), représentent un écart significatif pour tirer des conclusions intéressantes. Un troisième essai (II-9) a été effectué à 8°C mais avec un pourcentage de solides

totaux plus faible, soit de 2%. Étant donné le ralentissement du métabolisme des micro-organismes dans un environnement plus froid (Torma 1986; Wong et Henry 1984a), le pourcentage de solides totaux a été réduit pour tenter de voir si une telle action permettait de conserver un enlèvement adéquat malgré la température ambiante peu optimale. Chaque essai contient du sol acidifié à pH 4 avec H_2SO_4 durant 60 minutes, 20% (v/v) d'inoculum et 20% (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. En plus des mesures de pH et de POR prises deux fois par jour, des échantillons pour l'analyse des métaux solubles sont prélevés quotidiennement pendant la durée des essais.

2.5.3.5 Effet du pourcentage du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur l'efficacité de la biolixiviation

Le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ peut représenter un coût important du procédé à grande échelle. Il est donc important de déterminer l'effet d'une quantité moindre de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur l'efficacité de l'enlèvement des métaux. De plus, la réduction de la quantité de composé énergétique diminue la concentration d'ions sulfates dans le milieu, ce qui peut favoriser la solubilisation du Pb. Les essais II-6 et II-7 ne diffèrent que par leur teneur en $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, soit 20% (p/p) et 10% (p/p) respectivement. Dans les deux cas, le sol S-8 à 3% de solides totaux est acidifié à pH 4 avec H_2SO_4 durant 60 minutes et la température du milieu est de 20°C. Les lectures de pH et de POR et le prélèvement des échantillons pour l'analyse des métaux solubles sont faits régulièrement.

2.5.4 Cinétique de la solubilisation des métaux lourds par voie chimique et par voie biologique

Cette série III d'expériences vise à déterminer si les procédés chimique et biologique sont efficaces pour la solubilisation des métaux problématiques de la Pointe-aux-Lièvres soit le Pb, le Cu et le Zn et permet de préciser le temps de réaction requis pour une lixiviation optimale de ces métaux. Un essai chimique est comparé à un essai biologique. L'essai chimique est caractérisé par un mélange de sol S-12 non spiralé à 3% de solides totaux acidifié à pH 4 avec H_2SO_4 durant 60 minutes lequel est maintenu à un pH moyen de 2,7 à 3 avec du FeCl_3 pendant 96 heures. L'essai biologique est fait à partir du sol S-12 non spiralé à 3% de solides totaux pré-acidifié à pH 4 avec un ajout de 20% (v/v) d'inoculum et 20% (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Les paramètres de pH et de POR

sont mesurés deux fois par jour et un échantillon pour les métaux solubles est prélevé quotidiennement pour les deux essais.

Pour permettre une étude plus approfondie de la cinétique du Pb, un deuxième essai chimique a été développé. Un volume de 2L de sol S-12 à 3% de solides totaux acidifié à pH 4 avec H₂SO₄ reçoit du FeCl₃ à raison de 2% Fe (p/p). Des prélèvements de 20 ml pour l'analyse du Pb solubilisé sont d'abord effectués toutes les minutes durant les dix premières minutes de l'essai, puis toutes les dix minutes durant la première heure de l'essai. Enfin, un échantillonnage est effectué toutes les heures durant huit heures, soit la durée de l'essai.

2.6 Essais de traitement biologique en continu

2.6.1 Description générale et montage

En plus d'être peu coûteux en produits chimiques, le traitement biologique présente l'avantage de pouvoir être en mode d'opération continu. Ceci permet un contrôle automatique des paramètres importants et nécessite moins de temps de main d'oeuvre qu'un procédé en cuvée (batch). Le montage du traitement biologique est schématisé dans la figure 2.5.

Le montage comprend trois parties, soit l'alimentation, le bioréacteur et le décanteur. Le bassin d'alimentation agité à 200 rpm contient le sol à traiter à 3% de solides totaux. La pré-acidification du sol à pH 4 est assurée par un contrôleur de pH qui actionne une pompe péristaltique ajoutant suffisamment de H₂SO₄ à 20% (v/v) dans le réservoir d'alimentation pour maintenir le pH. L'électrode du contrôleur est calibrée quotidiennement entre pH 2 et pH 10 et l'exactitude de la lecture est assurée en comparant la lecture donnée par un pH-mètre de terrain calibrée tous les jours. Le volume efficace de l'alimentation est de 20 L, soit le double de la capacité du bioréacteur.

Le bioréacteur d'un volume efficace de 10 L est muni d'un agitateur réglé à 200 rpm et d'un système d'aération. Les diffuseurs d'air, pierres poreuses de type aérateur d'aquarium, sont fixés

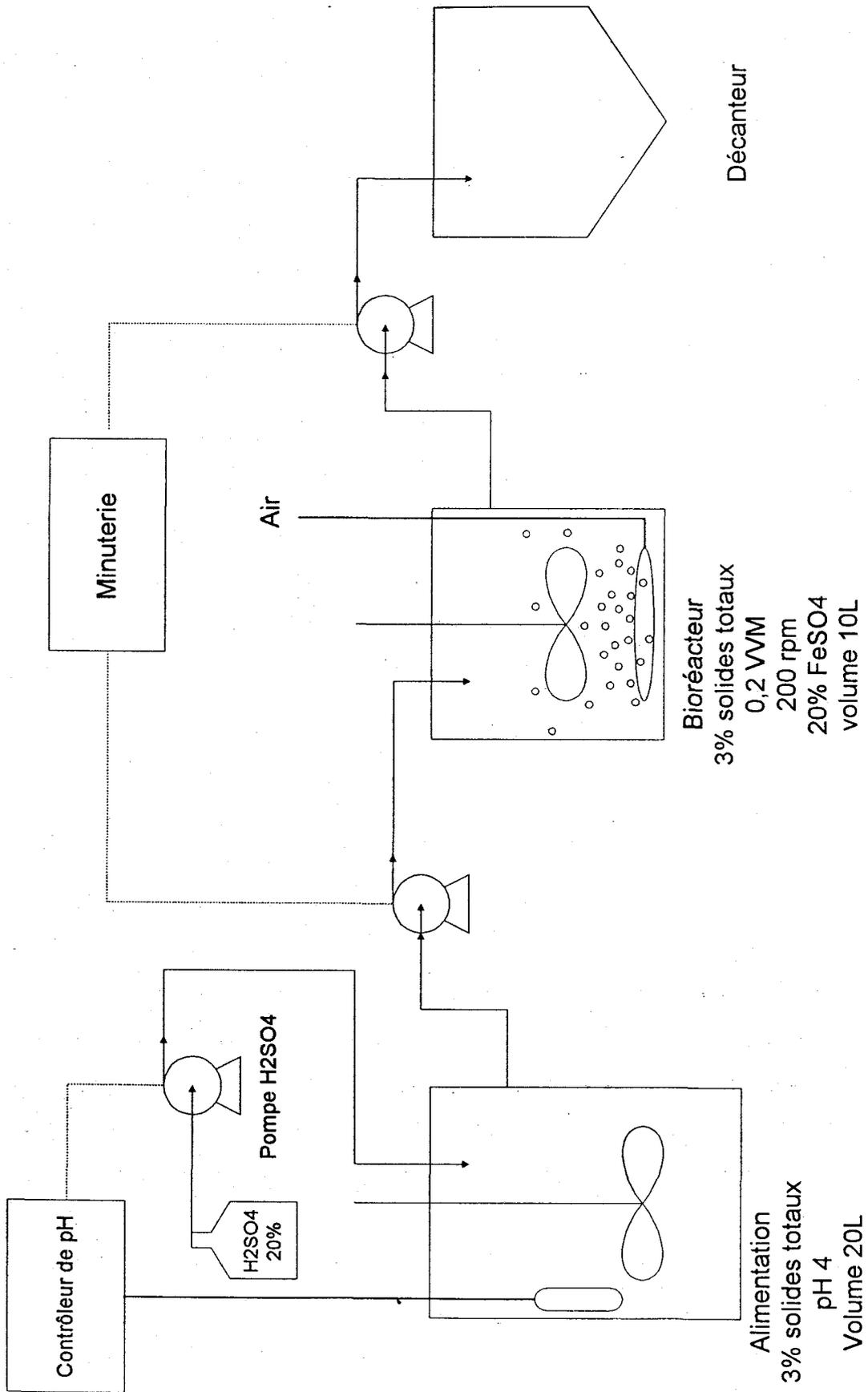


Figure 2.5 : Schéma du montage en laboratoire du procédé de biolixiviation en continu.

au fond du réacteur sous les pales de l'agitateur afin d'assurer une bonne distribution des bulles d'air dans le réacteur. L'air provient du système d'air pressurisé du Complexe Scientifique et le débit est maintenu constant à 0,2 VVM (volume d'air par volume de réacteur par minute) avec un rotamètre. La concentration en oxygène dissous est suivie quotidiennement à l'aide d'un oxymètre calibré avant chaque lecture. Les temps de pompage de l'alimentation et de vidange sont contrôlés par une minuterie sur laquelle sont branchées les deux pompes péristaltiques. Le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est ajouté dans le bioréacteur de façon manuelle deux fois par jour. À la sortie du bioréacteur, le sol traité est dirigée vers un décanteur qui assure la séparation solide-liquide pour récupérer le sol traité.

Le procédé en continu (ici nommé « continu ») doit être en fonction pour une période minimale de 3 cycles, soit trois fois le temps de séjour, après la stabilisation des paramètres du bioréacteur (pH, POR, oxygène dissous). Les paramètres sont notés deux fois par jour afin de suivre le bon déroulement du traitement. Les solides totaux sont évalués quotidiennement et des échantillons pour les métaux solubilisés et les métaux contenus dans les sols traités sont prélevés une fois par jour.

2.6.2 Description des essais spécifiques

Les protocoles détaillés des essais suivants sont présentés à l'annexe B.

2.6.2.1 « Continu #1 »

Cet essai est effectué sur le sol S-8 qui n'a pas subi le traitement gravimétrique à la spirale. Le sol est d'abord pré-acidifié à pH 4 avec du H_2SO_4 puis séjourne dans le bioréacteur durant 36 heures. L'aération est fournie au taux de 0,2 VVM et le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est utilisé en proportion de 20% (p/p).

2.6.2.2 « Continu #2 »

Cet essai utilise le sol S-12 qui a subi un traitement gravimétrique à la spirale. Les paramètres de fonctionnement du continu #1 ont été conservés (pré-acidification, temps de séjour, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, aération).

2.6.2.3 « Continu#3 »

Lors de cet essai, l'étape de pré-acidification est éliminée afin de réduire l'introduction de sulfates supplémentaires et de réduire les coûts en acide. Le temps de séjour est allongé jusqu'à 3 jours pour tenter d'acclimater les micro-organismes du bioréacteur au pH élevé de l'alimentation.

2.6.2.4 « Continu #4 »

Cet essai est effectué sur le sol S-8 qui sera utilisé lors de la démonstration au pilote. Ce sol a subi un tamisage à 2mm et une séparation gravimétrique à la spirale. Cet essai comprend une phase de pré-acidification à pH 4 avec H_2SO_4 et un temps de séjour de 1,5 jours. L'aération, le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et l'agitation demeurent identiques pour les autres essais.

2.7 Essais de solubilisation chimique

2.7.1 Description générale et montage

Le procédé chimique crée les conditions favorisant la lixiviation des métaux lourds par l'ajout de réactifs chimiques acides et oxydants. Le temps de séjour dans le réacteur chimique est relativement court comparativement aux temps requis pour la solubilisation biologique. En effet, les quantités de produits acides nécessaires pour maintenir les conditions de pH et POR appropriées dans un sol à forte capacité tampon rend le coût de traitement à long temps de séjours trop onéreux. Le principe derrière les essais chimiques est d'utiliser le sol à un pourcentage de solides totaux de l'ordre de 3 à 5%, de faire réagir les réactifs durant une dizaine de minutes puis de retirer le liquide contenant les métaux solubilisés. Ces étapes peuvent être répétées plusieurs fois pour accroître l'enlèvement des contaminants.

La figure 2.6 illustre le montage expérimental utilisé pour effectuer les sept essais chimiques en double qui seront décrits plus bas. Le réacteur a été conçu spécialement pour les essais chimiques en cuvée (batch). Il est muni de valves à plusieurs niveaux afin de retirer le surnageant chargé en métaux après la décantation du sol. Un agent flocculant, le percol 789, est ajouté à la fin de la période d'agitation pour accélérer le processus de sédimentation du sol. Un agitateur à vitesse variable muni d'une hélice à deux pales inclinées en polyéthylène assure une agitation réglée à 200 rpm. Le pH et le POR sont mesurés tout au long de l'essai. Après la série de lavages, les sols traités sont filtrés sur un support buchner à l'aide d'une pompe à vide avant d'être préparés pour les analyses. Après chaque décantation, un échantillon du surnageant est prélevé pour l'analyse des métaux solubles et pour la détermination des matières en suspension. Des échantillons de sols avant traitement et de sols traités sont prélevés pour les analyses du contenu en métaux afin d'évaluer l'enlèvement global de l'essai.

2.7.2 Description des essais chimiques spécifiques

Un total de 6 essais ont été effectués sur le sol S-12 et la description détaillée des manipulations est donnée à l'annexe C. Le sol utilisé a subi une séparation gravimétrique par spirale. Tous les essais ont été faits en double pour valider la reproductibilité de l'essai. Plusieurs facteurs ont été étudiés durant ces essais, tels les produits chimiques utilisés et le nombre de lavages nécessaires. Ces essais sont directement inspirés des travaux effectués lors du projet de décontamination des cendres volantes des incinérateurs municipaux entrepris deux ans auparavant (Couillard et al. 1995).

2.7.2.1 Essai BCH-1

Cet essai consiste en un traitement chimique inspiré du protocole 27 sur les cendres volantes (Couillard et al. 1995). L'essai est effectué à 3% de solides totaux et à température ambiante. Le pourcentage choisi correspond à celui utilisé lors des essais de biolixiviation qui ont donné des résultats intéressants. Une période de pré-acidification de 60 minutes à pH 4 avec du H₂SO₄ concentré permet de briser la capacité tampon du sol et augmente l'efficacité des produits

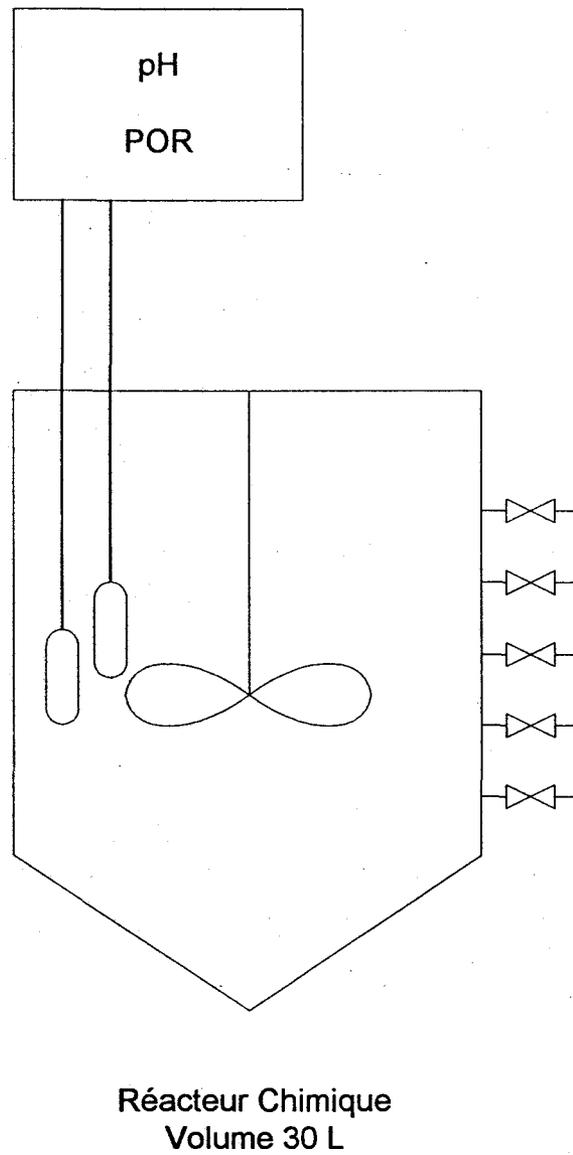


Figure 2.6 : Schéma du montage en laboratoire du procédé de lixiviation chimique.

chimiques ajoutés aux lavages subséquents. Au terme de cette période, le premier lavage commence avec un maintien du pH à 2,5 avec H_2SO_4 durant 10 minutes. Le polymère est ajouté et la décantation a lieu jusqu'à ce que le niveau du sol ne varie plus de façon significative. Le surnageant est retiré et le volume de l'essai est complété à nouveau avec de l'eau du robinet pour obtenir un mélange à 3 % de solides totaux. Tous les lavages se déroulent de cette façon, mais les types de produits chimiques ajoutés ainsi que les quantités peuvent varier d'un lavage à l'autre.

Le deuxième lavage est caractérisé par le maintien du pH du mélange à 2 avec H_2SO_4 , alors qu'au troisième lavage seule l'eau du robinet est ajoutée et un brassage de 10 minutes permet un rinçage du sol pour réduire la concentration de sulfates dans le milieu. Les quatrième et cinquième lavages comportent l'ajout de $FeCl_3$ à raison de 1,5% Fe (p/p) alors que les sixième et septième lavages ne consistent qu'en un rinçage à l'eau durant les 10 minutes d'agitation. Il est à noter que la température de l'eau utilisée lors des essais est toujours autour de 15°C.

2.7.2.2 Essai BCH-2

Lors de cet essai, l'effet de la diminution de la quantité de $FeCl_3$ est déterminé. Cet essai reprend les caractéristiques principales de l'essai BCH-1 en pré-acidifiant durant 60 minutes, en maintenant le pH à 2,5 lors du premier lavage et à 2 lors du deuxième toujours à l'aide de H_2SO_4 . Le troisième lavage utilise uniquement de l'eau afin de retirer par rinçage le plus de sulfates possible avant l'ajout de $FeCl_3$ aux quatrième et cinquième lavages à raison de 1% de Fe (p/p) chacun. Un seul rinçage avec de l'eau du robinet vient terminer le traitement.

2.7.2.3 Essai BCH-3

L'essai en question réduit davantage la dose de $FeCl_3$ ajoutée aux lavages 4 et 5. Celle-ci passe de 1% (p/p) par lavage à 0,75% de Fe (p/p) par lavage. De plus, comme la quantité de réactif est diminuée, il en est ainsi du temps d'agitation des deux lavages. La faible quantité de $FeCl_3$ ajoutée ne suffit pas à maintenir un pH inférieur à 3 durant 10 minutes. Le temps est donc passé à 3 minutes d'agitation. Pour ce qui est des diverses étapes du procédé, cette essai demeure en tout point identique à l'essai BCH-2.

2.7.2.4 Essai BCH-4

Lors de cet essai, la quantité globale de FeCl_3 ajoutée est de 2% Fe (p/p) répartie équitablement entre les deux lavages 4 et 5. Le deuxième lavage devient un rinçage à l'eau afin d'éliminer le plus possible de sulfates ajoutés dans le milieu par le lavage #1 et la pré-acidification. Le troisième lavage est caractérisé par l'acidification du sol avec l'acide chlorhydrique (HCl) à raison de 0,44 gramme HCl par gramme de sol sec < 2mm. Ceci aura pour effet d'introduire davantage d'ions chlorures dans le milieu afin de former les complexes solubles avec le Pb (Couillard et al. 1992b).

2.7.2.5 Essai BCH-5

Cet essai sera plus agressif que les traitements précédents. La période de pré-acidification et le premier lavage sont confondus avec un maintien du pH du sol à 2,5 durant 15 minutes avec H_2SO_4 . Le deuxième lavage est un rinçage à l'eau et 3% Fe sous forme de FeCl_3 est ajouté au troisième lavage après une acidification à pH 2 avec du HCl durant 10 minutes. Un temps supplémentaire de 3 minutes d'agitation permet un bon contact entre le sol et le FeCl_3 . Un dernier rinçage à l'eau termine le traitement.

2.7.2.6 Essai BCH-6

Cet essai est identique à l'essai BCH-5, mais au troisième lavage, le pH est maintenu à 1,75 avec du HCl durant 10 minutes. Un temps d'agitation supplémentaire de 3 minutes suit l'ajout de 3% Fe sous forme de FeCl_3 lors du même lavage.

2.8 Essais mixtes: chimique et biologique

2.8.1 Description générale

Par ces essais, il est souhaité de trouver une combinaison efficace de traitement joignant les avantages des procédés biologique et chimique pour les différents métaux problématiques. Tantôt

le procédé biologique précédera le traitement chimique afin de réduire la consommation d'acide durant cette dernière phase, tantôt la partie chimique du traitement servira de pré-acidification à l'essai biologique. Les sols S-12 et S-8 seront utilisés pour ces essais.

2.8.2 Description spécifique des essais

2.8.2.1 Mixte #1

Cet essai a été effectué sur le sol S-8 qui n'a pas subi le traitement gravimétrique à la spirale. Cet essai nommé BCH-mixte #1 reprend le protocole du Continu #1 en tout point. Suite au traitement biologique, le sol subira un traitement chimique inspiré de l'essai BCH-4 et sera nommé BCH-mixte #1. La période de pré-acidification du traitement chimique est éliminée puisque la biolixiviation génère un sol à pH 2,5 environ. Après la décantation à la sortie du bioréacteur, le sol est introduit dans le réacteur chimique et subit un premier rinçage à l'eau, soit L-1. Le deuxième lavage introduit 0,44 gramme d'acide chlorhydrique par gramme de sol sec <2 mm. Le FeCl_3 à raison de 2% Fe (p/p) est réparti également entre les lavages 3 et 4 et un rinçage à l'eau termine la phase chimique du traitement.

2.8.2.2 Mixte #2

Cet essai combine le traitement biologique du continu #2 sur le sol S-12 spiralé et un traitement chimique, qui suit le procédé biologique.

2.8.2.3 Mixte #3

Le traitement chimique précède le traitement biologique effectué sur le sol S-12 spiralé. Étant donnée la contamination importante de ce sol, une phase chimique plus agressive sera utilisée, soit le protocole BCH-5 (BCH-mixte #3). Ce traitement de quatre lavages est composé d'une pré-acidification de 15 minutes à pH 2,5 avec H_2SO_4 et de l'ajout de FeCl_3 à raison de 3% Fe (p/p) combiné à un maintien à pH 2 avec HCl. Le traitement biologique (BIO-mixte #3) est alimenté par les sol traités chimiquement et ne requerra pas de pré-acidification contrôlée à pH 4. Le temps

de séjour utilisé est de 36 heures, le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est ajouté à 20% (p/p) et l'aération demeure toujours à 0,2 VVM.

2.8.2.4 Mixte #4

Dans ce cas ci, le sol S-8 spiralé utilisé possède une contamination un peu plus faible que celle du sol S-12 spiralé et subit donc un traitement chimique semblable à celui développé à l'essai BCH-5. Cet essai prévoit des solides totaux de 5% avec un maintien à pH 2 avec HCl avant l'ajout de 3% Fe sous forme de FeCl_3 . Un essai biologique standard suit le traitement chimique.

2.9 Description des méthodes analytiques

2.9.1 pH et POR

Les lectures de pH et POR ont été effectuées à l'aide du pH-mètre Fisher Accumet 805 MP. L'électrode Canlab de référence interne Ag/AgCl, double jonction de verre a été utilisée pour les lectures de pH alors que les lectures de POR ont été établies à l'aide d'une électrode Cole Parmer à plaque de Pt. La calibration de l'électrode de pH était effectuée à l'aide de solutions tampons certifiées dans une plage entre pH 2 et pH 4 pour les lectures en milieu acide ou entre pH 7 et pH 10 pour les lectures en milieu basique. L'électrode de POR était vérifiée une fois par mois avec des solutions de quinhydrone à pH 4 et à pH 7.

2.9.2 Digestion des échantillons

Deux méthodes de digestion ont été utilisées durant les travaux, soit une méthode de digestion totale (APHA, 1992) qui utilise le HNO_3 , le HClO_4 , le HF et le HCl et qui se poursuit pendant deux jours ainsi que la méthode reconnue et utilisée par le laboratoire du MEF à Québec sur les sols contaminés (MENVIQ 1990) qui utilise uniquement le HNO_3 et le HCl mais qui se poursuit sur trois jours. Les deux méthodes ont été comparées, mais la dernière a été retenue étant donné qu'elle est la méthode officiellement utilisée au Québec dans le cas des sols contaminés et que les critères de contamination y réfèrent. Ces méthodes sont présentées à l'annexe E.

Les sols sont conservés à l'état humide pour la digestion et le pourcentage de solides totaux permet de connaître le poids sec approximatif de l'échantillon à digérer. Cette façon de procéder a pour but d'éviter le problème qui surgirait si les particules de métaux lourds d'un échantillon sec se retrouvaient au fond du récipient et que les quelques grammes prélevés pour l'analyse n'étaient pas représentatifs, même après un mélange vigoureux de l'échantillon. Le sol humide est déposé dans un bécher à digestion fait de teflon, marqué d'un crayon permanent et dont le poids vide est connu. Le bécher est mis à sécher au four à 105°C durant 24 heures et, après refroidissement dans un dessiccateur, le poids sec de l'échantillon peut être obtenu avec précision. Pas plus de 24 échantillons sont digérés à la fois pour assurer le chauffage uniforme des échantillons durant les temps de réaction. Après la digestion, l'échantillon liquide est conservé dans un diluvial et est analysé dans la semaine qui suit. Chaque série de digestion est contrôlée par un échantillon témoin et par des échantillons certifiés. Les échantillons de sols générés par les essais sont digérés en triple exemplaires afin d'obtenir une moyenne plus représentative.

2.9.3 Appareils de dosage des métaux lourds

Exception faite du Pb et du Cd, tous les métaux ont été analysés à l'aide d'un spectromètre à émission de plasma (inductively coupled plasma - ICP), modèle Atom Scan 25 de Thermo Jarrel Ash Corporation avec échantillonneur automatique. Le Pb et le Cd sont des métaux dosés à l'aide d'un spectromètre atomique à la flamme SpectrAA.20 de marque Varian. Une séance de formation a été suivie pour chacun des appareils d'analyse et leur utilisation se fait toujours sous la supervision du responsable du laboratoire.

2.9.4 Solides totaux, solides volatils et matières en suspension

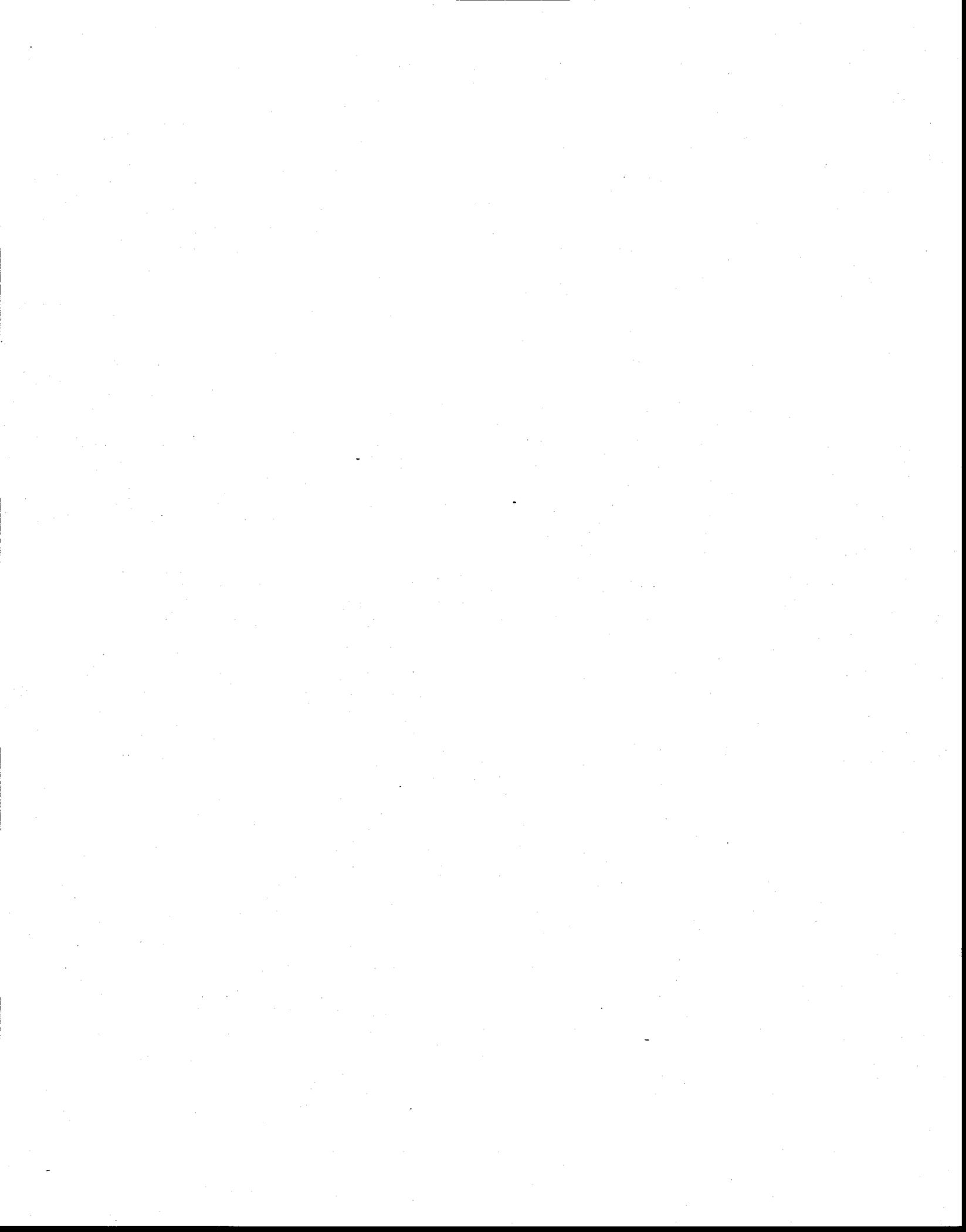
Les solides totaux, les solides volatils et les matières en suspension sont déterminés selon les méthodes 2504B, 2540E et 2504D décrites dans APHA (1992).

2.9.5 Analyse granulométrique des sols

L'analyse de la granulométrie des sols a été effectuée selon la méthode "Sols - Détermination de la Granulométrie - Méthode par Tamisage" du MEF (MENVIQ.87.09/110 - Gra.1.3). La procédure analytique ne spécifie qu'une plage d'application qui se situe entre 180 μm et 2,0 mm. Les différentes grosseurs des tamis utilisés à l'intérieur de ce domaine demeurent à la discrétion de l'utilisateur.

2.9.6 Conservation des échantillons pour métaux solubles

Tous les échantillons sont analysés dans la semaine qui suit leur préparation. Les échantillons pour l'analyse des métaux solubles sont d'abord filtrés sur un filtre Whatman 934 - AH après leur prélèvement puis acidifiés avec une solution à 5% de HCl. Ainsi, à un échantillon filtré de 19 ml, 1 ml d'acide chlorhydrique concentré est ajouté.



3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Tous les tableaux et toutes les figures sont construits à partir des valeurs moyennes des analyses et des digestions effectuées en double et en triple.

3.1 Méthodes de digestion totales et du MEF du Québec

Durant ces travaux, deux méthodes de digestions ont été utilisées et comparées. La digestion totale, telle que décrite à la section 2.9.2 et adoptée par le laboratoire de l'INRS-Eau, permet une dissolution complète de la matrice, incluant la silice par l'usage de l'acide fluorhydrique. Le laboratoire du MEF à Québec a établi un protocole particulier pour la caractérisation des sols contaminés sur lequel sont basés les critères de qualité A, B et C. La méthode de digestion utilisée est qualifiée de partielle puisqu'elle n'entraîne pas la dissolution totale de la matrice du sol. Les acides nitrique et chlorhydrique permettent la libération des métaux les plus disponibles sans extraction des métaux emprisonnés dans la matrice de silice.

Les travaux de caractérisation des sols du site de la Pointe-aux-Lièvres ont été effectués à l'aide de la digestion totale mais dans tous les autres cas, la méthode utilisée est la digestion partielle du MEFQ. À titre indicatif des principales différences entre les deux méthodes, le tableau 3.1 présente des analyses de sols selon la digestion totale et la digestion du MEFQ.

Selon ces résultats, les deux méthodes de digestion semblent équivalentes pour le Pb et le Cu mais divergent pour les autres métaux. La digestion du MEFQ sous-estime le dosage du Zn, du Ni, du Fe et du Cr, signe que la méthode extrait sélectivement ces métaux. Ceci peut poser un problème d'analyse dans le cas des sols ayant subi un traitement chimique ou biologique. En effet, les réactions peuvent modifier la spéciation des métaux ou la structure de la matrice et modifier la disponibilité de certains métaux. Ce pourrait être le cas du Cr. En effet, des écarts allant jusqu'à

Tableau 3.1 : Comparaison entre les méthodes de digestions totale et du MEFQ.

	Méthode digestion	Échantillon	Pb (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Ni (mg/kg)	S (mg/kg)	Zn (mg/kg)
BCH-6 (sol S-12)	MEF	avant traitement #1	3747	108	1482	114000	152	1569	3516
		#2	5009	125	1587	121100	178	1518	3698
		#3	-	123	1112	148700	141	2693	2312
		moyenne	4378	118	1394	127933	157	1927	3175
	TOTALE	avant traitement #1	4075	267	1588	118900	190	1499	3845
		#2	3240	304	1765	141900	208	1883	4743
		#3	4192	292	1798	146200	202	1826	4381
		moyenne	3836	288	1717	135667	200	1736	4323
	MEF	après traitement #1	3096	122	945	131600	149	1460	1810
		#2	3229	117	931	130000	133	1482	1732
		moyenne	3163	120	938	130800	141	1471	1771
		écart-type	94	3	10	1131	11	16	55
TOTALE	après traitement #1	3554	306	1173	159400	189	1621	2537	
	#2	3657	320	1149	153400	201	1910	2445	
	#3	3521	336	1138	160300	201	1763	2753	
	moyenne	3577	321	1153	157700	197	1765	2578	
Sol S-8 Concentré de la spirale	MEF	#1	8148	103	749	277153	74	1278	
		#2	10205	113		261146	126	1239	855
		#3	11761	96	2171	254182	101	1866	1027
		moyenne	10038	104	1460	264160	100	1461	941
	TOTALE	écart-type	1812	8	1006	11778	26	351	122
		#1	6569	183	1399	457520	106	834	763
		#2	13431	171	907	416527	139	1604	802
		#3	8730	189	1347	400927	151	1429	1107
moyenne	9577	181	1218	424991	132	1289	891		
écart-type	3508	9	270	29231	23	404	188		

60% sont notés entre le dosage du Cr par digestion totale et digestion partielle. La variation des écarts-types laisse présager certaines difficultés lors de l'analyse des échantillons de sol.

3.2 Caractérisation physique et chimique des sols S-8, S-12 et S-16.

À première vue, les sols ne semblent pas contenir de contaminants organiques puisque l'odeur est celle de l'humus, du terreau. Certains échantillons solides ont été confiés au Laboratoire du Génie Sanitaire du Québec 1986 Inc. afin de doser les huiles et graisses et certains HAP dans les sols de la Pointe-aux-Lièvres. Les résultats sont présentés à l'annexe D. Les analyses révèlent que la contamination organique du sol est très faible, se situant toujours dans la plage A-B et étant souvent sous les limites de détection. Beaucoup de débris se retrouvent dans les échantillons de sol tels du verre, des fragments de céramique, du fil de cuivre, de la tuyauterie et des masses métalliques tordues par ce qui semble être de la chaleur intense. L'hypothèse voulant que les cendres de l'ancien incinérateur municipal aient été épandues directement sur le site (Germain et Létourneau 1992) semble vérifiée.

Les sols excavés à trois sites différents de l'emplacement de la Pointe-aux-Lièvres ont été entreposés dans un réfrigérateur à une température de 4°C durant huit mois dans trois seaux de plastique fermés hermétiquement. Après tout ce temps, il semblerait que les sols aient conservé leur humidité naturelle puisque des analyses de solides totaux effectuées au moment de l'excavation puis huit mois plus tard ne diffèrent que de 2 à 10%. Un tel écart peut facilement être attribué au manque d'homogénéité des échantillons lors du prélèvement pour les analyses. Le tableau 3.2 donne les valeurs de solides totaux et de solides volatils caractérisant chacun des sols. Les solides volatils de l'ordre de 6 à 8% de la fraction de moins de 2 mm peuvent traduire la présence de débris organiques végétaux et de microorganismes.

Les valeurs de pH et de potentiel d'oxydo-réduction (POR) pour chacun des sols sont de pH 9,01 et 290 mV pour le sol S-8, pH 8,56 et 275 mV pour le sol S-12 et pH 8,37 et 260 mV pour le sol S-16. Ces paramètres ont été déterminés selon la méthode décrite par Agriculture Canada (1984).

Tableau 3.2 : Solides totaux et solides volatils des sols S-8, S-12 et S-16 suite à l'excavation et après l'entreposage.

Échantillon	ST (%)	SV (%)
S-8 (09-95)	74,4	7,50
S-8 (05-96)	74,2	7,61
S-12 (09-95)	69,6	6,21
S-12 (05-95)	67,9	6,63
S-16 (09-95)	71,5	6,89
S-16 (05-96)	64,9	5,38

Ces sols possèdent un certain pouvoir tampon qui a été évalué en termes de la quantité d'acide sulfurique concentrée (98% v/v) nécessaire pour maintenir le pH des sols à pH 4 durant 60 minutes. Il faut mentionner au départ que la capacité tampon du sol S-8 semble moins importante que celle du sol S-12. En effet, des mesures de la quantité d'acide à ajouter par gramme de sol sec sur une période de 60 minutes ont été prises. Pour le sol S-8, la quantité de H_2SO_4 concentré nécessaire pour maintenir à pH 4 un mélange à 3% de solides totaux est de 0,027 g H_2SO_4 / g sol sec alors que le sol S-12 demande 0,087 g H_2SO_4 / g sol sec soit 3,2 fois plus. Le sol du site S-16 possède une capacité tampon similaire au sol S-12 avec une demande d'acide de 0,089 g H_2SO_4 / g sol sec.

3.3 Discussion des résultats des essais de pré-traitement

Dans la réhabilitation d'un site contaminé, le pré-traitement est l'étape qui isole la fraction de sol à traiter. Dans un premier temps, le tamisage à 2 mm génère la partie du sol visée par les critères de qualité A, B et C. À l'intérieur de cette fraction, qui peut représenter un tonnage important, il peut être possible de trouver certaines fractions de sol non contaminées qui peuvent être retournées sur le site réduisant ainsi la quantité de sol à traiter et, par le fait même, les coûts de traitement. La contamination par les métaux lourds peut être fonction de la granulométrie des particules (Hall et Holbein 1993; Lang et Mourato 1993; Pearl et al. 1993), du caractère magnétique de la fraction de sol ou de sa densité. Seuls ces facteurs seront étudiés dans ce mémoire. Les résultats suivants portant sur les différents essais de séparation en laboratoire serviront deux causes: la caractérisation granulochimique du sol étudié ainsi qu'un aperçu des méthodes de séparation physique qui peuvent être appliquées en vue de résoudre les problèmes de contamination de ces sols.

3.3.1 Résultats de l'étude granulométrique par tamisage

Le tamisage grossier à 2 mm a été effectué sur les trois types de sol de la Pointe-aux-Lièvres soit les sites S-8, S-12 et S-16. Dans chacun des cas, un kilogramme de sol humide a été déposé sur un tamis métallique dont l'ouverture des mailles est de 2mm. Le tamisage devient rapidement impossible à effectuer car les particules humides s'agglomèrent et colmatent le tamis. Pour un tamisage efficace, le sol doit être complètement sec, ce qui représente une difficulté au niveau du laboratoire devant les 25 kg de sol récoltés à chaque endroit et une impossibilité à grande échelle vue les coûts élevés de séchage. Il est d'ailleurs déconseillé de sécher les sols pour ne pas compromettre l'existence des micro-organismes qui peuvent s'avérer favorables aux essais de biolixiviation. Le tamisage à l'eau est donc la seule option envisageable pour isoler la fraction de sol réglementée. Tel que décrit au chapitre 2 section 2.4.1, les grandes quantités d'eau requises pour ce genre de tamisage pourront être utilisées ailleurs dans le procédé. En effet, certaines étapes de pré-traitement, telle la séparation gravimétrique ainsi que les étapes de lixiviation des métaux nécessitent une mise en boue plus ou moins poussée du sol par ajout d'eau.

Une fois tamisé, un échantillon de fines (particules plus petites que 2 mm) est séché et 100 g sec a fait l'objet d'une analyse granulométrique par tamisage. Il est bon de rappeler ici que les fractions granulométriques sont formées de particules dont la dimension se situe entre 2 mm et 425 μm , entre 425 μm et 250 μm , entre 250 μm et 180 μm , entre 180 μm et 125 μm , entre 125 μm et 53 μm et entre 53 μm et 0 μm . Même si le domaine d'application de la méthode de caractérisation des sols du MEF par tamisage se situe entre 2 mm et 180 μm (MENVIQ 1987), il est jugé que l'information tirée des fractions encore plus faibles peut s'avérer intéressante. Le tableau 3.3 donne le pourcentage en poids des fractions granulométriques des sols S-8, S-12 et S-16 pour la portion du sol formée de particules inférieures à 2 mm. Les valeurs sont formées par la moyenne de deux analyses granulométriques sur chaque type de sol.

Tableau 3.3 : Fractions granulométriques des sols S-8, S-12 et S-16.

Échantillon	< 2 mm (%)	425 μm (%)	250 μm (%)	180 μm (%)	125 μm (%)	53 μm (%)	< 53 μm (%)
S-8	33,50	44,58	14,27	6,92	7,69	10,25	15,72
S-12	29,20	40,68	13,03	7,64	7,00	9,28	22,25
S-16	32,90	27,62	14,49	8,96	9,74	12,53	26,35

Dans les trois cas, la fraction de fines (< 2 mm) représente environ le tiers du sol excavé, soit 33,5% pour le sol S-8, 29,2% pour le sol S-12 et 32,9 pour le sol S-16. La fraction grossière est constituée de roches et de débris divers tels du verre, de la ferraille, des fils électriques, de la tuyauterie de plomb et de cuivre, des fragments de bois et diverses pièces qui semblent avoir subi l'effet de la chaleur intense, sans doute issues de l'incinérateur. Ces observations concordent avec la vocation industrielle de la Pointe-aux-Lièvres (Germain et Létourneau 1992).

L'analyse granulométrique révèle que les fractions dominantes sont les particules entre 2 mm et 425 μm et les particules plus petites que 53 μm . Il sera intéressant de voir si la contamination se retrouve chez les très fines particules ($< 53 \mu\text{m}$) qui représentent 15,7% des fines de S-8, 22,3% des fines de S-12 et 26,4% des fines de S-16. Selon le « Glossary of terms in soil science » (Agriculture Canada 1976), le sol est composé de trois types de particules, soit le sable formé de particules de grosseur variant entre 2mm et 50 μm , le limon formé de particules de grosseur variant entre 50 μm et 2 μm et l'argile qui comprend les particules plus petites que 2 μm .

La texture d'un sol est définie par les proportions d'argile et de sable. Dans le cas des sols de la Pointe-aux-Lièvres, la détermination de la fraction d'argile n'a pas été effectuée puisque les équipements n'étaient pas disponibles au laboratoire. Cependant, il est possible d'affirmer que la proportion d'argile est d'au plus 15,7% pour le sol S-8, 22,3% pour le sol S-12 et 26,4% pour le sol S-16 puisque ces pourcentages représentent les particules de diamètre inférieur à 53 μm . Cette approximation, bien que très grossière, peut tout de même donner une bonne idée de la texture du sol étudié. Avec environ 85% de sable et approximativement 15% d'argile, la texture du sol S-8 est celle d'un sable loameux, le sol S-12 est un loam sableux avec 78% de sable et au plus 20% d'argile tout comme le sol S-16 avec 74% de sable et au plus 25% d'argile. Dans tous les cas, les trois types de sol du site de la Pointe-aux-Lièvres ne sont pas considérés comme étant des sols argileux.

Le tableau 3.4 donne les résultats de l'analyse des métaux des sols par digestion totale. Les digestions totales sur la fraction de moins de 2 mm ont toutes été effectuées en double. Étant donné le grand écart entre les analyses des métaux, il sera nécessaire d'effectuer un nombre important de digestions et d'analyses afin d'obtenir une moyenne la plus représentative possible. Ces concentrations seront établies comme valeur initiale avant le traitement du sol et tout pourcentage de solubilisation et d'enlèvement sera calculé à partir de celles-ci. Il est à noter qu'aucune valeur n'a été rejetée lors du calcul de la concentration moyenne. Les concentrations très élevées peuvent indiquer la présence de particules métalliques dans le sol. En effet, il est difficile d'obtenir un échantillon de sol parfaitement homogène et la présence de particules

Tableau 3.4 : Caractérisation de la fraction de moins de 2 mm des sols S-8, S-12 et S-16.

Échantillon	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Cr mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	S mg/kg	Fe mg/kg	Al mg/kg	Ca mg/kg
S-8 A	2104	11,75	1441	779,6	277,7	4407	674,8	161,5	2168	964,3	33 671	69 382	23 549
S-8 B	4895	6,21	1672	457,2	411,3	5136	862,9	172,9	2324	869,6	32 774	111 344	22 020
S-8 moyenne	3499	8,98	1557	618,4	344,5	4771	768,8	167,2	2246	917,0	33 223	90 363	22 784
S-12 A	3354	3,40	2382	839,5	287,4	5574	2966	150,9	7000	1673	90 680	87 022	61 366
S-12 B	3272	3,37	2151	675,8	252,5	5056	1674	144,7	6002	1802	83 670	81 142	56 016
S-12 moyenne	3313	3,38	2266	757,7	270,0	5315	2320	147,8	6501	1738	87 175	84 082	58 691
S-16 A	1165	0,88	1194	589,4	128,0	5261	698,6	241,4	2712	1201	44 810	74 991	60 813
S-16 B	1168	0,84	1144	499,9	140,6	5654	707,9	229,5	2368	1034	39 269	77 044	62 855
S-16 moyenne	1167	0,86	1169	544,7	134,3	5458	703,2	235,5	2540	1118	42 040	76 018	61 834
Critère	A	50	100	50	75			50					
	B	500	5	500	250			100					
	C	1000	20	1500	800			500					

métalliques dans une très petite fraction de sol à digérer, soit 0,5 g sec, peut être la cause des importantes teneurs en métaux observées.

Tel que mentionné au chapitre 1, les métaux pour lesquels il existe des normes de qualité sont le Pb, le Cd, le Zn, le Cu, le Cr et le Ni. Dans le cas du sol S-8, le Pb se retrouve bien au-delà du critère C fixé à 1000 ppm. La moyenne du Zn et du Cu dépasse aussi le critère C alors que les concentrations en Cd, Cr et Ni se trouvent dans la plage B-C. Il est possible de remarquer que pour certains métaux, il existe des écarts entre les dosages qui peuvent aller jusqu'à 50%, sauf dans le cas du Zn, du S, du P et du Ca. Ainsi, l'hypothèse d'une contamination particulière toucherait particulièrement le Pb, le Cd, le Cu et le Cr.

Le sol S-12 semble posséder une contamination en Pb similaire à celle du sol S-8. Cependant, les concentrations en Zn et en Cu dépassent largement le critère C fixé à 1500 ppm et 500 ppm respectivement. Le tableau 3.4 révèle certains écarts entre les analyses du Zn et du Mn surtout. Les autres métaux semblent distribués de façon plus homogène d'un échantillon à l'autre. Le sol S-16 se trouve dans un site de la Pointe-aux-Lièvres beaucoup moins contaminés que les deux autres. Hormis le Pb et le Cu qui dépassent légèrement le critère C, les autres métaux se retrouvent dans la plage B-C et même sous le critère A dans le cas du Cd. Les valeurs analysées se tiennent dans un écart acceptable compte tenu des nombreuses manipulations nécessaires lors de la digestion et des facteurs de dilution pouvant aller jusqu'à 250 fois lors des analyses par spectrophotométrie.

Les trois sites choisis à partir des graphiques d'isocontours des concentrations en Pb établies par la ville de Québec devaient couvrir une gamme variées de concentrations allant du sol très contaminé, soit le site S-16 au plus faiblement contaminé, soit le site S-8. Or les valeurs en Pb obtenues au laboratoire sont très différentes de celles qui étaient prévues, surtout en ce qui a trait au site S-16. Des démarches auprès de la ville de Québec ont été entreprises pour expliquer ces dissonances. Une conversation avec Mme Diane Bouchard, géologue à la ville de Québec, révèle que les cartes topographiques de la Pointe-aux-Lièvres utilisées pour repérer les sites choisis n'assurent pas la précision voulue pour retrouver les concentrations espérées. De plus, aucune

information n'a pu être obtenue quant aux travaux d'échantillonnage et d'analyses effectués lors de la caractérisation préliminaire demandée par la ville. La contamination particulière peut être la cause des concentrations aussi élevées que 15 000 ppm de Pb observées au site S-16, sans que celles-ci soient tout à fait représentatives de la contamination globale.

Les figures 3.1, 3.2 et 3.3 illustrent la répartition des principaux contaminants dans chacun des sols. Du tableau 3.5 il est possible d'obtenir un aperçu plus détaillé des concentrations de métaux selon la fraction granulométrique.

La constatation la plus importante à faire à la lumière de ces informations est que, pour les trois types de sols étudiés, la contamination ne suit pas nécessairement la taille des particules du sol. Pour le sol S-8, le Pb semble présent en moins grande concentration lorsque la granulométrie du sol diminue alors qu'une légère tendance contraire mais très peu significative est observée pour le Zn et le Cu. Les métaux tels le Cd, le Cr, le Ni et le Mn se retrouvent en concentration importante parmi les très fines particules. Par exemple, la concentration du Cd dans la fraction $> 250 \mu\text{m}$ est deux fois plus importante que dans la fraction $> 425 \mu\text{m}$ alors qu'elle devient près de cinq fois plus élevée dans la fraction de moins de $53 \mu\text{m}$ que dans la fraction $> 425 \mu\text{m}$. Le P, le Ca et le Mg sont très peu affectés par la granulométrie du sol. Malgré les variations de concentrations de certains métaux en fonction de la taille des particules du sol, il n'est pas possible d'isoler une fraction spécifique à traiter puisque les métaux problématiques tel le Pb et le Zn dépassent le critère C peu importe la fraction granulométrique.

Le sol du site S-12 se comporte un peu différemment. La concentration du Pb ne semble pas varier de façon significative en fonction de la granulométrie, tout comme celle du Cu. Dans le cas du Zn, il est possible de remarquer une différence significative entre les tranches de $425 \mu\text{m}$ et de $250 \mu\text{m}$. Chez les particules plus petites, la répartition de ce métal devient relativement uniforme tout au long de la granulométrie. Le critère C n'est respecté ni pour le Pb, ni pour le Zn et ni pour le Cu. Il sera donc nécessaire de traiter la totalité de la fraction de 2 mm et moins pour arriver en-deçà du critère C.

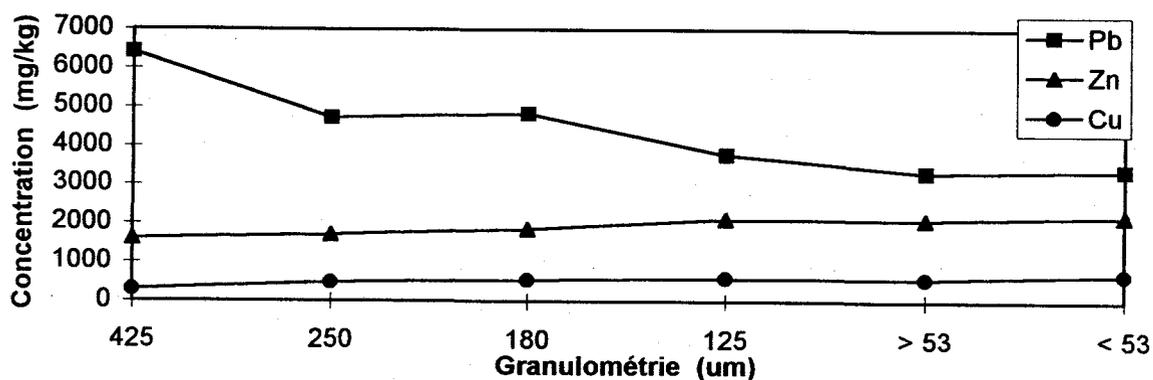


Figure 3.1 : Répartition du Pb, du Zn et du Cu selon la granulométrie du sol S-8.

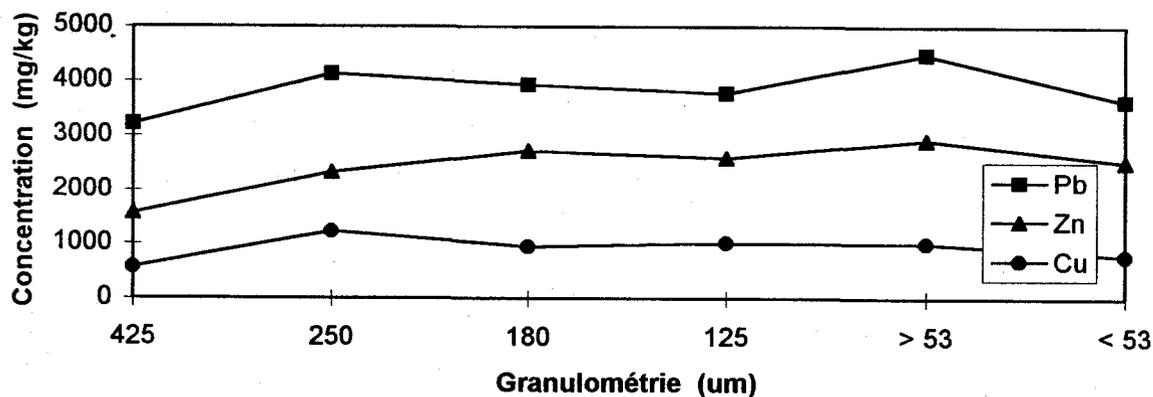


Figure 3.2 : Répartition du Pb, du Zn et du Cu selon la granulométrie du sol S-12.

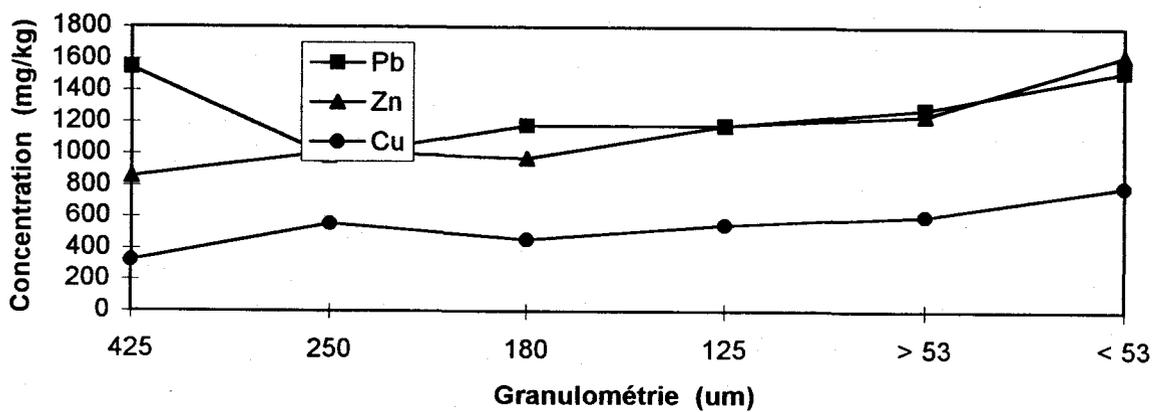


Figure 3.3 : Répartition du Pb, du Zn et du Cu selon la granulométrie du sol S-16.

Tableau 3.5 : Répartition des métaux selon la granulométrie des sols S-8, S-12 et S-16.

Échantillon	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Cr mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Al mg/kg	Ca mg/kg
S-8 > 425µm	6402	2,99	1608	297,7	270,1	4869	491,1	119,4	3738	96 770	29 460
S-8 > 250µm	4715	7,12	1702	480,7	281,9	4521	772,0	145,5	2598	106 600	23 070
S-8 > 180µm	4836	8,16	1853	542,2	349,3	5253	867,4	151,3	2899	103 400	23 980
S-8 > 125µm	3774	13,02	2120	587,2	315,0	5462	1171	195,7	3080	117 600	24 950
S-8 > 53µm	3321	15,62	2109	580,8	480,5	5151	1231	205,5	3089	118 200	23 970
S-8 < 53µm	3387	14,21	2210	691,5	609,2	4896	1161	237,4	3391	119 500	24 170
S-12 > 425µm	3210	2,19	1556	559,1	148,3	4981	1284	127,3	8752	70 180	68 520
S-12 > 250µm	4136	3,75	2329	1222	222,2	5821	1945	137,5	8767	80 460	67 210
S-12 > 180µm	3927	4,55	2719	943,0	351,6	6285	2180	182,5	6427	102 800	65 000
S-12 > 125µm	3781	4,65	2593	1011	325,2	6228	2319	173,8	4824	93 380	68 080
S-12 > 53µm	4485	5,36	2924	998,0	350,8	6859	2833	188,8	5564	104 500	70 810
S-12 < 53µm	3641	5,31	2519	775,9	403,6	6436	2027	197,7	4218	113 700	64 490
S-16 > 425µm	1544	0,70	857	324,3	81,1	4949	458,9	109,4	1505	62 910	70 900
S-16 > 250µm	980	0,85	1015	556,7	109,6	5014	693,5	187,8	2132	75 760	61 300
S-16 > 180µm	1180	0,64	975	455,7	113,2	5627	682,5	201,8	2003	76 000	64 320
S-16 > 125µm	1178	0,89	1177	550,0	125,4	5494	725,7	243,8	2225	73 770	55 220
S-16 > 53µm	1285	1,10	1242	606,3	136,0	4727	766,3	268,4	2482	76 380	54 600
S-16 < 53µm	1524	1,35	1627	795,7	205,1	6468	748,8	407,0	2812	91 730	55 320
Critère	A	50	100	50	75			50			
	B	500	500	100	250			100			
	C	1000	20	1500	500	800		500			

Enfin, même si le sol du site S-16 est moins contaminé que les deux autres, il s'avère nécessaire de trouver une solution de traitement pour toute la fraction soumise à la réglementation. En effet, toutes les concentrations en Pb dépassent le critère C sauf celle à la fraction de 250 µm qui se retrouve dans la plage B-C mais très près du critère C. De façon générale, le Cu et le Zn excèdent le critère C, mais, contrairement au Pb, leur concentration augmente avec la diminution de la taille des particules.

Il est possible de constater déjà l'importance d'une bonne caractérisation granulométrique d'un sol contaminé et de connaître le degré de décontamination souhaité, soit la plage B-C pour des applications commerciales et industrielles ou la plage A-B pour des utilisations à des fins résidentielles et récréatives.

3.3.2 Essais de séparation magnétique

Puisqu'aucun fractionnement granulométrique ne peut être effectué pour réduire le tonnage du sol à traiter, les essais de séparation magnétique serviront à établir si la contamination se retrouve majoritairement dans la fraction non magnétique du sol. Étant donné le temps limité du technicien du laboratoire du CRM, un seul essai a été effectué sur chacun des appareils de séparation magnétique. Les analyses chimiques des fractions du sol seront tout de même un bon indicateur de la pertinence d'une phase de séparation magnétique dans l'étape du pré-traitement. Il est à noter que ces essais ont été effectués sur les sols des sites S-8 et S-12.

3.3.2.1 Convoyeur magnétique

Aucun résultat n'a été retenu lors de l'essai sur le convoyeur magnétique, mais des conclusions intéressantes peuvent toutefois être tirées. Tout d'abord, l'aimant permanent le plus faible disponible pour l'essai était trop puissant pour séparer efficacement les particules magnétiques des particules non magnétiques du sol S-12. À 10 000 Gauss, aucune particule non magnétique n'a pu être récupérée. Selon l'expérience de M. Samson, responsable au laboratoire du CRM, le fait de travailler avec un matériau sec de si faible granulométrie cause le problème. En effet, les très fines

particules s'agglomèrent aux plus grosses et toutes sont entraînées par le champ magnétique. Bien que ce système soit rapide et efficace, il serait très peu envisageable de faire sécher un tonnage important de sols contaminés avant une telle séparation.

3.3.2.2 Tube de Davis

La séparation à l'aide du tube de Davis permet la récupération d'une fraction magnétique et d'une fraction non magnétique, contrairement au convoyeur. Cet appareil est simple à manipuler, facile d'entretien et permet de récupérer efficacement les particules. Un échantillon initial de 14,01 g sec de sol S-8 (< 2 mm) est introduit dans le tube rempli d'eau. Les particules magnétiques récupérées représentent 9,81% du sol initial et une erreur de 1,07% est associée au bilan massique (masse initiale vs masse magnétique + masse non magnétique). Le tableau 3.6 donne la composition en métaux de chacune des fractions obtenue par une digestion totale.

Selon ces résultats, il semblerait que la fraction magnétique de Davis ait des teneurs en métaux inférieures à la fraction non magnétique. Bien que le Pb et le Zn demeurent au-delà du critère C, le Cu se retrouve dans la plage B-C. Les autres métaux demeurent dans leur plage initiale. Si le critère C est la norme à atteindre pour tous les métaux, il serait peut-être possible de purifier la fraction magnétique par un ou plusieurs autres passages de celle-ci dans le tube. Cette nouvelle fraction ne requerrait aucun traitement. Cependant, l'investissement que représente cet appareil et son opération à grande échelle ne saurait sans doute pas justifier l'économie représentée par la réduction de 10% de la fraction de particules de moins de 2 mm qui elle-même représente le tiers du sol excavé. Il ne serait pas non plus possible de réduire significativement la teneur en métaux lourds tel le Pb, le Cd, le Zn et le Cu en purifiant la fraction non magnétique par le tube de Davis puisqu'il semble que ces contaminants ne soient pas associés à la fraction magnétique du sol, comme le démontre le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Contenu en métaux du sol S-8 (< 2 mm) ainsi que des fractions magnétiques et non magnétiques obtenues par le tube de Davis.

Échantillon	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Cr mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Al mg/kg	Ca mg/kg
FM	1461	3,52	1098	339,9	282,6	7124	1306	191,50	1504	73 570	31 480
FNM	3724	10,46	1958	974,4	330,5	4481	746,8	161,00	2618	119 800	25 900
S-8 (<2mm)	3499	8,98	1557	618,4	344,5	4771	768,8	167,2	2246	90 363	22 784
Critère	50	1,5	100	50	75			50			
	500	5	500	100	250			100			
	1000	20	1500	500	800			500			

Note: FM: Fraction magnétique
FNM: Fraction non magnétique

3.3.2.3 Séparation magnétique de Jones

Selon M. Samson, il existe des appareils de séparation de Jones ayant des capacités assez importantes pour pouvoir être utilisés à l'échelle industrielle et leur opération en continu les rend intéressants pour le pré-traitement des sols contaminés. L'utilisation de l'appareil de séparation de Jones est relativement simple mais, comme le tube de Davis, requiert beaucoup d'eau. L'inconvénient majeur de ce type d'appareil est le colmatage du conduit d'écoulement pour l'évacuation des particules non magnétiques par l'accumulation de particules magnétiques. Il faut alors couper le courant électrique des solénoïdes, récupérer les particules du conduit, rétablir le champ magnétique et continuer la séparation. Les matières qui causent le colmatage du conduit peuvent être formées de particules magnétiques et non magnétiques : c'est pourquoi la séparation a eu un succès mitigé. Cette méthode de séparation a généré un résidu magnétique correspondant à 29,7% du sol initial. Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle retrouvée lors de l'utilisation du tube de Davis, probablement à cause du colmatage.

Le tableau 3.7 donne les résultats des analyses en métaux des fractions magnétique et non magnétique issues de l'appareil de Jones. En regardant les concentrations en métaux des deux types de résidus, il est possible de constater qu'il n'existe pratiquement pas de différence au niveau du degré de contamination. Il n'y a ici aucun avantage à séparer ces deux fractions puisque chacune nécessite un traitement d'enlèvement des métaux.

3.3.2.4 Résultats de la séparation magnétique manipulée à la main

La récupération d'un résidu magnétique à l'aide d'un aimant d'une force de 2000 a été effectuée sur le sol séché provenant des trois sites S-8, S-12 et S-16 et ce, en double. Le tableau 3.8 donne les proportions des résidus magnétiques et non magnétiques récupérés ainsi que la teneur en métaux de chacune des fractions. Ces résultats montrent que le sol S-16 contient beaucoup moins de particules magnétiques que les sols S-8 et S-12. De plus, les pourcentages de particules magnétiques déterminés de cette façon laissent croire que les résultats obtenus par la méthode de

Tableau 3.7 : Contenu en métaux du sol S-8 (< 2 mm) ainsi que des fractions magnétiques et non magnétiques obtenues par l'appareil de séparation de Jones.

Échantillon	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Cr mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Al mg/kg	Ca mg/kg
FM	3811	12,54	1696	752,4	319,0	6375	869,2	170,6	2654	111400	30350
FNM	3697	9,41	1577	643,0	348,3	4639	712,6	164,6	2294	91450	22500
S-8 (<2mm)	3499	8,98	1557	618,4	344,5	4771	768,8	167,2	2246	90363	22784
Critère	50 500 1000	1,5 5 20	100 500 1500	50 100 500	75 250 800			50 100 500			

Note: FM: Fraction magnétique
FNM: Fraction non magnétique

Tableau 3.8 : Contenu en métaux des sols S-8, S-12 et S-16 (< 2 mm) ainsi que des fractions magnétiques et non magnétiques obtenues par l'aimant manipulé à la main.

Échantillon	% massique	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Cr mg/kg	Mg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	P mg/kg	Al mg/kg	Ca mg/kg
FM S-8	8,1	1375	3,79	1328	321,6	308,4	6339	1425	198,6	1713	80 220	26 115
FNM S-8	91,9	2705	10,65	1872	467,5	316,7	5812	809,4	167,1	2530	118 700	26 460
S-8 (<2mm)	100,0	3499	8,98	1557	618,4	344,5	4771	768,8	167,2	2246	90 363	22 784
FM S-12	16,3	3418	3,12	2199	645,0	263,8	4745	2598	227,8	2595	44 730	27 610
FNM S-12	83,7	3713	4,53	6564	847,2	326,1	6316	2032	160,9	7400	102 900	70 540
S-12 (<2mm)	100,0	3313	3,38	2266	757,7	270,0	5315	2320	147,8	6501	84 082	58 691
FM S-16	2,9	1468	1,22	1793	648,0	187,8	5900	2050	325,5	1962	46 175	25 125
FNM S-16	97,1	1062	1,03	1247	558,2	137,0	5809	715,4	277,9	2283	79 340	64 760
S-16 (<2mm)	100,0	1167	0,86	1169	544,7	134,3	5458	703,2	235,5	2540	76 018	61 834
Critère	A	50	1,5	100	50	75			50			
	B	500	5	500	100	250			100			
	C	1000	20	1500	500	800			500			

Note: FM: Fraction magnétique
FNM: Fraction non magnétique

Jones surestime la fraction magnétique du sol et que le tube de Davis semble un peu plus juste avec une fraction magnétique de 9,81%.

De façon générale, les teneurs en métaux de la fraction non magnétique sont plus élevées que celles du résidu magnétique. Cependant, cette dernière fraction demeure assez contaminée pour nécessiter un traitement de décontamination. Le résidu magnétique du sol S-8 est plus faiblement contaminé que le résidu non magnétique. Il possède 49% moins de Pb, mais la concentration dépasse toujours le critère C. Le Zn du résidu magnétique se retrouve dans la plage B-C alors qu'il est au-dessus de la norme C dans les particules non magnétiques. La concentration en cuivre de la fraction magnétique est 31% plus faible que celle de la fraction non magnétique. Cette tendance est la même pour tous les métaux analysés sauf pour la concentration en Ca qui est sensiblement la même dans les deux types de résidus.

Un comportement similaire est observé pour le sol S-12 mais les écarts sont moins prononcés que dans le cas du sol S-8. Il est difficile de déterminer si cette différence est significative étant donné le peu d'analyses effectués jusqu'ici et l'importante variabilité des résultats à cause de l'effet particulaire des métaux. Le résidu magnétique du sol S-16 est plus contaminé que le résidu non magnétique. Ce phénomène est contraire à la tendance observée pour les deux autres types de sol. La fraction magnétique de ce sol est faible avec 2,9% alors que les sols S-8 et S-12 possèdent une fraction magnétique de 8,1% et de 16,3% respectivement. La teneur en métaux de la fraction magnétique du sol S-16 est légèrement supérieure au sol non magnétique et ce dernier dépasse le critère C pour le Pb et le Cu.

Selon ces quelques essais effectués, la séparation magnétique ne semble pas comporter un avantage significatif puisque qu'elle génère deux fractions de sol qui doivent subir un traitement de décontamination. Les métaux ne semblent pas suivre de façon préférentielle la phase magnétique ou la phase non magnétique du sol, du moins pour le sol étudié. Il ne faut cependant pas exclure la séparation magnétique du pré-traitement puisqu'un autre type de sol contaminé peut répondre différemment à un tel traitement. Chaque sol doit être considéré comme un cas spécifique.

3.3.3 Résultats et discussion des essais de séparation gravimétriques

Cette section présente les résultats obtenus à partir des essais de séparation des particules denses formées majoritairement de métaux lourds, selon l'hypothèse retenue en regard de la grande variabilité des analyses effectuées sur les digestions des sols. Les activités des compagnies d'usinage de métaux et l'épandage des cendres de l'ancien incinérateur sont susceptibles d'avoir introduit une telle contamination particulière dans le milieu. L'observation au microscope du sol étudié révèle la présence de particules sphériques d'allure métallique. La figure 3.4 présente un échantillon de sol S-12 (< 2 mm) avec un grossissement de 200 fois. Il est difficile d'isoler ces particules une à une afin de vérifier leur contenu en métaux lourds mais selon M. André Lemay de l'usine pilote du CRM, elles peuvent être en partie responsables de la contamination du sol. La séparation gravimétrique permet d'isoler les particules de haute densité, comme des particules de métaux, ce qui facilitera leur analyse chimique.

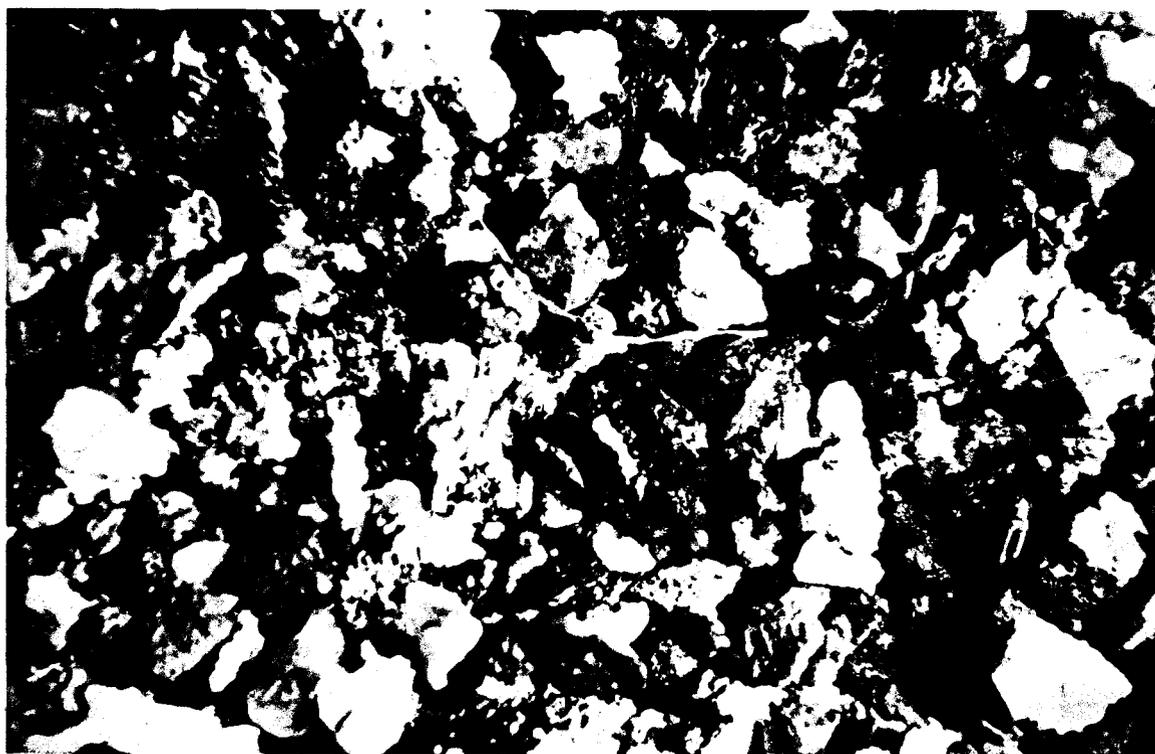


Figure 3.4 : Échantillon du sol S-12 (< 2 mm) vu au microscope avec un grossissement de 200 X.

3.3.3.1 Séparation gravimétrique par le tétrabromoéthane

L'essai de séparation gravimétrique est utilisé dans l'industrie minière afin de déterminer si une fraction lourde du matériau peut être efficacement isolée. Le tétrabromoéthane, un solvant organique d'une densité de 2,96, permet la sédimentation des particules lourdes. Le tableau 3.9 donne les résultats de deux essais de sédimentation du sol S-12 en milieu dense. Des analyses chimiques comparent la fraction lourde et la fraction légère à la contamination du sol (< 2mm).

Selon ces deux essais, environ 10% du sol est constitué de particules plus denses que 2,96. Il est à noter qu'après 24 heures de décantation, aucune particule ne se trouvait à un niveau intermédiaire entre la surface du solvant et le fond de l'ampoule à décantation. En regardant le dosage des métaux, il est possible de constater que la fraction lourde est davantage concentrée en Cu et surtout en Pb. La présence du Zn ne semble pas liée à la densité des particules. Un écart de 12% existe entre les concentrations en Zn des fractions lourde et légère du deuxième essai sans qu'il y ait une différence significative entre la concentration du sol brut et celle du résidu dense. Il n'est pas rare d'observer une erreur de $\pm 10\%$ due à l'addition des imprécisions liées aux digestions et aux analyses. Il semblerait que les particules lourdes soient responsables d'environ 15% de la contamination du sol en Pb. Cette affirmation n'est pas un absolu mais un indice intéressant quant à la façon d'éliminer du sol les particules métalliques trop grosses pour être totalement solubilisées par voie chimique ou biologique. Le résidu lourd est environ deux fois plus contaminé en Pb et 1,7 fois plus concentré en Cu que la fraction légère. Dans une optique de traitement, la fraction légère ferait l'objet d'une lixiviation des métaux jusqu'à l'obtention du critère désiré (C, B ou A) et les métaux contenus dans la fraction lourde pourraient idéalement être récupérés sélectivement. De tels résultats justifient des essais de séparation gravimétrique avec des équipements utilisés dans l'industrie.

Tableau 3.9 : Résultats des deux essais gravimétriques au tétrabromoéthane sur le sol S-12 (< 2 mm).

Échantillon	% massique	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Essai A				
F. lourde	11,9	9590	2407	3379
F. légère	88,1	4256	1462	3397
S-12 (<2mm)	100	5164	1639	3291
Essai B				
F. lourde	8,2	8149	2604	3726
F. légère	91,8	4402	1531	3267
S-12 (<2mm)	100	5030	1847	3749
Critère				
A		50	50	100
B		500	100	500
C		1000	500	1500

3.3.3.2 Séparation gravimétrique par spirale.

La spirale a été suggérée par M. André Lemay de l'usine pilote du CRM comme étant l'équipement de séparation le plus simple à opérer et à entretenir et le moins coûteux à l'achat et à l'exploitation. La figure 3.5 présente la spirale utilisée lors des essais. Les équipements périphériques nécessaires sont un bassin agité pour garder le sol en suspension après une mise en boue et une pompe pour l'alimentation en tête de la spirale. Certaines compagnies minières exploitent des parcs contenant jusqu'à 10 000 spirales pour effectuer la concentration de métaux à partir du minerai. La spirale

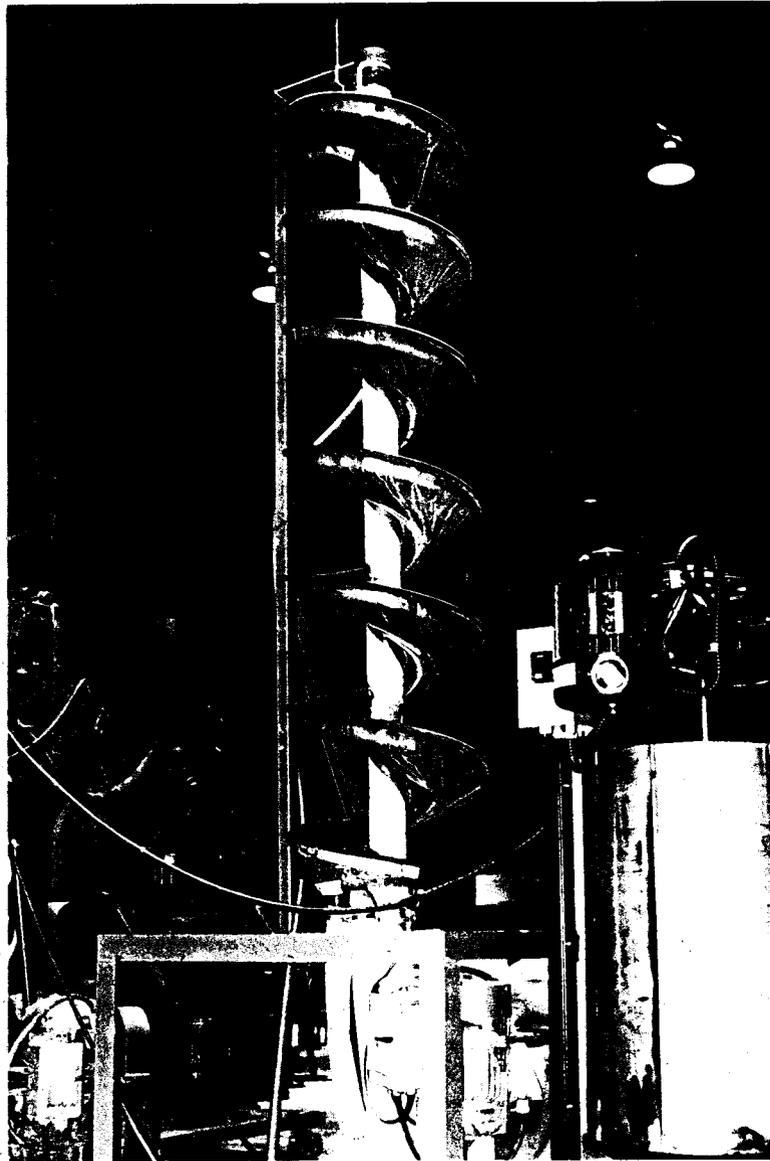


Figure 3.5 : Spirale de Reichert modèle MK-7 de l'usine pilote du CRM.

utilisée lors des essais est la spirale Reichert MK-7 d'une capacité d'une tonne à l'heure. Des spirales de capacités plus importantes sont disponibles sur le marché.

À la sortie de la spirale, il est possible de récupérer trois fractions différentes nommées « concentré », « mixtes » et « rejet ». Ces termes, bien qu'utilisés dans le secteur minier, seront employés dans ce mémoire. Le « concentré » désigne la fraction de sol contenant les particules les plus lourdes alors que le « rejet » comprend la fraction la plus légère du sol. Le terme « rejet » signifie pour l'industrie minière le minerai pauvre en métaux qui est rejeté puisqu'il ne possède plus de valeur. Dans le domaine du traitement des sols, ce « rejet » constitue la fraction de sol la moins contaminée qui sera traitée ultérieurement par lixiviation des métaux. Les « mixtes » sont un mélange de particules lourdes et légères qui doivent être recyclées dans la spirale pour maximiser la récupération des métaux.

La base de la spirale est munie de deux couteaux mobiles qui permettent la séparation de la boue en fractions plus ou moins importantes de concentré, rejet et mixtes. Ces couteaux sont présentés à la figure 3.6. Une calibration du positionnement de ces couteaux doit être faite pour optimiser l'efficacité de l'appareil. Afin de réduire le nombre d'essais, seul le couteau qui tranche entre le concentré et les mixtes subira divers ajustements. Les particules mixtes en fin de traitement devront être mélangées au rejet pour subir une décontamination plus poussée.

Le tableau 3.10 présente les résultats des trois essais de calibration effectués qui détermineront le positionnement du couteau pour le traitement du sol. Étant donné que le Pb, le Cu et le Zn sont les principaux contaminants du sol S-12, seuls ceux-ci ont été considérés pour la calibration de la spirale. Pour chacun des essais, les concentrations en métaux du concentré et des mixtes sont comparées aux concentrations retrouvées dans le sol brut qui alimente la spirale.

De l'essai E-1 à l'essai E-3, la variation de la position du couteau est telle que la fraction massique du concentré diminue et, par le fait même, la proportion des mixtes augmente. Ainsi, il serait logique de croire que plus la proportion de concentré est faible, plus la teneur en métaux y sera importante et plus les mixtes seront contaminées. En effet, une coupe serrée du concentré



Figure 3.6 : Photographie des couteaux mobiles à la base de la spirale qui permettent la calibration de l'appareil.

Tableau 3.10 : Contenu en métaux de l'alimentation et des fractions « concentré » et « mixtes » du sol S-12 (<2 mm) lors des essais de calibration de la spirale.

Essai	Fraction	% massique	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
E-1	Concentré	5,8	10 113	8398	2310
	Mixtes	23,2	3356	5174	2244
	Alimentation		5097	1743	3520
E-2	Concentré	2,3	27 074	8737	1957
	Mixtes	27,9	4290	2823	1910
	Alimentation		5097	1743	3520
E-3	Concentré	0,6	12 033	8943	2529
	Mixtes	30,2	4335	9806	2444
	Alimentation		5097	1743	3520

empêche la récupération de la majorité des particules métalliques et ceux-ci demeureront dans la fraction mixte. Or les résultats ne démontrent pas tout à fait cette tendance, qui semble varier selon le contaminant en question. Tout d'abord, le Zn ne semble pas être facilement récupéré par séparation gravimétrique puisque les concentrations du concentré et des mixtes sont pratiquement les mêmes. Les essais au tétrabromoéthane ont donné des résultats similaires. Il est possible de remarquer une concentration importante en Cu et en Pb dans le concentré, ce qui appuierait l'hypothèse de la présence de Pb et de Cu particulière dans le sol.

La calibration idéale est celle qui réduira la concentration en métaux des mixtes, et par conséquent, la teneur en métaux du rejet tout en limitant la quantité de concentré généré. Par sa forte contamination en Pb et en Cu, le concentré risquera de d'être classé comme déchet dangereux et devra faire l'objet d'une gestion particulière (enfouissement chez Stablex à un coût

minimal de 200\$/t par exemple). Cette avenue sera nécessaire tant et aussi longtemps qu'une technologie de récupération des métaux ne traitera pas efficacement ce résidu. Le deuxième essai de calibration semble donner les résultats les plus intéressants. La production de concentré est évaluée à environ 2% de l'alimentation et sa teneur en Pb et en Cu est très élevée soit 27 074 mg/kg et 8 737 mg/kg respectivement. Pour le Pb, la concentration des mixtes de l'essai E-1 est plus faible de 22% par rapport à E-2 mais la production de concentré de ce dernier essai est alors évaluée à 6,5% ce qui engendre un coût de gestion du résidu 1,9 fois plus élevé. La teneur en Cu des mixtes ne suit pas la même tendance que celle en Pb. En effet, les mixtes de E-2 sont moins contaminées que celles de E-1 et ce d'environ 45%. Il est toutefois possible de douter de cette valeur étant donné l'écart si important. En traduisant ces valeurs en enlèvement dû uniquement aux métaux présents dans le concentré, il est possible de remarquer que l'enlèvement du Pb est relativement semblable pour les essais E-1 et E-2 avec 11,5% et 12,2% respectivement. Cependant, l'essai E-1 a un rendement supérieur à celui de E-2 pour le Cu et pour le Zn, soit de 27,9% et 3,8% pour E-1 et 11,5% et 1,3% pour E-2. En considérant tous les facteurs, il semble plus avantageux de choisir l'option E-2 qui génère un tonnage réduit de concentré à forte teneur en métaux.

La totalité des deux barils de sol S-12 excavé au site de la Pointe-aux-Lièvres a subi le pré-traitement à l'usine pilote du CRM soit le tamisage à l'eau à 2 mm puis le traitement gravimétrique à la spirale avec la calibration de l'essai E-2. Le tableau 3.11 donne les concentrations en métaux de l'alimentation de la spirale, du concentré récupéré et du rejet qui constitue le sol qui servira aux essais de solubilisation chimique et de biolixiviation.

En comparant le rejet et l'alimentation, il est possible de constater que seul le Pb a avantageusement été récupéré par la séparation. En effet, un enlèvement de 19,9% du Pb peut être déterminé en considérant une concentration initiale de 5251 mg/kg et une concentration finale du rejet de 4207 mg/kg. Contrairement aux essais de calibration et à l'essai au tétrabromoéthane, le Cu ne semble pas avoir subi d'enlèvement significatif malgré une teneur trois fois plus élevée retrouvée dans le concentré. Il est difficile d'expliquer ce phénomène puisque les concentrations

Tableau 3.11 : Contenu en métaux de l'alimentation, du concentré et du rejet ainsi que l'enlèvement des métaux suite au traitement du sol S-12 (<2 mm) par spirale.

Fraction	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Alimentation	5 251	1 711	3 543
Concentré	20 316	5 508	3 299
Rejet (sol à traiter)	4 207	1 812	3 812
% enlèvement*	19,9	-5,9	-7,6
% enlèvement**	7,3	6,1	1,8

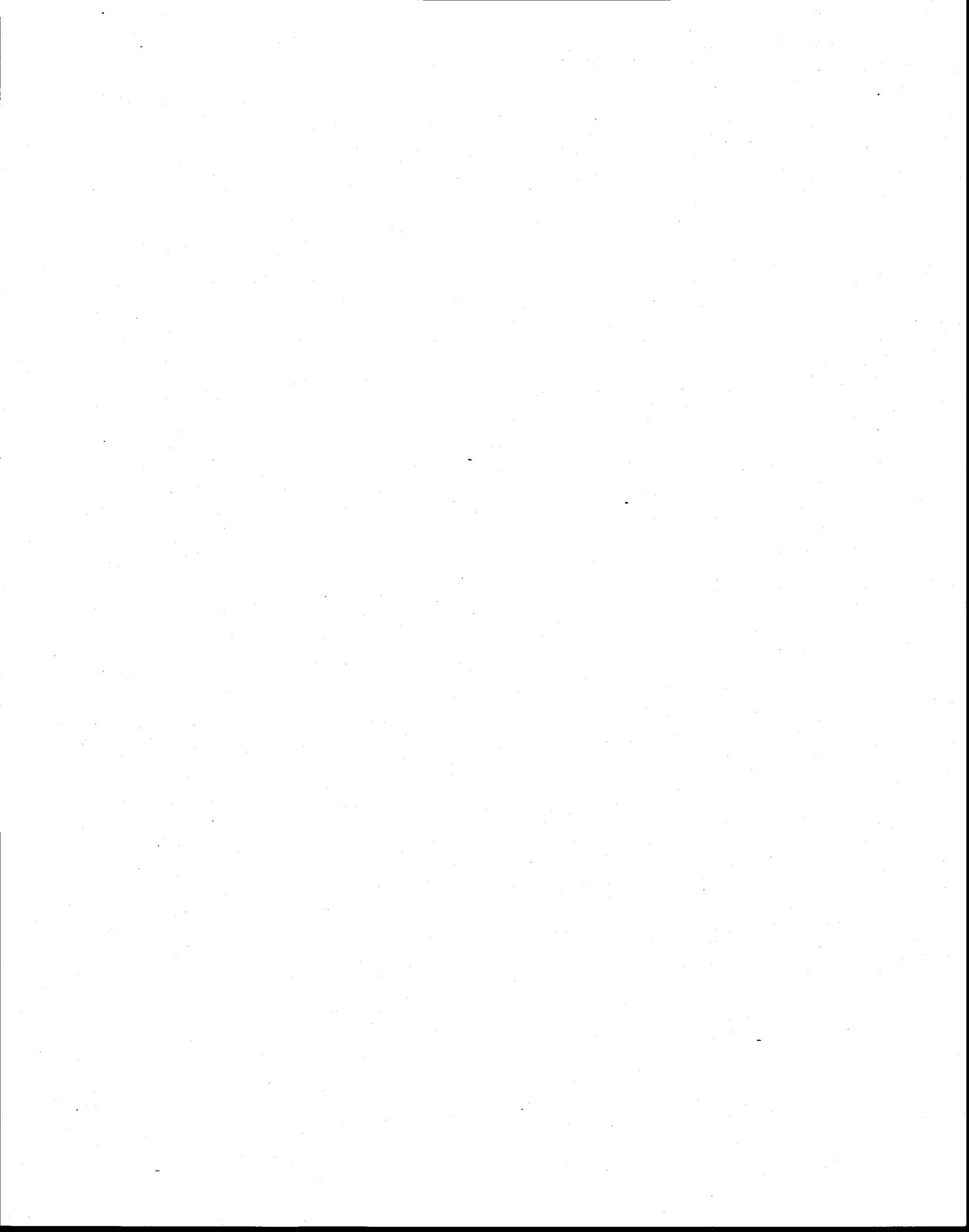
$$* : \text{Enlèvement calculé selon } \frac{(\text{Alimentation} - \text{Rejet})}{\text{Alimentation}} \times 100$$

$$** : \text{Enlèvement calculé selon } \frac{(\text{Métal ds alimentation} - \text{Métal ds concentré})}{\text{Métal ds alimentation}} \times 100$$

en Cu du sol S-12 servant d'alimentation aux différents essais de séparation gravimétrique ne semblent pas différer significativement: 1639 mg/kg et 1847 mg/kg pour les essais au tétrabromoéthane (tableau 3.9), 1743 mg/kg pour les essais de calibration de la spirale (tableau 3.10) et 1711 mg/kg pour les essais à la spirale calibrée (tableau 3.11). Chaque valeur représente la moyenne des analyses sur les digestions du sol en triple exemplaire, ce qui devrait générer des concentrations représentatives. Il en est de même pour les analyses concernant le rejet. En effet,

afin d'effectuer une interprétation plus juste des résultats obtenus durant les huit mois de travaux, la concentration du rejet est la moyenne de la totalité des analyses effectuées sur le sol S-12 « spiralé » (traité à la spirale). Pour le Zn, aucun enlèvement significatif n'est observé mais dans ce cas la situation n'est pas étonnante puisque les essais précédents n'avaient pas montré de lien entre le Zn et la densité des particules.

Le concentré récupéré correspond à 1,9% de l'alimentation de la spirale et permet ainsi un enlèvement de 7,3 % de Pb, de 6,1% du Cu et 1,8% du Zn. Un écart important entre l'enlèvement du Pb par rapport au concentré et l'enlèvement calculé à partir des concentrations de l'alimentation et du rejet peut être expliqué par les mesures peu fiables du concentré. Après un mélange vigoureux du concentré humide (85% solides totaux), quatre digestions ont généré la moyenne de 20 316 mg/kg de Pb dans le concentré. La présence d'un si grand nombre de particules métalliques dans les échantillons peut engendrer des variations importantes dans les analyses et sans doute un plus grand nombre de digestions serait nécessaire pour obtenir une valeur représentative de l'enlèvement des métaux effectué par la spirale.



3.4 Résultats et discussion des essais de solubilisation en erlenmeyers

Ces essais en cuvée de 300 ml permettront d'abord de déterminer les conditions nécessaires à la biolixiviation. Le type de substrat énergétique énergétique ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et FeCl_3), la présence dans le sol d'organismes indigènes utiles, les effets sur la solubilisation des métaux du pourcentage de solides totaux, de la température et de la pré-acidification du sol ne sont que quelques facteurs étudiés lors de ces essais. Il est important de noter que les sols utilisés pour les essais en erlenmeyers ont subi uniquement le tamisage à 2 mm. La séparation gravimétrique par spirale n'a pas encore été tentée à ce stade-ci.

3.4.1 Acclimatation des souches aux sols S-8, S-12 et S-16

3.4.1.1 Acclimatation des souches avec FeCl_3 aux sols S-8, S-12 et S-16

La souche de départ utilisée est une souche acclimatée aux sédiments du Canal Lachine dans le fleuve St-Laurent avec comme substrat énergétique énergétique le FeCl_3 . Des travaux antérieurs ont prétendu avoir réussi à acclimater les micro-organismes à l'importante concentration de chlorures qui découle de l'ajout de 2% Fe sous forme de FeCl_3 par gramme sec de sol. De plus, les micro-organismes tels *Thiobacillus ferrooxidans* exigent le Fe^{2+} dans le milieu afin de tirer son énergie de l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} . Or, le FeCl_3 ajoute du fer ferrique dans le milieu et s'il n'est pas transformé en Fe^{2+} par voie chimique (section 1.3.1.1) les micro-organismes ne pourront se développer. Les essais utilisant le FeCl_3 serviront à vérifier le caractère biologique d'un procédé de lixiviation avec FeCl_3 bien qu'il semble à prime abord, improbable que les micro-organismes puissent s'acclimater à l'importante concentration de chlorures (3550 ppm) et au manque de Fe^{2+} .

Les souches ont été acclimatées aux trois types de sol soit S-8, S-12 et S-16. Les paramètres de pH et de POR étaient mesurés quotidiennement et l'acclimatation se faisait en ajoutant une fois par deux jours 20% (v/v) de sol à 3% de solides totaux acidifié à pH 4 avec H_2SO_4 et en ajoutant 2%

Fe (p/p) sous forme de FeCl_3 correspondant au poids de sol ajouté. Le volume total de l'inoculum est toujours maintenu constant durant l'acclimatation ce qui permet l'élimination progressive de la matrice sédiment. La figure 3.7 présente l'évolution du pH et du POR au cours d'une période de 21 jours.

La souche entreposée au réfrigérateur depuis 1993 présente des caractéristiques intéressantes après seulement une journée d'agitation à température ambiante. Le troisième jour, les souches sont jugées assez viables et reçoivent la première dose de sol à 3% de solide totaux acidifié à pH 4 avec H_2SO_4 et le substrat énergétique FeCl_3 . Les paramètres varient très peu d'une journée à l'autre, mais à compter du cinquième jour, une hausse du pH et une baisse du POR est remarquée. Il est probable que la quantité de sol devienne significative et que ces les variations dans les paramètres soient l'effet de cette nouvelle matrice avec une importante capacité tampon. Cependant, cette situation n'est pas alarmante puisque pour les trois sols, les pH se situent autour de 2,5 et les POR autour de 550 mV, ce qui correspond à des valeurs plus que satisfaisantes (Wong et Henry 1983; Zagury et al. 1994). Les souches sont considérées comme étant acclimatées aux sols S-8, S-12 et S-16 au bout de trois semaines puisque les paramètres demeurent constants et que le volume total de l'inoculum a été entièrement renouvelé 1.8 fois. En théorie, il ne reste plus aucune trace de sédiment. Les paramètres stables des inoculi sont pH 2,25 et 612 mV pour S-8, pH 2,65 et 593 mV pour S-12 et pH 2,43 et 619 mV pour S-16. Tel que mentionné plus haut, le terme acclimatation est utilisé même si cette acclimatation demeure peu probable.

3.4.1.2 Acclimatation des souches avec $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aux sols S-8, S-12 et S-16

Les souches utilisées ont été entreposées depuis 1993 dans un réfrigérateur à 4°C et sont acclimatées à des sédiments fluviaux avec pour substrat énergétique le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La méthode d'acclimatation de ces souches est identique à celle présentée à la section 3.3.1.1 avec le FeCl_3 . La période d'acclimatation est aussi de 21 jours avec un ajout de 20% (v/v) de sol à 3% de solides totaux acidifié à pH 4 avec H_2SO_4 et un ajout de 20% (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ correspondant au poids sec du sol ajouté. La figure 3.8 donne l'évolution du pH et du POR au cours de l'acclimatation.

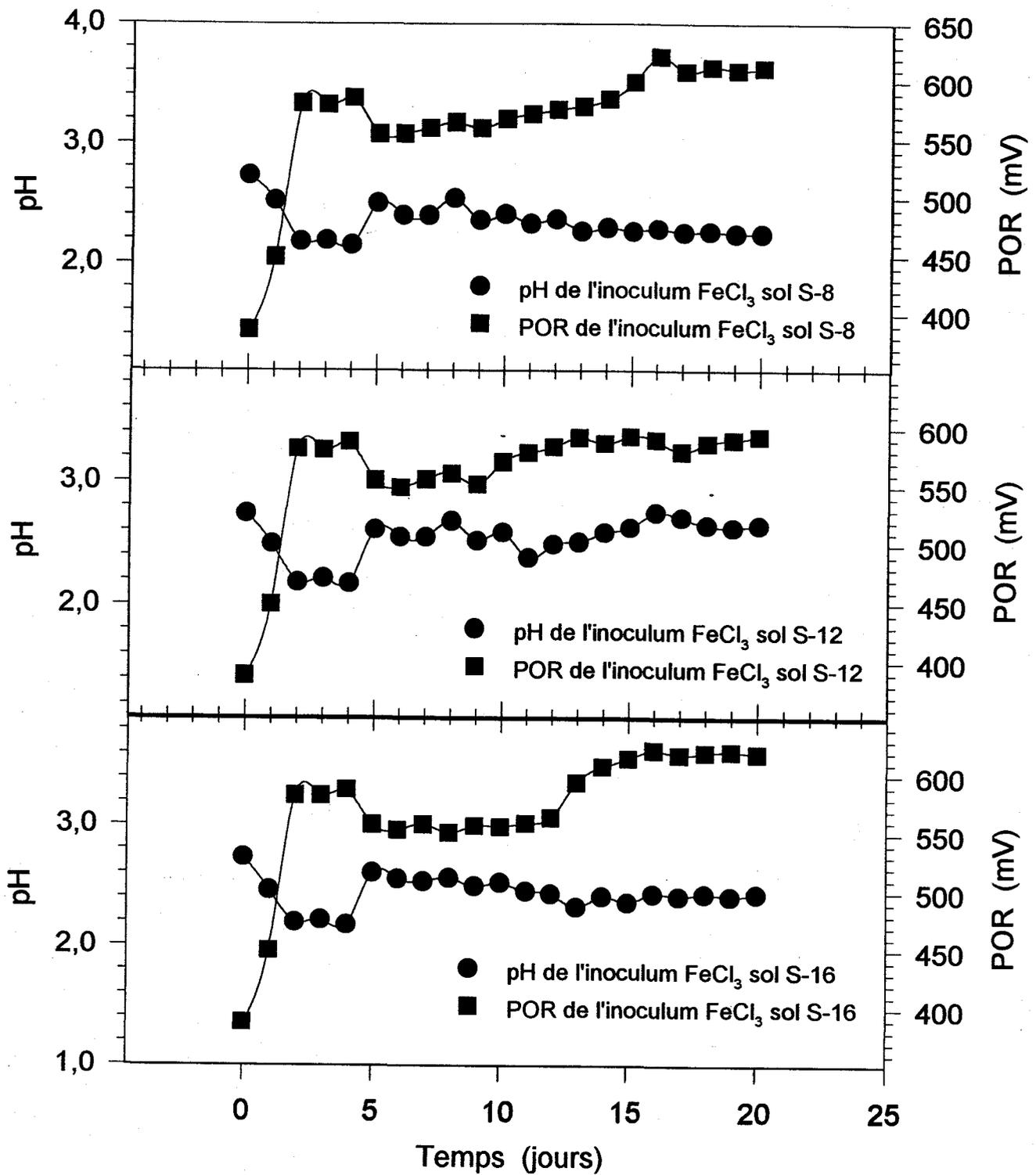


Figure 3.7 : Acclimatation de l'inoculum avec FeCl₃ aux sols S-8, S-12 et S-16 non spiralés.

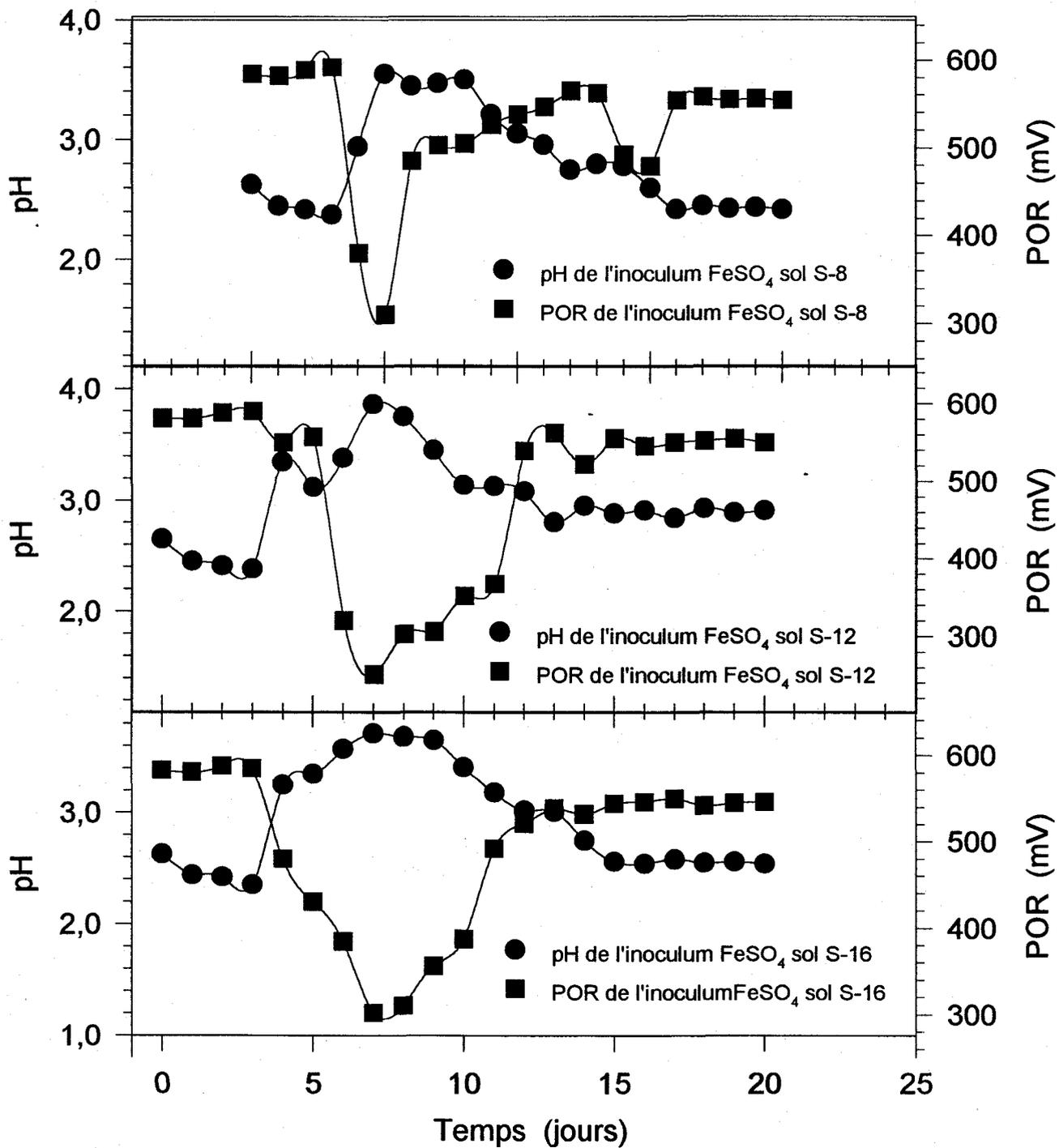


Figure 3.8 : Acclimatation de l'inoculum avec $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aux sols S-8, S-12 et S-16 non spiralés.

Les pH obtenus sont plus élevés que ceux des souches avec le FeCl_3 . En effet, les valeurs observées varient entre pH 2,6 et pH 3,0 alors que le pH était rarement supérieur à 2,6 dans le cas des souches avec le FeCl_3 . Les valeurs de POR sont aussi légèrement inférieures avec une moyenne de 550 mV comparativement à 608 mV pour les souches avec le FeCl_3 . Il faut tenir compte du fait que le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ utilisé possède un pH de 3,35 et un POR de 293 mV alors que le FeCl_3 est un produit beaucoup plus acide ($\text{pH} < 1$) et un puissant oxydant avec un POR de 600 mV à 700 mV. La capacité tampon inhérente aux sols étudiés lutte contre toute baisse de pH qu'elle soit engendrée par l'ajout de produits chimiques acides ou qu'elle soit le résultat de l'activité des micro-organismes tels *Thiobacillus ferrooxidans*. La souche acclimatée aux sols de Pointe-aux-Lièvres a donc un pouvoir limité sur la baisse du pH du sol et l'ajout de FeCl_3 aide à briser la capacité tampon du sol, ce qui a pour effet de diminuer le pH de l'inoculum de façon plus prononcée. Au bout de 20 jours d'acclimatation, des paramètres stables sont obtenus soit un pH de 2,42 et un POR de 554 mV pour le sol S-8, un pH de 2,91 et un POR de 550 mV pour le sol S-12 et un pH de 2,54 et un POR de 546 mV pour le sol S-16.

3.4.2 Détermination du caractère biologique ou chimique de la solubilisation des métaux par l'inoculum avec FeCl_3

Cet essai vise à déterminer si la solubilisation des métaux par l'inoculum avec FeCl_3 est obtenue par des mécanismes biologiques ou bien par réactions chimiques. L'essai I-1 qui comporte une pré-acidification du sol à 3% de solides totaux à pH 4 avec H_2SO_4 , 20% (v/v) d'inoculum et un ajout de 2% Fe (p/p) de FeCl_3 est comparé à l'essai I-2 où le mélange sol-inoculum pré-acidifié à pH 4 a été stérilisé à l'autoclave avant l'ajout du FeCl_3 dans les mêmes proportions que l'essai I-1. Les résultats sont présentés aux figures 3.9 et 3.10.

En regardant les valeurs de pH des deux essais, il est possible de remarquer la stabilité du pH de l'essai stérile. En effet, après 8 heures, le pH se maintient à 2,5 tout au long de l'expérience. Le pH de l'essai I-1 est aussi relativement stable mais à un niveau un peu plus élevé soit à pH 3,2 environ. Il est possible que la stérilisation à l'autoclave ait modifié les propriétés du sol telle sa

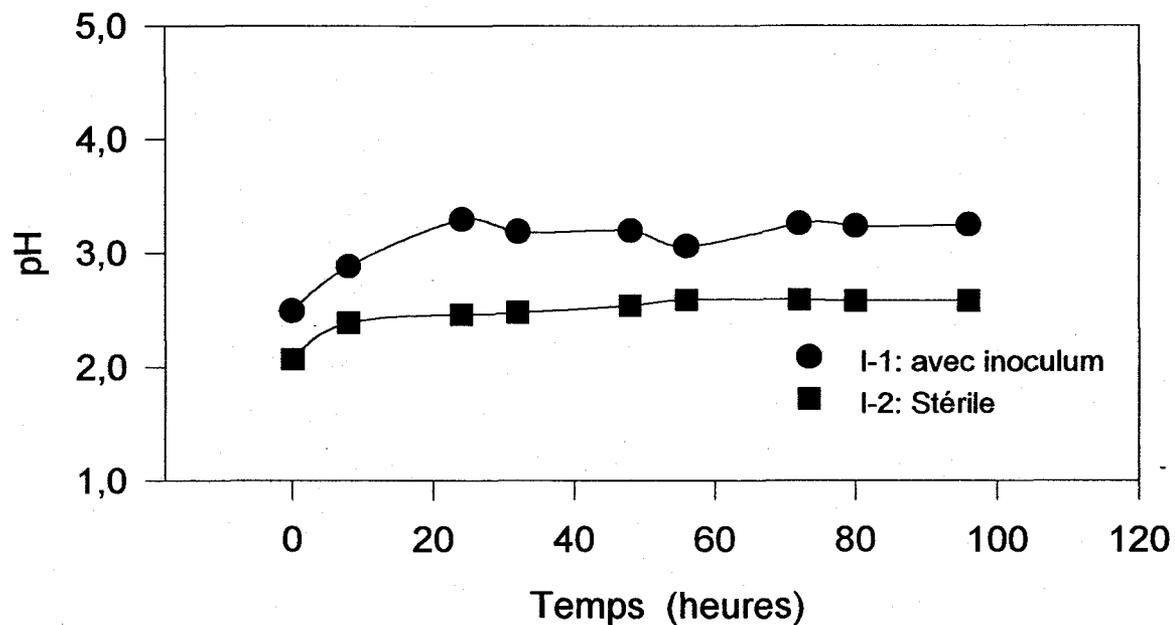


Figure 3.9 : Évolution du pH des essais avec inoculum (I-1) et stérile (I-2) avec le sol S-12 non spiralé.

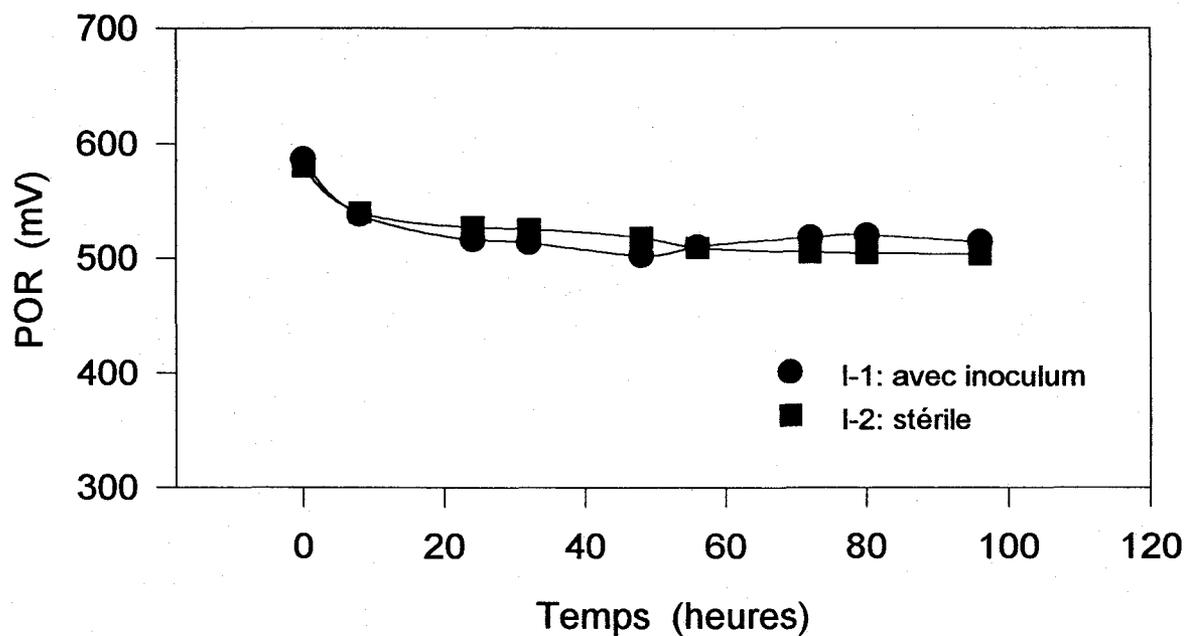


Figure 3.10 : Évolution du POR des essais avec inoculum (I-1) et stérile (I-2) avec le sol S-12 non spiralé.

capacité tampon et que le FeCl_3 est maintenant en mesure de maintenir le pH à des valeurs aussi basses. Les courbes de POR de chacun des essais se confondent pratiquement. Ceci met en doute le caractère biologique de ce procédé puisque les mêmes conditions de lixiviation peuvent être obtenues en l'absence de microorganismes (essai stérile).

3.4.3 Essais de biolixiviation par l'inoculum avec $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La biolixiviation employant une souche acclimatée avec $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comme substrat énergétique a fait l'objet de plusieurs travaux dans le domaine des boues d'épuration et des sédiments du fleuve (Couillard et al. 1990a; Chartier 1992; Zagury et al. 1994). Des travaux pour démontrer la nature biologique d'un procédé au $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ n'ont pas été entrepris dans le cadre de ce mémoire puisque la baisse du pH et la hausse du POR sont directement liées à l'activité biologique.

Plusieurs essais ont été effectués sur le sol S-8 non spiralé afin de découvrir si des microorganismes indigènes utiles à la biolixiviation des métaux sont présents dans le sol, de déterminer si la pré-acidification du sol est nécessaire, de voir l'influence de l'augmentation du pourcentage de solides totaux du milieu sur la solubilisation des métaux dans le but d'avoir un procédé à capacité nominale plus élevée sans entraîner une hausse du coût des équipements. De plus, le facteur température sera étudié afin de déterminer la robustesse du procédé durant les saisons plus froides et enfin, la quantité de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sera réduite afin d'observer l'effet de la diminution du Fe^{2+} sur l'activité biologique.

3.4.3.1 Détermination de la présence de micro-organismes indigènes

Pour permettre le développement des micro-organismes indigènes, un premier essai (II-1) à 3% de solides totaux comprend un ajout de 20% (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sans ajout d'inoculum. La comparaison sera faite avec un second essai (II-2) qui comporte les mêmes caractéristiques que l'essai II-1, mais qui contient en plus 20% (v/v) d'inoculum acclimaté au sol S-8 et avec $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Chacun de ces essais a subi une pré-acidification de 60 minutes à pH 4 avec H_2SO_4 . Les figures 3.11 et 3.12 donnent les mesures de pH et de POR des deux essais.

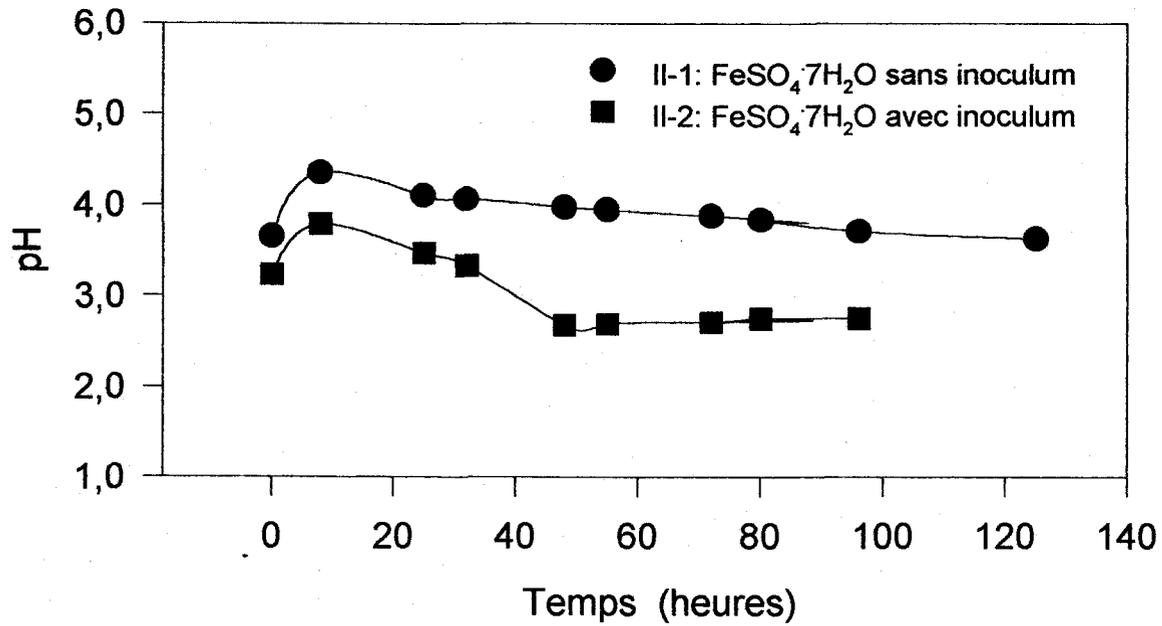


Figure 3.11 : Évolution du pH des essais sans inoculum (II-1) et avec inoculum (II-2) lors de l'étude de la souche indigène dans le sol S-8 non spiralé.

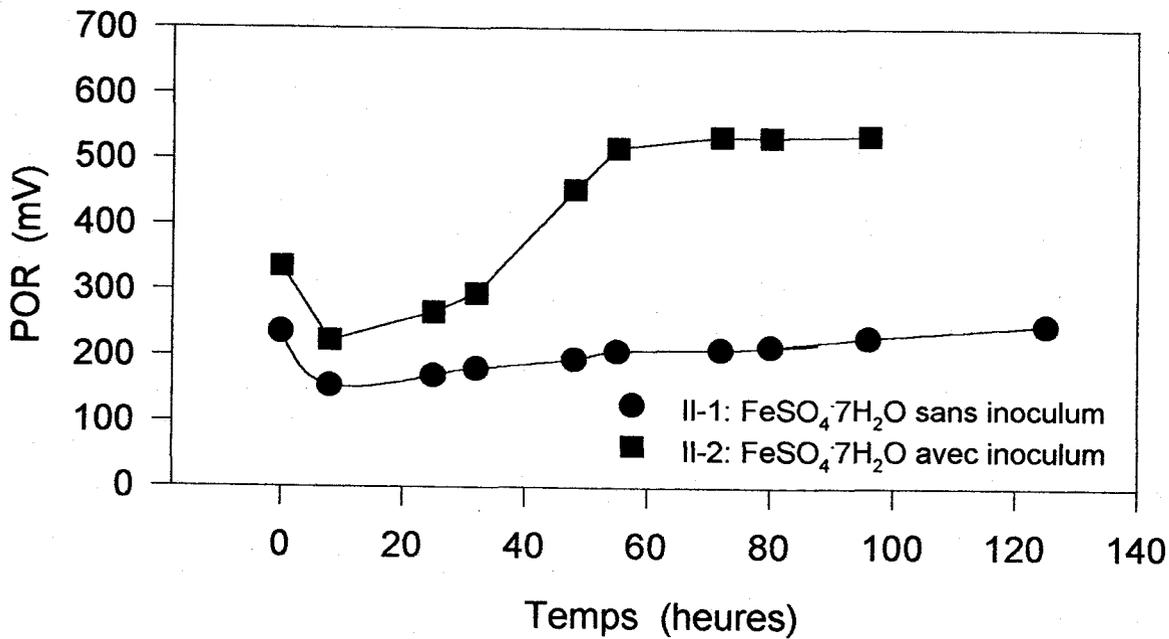


Figure 3.12 : Évolution du POR des essais sans inoculum (II-1) et avec inoculum (II-2) lors de l'étude de la souche indigène dans le sol S-8 non spiralé.

Étant donné que le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ n'a pas le pouvoir acide et oxydant du FeCl_3 , il n'est pas directement responsable de la hausse du POR et de la baisse du pH du milieu.

L'évolution du pH de l'essai II-2 (avec inoculum) témoigne de la présence des micro-organismes puisque après 32 heures de traitement, le pH descend sous pH 3 pour finalement atteindre un pH de 2,75. Après 125 heures, le pH de l'essai II-1 n'atteint toujours pas pH 3. L'étude du POR des deux essais semble corroborer les conclusions tirées d'après les variations du pH. En effet, au moment où le pH de l'essai II-2 devient plus faible que 3, le POR augmente soudainement pour atteindre 537 mV après 96 heures. Le POR de l'essai II-1 sans inoculum ne montre pas de hausse marquée et atteint à peine les 250 mV après 125 heures.

Selon ces résultats, il semble convenable de dire que le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ permet le développement des micro-organismes de l'inoculum ajouté générant ainsi des conditions de solubilisation des métaux après 48 heures d'agitation. Il est cependant difficile de conclure quant à la présence de souches indigènes utiles à la biolixiviation. Pour déterminer la présence de micro-organismes indigènes, un second essai suivant la même méthodologie que l'essai II-1 (3% de solides totaux, pré-acidification à pH 4 avec H_2SO_4 et 20% (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sera effectué. Cette fois, l'essai est suivi sur une période de temps beaucoup plus longue et le volume de l'essai est plus important pour réduire les effets de l'évaporation. La figure 3.13 donne l'évolution des paramètres de pH et POR.

Au temps 165 heures, aucun signe d'activité biologique n'est perceptible avec des valeurs moyennes de 4,13 de pH et de 173 mV de POR. Après 210 heures, le POR est 2,3 fois plus élevé que sa valeur initiale et le pH commence une descente significative. Le pH et le POR atteignent 2,32 et 582 mV après 294 heures (12 jours). Ces résultats permettent de croire en la présence de micro-organismes favorisant le développement de conditions de lixiviation des métaux dans le sol.

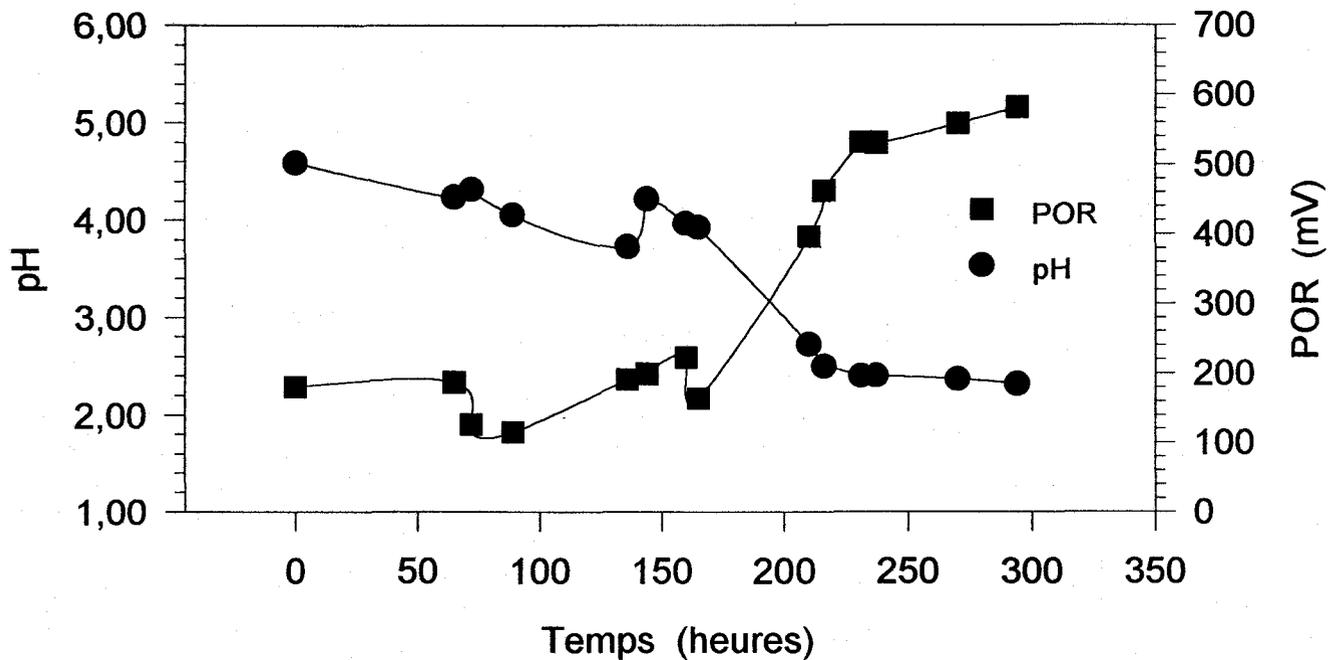


Figure 3.13 : Évolution du pH et du POR de l'inoculum indigène dans le sol S-8 non spiralé.

3.4.3.2 Justification de la pré-acidification du sol à pH 4

Pour vérifier la nécessité de la pré-acidification du sol avant le traitement biologique, l'essai II-2 qui comprend la pré-acidification à pH 4 avec H_2SO_4 , 20% (v/v) d'inoculum et 20% (p/p) de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ est comparé à l'essai II-3, identique à l'essai II-2, mais sans pré-acidification. Les courbes de pH et de POR de ces deux essais présentées aux figures 3.14 et 3.15 illustrent bien le retard que prend l'essai II-3 avant de rejoindre les conditions optimales.

Le pH de l'essai II-2 nécessite 48 heures pour atteindre un pH moyen de 2,7 alors que l'essai sans pré-acidification requiert 80 heures pour avoir un pH inférieur à 3. Le même effet est remarqué selon les courbes de POR. Durant les premiers 48 heures, le POR de l'essai II-2 passe de 295 mV à 453 mV pour finir à 537 mV alors que cette hausse marquée du POR de l'essai II-3 n'est visible qu'après 96 heures de traitement. Ce délai peut s'expliquer par le fait que la baisse de pH du sol soit le résultat de la production de H_2SO_4 par les micro-organismes. Sans pré-acidification, le

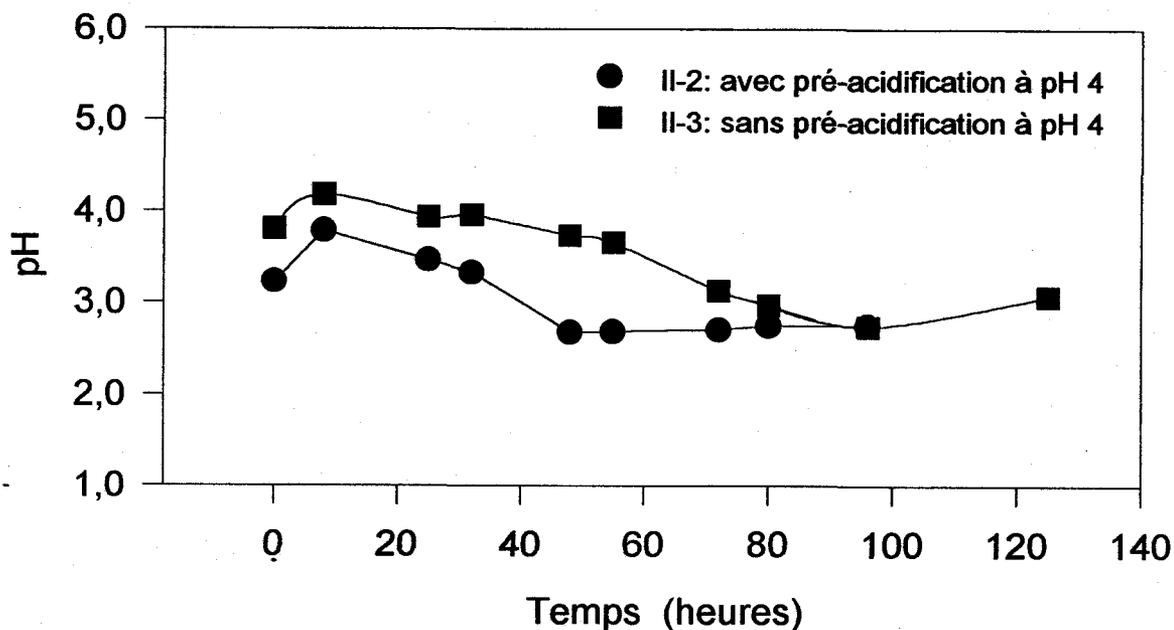


Figure 3.14 : Évolution du pH des essais avec pré-acidification à pH 4 (II-2) et sans pré-acidification (neutre : II-3) avec le sol S-8 non spiralé.

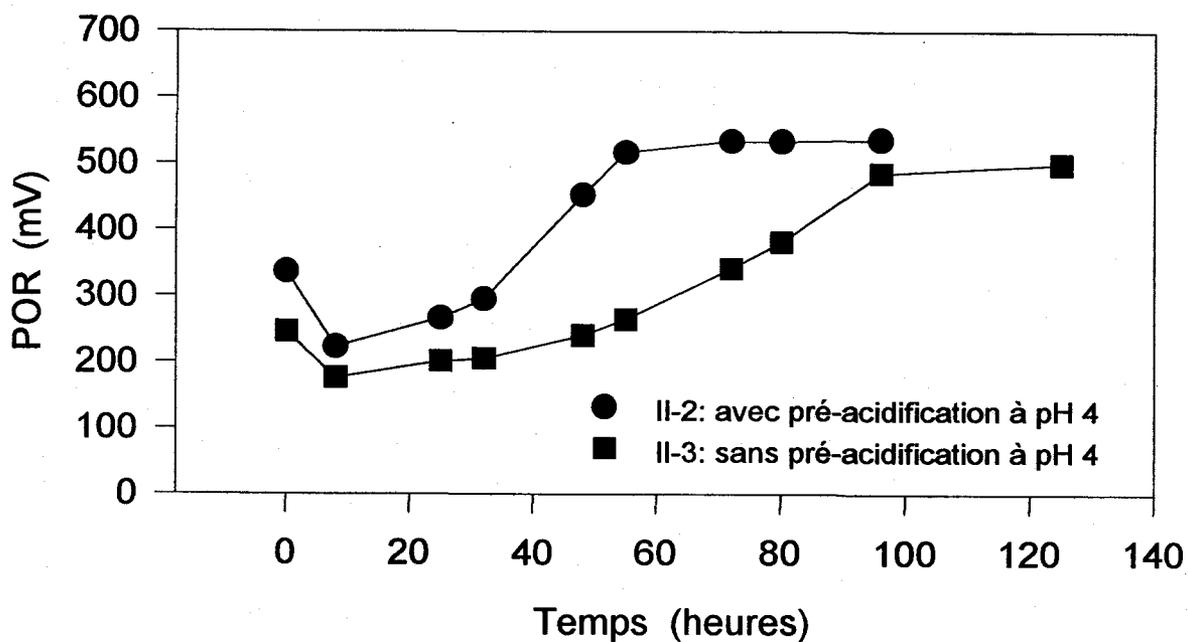


Figure 3.15 : Évolution du POR des essais avec pré-acidification à pH 4 (II-2) et sans pré-acidification (neutre : II-3) avec le sol S-8 non spiralé.

développement des bactéries acidophiles est difficile puisque le pH du milieu est trop élevé. Ainsi, la production biologique d'acide est plus faible au début de l'essai. De plus, l'important pouvoir tampon du sol qui n'a pas subi de pré-acidification résiste plus longtemps à l'action microbienne avant que la production d'acide soit suffisante pour le briser, ce qui peut expliquer l'évolution lente des paramètres. Ces résultats démontrent bien que l'étape de pré-acidification permet de réduire le temps de séjour en bio-réacteur en mode cuvée.

3.4.3.3 Effet du pourcentage de solides totaux sur l'efficacité de la biolixiviation

Les pourcentages de solides totaux étudiés sont 3% (essai II-2), 5% (essai II-4) et 10% (essai II-5). Les figures 3.16 et 3.17 illustrent l'évolution des paramètres. Chaque essai a subi une pré-acidification à pH 4 avec H_2SO_4 et contient 20% (p/p) de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ et 20% (v/v) d'inoculum. Au temps 0, les pH des essais à 5% et 10% de solides totaux sont plus faibles que celui de l'essai à 3% de solides totaux, mais ceci peut être uniquement dû à un surplus d'acide lors de la pré-acidification à pH 4. Après 8 heures, une hausse du pH est notée pour tous les essais. Dans le cas de l'essai II-2 à 3% de solides totaux, le pH diminue tout au long de l'expérience pour se stabiliser après 48 heures à pH 2,69. Le POR connaît une hausse significative en atteignant une valeur de 453 mV après 48 heures. Ces conditions sont typiques de la biolixiviation à 3% de solides totaux.

L'augmentation du pourcentage de solides totaux semble avoir un effet néfaste sur l'évolution des paramètres, surtout pour l'essai à 10%. En effet, après 96 heures, le pH et le POR sont demeurés constants tout au long de l'expérience avec un pH moyen de 3,98 et un POR moyen de 180 mV. De telles conditions peuvent s'avérer défavorables à la lixiviation de certains métaux. Dans le cas de l'essai à 5%, le POR atteint une valeur intéressante après 125 heures de traitement avec 415 mV et le pH atteint sa valeur la plus basse après 96 heures avec 3,58. Du point de vue des paramètres, il semblerait que le procédé à 3% de solides totaux et 20% de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ soit plus efficace. Le temps de séjour nécessaire pour obtenir les conditions optimales de lixiviation est relativement court, soit de 48 heures. La concentration de Fe^{2+} provenant de l'ajout de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ dans l'essai à 3% de solides totaux est de 0,22% (2220 mg/L) alors qu'elle est de 0,37% (3700 mg/L) pour l'essai à 5% de S.T. et de 0,74% (7400 mg/L) pour l'essai à 10% de

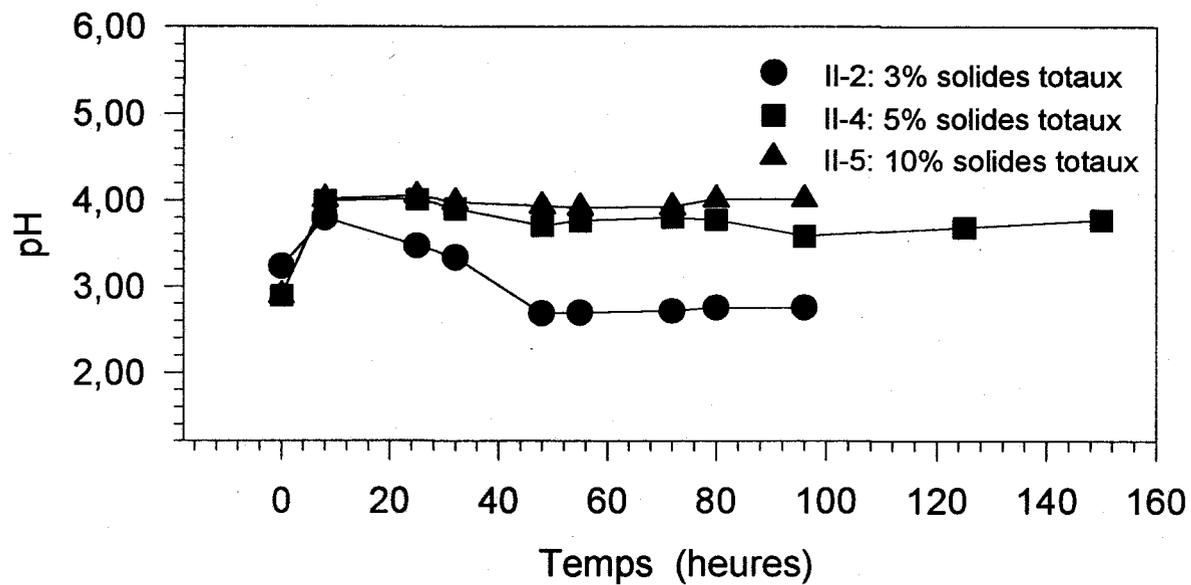


Figure 3.16 : Évolution du pH des essais à 3% (II-2), à 5% (II-4) et à 10% de solides totaux avec le sol S-8 non spiralé.

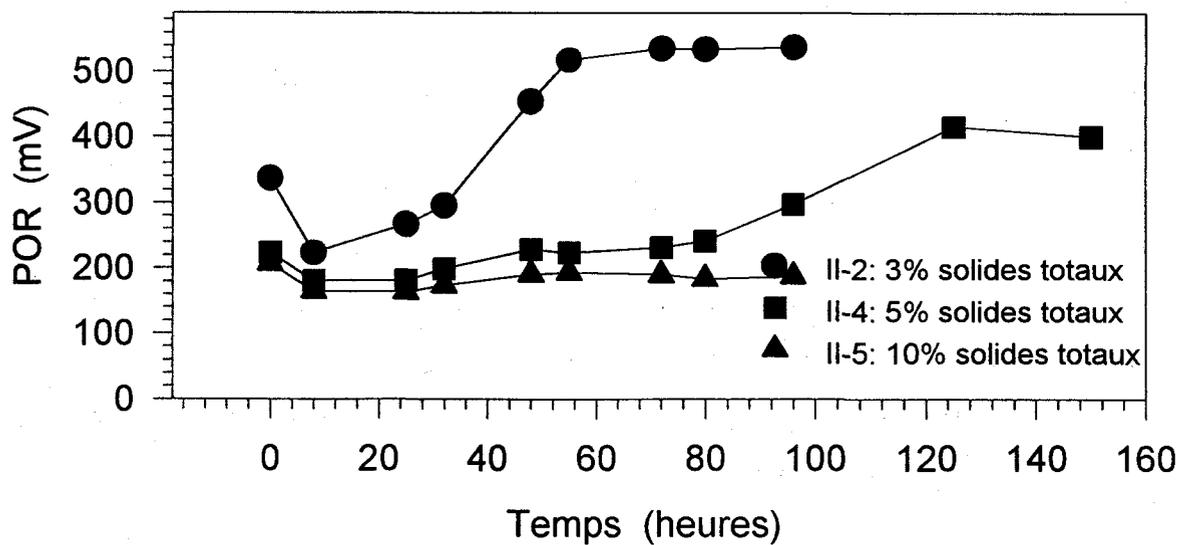


Figure 3.17 : Évolution du POR des essais à 3% (II-2), à 5% (II-4) et à 10% de solides totaux avec le sol S-8 non spiralé.

S.T. Bien que la concentration de Fe^{2+} augmente avec le pourcentage de solides totaux, ce n'est peut-être pas suffisant pour pallier l'augmentation de la quantité de sol dans le milieu.

Pour tenter de conclure sur l'effet des solides totaux, la figure 3.18 montre l'évolution de la solubilisation du Pb, du Cu et du Zn. Les courbes représentent le pourcentage de solubilisation des métaux afin de tenir compte de la quantité totale de métaux présents dans le milieu qui variera selon le pourcentage de solides totaux.

Dans le cas du Pb, la solubilisation est identique au temps initial pour les essais à 3% et 5% de solides totaux. La solubilisation du Pb diminue rapidement en fonction du temps, mais les rendements sont significativement supérieurs dans le cas de l'essai à 3% de solides totaux. L'essai à 10% de solides totaux possède une efficacité négligeable face au Pb avec un pourcentage de solubilisation moyen inférieur à 0,5%. L'importante quantité de sulfates introduits dans le milieu lors de la pré-acidification peut être responsable. En effet, l'analyse du soufre total soluble au temps initial de l'essai II-5 (après pré-acidification de l'essai à 10% S.T.) donne une concentration de 3066 mg/L alors qu'elle est de 765 mg/L pour l'essai II-2 (3% S.T.) et de 1788 mg/L pour l'essai II-4 (5% S.T.).

Pour le Cu et le Zn, la solubilisation est plus importante pour les essais à 5% et à 10% de solides totaux durant les 10 premières heures du traitement. Ceci peut être dû à la présence d'une plus importante quantité d'acide dans le milieu des essais II-4 (5% S.T.) et II-5 (10% S.T.) qui contiennent plus de sol à acidifier. La solubilisation maximale de ces deux métaux a lieu plus tard et à ce moment, l'essai à 3% de solides totaux est plus efficace dans le cas du Cu. À 72 heures, l'essai II-2 solubilise 70% du Cu alors que l'essai II-4 en solubilise 59%. Le Zn se comporte différemment puisque après 72 heures, le procédé à 5% devient plus efficace que celui à 3%. Après 96 heures de traitement, la solubilisation du Zn est de 51% pour l'essai à 3% de solides totaux et de 78% pour l'essai à 5% de solides totaux. Il est difficile d'affirmer avec certitude que la soudaine hausse de solubilisation du Zn lors de l'essai à 10% de solides totaux est valable, même si une tendance similaire peut être notée dans le cas du Cu.

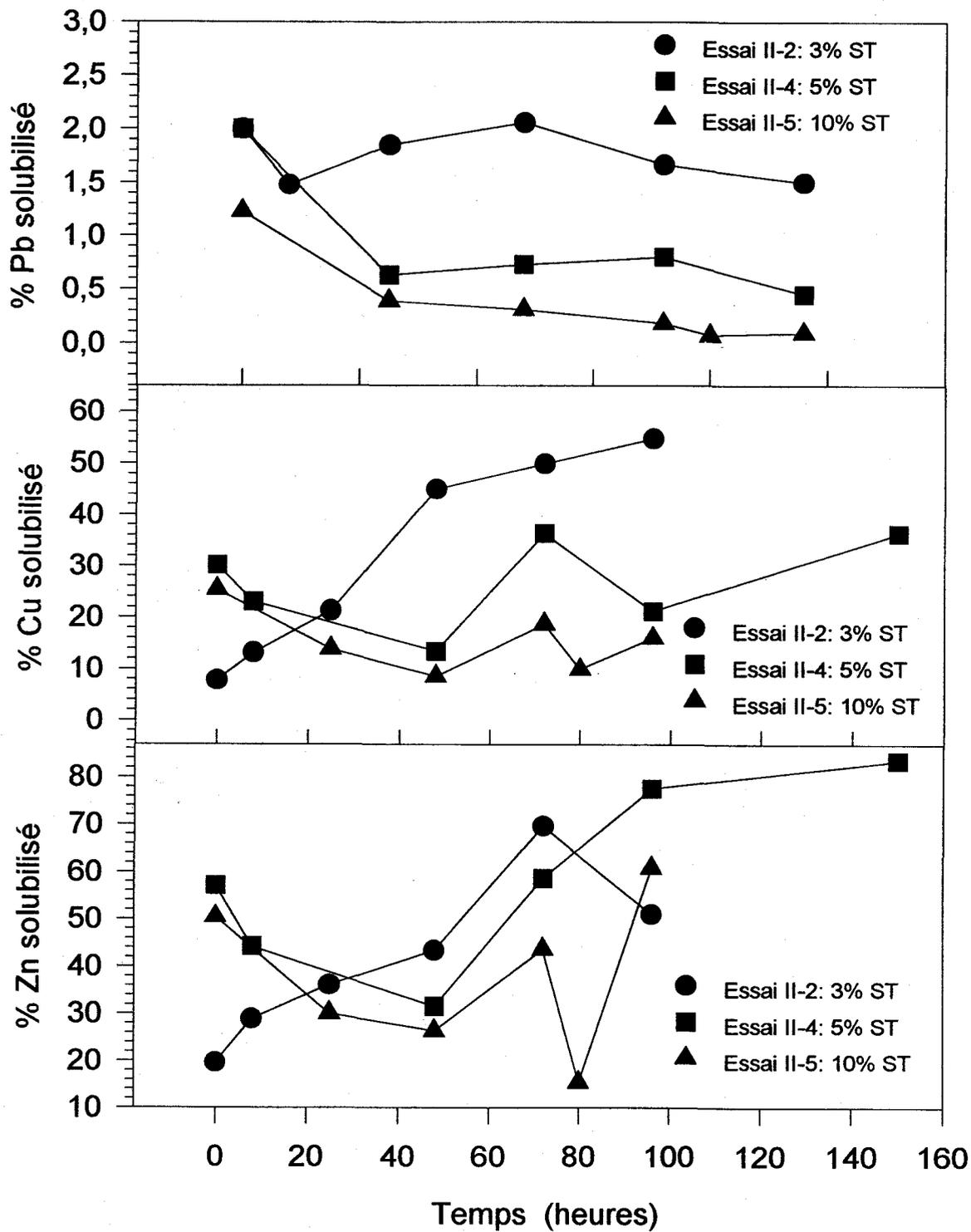


Figure 3.18 : Effet du pourcentage de solides totaux sur la solubilisation du Pb, du Cu et du Zn dans le sol S-8 non spiralé.

De façon générale, le procédé à 3% de solides totaux est plus efficace pour la solubilisation du Pb, du Cu et du Zn. Dans le cas d'une contamination en Zn surtout, l'augmentation du pourcentage de solides totaux peut être envisagée si le temps de séjour est lui aussi augmenté.

3.4.3.4 Effet de la température sur l'efficacité de la biolixiviation

Deux températures ont été étudiées soit 20°C et 8°C. Ces températures ambiantes ont été assurées par le contrôle de température des chambres environnementales du laboratoire de l'INRS-Eau. L'évolution des paramètres de ces essais sont présentés aux figures 3.19 et 3.20. Le pH optimal de l'essai II-6, essai à 20°C et à 3% de solides totaux, est atteint après 48 heures avec 2,49 alors que l'essai II-8 à 8°C prend plus de temps à atteindre un pH de 2,48, soit 80 heures. Étant donné les difficultés du développement des micro-organismes à une température si basse (Torma, 1986), un troisième essai à 8°C s'est fait à 2% de solides totaux pour voir si les résultats pouvaient être améliorés. Ainsi, après 48 heures, le pH minimum atteint est de 2,35. Il semble donc que l'effet néfaste de la faible température puisse être contré par une diminution du pourcentage de solides totaux.

En regardant l'évolution du POR des trois essais, il est possible de remarquer un délai entre les essais II-6 (20°C, 3% S.T.) et II-8 (8°C, 3% S.T.) puisque le POR maximum de l'essai à 20°C est atteint après 48 heures alors qu'il faut 96 heures pour l'essai à 8°C. Ici encore l'essai II-9 (8°C et 2% S.T.), montre une plus grande efficacité en atteignant un POR de 516 mV après 55 heures.

La solubilisation des métaux aux différentes températures est illustré à la figure 3.21. Dans tous les cas, la solubilité maximale du Pb a lieu dès le début de l'essai. L'essai II-9 (8°C et 2% S.T.) solubilise 5% du Pb alors que l'essai II-6 (20°C et 3% S.T.) en solubilise environ 3%. La diminution de 25% du soufre total soluble dans l'essai à 2% de solides totaux par rapport à l'essai à 3% de solides totaux peut favoriser la solubilisation du Pb. La solubilité maximale du Cu est observée après 72 heures de traitement pour chacun des essais. Les essais II-6 et II-9 semblent équivalents avec 49,5% et 54,0% de solubilisation respectivement alors que l'essai II-8 (8°C et 3% S.T.) ne solubilise que 30% du Cu pour une même durée de traitement. Dans le cas du Cu, il

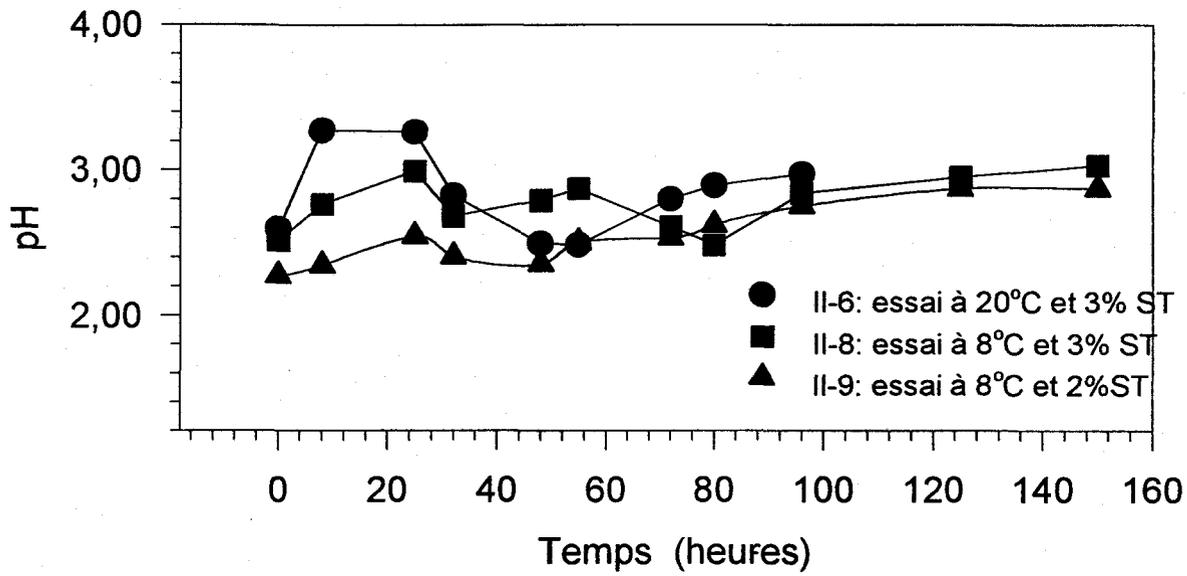


Figure 3.19 : Évolution du pH des essais à 20°C et 3% S.T. (II-6), à 8°C et 3% S.T. (II-8) et à 8°C et 2% S.T. (II-9) avec le sol S-8 non spiralé.

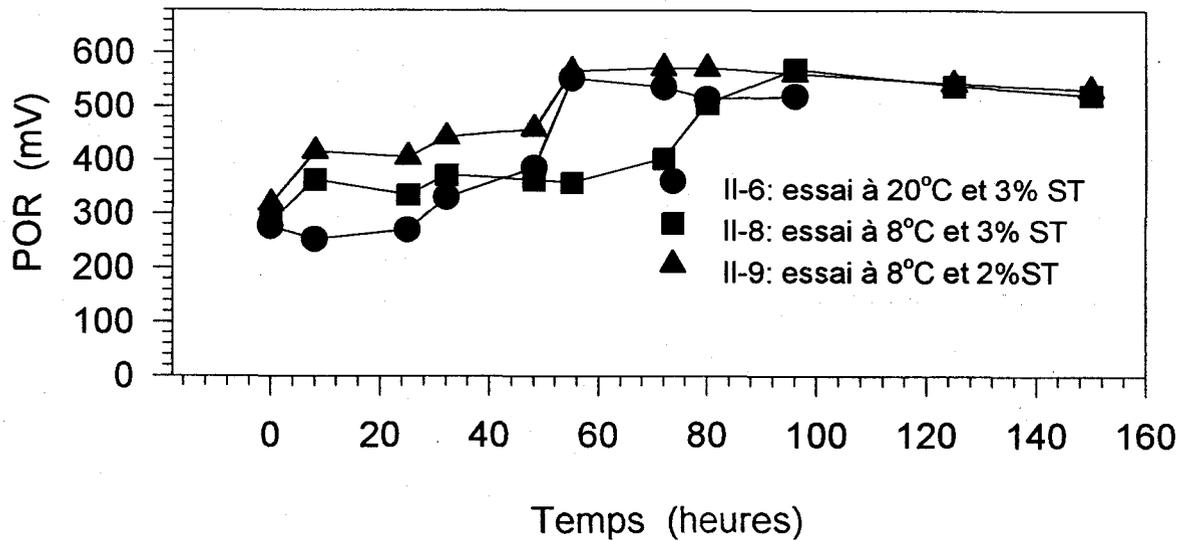


Figure 3.20 : Évolution du POR des essais à 20°C et 3% S.T. (II-6), à 8°C et 3% S.T. (II-8) et à 8°C et 2% S.T. (II-9) avec le sol S-8 non spiralé.

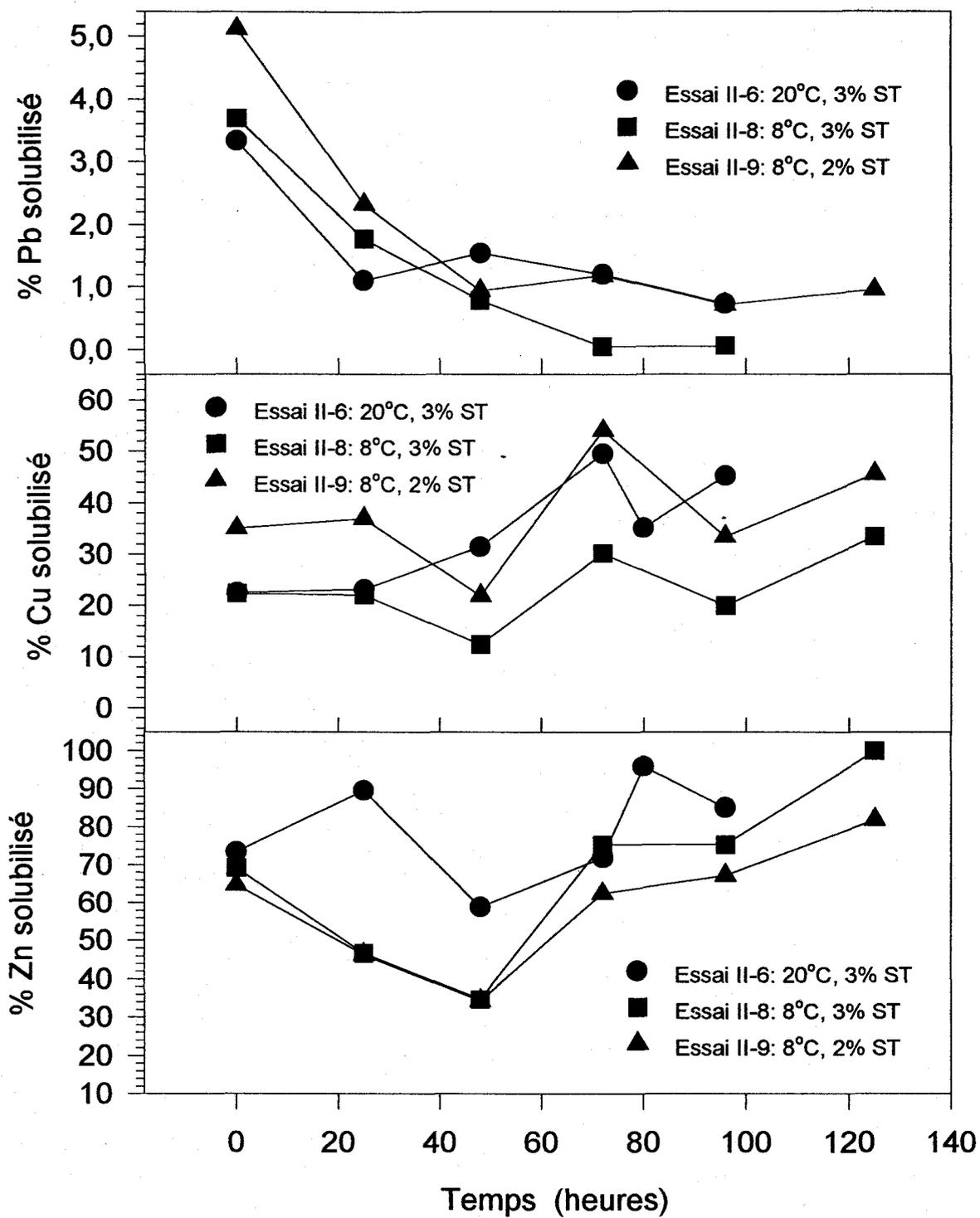


Figure 3.21 : Effet de la température sur la solubilisation du Pb, du Cu et du Zn dans le sol S-8 non spiralé.

serait possible de contrer les effets du froid en diminuant le pourcentage de solides totaux afin d'assurer un pourcentage d'enlèvement constant de ce métal.

La solubilisation du Zn lors de l'essai II-9 est significativement inférieure à la lixiviation du Zn lors de l'essai II-6 à 20°C. Après 96 heures de traitement, l'essai II-6 solubilise 85% du Zn alors que l'essai II-9 n'en solubilise que 67%. Après 96 heures, la solubilisation du Zn lors de l'essai à froid et à 3% de solides totaux semble augmenter significativement. L'augmentation du temps de séjour semble ainsi corriger l'effet de la baisse de température dans le cas du Zn.

De façon générale, les valeurs des paramètres ne démontrent pas une inhibition totale de la croissance des micro-organismes par la baisse des températures ambiantes jusqu'à 8°C. Le fonctionnement du procédé biologique peut être assuré par une diminution du pourcentage de solides totaux et/ou une augmentation du temps de séjour en réacteur.

3.4.3.5 Effet du pourcentage du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur l'efficacité de la biolixiviation

Afin de diminuer les coûts du procédé reliés au substrat énergétique, la teneur en $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été réduite à 10% (p/p) (essai II-7). Cet essai sera comparé aux résultats de l'essai II-6 qui utilise 20% (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Les travaux effectués sur les boues d'épuration ont montré que le pourcentage de substrat pouvait descendre jusqu'à 5% sans trop compromettre l'efficacité de la biolixiviation (Couillard et al. 1990a; Chartier 1992). Les figures 3.22 et 3.23 donnent l'évolution du pH et du POR.

Après 25 heures, les écarts entre le pH des essais ainsi qu'entre les valeurs de POR deviennent de plus en plus significatifs. Avec 10% (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (essai II-7), le pH et le POR sont pires que ceux de l'essai à 20% (p/p) (essai II-6) avec pH 2,48 et 553 mV pour l'essai II-6 et pH 2,97 et 448 mV pour l'essai II-7. Dans les deux cas, l'évolution des paramètres est similaire puisque les valeurs minimales de pH et maximales de POR sont atteintes en même temps, soit après 48 heures pour le pH et 55 heures pour le POR.

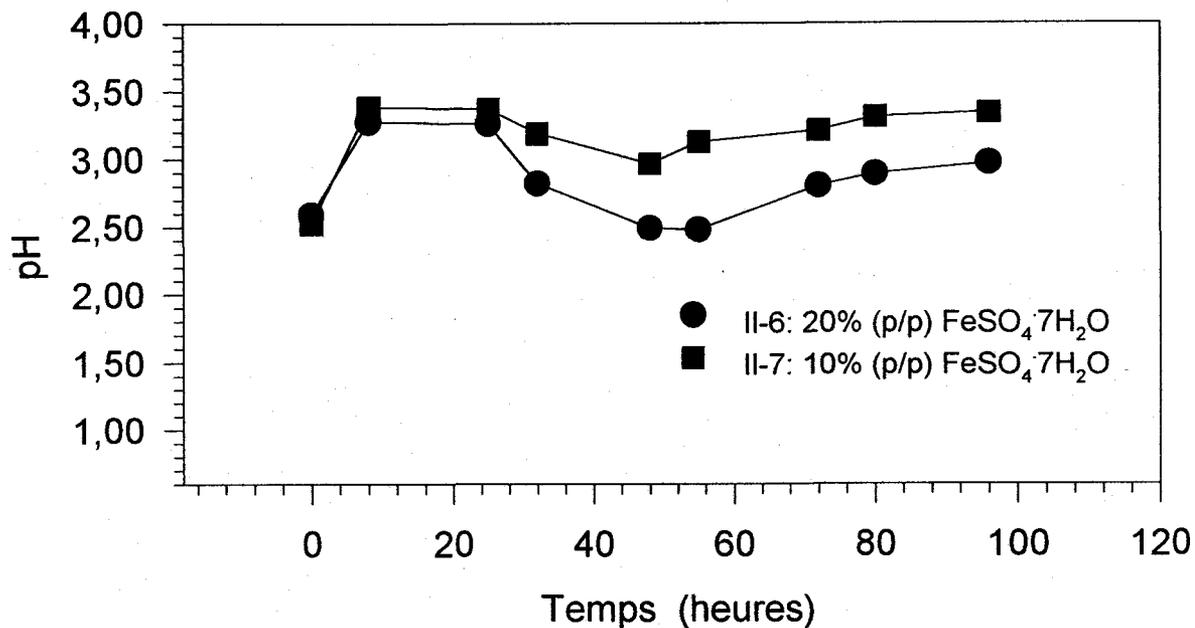


Figure 3.22 : Évolution du pH des essais à 20% de FeSO₄·7H₂O (II-6) et à 10% de FeSO₄·7H₂O (II-7) avec le sol S-8 non spiralé.

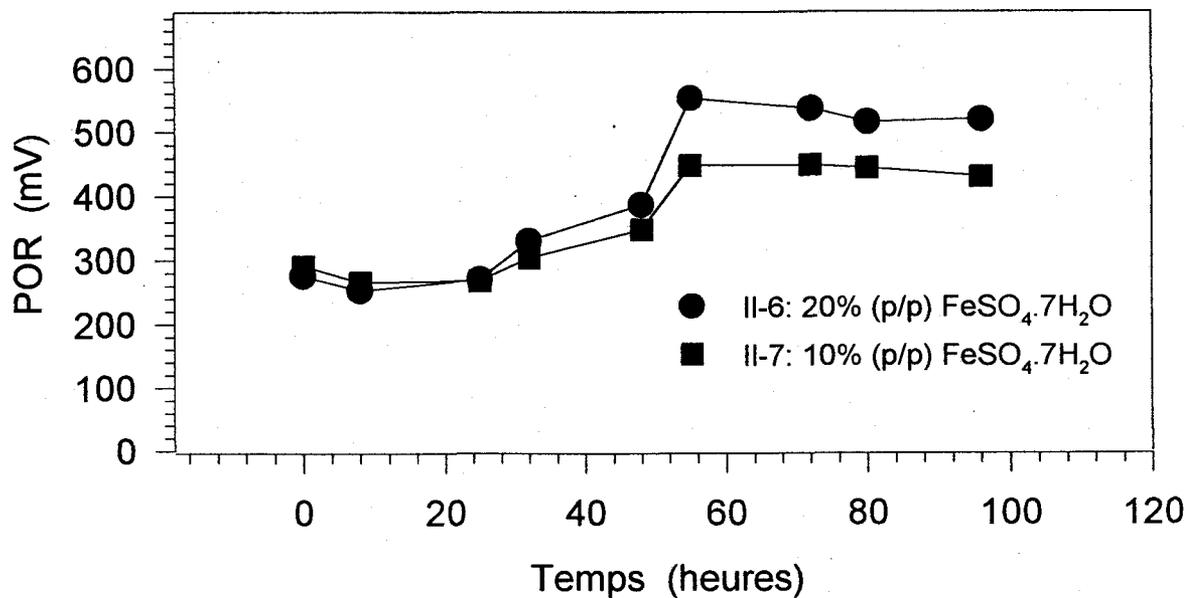


Figure 3.23 : Évolution du POR des essais à 20% de FeSO₄·7H₂O (II-6) et à 10% de FeSO₄·7H₂O (II-7) avec le sol S-8 non spiralé.

La solubilisation des métaux est illustrée à la figure 3.24. Le pourcentage de solubilisation du Pb lors de l'essai II-7 (10% (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) au temps initial est supérieur à celui obtenu avec l'essai II-6 (20% (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) avec 4,2% et 3,3% respectivement. Il est certain que la diminution de SO_4^{2-} liés à l'ajout du substrat ne peut que favoriser la solubilisation du Pb. Le procédé à 20% (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ favorise la solubilisation du Cu. En effet, à 72 heures, 50% du Cu est solubilisé alors que l'essai II-7 ne permet qu'une solubilisation de 30% de ce métal. Les essais II-6 et II-7 présentent des résultats similaires pour la solubilisation du Zn avec 84% et 89% respectivement.

Une diminution du substrat énergétique semble, à ce stade des travaux, compromettre surtout la solubilisation du Cu, métal reconnu pour être fortement dépendant du procédé biologique (Couillard et al. 1994b; Couillard et al. 1991c).

3.4.4 Étude de la cinétique de la solubilisation biologique ou chimique des métaux

Cette courte série d'expériences, série III, a permis de cerner la voie de solubilisation appropriée pour chacun des métaux problématiques (Pb, Cu et Zn) ainsi que le temps de séjour requis pour maximiser la lixiviation. La figure 3.25 illustre l'évolution du pH et du POR de chacun des essais ainsi que la concentration du Pb solubilisé.

Par la variation des paramètres, il est facile de distinguer le procédé biologique du procédé chimique. Le pH et le POR du traitement chimique sont relativement stables dans le temps alors que la montée du POR et la baisse du pH caractéristiques de l'oxydation et de la production d'acide par l'activité biologique sont très bien représentées. La phase optimale des conditions de solubilisation des métaux a lieu au début du traitement pour l'essai chimique, soit sur les premiers 48 heures alors que c'est après 48 heures de traitement que les effets de l'activité biologique deviennent évidents.

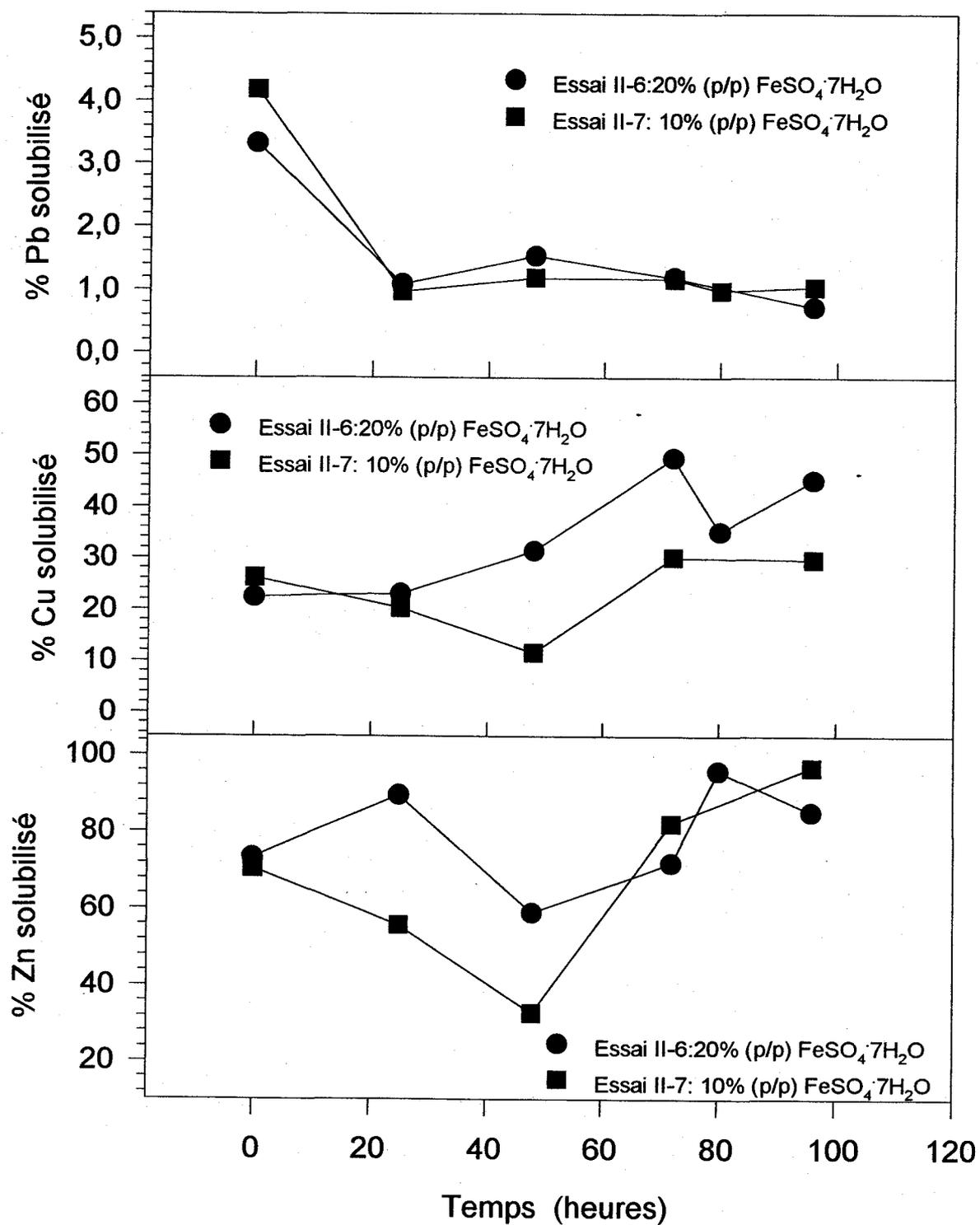


Figure 3.24 : Effet de la quantité de FeSO₄·7H₂O sur la solubilisation du Pb, du Cu et du Zn dans le sol S-8 non spiralé.

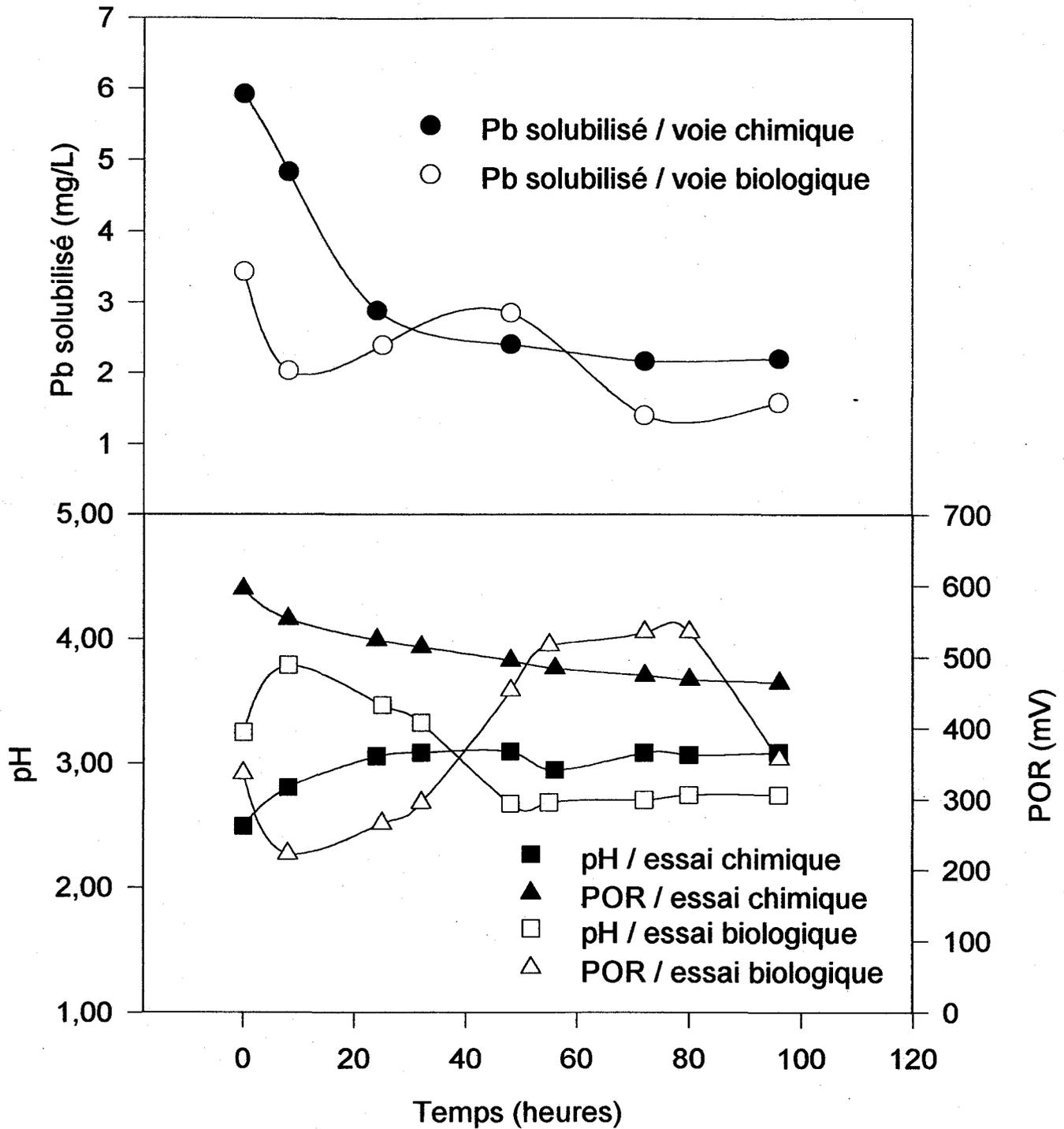


Figure 3.25 : Évolution du pH, du POR et de la solubilisation chimique et biologique du Pb du sol S-8 non spiralé.

La solubilisation du Pb suit une tendance similaire que ce soit par lixiviation chimique ou biologique. La concentration maximale de Pb solubilisé semble être au temps initial du traitement, puis le Pb précipite avec le temps. La solubilisation quasi instantanée du Pb a aussi été vérifiée par Cline et Reed (1995). Dans le cas de la biolixiviation, le Pb atteint un second maximum après 48 heures mais la concentration à ce moment demeure plus faible que la concentration au temps initial avec 2,85 mg/L et 3,43 mg/L respectivement. En comparant les concentrations de Pb solubilisé à $T=0$ par voie chimique et par voie biologique, il est possible de remarquer que la lixiviation chimique réussit à solubiliser 1,7 fois plus de Pb que la biolixiviation. Ceci est attribuable principalement à la nature des réactifs chimiques mis en jeu. L'essai de biolixiviation subit d'abord une pré-acidification à pH 4 avec H_2SO_4 puis un ajout de 20% (p/p) de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. De plus, l'activité microbienne produit de l'acide sulfurique lors de la biolixiviation. Tous ces réactifs libèrent des ions SO_4^{2-} susceptibles de former des produits insolubles avec le Pb ($PbSO_4$). Plus le temps de réaction est long, plus l'interaction entre les ions Pb^{2+} et les ions SO_4^{2-} est favorisée, ce qui peut expliquer la précipitation du Pb solubilisé tout au long du traitement. En revanche, le procédé chimique utilise comme réactif principal le $FeCl_3$ qui libère dans le milieu des ions Cl^- . Les complexes entre le Pb et les chlorures sont des composés solubles, ce qui explique les meilleures performances d'un traitement chimique. Bien sûr, la pré-acidification à pH 4 avec H_2SO_4 ajoute des ions sulfates dans le système, mais ces derniers se trouvent en concentrations moins importantes que celles retrouvées lors de l'essai biologique.

Afin de cerner la durée de réaction idéale pour la solubilisation chimique du Pb, un essai a été effectué pendant lequel les métaux solubles ont été mesurés toutes les minutes durant 10 minutes, puis toutes les dix minutes suivantes durant une heure, puis toutes les heures pour une durée totale de l'essai de huit heures. Les résultats sont présentés aux figures 3.26, 3.27 et 3.28. La figure 3.26 donne les résultats des analyses de tous les échantillons de métaux solubles prélevés pendant la durée totale de l'essai alors que la figure 3.28 détaille les concentrations de Pb solubilisé durant les dix premières minutes. Il est clair que d'heure en heure la solubilité du Pb diminue significativement. Cependant, il est intéressant de constater que la solubilité du Pb est élevée et à

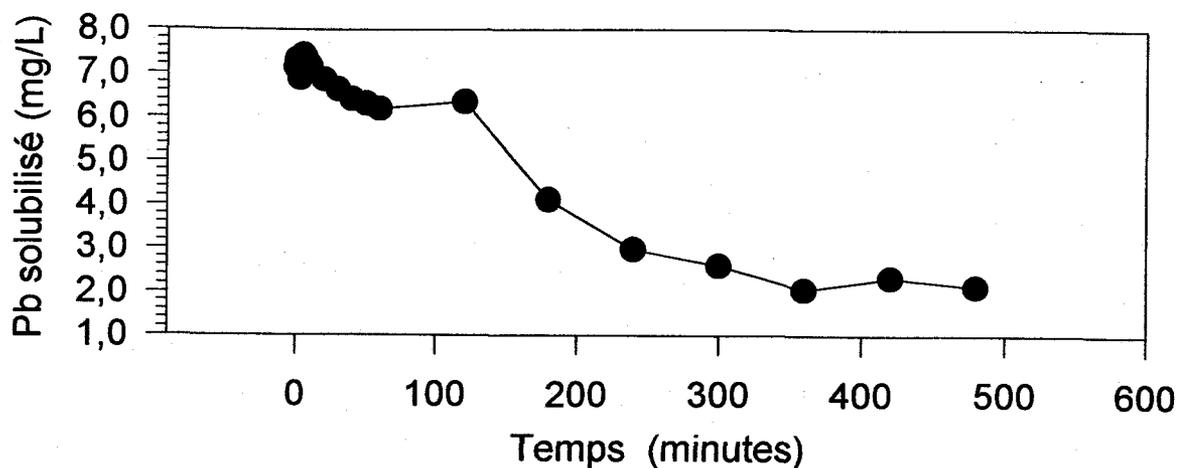


Figure 3.26 : Pb solubilisé durant l'essai de solubilisation chimique sur le sol S-8 non spiralé.

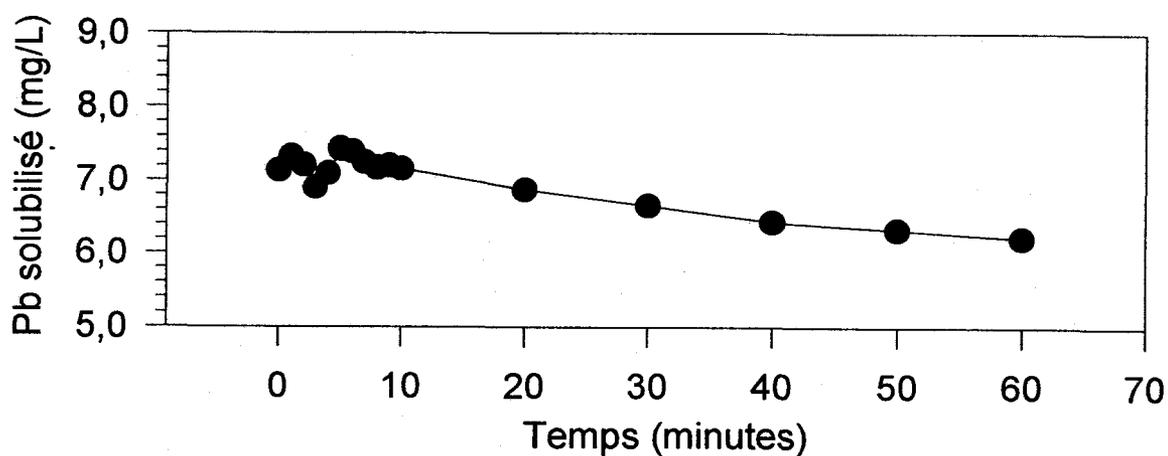


Figure 3.27 : Pb solubilisé durant les 60 premières minutes de l'essai de solubilisation chimique sur le sol S-8 non spiralé.

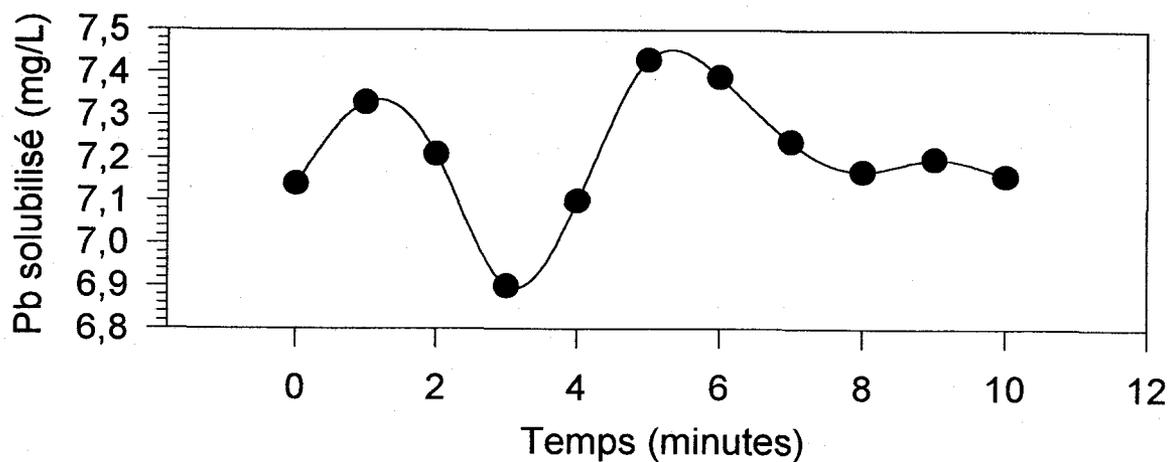


Figure 3.28 : Pb solubilisé durant les 10 premières minutes de l'essai de solubilisation chimique sur le sol S-8 non spiralé.

peu près constante à 7,14 mg/L durant les dix premières minutes de l'essai chimique. Ainsi, un traitement chimique de courte durée permet une solubilisation optimale du Pb.

Le comportement du Cu et du Zn est bien différent de celui du Pb comme en témoigne la figure 3.29. Dans les deux cas, des concentrations maximales de Cu et de Zn solubles sont mesurées après 72 heures de traitement, soit 24 heures après l'apparition des conditions optimales de pH et de POR pour le procédé biologique. La solubilité du Cu semble augmenter légèrement jusqu'à la fin de l'essai d'une durée de 96 heures, ce qui n'est pas le cas pour le Zn. Le meilleur compromis semble le choix d'un temps de séjour d'environ 24 heures. Pour l'essai chimique, les résultats obtenus sont beaucoup moins intéressants que ceux de l'essai biologique. Dans le cas du Zn, la solubilisation chimique maximale n'est que de 32,9 mg/L comparativement à 70,0 mg/L pour le traitement biologique. La différence pour le Cu est aussi marquée, soit 14,1 mg/L pour le procédé biologique et 6,7 mg/L pour le procédé chimique.

La solubilisation chimique de ces deux métaux semblent non seulement liés aux paramètres de pH et de POR, mais aussi à la durée du traitement. Les réactifs chimiques sont moins efficaces que les micro-organismes pour attaquer ces métaux puisque des concentrations plus élevées de Cu et de Zn solubles sont mesurées lors de la biolixiviation qui présente l'avantage de coûter moins cher en produits chimiques. Les conditions de pH et de POR peuvent être maintenues durant de longues périodes par l'activité même des bactéries avec l'ajout périodique de substrat énergétique peu coûteux, alors qu'un temps de séjour si long dans un réacteur purement chimique demanderait un ajout constant de réactifs acides et oxydants pour maintenir les conditions favorables à la solubilisation des métaux.

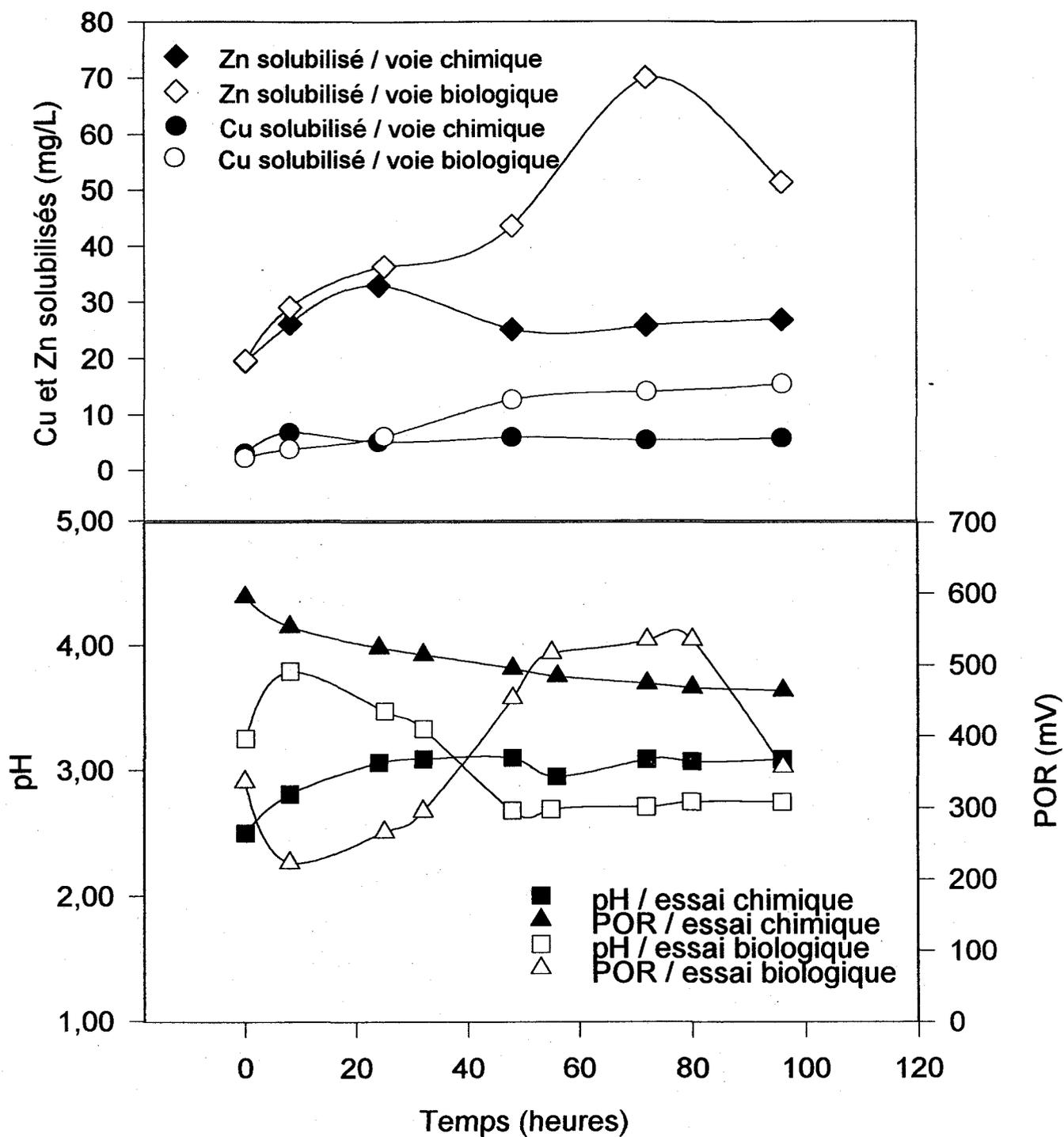


Figure 3.29 : Évolution du pH, du POR et de la solubilisation chimique et biologique du Cu et du Zn dans le sol S-8 non spiralé.

Après tous les travaux réalisés jusqu'ici, il devient évident que la caractérisation des sols est nécessaire afin de déterminer la nature des contaminants pour ainsi pouvoir choisir le traitement approprié; si le sol contient surtout des métaux comme le Cu, le Zn et le Cd, la biolixiviation est tout indiquée alors que le Pb ne peut être solubilisé efficacement que par voie chimique. La présence de tous ces métaux demandera peut-être une combinaison de ces deux procédés. Les trois sections suivantes discutent des essais biologiques en continu, des essais chimiques et des essais mixtes qui visent à préciser les procédés à utiliser en présence d'une contamination de métaux variés.

3.5 Résultats et discussion des essais biologiques en continu

Les essais biologiques en continu utilisent les conditions d'opération optimales tirées des essais effectués en erlenmeyers tel un pourcentage de solides totaux de 3%, une pré-acidification à pH 4 avec H_2SO_4 et 20% (p/p) de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Un temps de résidence hydraulique de 36 heures, une agitation de 200 rpm et une aération de 0,20 VVM (volume d'air par volume de réacteur par minute) complètent les principales conditions d'opération du traitement en continu. Les protocoles détaillés de chacune des expériences sont présentés à l'annexe B.

3.5.1 Essai « continu #1 »

Cet essai a été effectué sur le sol S-8 n'ayant pas subi de traitement gravimétrique par spirale. Il est à noter que le temps initial de l'essai est fixé suite à une période de plusieurs cycles (chaque cycle correspondant à un temps de séjour, 36 heures) qui a servi à stabiliser les paramètres de pH et de POR. Au départ, une alimentation de 10 L de sol à 3% de solides totaux à pH 4 est ajoutée à 10 L d'inoculum sur une période de 36 heures à raison de 277,8 ml toutes les heures. Ce même volume est soutiré du réacteur toutes les heures pour maintenir constant le volume de l'essai. Les paramètres se détériorent peu à peu jusqu'à l'adaptation et la stabilisation du système. Le tableau 3.12 donne la variation du pH et du POR dans le bioréacteur lors de la période de stabilisation.

L'inoculum de départ possède un pH de 2,74 et un POR de 550 mV. Avec l'alimentation du bioréacteur en sol pré-acidifié à pH 4, le POR se détériore rapidement. L'alimentation possède un POR relativement faible, soit de 300 mV environ et les micro-organismes semblent avoir du mal à compenser pour le déséquilibre dû à l'ajout de nouveau sol. Au bout de 144 heures (4 cycles de 36 heures), le pH et le POR sont stables et le temps 0 de l'expérience est alors fixé.

La figure 3.30 donne la variation des paramètres de l'essai, ainsi que la solubilisation des principaux métaux tout au long du traitement. Le pourcentage de solides totaux dans le bioréacteur est mesuré périodiquement tout au long de l'essai. En moyenne, les solides totaux se maintiennent à 2,3% (écart-type : 0,2). Un pH moyen de 2,49 et un POR moyen de 540 mV sont

Tableau 3.12 : Évolution du pH et du POR durant la phase de stabilisation de l'essai continu #1 sur le sol S-8 non spiralé.

Temps (heures)	pH	POR (mV)	% ST
0	2,74	550	2,3
24	2,56	448	
32	2,61	427	2,4
48	2,56	385	
56	2,59	421	2,1
72	2,55	401	
80	2,59	453	2,6
96	2,59	502	
104	2,55	524	2,5
120	2,54	552	
128	2,53	569	2,3
144	2,50	565	

notés au cours de l'expérience. La figure 3.30 illustre bien la stabilité des paramètres mesurés. La hausse subite du pH à 2,78 et la baisse du POR à 416 mV au temps T=77 heures peuvent être expliquées par l'échantillonnage et la lecture des paramètres à peine cinq heures après l'ajout d'une dose de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Le pH et le POR de ce produit sont d'environ 3,3 et 300 mV et l'ajout de celui-ci en grande quantité a pour effet de modifier momentanément les paramètres dans le bioréacteur. Plutôt que d'ajouter la quantité totale de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en deux doses par cycle de 36 heures, il serait peut-être avantageux d'avoir recours à un système d'alimentation en continu pour éviter de perturber le système. Un tel dispositif ne peut être appliqué au laboratoire et l'ajout du substrat énergétique continuera de se faire deux fois par cycle. L'échantillonnage se fera une fois par jour avant l'ajout de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ plutôt qu'après.

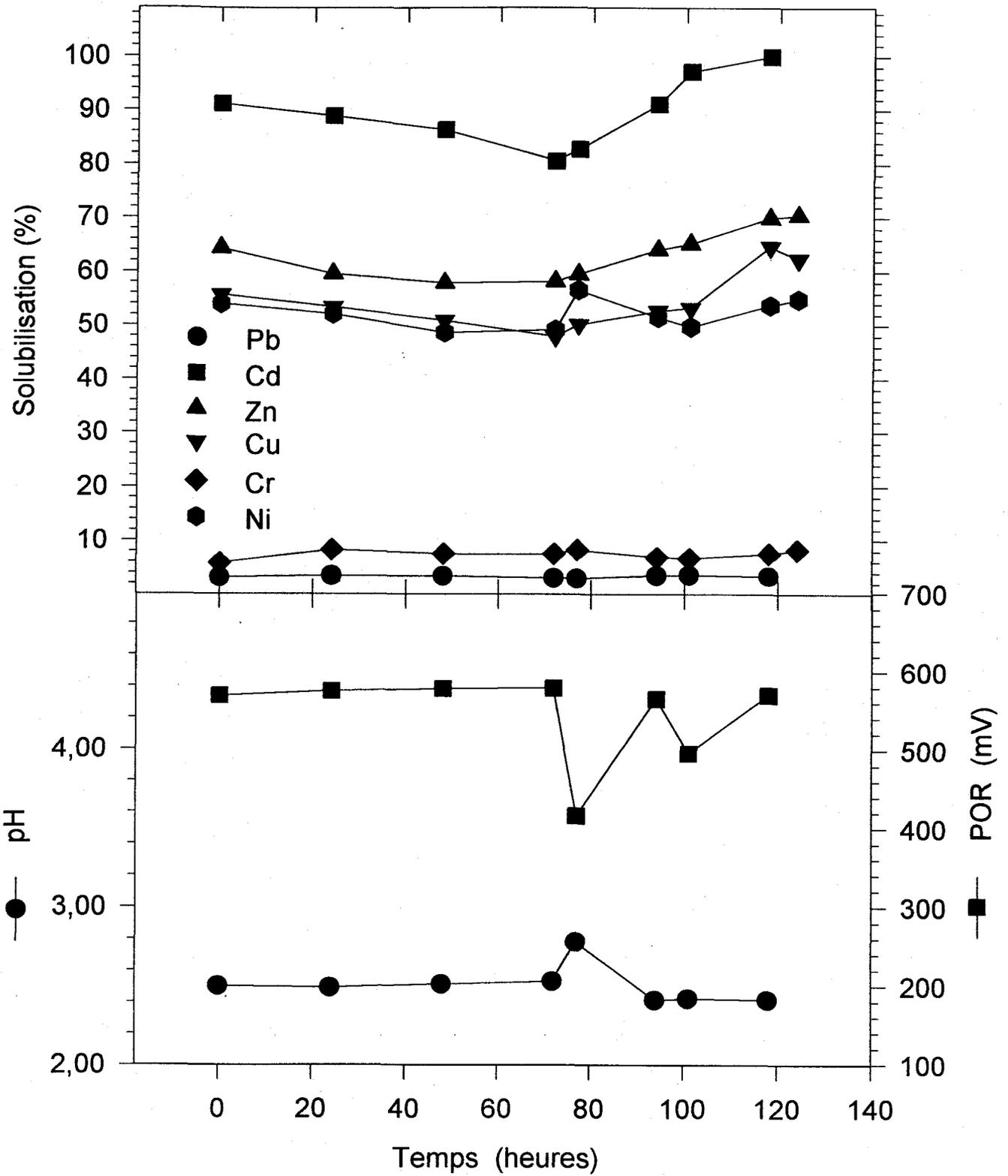


Figure 3.30 : pH, POR et solubilisation des métaux lors de l'essai continu #1 sur le sol S-8 non spiralé.

Une solubilisation significative est remarquée pour les métaux Zn, Cu, Cd, et Ni alors que le Pb, tel que démontré lors des essais biologiques en erlenmeyers, est très peu solubilisé. Les valeurs moyennes des pourcentages de solubilisation sont de 63% pour le Zn, 54% pour le Cu, 52% pour le Ni, 91% pour le Cd, 7% pour le Cr et à peine 4% pour le Pb. La présence d'une concentration importante de sulfates dans le système due à la pré-acidification avec H_2SO_4 , à l'utilisation du $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ et à la production d'acide sulfurique par l'activité des micro-organismes peut être la principale raison de la faible solubilisation du Pb. La concentration moyenne du soufre total soluble dans le bioréacteur est de 783,4 mg/L. Ces résultats reprennent bien les conclusions des expériences en erlenmeyers. Le Cr est aussi très peu solubilisé.

Les approximations nécessaires au calcul de l'enlèvement par solubilisation peuvent mener à surestimer l'enlèvement réel. La quantité totale de métaux solubles enlevés est déterminée à partir de la concentration moyenne des métaux dans le liquide et le volume de surnageant qui est retiré lors de la décantation. L'efficacité de la séparation solide-liquide revêt donc d'une certaine importance lors de la décontamination des sols. Cette façon d'exprimer les résultats est malgré tout privilégiée puisque qu'elle met en évidence la concentration des métaux solubilisés par rapport à la teneur initiale dans le sol.

Le tableau 3.13 donne l'enlèvement réel des métaux déterminé par la digestion d'échantillons de sols prélevés durant le traitement. L'enlèvement du Cd est de 49%, de 77% pour le Zn, de 58% pour le Cu, de 42% pour le Ni et aucun enlèvement significatif n'est mesuré pour le Cr. Il y a une importante différence entre l'enlèvement réel et la solubilisation du Cd et du Pb. Dans le cas du Cd, il est difficile d'obtenir des analyses fiables après une digestion puisque la concentration du Cd dans le sol est relativement faible et que la méthode de digestion impose une dilution minimale de 50 fois. L'enlèvement du Pb évalué par digestion est de 39% en moyenne alors que seulement 4% du Pb est solubilisé. Après la vidange du bioréacteur en fin d'essai, une importante quantité de particules sont demeurées au fond du réacteur. Ces particules qui ont sédimentées tout au long de l'essai sont riches en métaux, notamment en Pb. Cet incident supporte la théorie de la présence de

Tableau 3.13 : Enlèvement des métaux lors de l'essai biologique « continu #1 » sur le sol S-8 non spiralé : mesures par digestion du sol avant et après traitement.

Temps (heures)	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
0	3952	2041	48,4	12,4	6,37	48,8	1977	384,0	80,6
24	3952	2868	27,4	12,4	6,42	48,4	1977	544,0	72,5
48	3952	2802	29,1	12,4	6,62	46,8	1977	533,0	73,0
72	3952	2810	28,9	12,4	5,37	56,8	1977	537,0	72,8
94	3952	1910	51,7	12,4	7,04	43,4	1977	350,0	82,3
114	3952	2046	48,2	12,4	6,35	48,9	1977	353,0	82,1
Moyenne		2413	38,9		6,36	48,8		450,2	77,2
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Temps (heures)	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
0	49,4	89,5	-81,1	346,9	141,0	59,4	59,0	36,4	38,4
24	49,4	51,9	-5,0	346,9	175,0	49,6	59,0	38,5	34,7
48	49,4	48,3	2,3	346,9	168,0	51,6	59,0	36,9	37,5
72	49,4	51,2	-3,6	346,9	162,0	53,3	59,0	40,3	31,6
94	49,4	33,2	32,8	346,9	126,0	63,7	59,0	25,1	57,5
114	49,4	35,3	28,6	346,9	105,0	69,7	59,0	27,1	54,1
Moyenne		51,6	-4,3		146,2	57,9		34,0	42,3
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

particules lourdes formées des contaminants dans le sol brut et que leur enlèvement par pré-traitement est nécessaire.

De façon générale, le traitement biologique développé en cuvee peut être facilement et efficacement adapté pour fonctionner en mode continu.

3.5.2 Essai « continu #2 »

Cet essai est identique au continu #1 mais utilise le sol S-12 ayant subi une séparation gravimétrique par spirale. Les mêmes conditions d'opérations sont maintenues soit la pré-acidification automatique du sol à pH 4 avec H_2SO_4 , 3% de solides totaux, une agitation à 200 rpm, 0,20 VVM d'aération, 20% (p/p) de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ et un temps de séjour de 36 heures. Le tableau 3.14 donne les paramètres mesurés durant la période de stabilisation du système.

Après 94 heures d'alimentation en continu à raison d'une fois par heure, l'activité biologique mesurée par le pH et le POR est jugée assez stable pour débiter l'essai. L'important pouvoir tampon du sol S-12 ne permet pas d'obtenir des valeurs de pH autour de 2,5 comme dans le cas du continu #1. Le POR est cependant très satisfaisant ce qui témoigne de l'activité biologique. Le continu #2 a une durée totale de 241 heures soit près de 7 cycles de 36 heures (sans tenir compte de la période de stabilisation). Un POR moyen de 521 mV et un pH moyen de 2,99 sont mesurés et un pourcentage de solides totaux moyen de 2.3% est maintenu tout au long de l'expérience. Malgré un POR très acceptable, le pH du système est relativement élevé. Une pré-acidification à un pH plus faible entraînerait des coûts en acides plus importants puisque déjà, la quantité de H_2SO_4 utilisé avec le sol S-12 est pratiquement trois fois plus élevée que la quantité mesurée lors du continu #1 avec le sol S-8.

Tableau 3.14 : Évolution du pH et du POR durant la phase de stabilisation de l'essai « continu #2 » sur le sol S-12 spiralé.

Temps (heures)	pH	POR (mV)	% ST
0	2,60	525	2,4
17	2,66	539	
24	2,59	533	2,1
41	3,27	497	
48	3,07	500	1,9
65	3,02	511	
72	3,04	510	2,3
89	3,12	519	
94	3,10	522	2,2

La figure 3.31 illustre la stabilité des paramètres de l'activité biologique ainsi que la solubilisation des principaux métaux au cours de l'essai. Comme pour l'essai continu #1, le Cd et le Zn sont les métaux qui subissent le plus important enlèvement par solubilisation avec une moyenne de 88% et de 84% respectivement. Le pourcentage d'enlèvement par solubilisation du Cu est de 35% alors que celui du Ni est de 54%. La solubilisation demeure négligeable pour le Pb et le Cr avec 0% et 2% respectivement. Dans le cas du Cr, la contamination du sol se trouve dans la plage A-B ce qui ne représente pas des concentrations alarmantes. Le peu de Cr présent dans le sol pose des difficultés lors des analyses (concentrations près des limites de détection). La solubilisation du Pb est plus faible que celle obtenue lors du continu #1. La concentration de sulfates dans le milieu du continu #2 beaucoup plus importante que celle du continu #1 peut expliquer la solubilisation négligeable du Pb. En effet, le soufre total soluble moyen mesuré lors du continu #2 est de 1037 mg/L alors qu'il était de 783,4 mg/L lors du continu #1, soit une augmentation de 25%. Le pouvoir tampon du sol S-12 nécessite une plus grande quantité d'acide que le sol S-8 soit 0,083 g H₂SO₄ / g sol S-12 sec (< 2 mm) contre 0,024 g H₂SO₄ / g sol S-8 sec (< 2 mm).

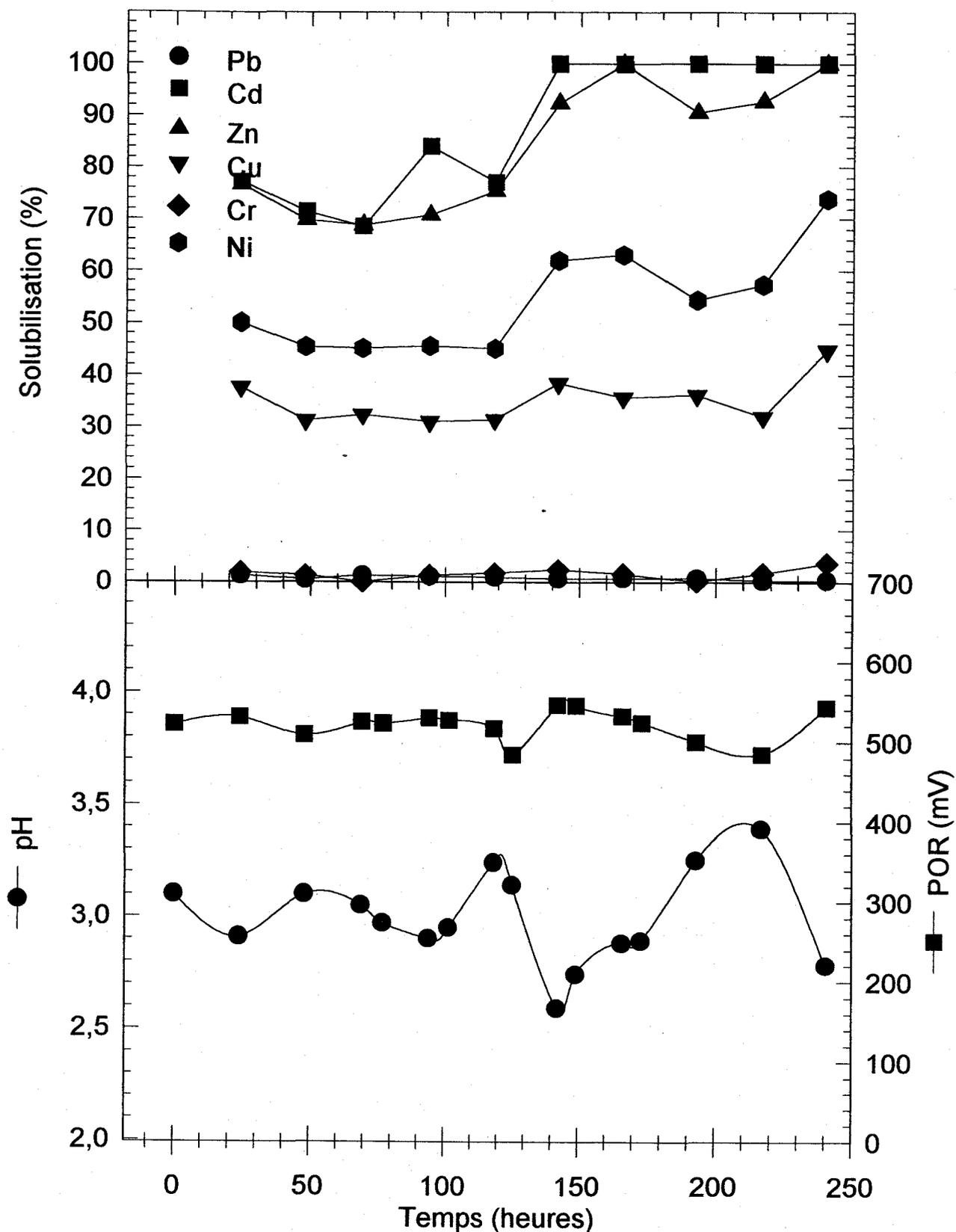


Figure 3.31 : Évolution du pH, du POR et solubilisation des métaux lors de l'essai continu #2 sur le sol S-12 spiralé.

Les enlèvements réels évalués par digestion du sol avant et après le traitement dressent un portrait plus conservateur de l'efficacité de décontamination du sol S-12. Le tableau 3.15 présente les résultats obtenus. Il est possible de constater que l'enlèvement du Cd est de 63% (88% de solubilisation), de 53% pour le Zn, de 21% et 43% respectivement pour le Cu et le Ni alors que l'enlèvement demeure toujours négligeable pour le Pb. La concentration de Cr dans le sol traité est plus importante que celle retrouvée dans le sol avant traitement et la méthode de digestion utilisée, tel qu'évoqué précédemment, peut en être la cause (chapitre 3.1). Suite à l'enlèvement des métaux, le sol traité demeure passablement contaminé. Le Pb et le Cu se retrouvent toujours au-delà du critère C avec des concentrations de 4186 mg/kg et 1069 mg/kg respectivement, le Zn s'en rapproche avec 1561 mg/kg (critère C: 1500 mg/kg) alors que le Cd, Ni et Cr se positionnent dans la plage A-B après le traitement avec des concentrations respectives de 2,39 mg/kg, 69,7 mg/kg et 119,5 mg/kg.

3.5.3 Essai « continu #3 »

Lors de cet essai, le sol S-12 spiralé est utilisé et l'étape de pré-acidification a été éliminée pour tenter de réduire la quantité de sulfates dans le système et du même coup, soustraire les frais en acide du coût du procédé. Le temps de séjour dans le bioréacteur a été augmenté à 3 jours afin de réduire l'impact néfaste du pH élevé du sol de l'alimentation sur les bactéries acidophiles. La durée de l'essai n'a été que de 72 heures soit un seul cycle et les résultats ci-dessous expliqueront pourquoi. La figure 3.32 présente les paramètres d'opération et les métaux solubilisés lors de cet essai.

Aucune période de stabilisation n'a été nécessaire puisque les conditions d'opération du continu #2 ont été utilisés pour cet essai. Le continu #2 a été poursuivi et seul la désactivation de la pré-acidification automatique et le remplacement de l'alimentation par du sol S-12 à 3% de solides totaux non acidifié marquent le départ du continu #3. Très vite, les paramètres se détériorent comparativement aux valeurs obtenues lors des autres essais. Ainsi, le pH passe de 3,00 à 3,50 et le POR passe de 528 mV à 481 mV après 72 heures. L'essai n'a pas été poursuivi plus longtemps.

Tableau 3.15 : Enlèvement des métaux lors de l'essai biologique continu #2 sur le sol S-12 spiralé : mesures par digestion du sol avant et après traitement.

Temps (heures)	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
0-48	3915	4134	-5,6	6,47	2,44	62,3	3334	1466	56,0
69	3915	4238	-8,2	6,47	2,33	64,0	3334	1656	50,3
Moyenne	3915	4186	-6,9	6,47	2,39	63,1	3334	1561	53,2
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Temps (heures)	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
0-48	99,5	113,0	-13,6	1358	1007	25,8	122,7	89,6	26,9
69	99,5	126,0	-26,6	1358	1131	16,7	122,7	49,7	59,5
Moyenne	99,5	119,5	-20,1	1358	1069	21,2	122,7	69,7	43,2
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

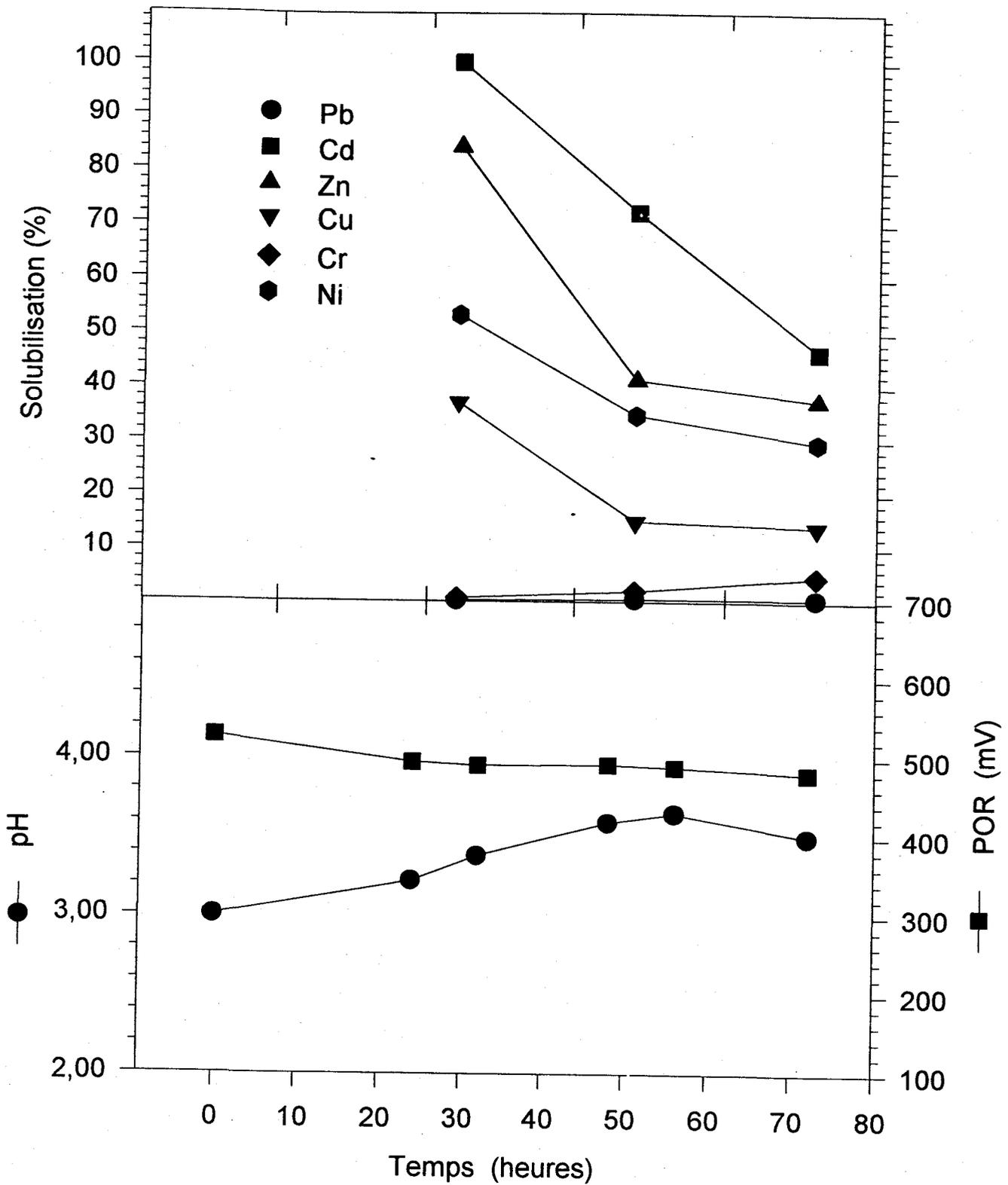


Figure 3.32 : Évolution du pH, du POR de la solubilisation des métaux lors de l'essai « continu #3 » sur le sol S-12 spiralé.

puisque les paramètres se seraient stabilisés à des valeurs peu optimales pour la lixiviation des métaux mais une solubilisation et un enlèvement des métaux ont toutefois été comptabilisés.

Il est possible de remarquer l'importante baisse de la solubilisation des métaux lors de la détérioration des paramètres. Ainsi, le Cd, le Zn et le Ni qui connaissaient des enlèvements importants par solubilisation, voient leur taux de lixiviation diminué significativement avec des pourcentages de solubilisation respectifs de 46%, 37% et 30% après 72 heures de traitement. La réduction de sulfates dans le système ne semble pas avoir eu un effet bénéfique sur la solubilisation du Pb puisqu'elle demeure pratiquement nulle. Il en aurait peut-être été autrement si le pH du milieu avait été plus bas.

Le tableau 3.16 donne les enlèvements mesurés par digestion du MEFQ sur le sol traité entre le temps T=0 et T=48 heures. Le Pb connaît un enlèvement surprenant avec une diminution de 40% de la teneur initiale. Étant donné qu'aucune solubilisation de métal n'a été mesurée, cet enlèvement ne peut être dû qu'à un dépôt de particules lourdes particulièrement chargées en Pb dans le réacteur ou bien à la digestion d'échantillons non homogènes dans lesquels figuraient une très faible quantité de particules de Pb. Le Cu surprend par un enlèvement très faible, soit moins de 8%. Il faut se rappeler cependant que la solubilisation de ce métal était aussi anormalement faible due aux pauvres conditions de pH et de POR. L'enlèvement a été de 53% pour le Cd, de 47% pour le Zn, de 11% pour le Ni et la concentration du Cr après le traitement est supérieure à la teneur initiale.

Ainsi, l'étape de pré-acidification s'avère essentielle au bon fonctionnement du traitement biologique. Les micro-organismes semblent sensibles aux variations de pH du milieu surtout lors de l'introduction d'un sol ayant un pH moyen de 8,2 avec une importante capacité tampon.

Tableau 3.16 : Enlèvement des métaux lors de l'essai biologique « continu #3 » sur le sol S-12 spiralé : mesures par digestion du sol avant et après traitement.

Temps (heures)	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
0-48	3915	2360	39,7	6,47	3,02	53,3	3334	1762	47,2
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Temps (heures)	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
0-48	99,5	136,0	-36,7	1360	1255	7,7	123,0	110,0	10,6
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

3.5.4 Essai « continu #4 »

Cet essai a été effectué sur le sol S-8 qui a subi le traitement gravimétrique par spirale. Les conditions d'opération sont les mêmes que celles du continu #1 soit un pourcentage de solides totaux de 3%, 20% (p/p) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, une agitation de 200 rpm, une aération de 0,20 VVM, une pré-acidification à pH 4 avec H_2SO_4 et un temps de rétention dans le bioréacteur de 36 heures. Les solides totaux dans le bioréacteur sont maintenus à 2,5% (écart-type: 0,2) en moyenne. Les résultats de cet essai pourront être comparés à l'essai « continu #1 » qui traitait le sol S-8 non spiralé. La figure 3.33 présente les résultats de cet essai.

Au temps initial, cet essai utilise l'inoculum du continu #3 fait à partir du sol S-12, sol beaucoup plus contaminé que le sol S-8. Il faudra donc attendre quelques cycles afin d'éliminer la présence du sol S-12 dans le milieu. La durée totale de l'essai est de 168 heures, soit au-delà de 4 cycles de 36 heures. Il aurait été souhaitable que deux cycles (72 heures) soient suffisant pour éliminer le sol S-12 du bioréacteur, mais des analyses de métaux totaux du réacteur qui consistent à digérer un échantillon du bioréacteur (solide + liquide) révèlent des teneurs en métaux normales pour le sol S-8 uniquement après 123 heures de traitement. Ainsi, seules les 45 dernières heures du traitement sont réellement significatives.

Les paramètres sont relativement stables tout au long de l'essai avec des valeurs moyennes de 2,39 pour le pH et de 554 mV pour le POR. Alors que presque 100% du Cd est solubilisé tout au long de l'essai, le Zn, le Cu et le Ni affichent un comportement particulier. Leur solubilisation croît de façon significative jusqu'à 123 heures de traitement puis se stabilise. Ainsi, la solubilisation du Zn passe de 32% à 96%, celle du Ni de 24% à 93% et celle du Cu de 18% à 38%. Le Pb et le Cr ne subissent à peu près aucune solubilisation significative. Il est très difficile d'expliquer le comportement du Zn, Cu et Ni puisque tout au long de l'essai, les paramètres de pH et de POR sont optimaux. L'augmentation de leur solubilisation semble être liée à la disparition du sol S-12 mais ce lien demeure une hypothèse. Peut-être est-ce une indication des différents degrés de disponibilité des métaux dans les sols S-8 et S-12.

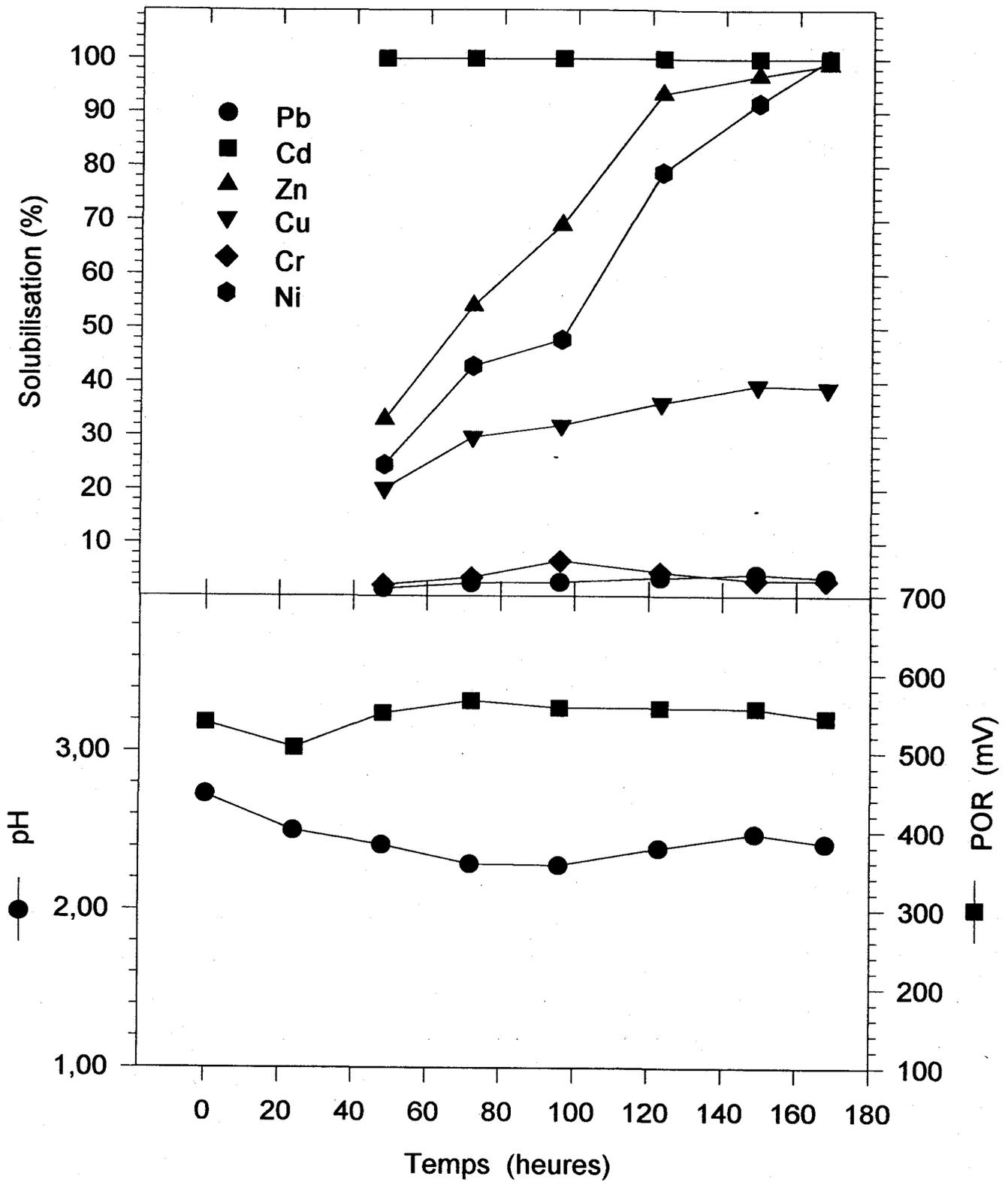


Figure 3.33 : Évolution du pH, du POR et de la solubilisation des métaux lors de l'essai « continu #4 » sur le sol S-8 spiralé.

Le tableau 3.17 donne les enlèvements mesurés par la digestion du MEFQ du sol avant et après le traitement biologique. Un fait important à noter est que seul le Pb dépasse le critère C avant le traitement si les teneurs entre les temps 123 h et 168 h sont comptabilisées. Le Zn et le Cu se situent dans la plage B-C alors que les autres métaux réglementés se retrouvent dans la zone A-B. La variation dans le temps des pourcentages d'enlèvement de tous les métaux est très importante, ce qui traduit la difficulté d'obtenir des échantillons représentatifs pour la digestion lorsqu'une contamination particulière est présente dans un sol. Entre 123 heures et 168 heures, les enlèvements moyens sont de 32% pour le Cd, de 19% pour le Zn, de 43% pour le Cu, de 21% pour le Ni, de 12% pour le Pb et de 21% pour le Cr. Ces résultats sont très différents des pourcentages de solubilisation, lesquels sont en accord avec ceux de la solubilisation des métaux obtenue lors du continu #1 fait avec du sol S-8 non spiralé bien que la teneur initiale en métaux du sol S-8 spiralée (continu #4) soit beaucoup plus faible.

3.5.5 Conclusion sur les essais continus

Le tableau 3.18 résume les principales caractéristiques des essais continus effectués alors que le tableau 3.19 donne les résultats obtenus. Il est possible de conclure que la biolixiviation est efficace pour certains métaux à condition que les teneurs de départ n'excèdent pas 30% à 50% le critère ciblé. Il est possible de remarquer des divergences entre les enlèvements par solubilisation et les enlèvements calculés à partir des digestions des sols avant et après traitement. Ainsi, les essais continus #1 et #3 montrent des écarts importants pour le Pb avec 39% d'enlèvement réel versus 3,2% de solubilisation et 40% d'enlèvement réel versus 0,4% de solubilisation. Pour le Cu et le Zn, ces écarts sont moins considérables. Les difficultés d'analyses reliées au manque d'homogénéité des échantillons et la sédimentation des particules lourdes chargées en métaux peuvent en être la cause. Pour le continu #4, les enlèvements réel et par solubilisation du Zn présentent une différence de 80%. Un tel écart peut difficilement être expliqué sinon par un problème lors des digestions et des analyses spécifiques au Zn. Les enlèvements par solubilisation sont peut-être plus représentatifs de l'efficacité des essais étant donné la simplicité des analyses des métaux solubles par rapport aux méthodes de digestion.

Tableau 3.17 : Enlèvement des métaux lors de l'essai biologique « continu #4 » sur le sol S-8 spiralé : mesures par digestion du sol avant et après traitement.

Temps (heures)	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
48	4482	3243	27,6	3,37	2,53	24,9	1694	1023	39,6
72	3243	3306	-1,9	3,37	2,52	25,1	1023	883,0	13,7
96	3306	2852	13,7	3,37	2,46	26,9	883,0	706,0	20,0
123	2852	2981	-4,5	3,37	2,30	31,7	706,0	667,0	5,5
149	2492	1693	32,1	3,37	2,28	32,3	657,0	428,0	34,9
168	2492	2318	7,0	3,37	2,28	32,3	657,0	547,0	16,7
Moyenne	2612	2331	11,5	3,37	2,29	32,1	673,3	547,3	19,0
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Temps (heures)	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
48	185	74,7	59,6	903,0	451,0	50,1	140	60,2	57,0
72	74,7	59,8	19,9	451,0	339,0	24,8	60,0	58,5	2,5
96	59,8	56,4	5,7	339,0	243,0	28,3	58,0	36,6	36,9
123	56,4	57,3	-1,6	243,0	170,0	30,0	36,0	25,5	29,2
149	44,5	24,6	44,8	214,0	116,0	45,8	22,5	11,6	48,5
168	62,3	50,9	18,3	254,0	120,0	52,8	20,5	23,5	-14,6
Moyenne	54,4	44,3	20,5	237,0	135,3	42,9	26,3	20,2	21,0
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

Tableau 3.18 : Description sommaire des essais biologiques en continu.

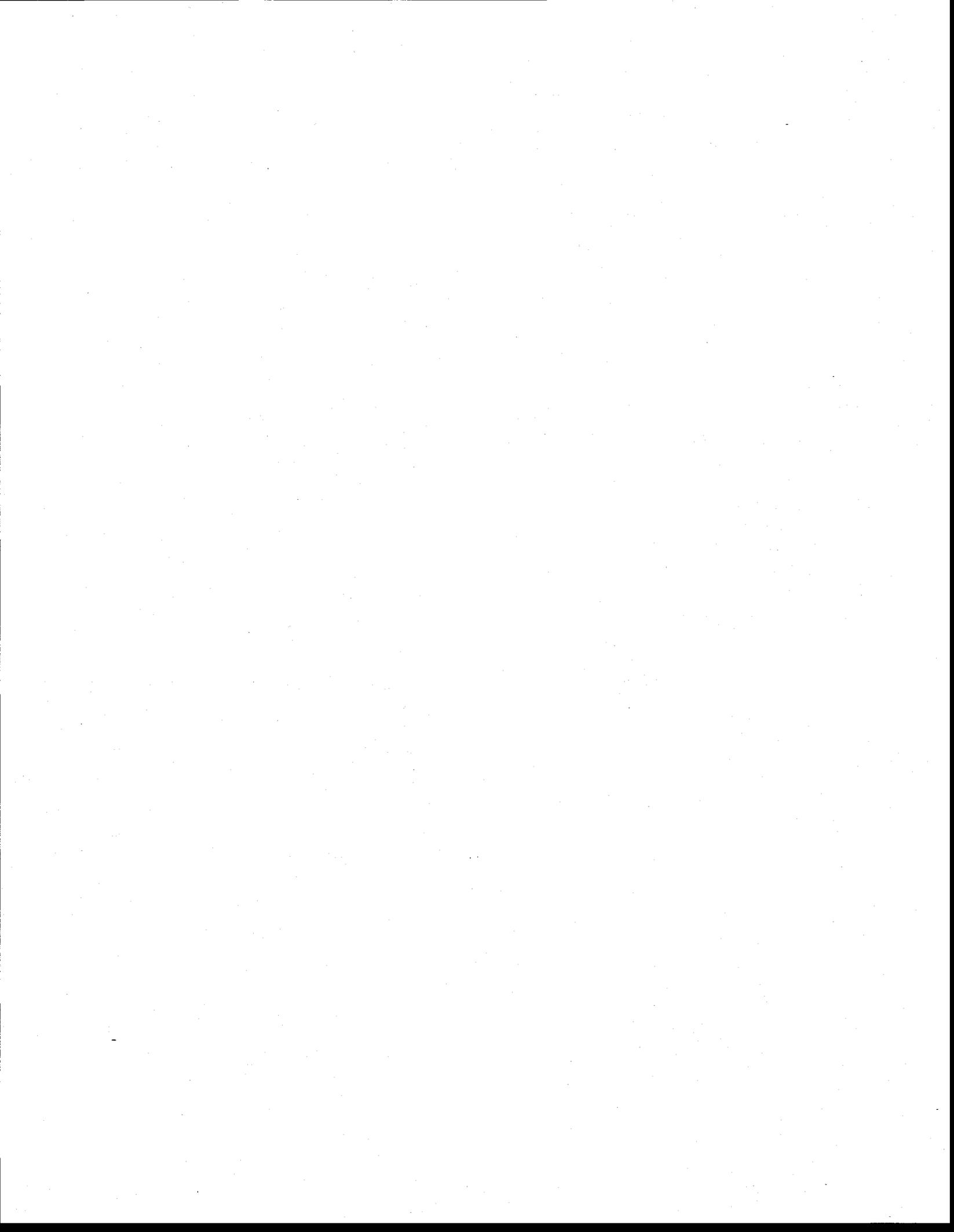
Essai	Sol	Spirale	H ₂ SO ₄		Temps de rétention (heures)	FeSO ₄ .7H ₂ O (g/g sec)	Coût réactifs (\$/t brute sèche)
			Volume (g/g sec)	pH préacid.			
Continu #1	8	non	0,037	4,0	36	0,2	5,00
Continu #2	12	oui	0,112	4,0	36	0,2	8,50
Continu #3	12	oui	0	---	72	0,2	3,70
Continu #4	8	oui	0,033	4,0	36	0,2	5,00

Tableau 3.19 : Comparaison des résultats d'enlèvements réels et par solubilisation pour les essais biologiques en continu.

Essai	Pb		Cu		Zn	
	Enlèv. solub. (%)	Enlèv. réel (%)	Enlèv. solub. (%)	Enlèv. réel (%)	Enlèv. solub. (%)	Enlèv. réel (%)
Continu #1	3,2	38,9	54,0	57,9	62,6	77,2
Continu #2	0,8	0,0	35,0	21,2	83,7	53,2
Continu #3	0,4	39,7	15,1	7,7	53,7	47,2
Continu #4	3,7	11,5	38,1	42,9	96,4	19,0

Le procédé de biolixiviation des métaux peut être envisagé dans le cas d'un sol contaminé qui a subi un pré-traitement poussé par séparation gravimétrique ou même par flottation des métaux problématiques. La biolixiviation semble dans le cas d'une contamination au Pb et devrait être réservée aux métaux tels le Cd, le Zn et le Cu.

La mise à l'échelle d'un tel procédé est relativement simple et le contrôle automatique des paramètres d'opération est peu complexe. Pour assurer l'efficacité du procédé, l'agitation doit être suffisamment puissante pour maintenir le sol en suspension et les pompes doivent permettre le transfert des particules d'un bassin à l'autre afin d'éviter l'accumulation de solides dans le bioréacteur. Certains essais effectués en laboratoires dont les résultats ne paraissent pas ici ont montré une détérioration rapide des paramètres de pH et de POR lorsque le pourcentage de solides totaux augmente soudainement dans le bioréacteur.



3.6 Discussion des résultats des essais chimiques

Cette section présente les résultats de six essais de solubilisation par voie chimique. Tel que décrit dans le chapitre 2, une série de plusieurs lavages de courte durée avec l'ajout de réactifs acides et oxydants suivis de décantations pour récupérer le surnageant chargé des métaux composent le traitement chimique. Puisque le traitement biologique a démontré une faible efficacité face à l'enlèvement du Pb par solubilisation, le procédé chimique sera optimisé en fonction de ce métal. Les autres métaux seront aussi suivis.

Chaque essai a été effectué en double sur le sol S-12 puisque celui-ci possède la teneur en Pb la plus importante. Le protocole de départ de ces essais est basé sur des travaux effectués sur la décontamination des cendres volantes d'incinérateurs municipaux (Couillard et al., 1995). Ce protocole de lixiviation chimique a été développé après deux années d'études et celui-ci sera adapté à la problématique des sols. Chaque essai chimique sera jugé selon ses caractéristiques d'opération, selon la solubilisation des métaux, selon l'enlèvement réel calculé par digestion du sol avant et après traitement et selon le coût en produits chimiques.

3.6.1 Essai BCH-1

Les résultats de solubilisation et d'enlèvement réel des métaux de cet essai sont présentés aux tableaux 3.20 et 3.21. Selon le protocole, une pré-acidification à pH 4 avec H_2SO_4 durant 60 minutes vise à réduire la capacité tampon du sol. Le pH est ajusté à 2,5 et à 2 lors des premiers et deuxième lavages, toujours avec H_2SO_4 . Le troisième lavage sert uniquement à diminuer la concentration des sulfates dans le milieu afin de favoriser la solubilisation du Pb lors de l'ajout du $FeCl_3$. Ce rinçage diminue de moitié la teneur du surnageant en soufre total soluble. Par ailleurs, l'efficacité de la décantation du lavage 2 est clairement démontrée puisque la concentration du soufre total soluble est dix fois moins importante au lavage suivant, passant de 745 mg/L à 74,1 mg/L. Ces résultats laissent présager un enlèvement significatif du Pb.

Tableau 3.20 : pH, POR et métaux solubilisés lors de l'essai BCH-1 sur le sol S-12 spiralé.

Essai	Lavage	pH	POR (mV)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	S (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)
BCH-1 a	L-1	2,48	474	5,21	0,058	22,49	0,03	4,96	1177	4,08	0,34
	L-2	2,02	488	3,94	0,016	8,58	0,00	8,18	744,8	3,58	0,17
	L-3	5,24	392	0,00	0,001	0,83	0,00	0,00	74,14	0,08	0,02
	L-4	2,43	632	18,63	0,000	1,72	0,23	454,9	30,73	1,14	0,11
	L-5	2,52	638	6,74	0,000	0,89	0,27	509,8	28,24	0,66	0,19
	L-6	4,17	457	0,10	0,001	0,51	0,00	7,84	14,53	0,10	0,00
	L-7	5,90	368	0,00	0,000	0,02	0,00	1,11	17,11	0,02	0,00
BCH-1 b	L-1	2,50	474	5,32	0,060	23,67	0,04	4,69	1156	3,69	0,35
	L-2	2,04	481	4,07	0,026	13,59	0,02	9,90	858,9	4,69	0,26
	L-3	4,26	372	0,14	0,004	1,46	0,00	0,00	82,33	0,10	0,03
	L-4	2,49	624	20,61	0,002	1,86	0,27	468,0	37,69	1,42	0,12
	L-5	2,35	642	9,41	0,000	1,14	0,29	520,0	32,75	0,97	0,14
	L-6	4,11	455	0,16	0,004	0,54	0,00	3,42	20,84	0,25	0,01
	L-7	5,85	360	0,00	0,002	0,03	0,00	0,52	15,00	0,01	0,00
% Solubilisation				26,0	69,0	68,8	24,1			40,2	26,9

Tableau 3.21 : Enlèvement réel des métaux mesuré lors de l'essai BCH-1 : mesures par digestion du sol S-12 spiralé avant et après traitement.

Essai	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH-1 a	4352	3421	21,4	4,187	1,749	58,2	1889	953,9	49,5
BCH-1 b	5148	3357	34,8	4,240	1,545	63,6	1858	1171	37,0
Moyenne	4750	3389	28,1	4,214	1,647	60,9	1874	1062	43,2
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Essai	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH-1 a	78,7	67,4	14,4	923,9	610,9	33,9	115,3	87,0	24,6
BCH-1 b	65,8	79,9	-21,5	798,6	636,6	20,3	100,9	95,4	5,5
Moyenne	72,3	73,6	-3,5	861,3	623,8	27,1	108,1	91,2	15,0
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

Le Pb se solubilise dès le premier lavage mais les deux lavages au FeCl_3 réussissent à solubiliser 17,8% du Pb alors que 6,4% est solubilisé lors des deux premiers lavages au H_2SO_4 . Les pH sont voisins de 2,5 dans les deux cas et le POR après l'ajout du FeCl_3 , se situe autour de 630 mV alors qu'il est de 480 mV après l'acidification au H_2SO_4 . La concentration des sulfates est beaucoup plus faible aux lavages 4 et 5 ce qui peut favoriser la solubilisation du Pb. Au total, 26% du Pb contenu dans le sol passe en solution et est retiré du réacteur grâce à une efficacité de décantation de 90% (90% du volume total du mélange à 3% S.T. sous forme de liquide surnageant est retiré après la décantation). Le procédé solubilise 69% de Cd, 69% de Zn, 40% de Cu, 27% de Ni et 24% de Cr. La solubilisation du Zn et du Cu est maximale aux deux premiers lavages avec 55% et 31% d'enlèvement par lixiviation. Un comportement similaire est remarqué pour les autres métaux.

L'enlèvement réel déterminé par digestion du MEFQ du sol avant et après traitement est de 28% pour le Pb, 61% pour le Cd, 43% pour le Zn, 27% pour le Cu, 15% pour le Ni et de 16% pour le Cr. Dans certains cas, les enlèvements réels sont inférieurs aux pourcentage de solubilisation calculés en tenant compte de la vidange de 90% du volume total du mélange après la décantation. La variabilité des analyses due à la présence de particules lourdes dans le sol peut en être la cause. L'enlèvement relativement faible du Pb ne parvient pas à réduire la concentration pour permettre le respect du critère C. Il en est de même pour le Cu. Les autres métaux se situent dans la plage A-B, sauf le Zn qui se retrouve dans la plage B-C.

Cette technique de traitement a pour inconvénient majeur l'importante quantité de liquide générée après chaque décantation, soit 70 m^3 par tonne de sol brut sec (sol excavé avant tamisage). Ainsi pour la fraction de moins de 2mm, la production de liquide contaminé par les métaux solubles est de 210 m^3 par tonne de sol sec (< 2mm). Le traitement de ce liquide ne fait pas l'objet de cette étude mais devra être comptabilisée lors de l'analyse technico-économique du procédé. Malgré tout, l'efficacité de la décantation est surprenante avec l'enlèvement de 90% du volume total sous forme de surnageant qui contient en moyenne 33 mg/L de matières en suspension et ce, après 10 minutes de sédimentation du sol à l'aide d'un agent flocculant préalablement ajouté. Le coût en produits chimiques du traitement acide est d'environ 60\$ par tonne de sol sec de moins de 2 mm,

ce qui signifie environ 20\$ par tonne de sol brut, en considérant que la fraction de sol traité (< 2 mm) correspond à 29,2% du sol brut S-12.

3.6.2 Essai BCH-2

Cet essai suit le même protocole que celui de BCH-1, mais utilise 2% Fe (p/p) sous forme de FeCl_3 réparti sur deux lavages plutôt que 3% Fe (p/p). Les résultats sont présentés aux tableaux 3.22 et 3.23. Même si la quantité de FeCl_3 a été réduite, la solubilisation de la plupart des métaux est relativement semblable à celle retrouvée à l'essai BCH-1. Ainsi, 24% de Pb, 71% de Cd et 43% de Cu ont été solubilisés. Les métaux comme le Zn, le Ni et le Cr ont subi une diminution de solubilisation avec 50%, 18% et 13% respectivement comparativement à 69%, 27% et 24% lors de l'essai BCH-1. Il est difficile d'expliquer la baisse de la solubilisation du Zn puisque 92% de la solubilisation se fait lors des deux premiers lavages et que cette partie du protocole est identique au protocole de BCH-1. Les valeurs de pH et de POR des lavages 1 et 2 des essais BCH-1 et BCH-2 sont similaires et ainsi ne peuvent pas non plus expliquer la plus faible solubilisation du Zn. La concentration du Zn dans le sol avant traitement de BCH-2 est 1,75 fois plus élevée par rapport à l'essai précédant avec 3276 mg/kg plutôt que 1874 mg/kg. Le manque d'homogénéité de l'échantillon peut expliquer que l'essai BCH-1 ait été fait sur un sol moins contaminé.

Dans le cas de certains métaux, l'enlèvement réel diverge du pourcentage de solubilisation. Avec un enlèvement moyen de 44% du Pb, 43% du Cd, 47% du Zn, 31% du Cu et aucun enlèvement pour le Cr et le Ni, le sol traité n'est pas entièrement décontaminé. En effet, il demeure au-delà du critère C dans le cas du Pb, du Cu et Zn avec des teneurs moyennes de 2381 mg/kg, 1068 mg/kg et 1748 mg/kg respectivement alors que le Ni est dans la plage B-C et que le Cd et le Cr sont dans la plage A-B. Il faut noter que ces trois derniers métaux n'ont pas changé de plage de contamination lors du traitement.

La diminution du FeCl_3 dans le procédé ne semble pas affecter la solubilisation du Pb puisque des enlèvements par solubilisation de 26% pour l'essai BCH-1 et de 24% pour l'essai BCH-2 sont constatés. Un effet plus marqué est observé pour la solubilisation du Ni et du Cr lors des lavages

Tableau 3.22 : pH, POR et métaux solubilisés lors de l'essai BCH-2 sur le sol S-12 spiralé.

Essai	Lavage	pH	POR (mV)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	S (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)
BCH-2 a	L-1	2,55	472	4,76	0,069	29,37	0,06	4,67	948,6	9,12	0,39
	L-2	2,01	502	3,50	0,021	12,64	0,05	12,57	917,5	7,69	0,11
	L-3	4,71	402	0,10	0,002	1,55	0,00	0,04	62,23	0,07	0,02
	L-4	2,85	608	17,11	0,001	1,02	0,16	250,2	13,72	1,31	0,01
	L-5	2,82	618	4,97	0,000	1,25	0,14	289,4	11,84	0,86	0,04
	L-6	5,42	410	0,00	0,000	0,26	0,00	0,05	14,04	0,03	0,00
BCH-2 b	L-1	2,55	458	4,78	0,082	37,24	0,06	3,54	1074	11,06	0,48
	L-2	2,03	485	4,03	0,031	10,98	0,08	8,27	698,1	7,22	0,03
	L-3	5,14	393	0,01	0,000	0,82	0,00	0,08	52,45	0,05	0,03
	L-4	2,66	608	17,12	0,002	1,24	0,16	268,5	12,62	1,44	0,01
	L-5	2,78	618	5,12	0,000	0,83	0,16	289,9	10,92	0,78	0,06
	L-6	5,36	409	0,00	0,001	0,27	0,00	0,19	15,31	0,01	0,00
% Solubilisation				24,0	71,1	50,0	13,1			42,6	17,6

Tableau 2.23 : Enlèvement réel des métaux lors de l'essai BCH-2 : mesures par digestion du sol S-12 spiralé avant et après traitement.

Essai	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH -2 a	4227	2399	43,2	4,887	2,674	45,3	3276	1598	51,2
BCH-2 b	4227	2362	44,1	4,887	2,904	40,6	3276	1898	42,1
Moyenne	4227	2381	43,7	4,887	2,789	42,9	3276	1748	46,6
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Essai	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH -2 a	110,5	107,7	2,5	1550	981,3	36,7	111,7	130,3	-16,7
BCH-2 b	110,5	113,4	-2,7	1550	1156	25,4	111,7	127,2	-13,9
Moyenne	110,5	110,5	-0,1	1550	1068	31,1	111,7	128,8	-15,3
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

4 et 5, où a lieu l'ajout de FeCl_3 , puisque des diminutions de 38% et de 79% de la concentration du Cr et du Ni dans le surnageant sont notées. Étant donné que ces métaux ne sont pas problématiques, la réduction de la quantité de FeCl_3 utilisée ne sera pas considérée comme néfaste. À 2% Fe (p/p), une économie de 4,50\$ par tonne de sol brut peut être réalisée, ce qui représente une diminution de 22% du coût en produits chimiques.

L'opération du procédé selon ce protocole ne pose pas de problèmes particuliers. La décantation après chaque lavage est très rapide et efficace puisqu'il est possible de récupérer 90% du volume total du mélange de sol à 3% de solides totaux après 10 minutes de sédimentation et que le liquide est faiblement chargé en matières en suspensions avec, en moyenne, de 38,7 mg/L. Le volume de liquide contenant les métaux solubles a été réduit à 60 m³ par tonne de sol brut puisque le dernier rinçage du protocole BCH-1 a été éliminé, une quantité négligeable de métaux y étant solubilisés.

3.6.3 Essai BCH-3

Cet essai a été effectué afin de trouver la quantité minimale de FeCl_3 qui peut être utilisée sans affecter la solubilisation du Pb. Pour ce faire, 1,5% Fe (p/p) est répartie équitablement entre les lavages 4 et 5 du protocole qui, autrement, est identique à l'essai BCH-2. Les résultats de cet essai sont présentés aux tableaux 3.24 et 3.25. Le pourcentage de solubilisation des métaux pour cet essai est de 20% pour le Pb, 65% pour le Cd, 57% pour le Zn, 46% pour le Cu, 21% pour le Cr et de 20% pour le Ni. Ces valeurs sont comparables aux pourcentages de solubilisation de l'essai BCH-2. La réduction de FeCl_3 introduit dans le réacteur semble avoir un effet sur la solubilisation du Pb aux lavages 4 et 5. Des concentrations de 9,54 mg/L et 6,69 mg/L aux quatrième et cinquième lavages sont mesurées alors qu'elles étaient de 17,12 mg/L et 5,05 mg/L aux mêmes lavages lors de l'essai BCH-2, ce qui signifie une diminution de 27% de la solubilisation du Pb. Les valeurs moyennes du pH et du POR lors de ces lavages sont similaires aux pH et POR de l'essai BCH-2, ce qui favoriserait une solubilisation identique dans les deux cas. Cependant, la différence peut être liée à la présence des ions Fe^{3+} et Cl^- qui ont diminué de façon significative dans le milieu. Les réactions de solubilisation des métaux et la formation de

Tableau 3.24 : pH, POR et métaux solubilisés lors de l'essai BCH-3 sur le sol S-12 spiralé.

Essai	Lavage	pH	POR (mV)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	S (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)
BCH-3 a	L-1	2,53	479	5,43	0,093	38,04	0,09	4,38	1152	11,15	0,56
	L-2	2,08	494	3,87	0,028	13,89	0,08	7,73	729,0	7,66	0,12
	L-3	4,56	404	0,08	0,002	1,29	0,00	0,09	61,60	0,04	0,02
	L-4	2,65	600	9,86	0,003	1,74	0,20	172,9	32,11	1,50	0,02
	L-5	2,65	623	7,02	0,000	0,89	0,27	225,9	34,77	0,77	0,02
	L-6	4,65	447	0,08	0,001	0,37	0,02	0,06	19,44	0,03	0,00
BCH-3 b	L-1	2,54	481	5,24	0,091	41,25	0,09	4,73	1179	11,21	0,57
	L-2	2,00	504	4,10	0,027	13,83	0,06	7,91	710,7	7,22	0,17
	L-3	4,61	404	0,10	0,002	1,56	0,01	0,16	67,89	0,08	0,02
	L-4	2,66	603	9,21	0,003	1,77	0,20	169,5	34,45	1,37	0,08
	L-5	2,67	625	6,36	0,001	0,91	0,22	214,4	32,56	0,66	0,02
	L-6	4,82	447	0,06	0,001	0,34	0,00	2,20	18,86	0,04	0,00
% Solubilisation				20,0	64,9	56,6	20,9			46,2	19,8

Tableau 3.25 : Enlèvement réel des métaux lors de l'essai BCH-3 : mesures par digestion du sol S-12 spiralé avant et après traitement.

Essai	Pb			Cd			Zn		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH -3 a	4231	3356	20,7	6,481	2,702	58,3	3410	2068	39,4
BCH-3 b	4231	3629	14,2	6,481	2,850	56,0	3410	1939	43,2
Moyenne	4231	3492	17,5	6,481	2,776	57,2	3410	2003	41,3
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Essai	Cu			Ni			S		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH -3 a	98,9	112,8	-14,0	1506	1224	18,7	135,1	105,9	21,6
BCH-3 b	98,9	112,1	-13,3	1506	1138	24,4	135,1	130,7	3,2
Moyenne	98,9	112,5	-13,7	1506	1181	21,6	135,1	118,3	12,4
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

complexes solubles stables par les chlorures sont sûrement réduites, ce qui explique la perte d'efficacité du procédé.

Les enlèvements réels sont plus conservateurs que les données de solubilisation. L'enlèvement moyen est de 18% pour le Pb, de 57% pour le Cd, 41% pour le Zn, 45% pour le Cu, 12% pour le Ni et aucun enlèvement n'est constaté pour le Cr. Ce métal semble être un cas spécial puisqu'il est fréquent de remarquer une augmentation de la concentration du Cr dans le sol après le traitement chimique ou biologique, malgré une solubilisation significative. La raison déjà évoquée demeure l'hypothèse la plus plausible.

Après le traitement, le sol S-12 spiralé demeure toujours très contaminé en Pb, en Cu et en Zn avec des concentrations bien au-delà du critère C, soit 3492 mg/kg de Pb, 1181 mg/kg de Cu et 2003 mg/kg de Zn. Le procédé réussit à faire passer la concentration du Cd de la plage B-C à la plage A-B mais l'enlèvement de 12% du Ni est insuffisant pour permettre l'atteinte du critère B. Malgré les problèmes de dosage du Cr, il est raisonnablement certain que la concentration après traitement demeure toujours dans la plage A-B, faisant de lui un contaminant peu menaçant.

L'essai s'est déroulé avec la même efficacité des essais passés lors des décantations et les matières en suspension mesurées dans les surnageants sont de 34,8 mg/L en moyenne. Le coût en produits chimiques du procédé a été réduit de 12% par rapport à celui du procédé BCH-2 grâce à la réduction de la quantité de FeCl_3 . Ce coût est de 15 \$ par tonne de sol brut alors que le coût de BCH-2 est de 17\$ par tonne de sol brut. Étant donné la mince différence entre les coûts en produits chimiques des essais BCH-2 et BCH-3, il est difficile de justifier le choix du dernier protocole alors que son efficacité d'enlèvement du Pb est plus faible. Les concentrations très élevées en Pb du sol requièrent un procédé qui permettra d'obtenir la solubilisation la plus élevée possible.

3.6.4 Essai BCH-4

Cet essai tente d'améliorer les conditions favorable à la solubilisation du Pb en remplaçant le H_2SO_4 d'un lavage avec du HCl. La période de 60 minutes de pré-acidification avec H_2SO_4 est conservée et le premier lavage maintient le pH à 2,5 avec H_2SO_4 . Le deuxième lavage devient un rinçage à l'eau pour réduire la teneur en sulfates et le troisième lavage permet l'ajout de 0,44 gramme de HCl par gramme de sol sec < 2mm à un coût de 225\$ par tonne de HCl (Conversation personnelle avec M. Alain. Blais de la compagnie Stanchem, 1994). Le procédé ajoute 2% Fe (p/p) réparti entre les lavages 4 et 5. Les résultats de cet essai sont présentés aux tableaux 3.26 et 3.27.

Alors que les valeurs de pH et de POR sont similaires aux autres essais discutés précédemment, l'efficacité du procédé se rapproche de celle de l'essai BCH-1 avec 3% de $FeCl_3$. Les pourcentages de solubilisation de BCH-4 sont de 27% pour le Pb, 50% pour le Cd, 61% pour le Zn, 40% pour le Cu, 30% pour le Ni et 28% pour le Cr, alors que BCH-1 permettait une solubilisation de 26% du Pb, 69% du Cd, 69% du Zn, 40% du Cu, 27% du Ni et de 24% du Cr. Ce dernier procédé semble plus efficace pour le Zn et le Cd mais il faut se rappeler que la concentration initiale des métaux était beaucoup plus faible que celle rencontrée pour tous les autres essais. Avec l'ajout de HCl, le Pb est davantage solubilisé au troisième lavage et ainsi, les lavages 3, 4 et 5 permettent la solubilisation de 22% du Pb total.

L'enlèvement réel des métaux est de 14% pour le Pb, 56% pour le Cd, 32% pour le Zn, 19% pour le Cu et aucun enlèvement n'est noté pour le Ni et le Cr. Pour ces deux métaux, une augmentation de la teneur est observée malgré leur solubilisation significative. Les métaux comme le Pb, le Cu et le Zn connaissent des enlèvements réels beaucoup plus faible que l'enlèvement évalué par solubilisation. L'hypothèse la plus probable demeure celle du manque d'homogénéité des échantillons de sols qui subissent la digestion du MEFQ et ce à cause de la présence des métaux sous forme particulières. Il est important de mentionner que l'essai sera jugé selon la solubilisation des métaux puisque ce phénomène est très peu influencé à l'hétérogénéité de la contamination du sol. Comme une partie du coût d'acide sulfurique a été remplacée par l'équivalent en coût d'acide

Tableau 3.26 : pH, POR et métaux solubilisés lors de l'essai BCH-4 sur le sol S-12 spiralé.

Essai	Lavage	pH	POR (mV)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	S (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)
BCH-4 a	L-1	2,61	496	6,31	0,086	40,73	0,11	6,26	1270	10,90	0,65
	L-2	5,47	401	0,05	0,000	2,01	0,00	0,12	94,25	0,11	0,00
	L-3	2,60	454	10,35	0,008	6,45	0,00	1,06	18,08	3,16	0,09
	L-4	2,59	617	9,91	0,000	2,19	0,30	270,1	38,35	1,82	0,13
	L-5	2,66	631	6,26	0,000	1,41	0,40	344,1	44,34	1,00	0,14
	L-6	4,62	471	0,00	0,000	0,57	0,00	0,12	19,65	0,07	0,00
BCH-4 b	L-1	2,52	519	7,01	0,106	58,96	0,12	6,57	1511	13,83	0,76
	L-2	4,88	405	0,12	0,002	3,49	0,00	0,16	138,4	0,11	0,03
	L-3	2,66	470	10,74	0,015	7,87	0,05	1,35	21,30	3,87	0,13
	L-4	2,55	613	10,48	0,000	2,94	0,31	232,3	33,13	2,27	0,18
	L-5	2,59	629	6,46	0,000	1,41	0,30	311,6	38,87	1,00	0,16
	L-6	4,34	497	0,08	0,000	0,69	0,00	0,15	18,91	0,09	0,01
% Solubilisation				27,3	50,0	60,9	28,1			39,9	30,0

Tableau 3.27 : Enlèvement réel des métaux lors de l'essai BCH-4: mesures par digestion du sol S-12 spiralé avant et après le traitement.

Essai	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH -4 a	4134	3366	18,6	7,248	3,057	57,8	3522	2332	33,8
BCH-4 b	4134	3772	8,8	7,248	3,353	53,7	3522	2494	29,2
Moyenne	4134	3569	13,7	7,248	3,205	55,8	3522	2413	31,5
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Essai	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH -4 a	94,2	110,4	-17,2	1597	1411	11,6	126,8	122,9	3,1
BCH-4 b	94,2	128,5	-36,4	1597	1171	26,7	126,8	158,5	-25,0
Moyenne	94,2	119,5	-26,8	1597	1291	19,2	126,8	140,7	-10,9
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

chlorhydrique, le coût globale en produit chimique est similaire à celui de l'essai BCH-2 qui utilisait 2% Fe (p/p) sous forme de FeCl_3 soit de 17\$ par tonne de sol brut.

Avec de tels taux d'enlèvement réels, il n'est pas surprenant de constater que le sol traité demeure toujours très contaminé en Pb, en Cu et en Zn avec des teneurs moyennes de 3569 mg/kg, 1291 mg/kg et 2413 mg/kg respectivement. Pour atteindre le critère C, il faudrait un enlèvement réel de 76% du Pb, 69% du Cu et de 58% du Zn. Selon les données disponibles, seul le procédé biologique peut réussir un enlèvement de 60% du Zn. Il est très improbable d'obtenir les enlèvements requis pour le Pb et le Cu par lixiviation, comme le montrent les résultats des essais antérieurs qui n'ont jamais été assez efficaces pour réduire la contamination du sol de façon significative. La contamination particulaire peut en être la cause. Le temps de réaction nécessaire pour dissoudre les particules de métaux est sans doute trop long pour développer un procédé de décontamination économiquement réalisable. Afin de déterminer la limite de la disponibilité des métaux selon la méthode de solubilisation chimique, les prochains essais seront plus agressifs.

3.6.5 Essai BCH-5

Pour l'essai BCH-5, il y a une période de pré-acidification à pH 2,5 avec H_2SO_4 d'une durée de 15 minutes. Un rinçage à l'eau permet de réduire la concentration des sulfates en solution pour favoriser la solubilisation du Pb au troisième lavage. Ce dernier débute avec un maintien à pH 2 du sol avec HCl et, au bout de 10 minutes, 3% Fe (p/p) sous forme de FeCl_3 est ajouté avant la décantation. Le temps de contact avec le FeCl_3 est réduit à 3 minutes pour éviter la précipitation du Pb après les 10 minutes de décantation. Un rinçage à l'eau termine le traitement. Les résultats de ce protocole sont présentés aux tableaux 3.28 et 3.29.

Au troisième lavage, la concentration de Pb soluble a atteint la concentration très élevée de 30,90 mg/L. Dans le meilleur des cas, une concentration de 19,62 mg/L était mesurée au quatrième lavage de l'essai BCH-1 après l'ajout de 3% Fe (p/p). Il semblerait que la combinaison HCl et FeCl_3 ainsi qu'un pH relativement faible soient favorables à la solubilisation du Pb. Les pourcentages de solubilisation des différents métaux sont de 31% pour le Pb, 57% pour le Cd,

Tableau 3.28 : pH, POR et métaux solubilisés lors de l'essai BCH-5 sur le sol S-12 spiralé.

Essai	Lavage	pH	POR (mV)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	S (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)
BCH-5 a	L-1	2,45	499	5,62	0,100	49,96	0,14	12,5	1657	16,42	0,76
	L-2	4,63	405	0,41	0,010	3,21	0,01	0,0	125,0	0,09	0,03
	L-3	1,79	660	33,20	0,020	6,99	0,81	869,0	101,0	5,95	0,39
	L-4	3,07	542	2,24	0,000	2,21	0,05	3,8	19,20	0,65	0,03
BCH-5 b	L-1	2,34	504	5,96	0,111	54,23	0,15	14,4	1711	17,04	0,80
	L-2	4,53	410	0,63	0,006	3,61	0,01	0,0	134,0	0,12	0,04
	L-3	1,81	657	30,90	0,034	7,11	0,78	855,0	106,0	5,82	0,42
	L-4	3,00	550	2,51	0,000	2,24	0,06	3,79	17,15	0,85	0,05
% Solubilisation				31,1	53,6	54,6	31,5			35,0	29,6

Tableau 3.29 : Enlèvement réel des métaux lors de l'essai BCH-5 : mesures par digestion du sol S-12 spiralé avant et après le traitement.

Essai	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH-5 a	4362	3549	18,6	9,340	6,597	29,4	3954	2 891	26,9
BCH-5 b	4362	3401	22,0	8,730	4,737	45,7	3954	2099	46,9
Moyenne	4362	3475	20,3	9,035	5,667	37,6	3954	2495	36,9
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Essai	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH-5 a	106,0	123,0	-16,0	2234	1256	43,8	153,0	159,7	-4,4
BCH-5 b	105,7	123,3	-16,7	2234	1177	47,3	142,0	151,7	-6,8
Moyenne	105,9	123,2	-16,4	2234	1217	45,5	147,5	155,7	-5,6
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

57% pour le Zn, 36% pour le Cu, 31% pour le Ni et de 31% pour le Cr. Ces résultats sont comparables à ceux des essais BCH-1 et BCH-4 mais la solubilisation du Pb semble meilleure pour le présent essai. C'est la première fois que le pH du sol atteint une valeur inférieure à pH 2 ce qui peut expliquer la hausse de la solubilisation observée de la plupart des métaux.

Encore une fois, l'enlèvement réel est plus faible que l'enlèvement par solubilisation avec 22% de Pb, 46% de Cd, 47% de Zn, 47% de Cu et aucun enlèvement pour le Ni et le Cr. Avec des pourcentages de solubilisation de 31% pour ces deux derniers métaux, il est possible de soupçonner que la méthode de digestion du MEFQ soit responsable de l'augmentation apparente de la concentration du Cr et du Ni dans le sol traité puisqu'aucun réactif ajouté ne contient suffisamment de ces métaux pour contaminer davantage le sol. Il est aussi possible que le traitement chimique modifie la spéciation de ces métaux, les rendant davantage disponibles lors de la digestion du MEFQ. Dans le cas du Cu, l'enlèvement est légèrement supérieur à la solubilisation avec 47% plutôt que 36%. Encore une fois, le sol est loin d'atteindre le critère C pour le Pb, le Cu et le Zn excédant la norme par un facteur de 2,4 pour le Pb, de 1,4 pour le Cu et de 0,4 pour le Zn avec des teneurs moyennes respectives de 3475 mg/kg, 1217 mg/kg et 2495 mg/kg. Le Ni se situe dans la plage B-C alors que le Cd et le Cr se retrouvent dans la plage A-B.

Le coût en produits chimiques de ce protocole, 29\$ par tonne de sol brut, est supérieur à l'essai le plus dispendieux jusqu'à présent. Une importante modification a été apportée en diminuant le nombre de lavages réduisant ainsi le volume de liquide contaminé à gérer ultérieurement. En effet, le procédé à quatre lavages génère environ 42 m³ par tonne de sol brut. Ceci peut représenter une économie importante au niveau de l'investissement des équipements et de l'opération du procédé.

3.6.6 Essai BCH-6

Cet essai tente d'augmenter la solubilisation du Pb en réduisant davantage le pH avec le HCl lors du troisième lavage. Le sol à 3% de solides totaux est maintenu à un pH de 1,75 durant 10 minutes avant l'ajout de 3% Fe (p/p) sous forme de FeCl₃. Les résultats de cet essai sont présentés aux tableaux 3.30 et 3.31.

Tableau 3.30 : pH, POR et métaux solubilisés lors de l'essai BCH-6 sur le sol S-12 spiralé.

Essai	Lavage	pH	POR (mV)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	S (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)
BCH-6 a	L-1	2,49	480	5,18	0,14	50,7	0,13	3,81	1349	11,7	0,65
	L-2	4,63	403	0,26	0,00	1,99	0,02	0,00	89,8	0,05	0,03
	L-3	1,58	645	37,0	0,03	14,6	0,81	822	96,1	9,74	0,50
	L-4	2,74	532	1,98	0,02	2,82	0,05	1,83	14,7	0,87	0,03
BCH-6 b	L-1	2,48	505	6,29	0,14	76,8	0,26	17,6	1826	20,9	1,08
	L-2	4,37	427	0,36	0,00	7,09	0,01	0,21	554	0,27	0,10
	L-3	1,57	652	30,30	0,01	8,38	0,93	929	132	8,03	0,78
	L-4	3,17	541	2,35	0,00	2,75	0,07	14,9	27,4	1,11	0,08
% Solubilisation				33,5	60,9	69,7	30,6			51,9	34,4

Tableau 3.31 : Enlèvement réel des métaux lors de l'essai BCH-6 : mesures par digestion du sol S-12 spiralé avant et après le traitement.

Essai									
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH-6 a	4039	3292	18,5	9,810	6,010	38,7	3825	2111,7	44,8
BCH-6 b	4297	3584	16,6	8,770	4,980	43,2	4066	2293,7	43,6
Moyenne	4168	3438	17,5	9,290	5,495	41,0	3946	2203	44,2
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Essai	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH-6 a	118,0	136,4	-15,6	1676,0	1199,7	28,4	157,6	157,8	-0,1
BCH-6 b	130,0	155,8	-19,8	1707,0	1345,0	21,2	158,4	162,6	-2,6
Moyenne	124,0	146,1	-17,7	1691,5	1272,3	24,8	158,0	160,2	-1,4
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

Bien que le pH ait atteint 1,58 au troisième lavage, la solubilisation du Pb n'est pas significativement supérieure à celle de l'essai BCH-5 avec un pourcentage de 34% comparativement à 31% pour BCH-5. La solubilisation des autres métaux est de 61% pour le Cd, 70% pour le Zn, 52% pour le Cu, 34% pour le Ni et 31% pour le Cr. Pour la plupart des métaux, l'augmentation de la solubilisation se fait principalement lors de la pré-acidification comme le montre le premier lavage, bien que le pH de pré-acidification soit de 2,5 comme pour l'essai BCH-5 et qu'une quantité moyenne d'acide similaire à celle utilisée à l'essai BCH-5 ait été ajoutée lors du présent essai.

L'enlèvement réel est de 18% pour le Pb, 41% pour le Cd, 44% pour le Zn, 25% pour le Cu et aucun enlèvement n'est observé pour le Ni et le Cr. Ces valeurs sont bien inférieures à la solubilisation des métaux ; le sol est toujours très contaminé en Pb, en Cu et en Zn. Le coût en produits chimiques est légèrement plus élevé avec 31\$ par tonne de sol brut, étant donné l'augmentation de la consommation de HCl pour maintenir le mélange à un pH de 1,75. Cette augmentation de 7% par rapport à BCH-5 ne semble pas offrir une efficacité accrue si les enlèvements réels des principaux contaminants sont considérés. Il faut évaluer si l'augmentation de 3% de la solubilisation du Pb justifie la consommation d'acide et le coût plus élevé.

3.6.7 Conclusion sur les essais chimiques

Un point intéressant a été remarqué lors des essais chimiques. À la fin de chaque essai, la totalité des sols traités était filtrée pour fins d'analyses. Le sol filtré a été pesé et les solides totaux ont été mesurés pour établir le contenu en humidité du sol traité et filtré. Le poids sec du sol traité a pu ainsi être calculé. Or, pour chaque essai effectué en double, le poids sec du sol traité est inférieur au poids sec du sol avant traitement introduit dans le réacteur. Les pertes de solides lors de l'essai sont négligeables comme en témoignent les analyses des matières en suspension dans les surnageants de chacune des décantations. De plus, la vidange du réacteur en fin de traitement se fait avec un rinçage des parois afin de récupérer le plus de sol possible. En moyenne, il semble y avoir une disparition de 15% du sol (avec un écart type de 2,4 (n=12)). La solubilisation d'une

partie du sol semble une hypothèse plausible. Il faut se rappeler que la présence de cendres d'incinérateur dans le sol est très probable, selon l'étude de caractérisation effectuée sur le site de la Pointe-aux-Lièvres (Germain et Létourneau 1992). Or, il a été démontré par l'équipe de M. Couillard que lors du traitement de solubilisation des métaux des cendres volantes de l'incinérateur municipal de la CUQ, il se produit une solubilisation d'environ 30 à 35% des solides (Couillard et al. 1995). Il peut se produire le même phénomène lors du traitement acide des sols.

La solubilisation d'une partie de la matrice du sol entraîne une augmentation de la concentration des métaux dans les sols traités (une même quantité de métaux dans une quantité réduite de sol). Cette constatation n'a pas été faite lors des essais biologiques en continu puisque les variations du pourcentage de solides totaux dans le bioréacteur peuvent être causées par une foule de facteurs dont les difficultés lors du pompage des solides d'un bassin à l'autre. Pour valider l'hypothèse de solubilisation du sol lors du traitement chimique acide, il serait intéressant de mesurer la concentration des ions Ca et Al dans le surnageant des lavages puisque ces éléments sont présents en grande concentration dans les sols avant traitement (voir tableau 3.3, section 3.3.1). Ces analyses n'ont pas été effectuées dans le cadre de ce mémoire, mais l'équipe de M. Couillard y travaillera lors de la poursuite du projet de démonstration du traitement des sols en usine pilote.

Le tableau 3.32 résume les principales caractéristiques des essais chimiques effectués et le tableau 3.33 donne les pourcentages d'enlèvement par solubilisation, d'enlèvement réel et d'enlèvement réel corrigé (tenant compte d'une solubilisation du sol de 15% lors du traitement). Les deux essais les plus efficaces pour l'enlèvement du Pb sont BCH-5 et BCH-6 qui solubilisent respectivement 31% et 34% de Pb. En termes d'enlèvement réel, ces protocoles semblent moins efficaces avec 20% et 18% d'enlèvement du Pb respectivement, alors que l'essai BCH-2 a permis un enlèvement réel de 44% du Pb malgré une solubilisation plus faible. L'enlèvement réel calculé à partir des concentrations des métaux dans les sols avant et après traitement se trouve sous-estimé. En tenant compte de la solubilisation du sol, l'écart entre le pourcentage de solubilisation et le pourcentage d'enlèvement réel est réduit.

Tableau 3.32 : Description sommaire des essais chimiques.

Essai	H ₂ SO ₄		HCl		%Fe (FeCl ₃) (%)	Coût réactifs (\$/t brute sèche)	Volume d'eau généré (M ³ /t brute sèche)
	Volume (mL/g sec)	pH préacid.	Volume (mL/g sec)	pH			
BCH-1	0,101	4,0	0,000	---	3,0	20,00	70
BCH-2	0,115	4,0	0,000	---	2,0	17,00	60
BCH-3	0,112	4,0	0,000	---	1,5	15,00	60
BCH-4	0,080	4,0	0,040	2,60	2,0	17,00	60
BCH-5	0,107	2,5	0,200	2,00	3,0	29,00	42
BCH-6	0,096	2,5	0,224	1,75	3,0	31,00	42

Tableau 3.33 : Résultats d'enlèvements réels, corrigés et par solubilisation de tous les essais chimiques.

Essai	Pb			Cu			Zn		
	Enlèv. solub. (%)	Enlèv. réel (%)	Enlèv. corrigé (%)	Enlèv. solub. (%)	Enlèv. réel (%)	Enlèv. corrigé (%)	Enlèv. solub. (%)	Enlèv. réel (%)	Enlèv. corrigé (%)
BCH-1	26,0	28,1	39,4	40,2	27,1	38,5	68,8	43,2	51,8
BCH-2	24,0	43,7	52,1	42,6	31,1	41,4	50,0	46,6	54,6
BCH-3	20,0	17,5	29,1	46,2	21,6	33,3	56,6	41,3	50,1
BCH-4	27,3	13,7	26,6	39,9	19,2	31,3	60,9	31,5	41,8
BCH-5	31,1	20,3	32,3	35,0	45,5	53,7	54,6	36,9	46,4
BCH-6	33,5	17,5	29,9	51,9	24,8	36,1	69,7	44,2	52,5

Les concentrations en métaux dans les sols traités (sans ajustement pour la solubilisation du sol) sont utilisées lors du contrôle de la qualité des sols. Ainsi, la solubilisation d'une fraction du sol peut être un effet secondaire néfaste du traitement acide de ce type de sol puisque la concentration apparente en métaux demeure toujours trop élevée. L'enlèvement réel corrigé des essais BCH-5 et BCH-6 est très près de l'enlèvement par solubilisation dans le cas du Pb, ce qui peut appuyer l'hypothèse de solubilisation du sol. L'écart entre les enlèvements par solubilisation et réel corrigé est aussi plus faible dans le cas du Cu et du Zn.

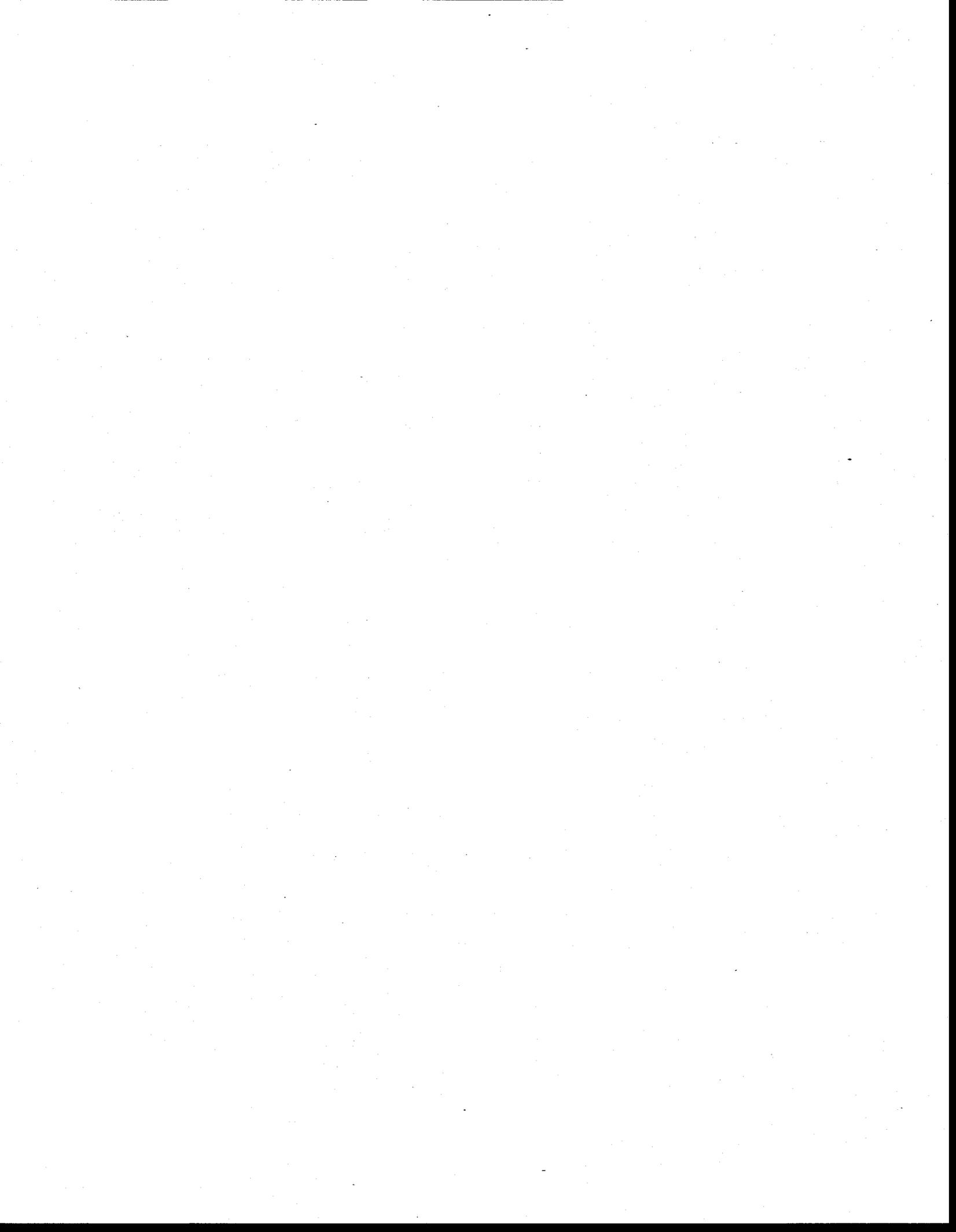
Bien que les critères de qualité des sols soient basés sur les analyses des digestions du MEFQ du sol traité, il semble dangereux de déterminer le procédé le plus efficace selon l'enlèvement réel compte tenu des nombreux problèmes d'homogénéité des échantillons et de l'effet prononcé des métaux particulaires. L'analyse des métaux solubles est beaucoup plus fiable car peu d'éléments incontrôlables viennent influencer les concentrations mesurées. Ainsi, un enlèvement par solubilisation supérieur semble un bon indicateur de l'efficacité du procédé et c'est pourquoi le choix du traitement chimique devrait être basé sur ce paramètre.

Au cours des essais, les traitements chimiques ont été de plus en plus agressifs, permettant d'atteindre des pH aussi bas que 1,6 (dans le cas de BCH-6) ; malgré cela, la solubilisation du Pb n'excède pas 34%. Serait-ce que les particules de Pb présentes dans le sol sont trop volumineuses pour être attaquées complètement par les réactifs ? Si c'est le cas, il peut s'agir d'une contamination résiduelle très peu mobile qui présente peu de risque pour la nappe phréatique. La présence de métaux particulaires devra faire l'objet d'un pré-traitement plus efficace.

L'utilisation du traitement chimique conçu tel qu'il est, c'est-à-dire avec plusieurs lavages rappelle le fonctionnement d'un réacteur séquentiel. Fréquemment utilisé pour le traitement des eaux usées urbaines et industrielles, plus particulièrement au niveau des papeteries, le réacteur biologique séquentiel fonctionne selon un cycle programmé qui comprend une phase d'alimentation du réacteur, d'une période de réaction biologique avec agitation, d'un temps de décantation des solides et une phase de soutirage des solides et du liquide surnageant. Le traitement des sols dans

un réacteur chimique séquentiel devient simple et avantageux de par le nombre restreint d'équipement nécessaires (un réservoir, un agitateur et une pompe pour la vidange des solides et du surnageant) et du peu de main d'œuvre requis grâce à l'automatisation du cycle de fonctionnement.

Un réacteur fermé et un système d'épuration de l'air seront requis puisque des vapeurs acides sont générées tout au long du traitement. L'intégration du procédé chimique dans la chaîne de traitement des sols contaminés demandera de considérer l'importante quantité d'eau nécessaire et la production d'un effluent hautement contaminé par les métaux solubilisés. L'étape de précipitation des métaux devra être conçue pour recevoir cet important débit.



3.7 Résultats et discussion des essais mixtes

Ces essais sont caractérisés par un traitement biologique combiné à un traitement chimique. Le traitement biologique suivi du traitement chimique et le traitement chimique précédant le traitement biologique sont des options qui ont été vérifiées. Les procédés chimiques choisis sont parmi ceux qui ont donné les meilleurs résultats, tel que discuté à la section 3.6, alors que les conditions standards d'opération établies au chapitre 3.5 ont été utilisées lors du procédé biologique. Une telle chaîne de traitement pourrait être envisagée pour des sols qui contiennent à la fois du Pb et d'autres métaux tels le Zn, le Cu et le Cd puisque chaque procédé a montré une certaine efficacité d'enlèvement de ces métaux. Ainsi, le traitement chimique est plus efficace pour l'enlèvement du Pb alors que le traitement biologique solubilise adéquatement le Zn, le Cd et le Cu. Les sols S-12 et S-8 de la Pointe-aux-Lièvres sont donc tout indiqués pour ces types d'essais.

3.7.1 Essai mixte #1

Cet essai est composé d'un traitement biologique, BIO-mixte #1, suivi d'un traitement chimique inspiré du protocole BCH-4 nommé BCH- mixte #1. Le sol à la sortie du bioréacteur est laissé à décanter afin de retirer le surnageant contenant les métaux solubilisés par voie biologique. Les sols sont alors rincés à l'eau pour réduire la concentration d'ions sulfates introduits par le procédé biologique (pré-acidification, production biologique de H_2SO_4 , ajout de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$). Chaque étape du traitement est analysée séparément. Ainsi, il y aura une teneur en métaux pour le sol avant et après la phase biologique, puis une teneur en métaux pour le sol avant le procédé chimique (après la biolixiviation) et après le traitement chimique. Il sera donc possible d'évaluer l'efficacité de chaque phase du traitement tout en déterminant l'efficacité globale du procédé mixte.

Les résultats de la phase biologique BIO-mixte #1 ont été discutés à la section 3.5.1 Continu #1. Ce qui suit fera alors référence à la figure 3.30 et au tableau 3.13 présentés à la dite section. Cet essai a été effectué sur le sol S-8 non spiralé et a permis des enlèvements moyens, basés sur la digestion des sols avant et après traitement, de 49% de Cd, 77% de Zn, 58% de Cu, 42% de Ni,

0% de Cr et de 39% de Pb. Il faut se rappeler ici que l'enlèvement du Pb n'est pas nécessairement dû au traitement biologique, mais plutôt à la sédimentation de particules lourdes chargées en Pb au fond du réacteur en cours de traitement. À la sortie du bioréacteur, le sol décanté sera traité chimiquement pour l'enlèvement du plomb par le procédé BCH-mixte #1. L'essai chimique a été effectué en double: le premier sur les sols biotraités entre 24 et 72 heures et le second entre 94 et 114 heures. Ceci revêt une certaine importance puisque la teneur du sol avant le traitement chimique est tirée de la moyenne des teneurs mesurées à la sortie du bioréacteur durant les périodes de temps mentionnées.

Les tableaux 3.34 et 3.35 présentent les métaux solubilisés et l'enlèvement réel des contaminants suite à l'essai BCH-mixte #1. Après le traitement biologique, seul le Pb se retrouve au-delà du critère C avec une concentration moyenne de 2400 mg/kg alors que le Cd, le Cu et le Zn se situent dans la plage B-C. Le Cr et le Ni sont en-deçà du critère A et ne feront pas l'objet de discussion.

En étudiant le tableau 3.34, il est possible de remarquer que la décantation du sol à la sortie du bioréacteur a pour effet d'enlever une importante quantité de sulfates (représentés par le soufre total soluble) et de métaux solubilisés par l'activité biologique. Les métaux solubilisés par le traitement biologique sont représentés par le lavage BIO du tableau 3.34 et ne seront pas comptabilisés lors de l'analyse de l'efficacité du traitement chimique. Le rinçage à l'eau diminue davantage la concentration de soufre total soluble pour mesurer une concentration de 24,9 mg/L au deuxième lavage, favorisant la solubilisation du Pb. Les lavages qui solubilisent le Pb en quantité appréciable sont ceux où le HCl et le FeCl₃ sont ajoutés pour une solubilisation totale de 35%. Les autres métaux, tels le Cu et le Zn ne sont solubilisés qu'à 25% et 26% respectivement lors du traitement chimique. Peut-être les métaux les plus disponibles ont-ils été solubilisés lors de la biolixiviation et c'est pourquoi le traitement chimique s'avère totalement inefficace.

En moyenne, l'enlèvement réel du Pb, mesuré par digestion du sol avant et après traitement, est de 40% lors de l'essai BCH-mixte #1, selon le tableau 3.35. Cet enlèvement n'est cependant pas suffisant pour atteindre le critère C du Pb fixé à 1000 mg/kg puisque la teneur du sol est en moyenne de 1431 mg Pb / kg. L'enlèvement réel calculé est de 35% pour le Zn, de 20% pour le

Tableau 3.34 : pH, POR et métaux solubilisés lors de la phase chimique de l'essai mixte #1 sur le sol S-8 non spiralé - BCH-mixte #1.

Essai	Lavage	pH	POR (mV)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	S (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)
BCH-mixte #1 a	L-1	2,45	473	2,47	0,33	34,22	0,12	412,0	819,0	5,16	1,00
	L-2	3,35	475	1,04	0,03	3,26	0,00	9,6	88,4	0,50	0,09
	L-3	2,14	587	7,07	0,01	0,38	0,00	31,8	24,9	0,18	0,01
	L-4	2,52	635	8,14	0,01	0,09	0,21	251,0	40,2	0,19	0,09
	L-5	2,61	644	5,60	0,01	0,03	0,23	271,0	40,6	0,16	0,08
	L-6	3,60	544	1,58	0,01	0,02	0,00	2,7	15,5	0,02	0,01
BCH-mixte #1 b	L-1	2,36	508	2,31	0,41	39,93	0,13	393,0	860,0	5,79	1,03
	L-2	3,12	432	1,07	0,03	4,02	0,00	6,1	96,6	0,49	0,09
	L-3	2,10	575	8,26	0,00	0,48	0,00	26,2	24,1	0,26	0,00
	L-4	2,29	621	9,47	0,00	0,09	0,20	222,0	37,2	0,19	0,08
	L-5	2,33	631	7,20	0,00	0,03	0,22	245,0	37,3	0,15	0,08
	L-6	3,16	561	1,46	0,00	0,01	0,00	1,9	15,7	0,02	0,00
	L-7	4,21	544	0,02	0,00	0,01	0,00	0,0	28,4	0,00	0,00
% Solubilisation				35,3	32,1	26,1	34,2			25,3	26,7

Tableau 3.35 : Enlèvement réel des métaux lors de la phase chimique de l'essai mixte #1 sur le sol S-8 non spiralé - BCH-mixte #1.

Essai	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH-mixte #1 a	2827	1641	42,0	5,30	1,465	72,4	538,1	393,3	26,9
BCH-mixte #1 b	1978	1220	38,3	5,30	0,000	100,0	538,0	307,0	42,9
Moyenne	2403	1431	40,1	5,30	0,733	86,2	538,1	350,2	34,9
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Essai	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
BCH-mixte #1 a	50,5	47,6	5,8	168,6	130,0	22,9	38,6	24,4	36,7
BCH-mixte #1 b	34,2	31,8	7,0	115,4	96,5	16,4	26,1	0,0	100,0
Moyenne	42,4	39,7	6,4	142,0	113,2	19,7	32,4	12,2	68,3
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

Cu, de 6% pour le Cr, de 68% pour le Ni et de 86% pour le Cd. Cette dernière valeur est des plus surprenantes puisque le Cd solubilisé lors des lavages n'est pratiquement pas détectable. Les teneurs de Cd après traitement sont si faibles qu'il est difficile d'être certain de la justesse des valeurs.

Le tableau 3.36 montre que le procédé global Mixte #1 a une importante efficacité pour l'enlèvement des contaminants du sol S-8 non spiralé. L'enlèvement réel du procédé global est obtenu en comparant les teneurs du sol avant le traitement biologique et après le traitement chimique. Ainsi, 64% du Pb, 94% du Cd, 82% du Zn et 67% du Cu ont été enlevés par le procédé. Il est donc possible d'obtenir une décontamination appréciable des métaux en combinant les traitements biologique et chimique. L'enlèvement du Cd doit cependant être pris sous toutes réserves vu l'imprécision de l'analyse aux très faibles concentrations.

3.7.2 Essai mixte #2

Cet essai a été réalisé à l'aide du sol S-12 spiralé traité par le procédé continu #2 dans le but de vérifier l'efficacité du traitement mixte sur un sol davantage contaminé. À sa sortie du bioréacteur, le sol est laissé à décanter puis un rinçage à l'eau est effectué en ajustant le sol à 3% de solides totaux. Deux essais de solubilisation chimique avec un seul lavage comporte l'ajout de 2% (p/p) Fe sous forme de FeCl_3 dans un cas et 3% (p/p) de Fe dans l'autre. La figure 3.34 illustre la solubilisation du Pb en fonction du temps.

Même avec l'ajout de 3% (p/p) Fe, 140 minutes de réaction sont nécessaires pour solubiliser à peine 2 mg/L de Pb après quoi, ce dernier précipite. Les essais de cinétique chimique (section 3.4.4) ont démontré qu'une concentration moyenne de 7,14 mg/L de Pb soluble est obtenue dans les 10 premières minutes de traitement et ce, pour un sol ayant une teneur initiale similaire à celle du sol utilisé lors des présents essais. À la sortie du bioréacteur, le Pb ne semble pas disponible à la lixiviation, sans doute à cause de l'importante concentration des sulfates provenant de la pré-acidification à pH 4 avec H_2SO_4 du sol S-12 (qui demande davantage d'acide que le sol S-8), des sulfates ajoutés dans le réacteur par le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de la production bactérienne de H_2SO_4 . Le

Tableau 3.36 : Enlèvement réel global des métaux lors de l'essai mixte #1 sur le sol S-8 non spiralé.

Essai	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
Mixte #1	3952	1431	63,8	12,00	0,73	93,9	1977	350	82,3
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Essai	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
Mixte #1	49	39,7	19,0	347	113	67,4	59,0	12,20	79,3
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

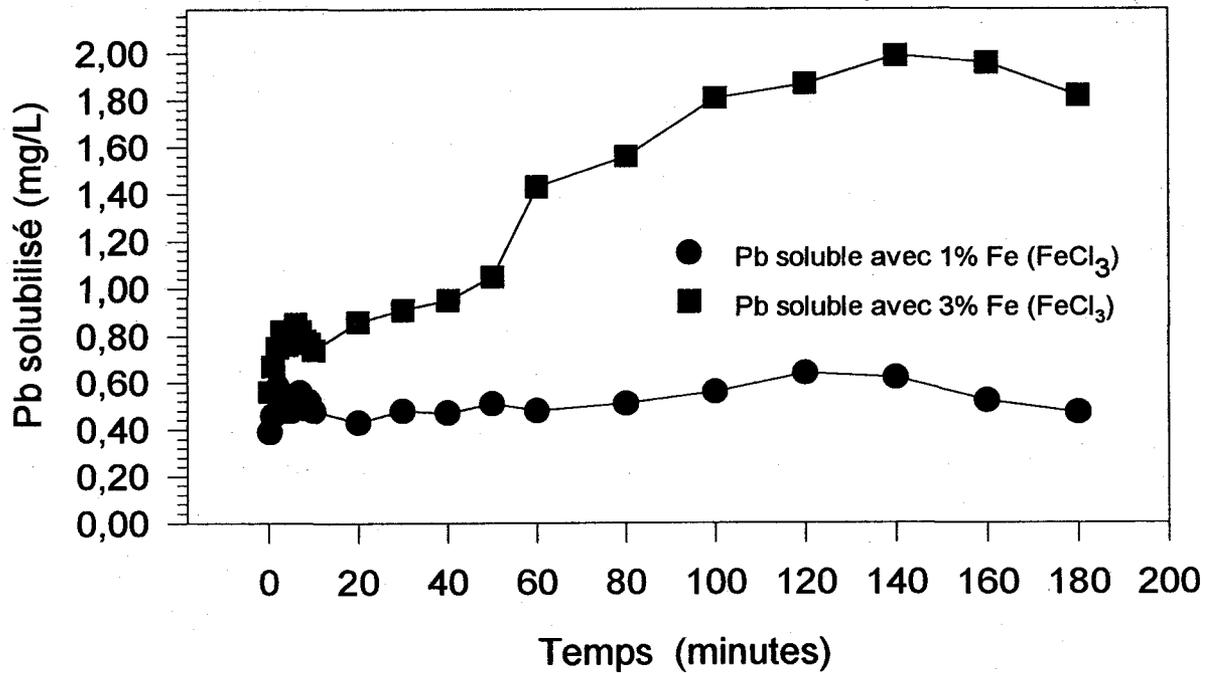


Figure 3.34 : Pb solubilisé par traitement chimique au FeCl₃ du sol S-12 spiralé traité par BIO-mixte #2.

temps de contact entre les métaux et les sulfates est aussi un facteur important pour la formation des précipités : de fait, le sol séjourne environ 36 heures dans le bassin d'alimentation et un 36 heures supplémentaire dans le bioréacteur. Ce temps de réaction est suffisamment long pour former des produits de forme Pb-SO_4 insolubles, qui ne peuvent être facilement solubilisés à nouveau (ΔG du $\text{PbSO}_4 = -920,0 \text{ kJ/mol}$: Lide 1995). Ainsi, la concentration du soufre total soluble mesurée dans le bioréacteur lors de l'essai continu #2 est de 1 069 mg/L par rapport à 746,5 mg/L lors du continu #1 avec le sol S-8. Il semblerait donc préférable de procéder à l'enlèvement du Pb par voie chimique avant de traiter le sol par biolixiviation. Les procédés mixte #3 et mixte #4 démontrent l'efficacité de cette séquence.

3.7.3 Essai mixte #3

Cet essai combine un traitement chimique du sol S-12 spiralé selon le protocole BCH-5 et un traitement de biolixiviation suivant les conditions d'opération de l'essai continu #2, mais sans pré-acidification. En effet, le procédé chimique acidifie suffisamment le sol pour qu'il puisse être introduit directement dans le bioréacteur. Un rinçage en fin du traitement chimique réduit la concentration des chlorures dans le milieu afin de ne pas compromettre la survie des micro-organismes. Les tableaux 3.37 et 3.38 présentent les métaux solubilisés durant les lavages acides et l'enlèvement résultant du traitement chimique BCH-mixte #3.

Il est facile de constater que le procédé chimique acide a réussi à solubiliser une quantité appréciable de Pb. À l'ajout du HCl et du FeCl_3 au quatrième lavage, une concentration de 33 mg/L de Pb est mesurée dans le surnageant. L'enlèvement du Pb par solubilisation est évalué à 32% alors que celui des autres métaux est de 68% pour le Cd, 65% pour le Zn, 38% pour le Cu, 32% pour le Ni et de 32% pour le Cr. Durant la phase chimique du traitement, il est possible de comptabiliser une certaine solubilisation du sol qui se traduit par une augmentation de la concentration des métaux dans la matrice résiduelle. Une solubilisation moyenne de 16,2% est calculé par la comparaison du poids sec de sol introduit dans le réacteur chimique et du poids sec du sol après le traitement. C'est pourquoi un enlèvement corrigé est présenté avec l'enlèvement réel des métaux. Ainsi, l'enlèvement corrigé du Pb est d'environ 28% alors qu'il est de 37% pour

Tableau 3.37 : pH, POR et métaux solubilisés lors de la phase chimique de l'essai mixte #3 sur le sol S-12 spiralé - BCH-mixte #3.

Essai	Lavage	pH	POR mV	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	S (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)
BCH-mixte #3	L-1	2,44	496	5,81	0,13	60,58	0,18	11,94	1629	16,55	0,84
	L-2	4,51	413	0,42	0,01	4,23	0,01	0,10	259,3	0,15	0,06
	L-3	1,69	651	32,70	0,02	10,03	0,84	868,7	111,4	7,86	0,57
	L-4	2,97	541	2,28	0,01	2,60	0,06	6,84	19,75	0,94	0,05
% Solubilisation				31,5	68,0	65,3	32,1			38,1	32,3

Tableau 3.38 : Enlèvement réel des métaux lors de la phase chimique de l'essai mixte #3 sur le sol S-8 non spiralé - BCH-mixte #3.

Essai	Pb (mg/kg)				Cd (mg/kg)				Zn (mg/kg)			
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	% enlèv. corrigé	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	% enlèv. corrigé	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	% enlèv. corrigé
BCH-mixte#3 a	4362	3486	20,1	32,1	8,33	6,63	20,4	32,3	3954	2 785	29,6	40,1
BCH-mixte#3 b	4362	3888	10,9	24,2	8,33	5,71	31,5	41,7	3954	2 629	33,5	43,5
Moyenne	4362	3687	15,5	28,2	8,33	6,17	25,9	37,0	3954	2707	31,5	41,8
Critère A	50				1,5				100			
B	500				5				500			
C	1000				20				1500			
Essai	Cr (mg/kg)				Cu (mg/kg)				Ni (mg/kg)			
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	% enlèv. corrigé	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	% enlèv. corrigé	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	% enlèv. corrigé
BCH-mixte#3 a	114	135,7	-19,5	-0,01	2234	1 681	24,8	36,0	156,8	167,90	-7,1	9,0
BCH-mixte#3 b	114	160,5	-41,4	-19,7	2234	1183	47,0	55,0	156,8	155,67	0,7	15,6
Moyenne	113,5	148,1	-30,5	-9,9	2234	1432	35,9	45,5	156,8	161,8	-3,2	12,3
Critère A	75				50				50			
B	250				100				100			
C	800				500				500			

le Cd, de 42% pour le Zn, de 46% pour le Cu, de 12% pour le Ni et qu'aucun enlèvement du Cr est mesuré.

Après le traitement chimique, le sol est à un pH d'environ 3,68, ce qui justifie l'élimination de la pré-acidification avant l'alimentation du bioréacteur. La figure 3.35 présente l'évolution des paramètres et de la solubilisation des métaux durant la phase biologique de l'essai d'une durée totale de 288 heures, soit huit cycles complets.

Le pH et le POR sont relativement stables durant le traitement et sont considérés optimaux, surtout pour le sol S-12. Lors de l'essai continu #2 (section 3.5.2), le pH moyen observé était de 2,96 alors que dans le cas présent, un pH moyen de 2,65 est maintenu durant 288 heures. Il apparaît évident que le traitement chimique précédent a réduit considérablement le pouvoir tampon du sol et que la production bactérienne de H_2SO_4 réussit à maintenir des conditions favorables à la lixiviation des métaux. Un POR moyen de 539 mV est aussi des plus acceptables, mais il faut noter que le POR du sol avant traitement biologique était déjà à 508 mV grâce à l'ajout du $FeCl_3$ durant le traitement chimique.

Toujours selon la figure 3.35, la solubilisation des métaux semble à peu près constante durant l'essai, mais plus faible, dans certains cas, que les résultats obtenus lors du continu #2. En effet, les pourcentages de solubilisation sont de 50% pour le Cd, 40% pour le Zn, 30% pour le Cu, 22% pour le Ni, 2% pour le Cr et de 0% pour le Pb. Lors du continu #2, la solubilisation du Cd était de 100%, celle du Zn de 95% et celle du Ni de 62%. Ces écarts peuvent être expliqués par la présence du traitement chimique en amont. Après BCH-mixte #3, les métaux résiduels sont de moins en moins disponibles à la lixiviation, les fractions les plus mobiles ayant été solubilisées lors du traitement chimique.

Un fait intéressant à remarquer est la concordance entre les pourcentages de solubilisation et les enlèvements réels résultant du procédé biologique présentés au tableau 3.39. Des enlèvements de 55% du Cd, 37% du Zn, 37% du Cu et 19% du Ni sont notés alors qu'aucun enlèvement n'est observé pour le Cr et le Pb. Ces deux derniers sont même plus concentrés dans le sol traité. Cette

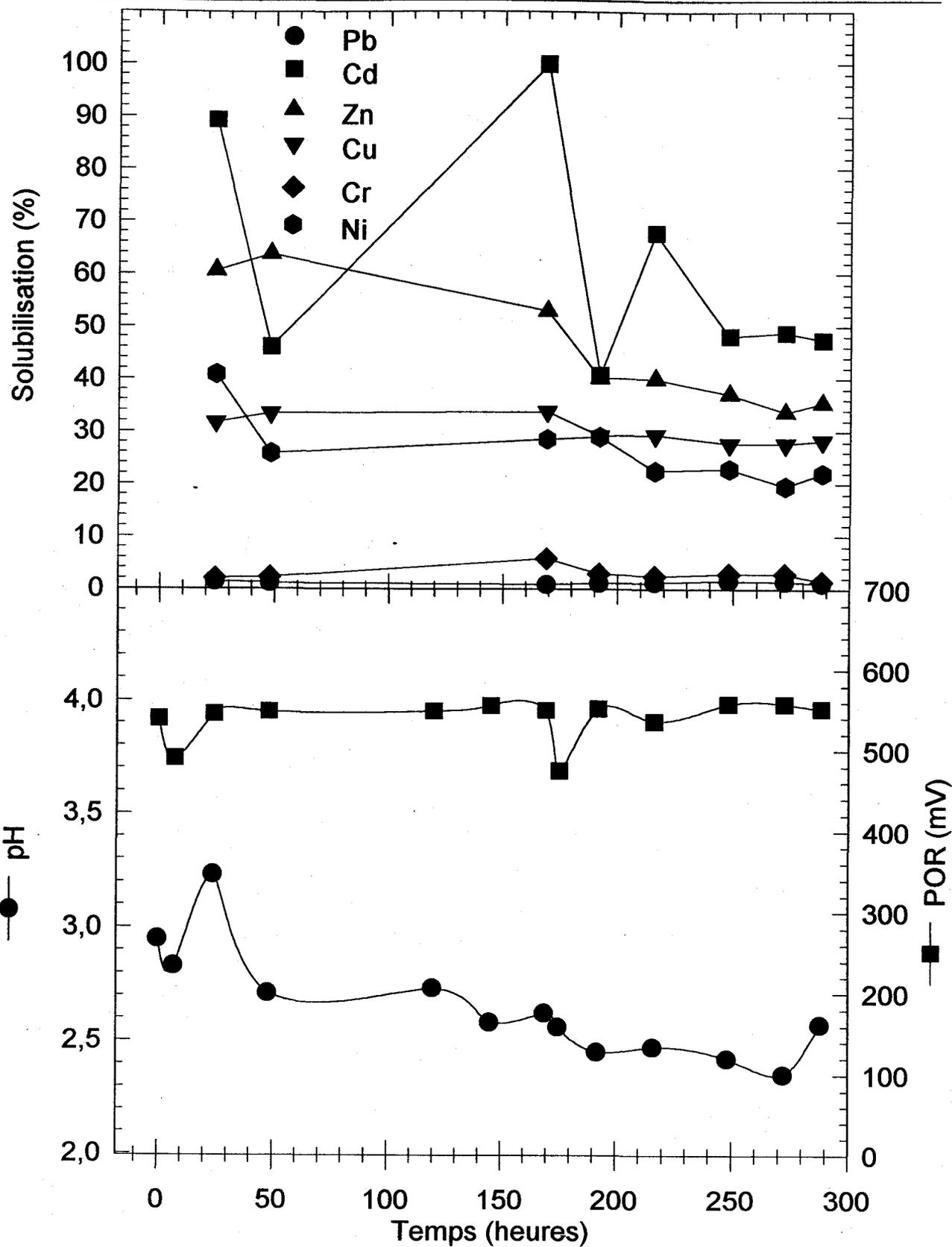


Figure 3.35 : Évolution du pH, du POR et de la solubilisation des métaux lors de la phase biologique de l'essai mixte #3 sur le sol S-12 spiralé - BIO-mixte #3.

Tableau 3.39 : Enlèvement réel des métaux lors de la phase biologique de l'essai mixte #3 sur le sol S-12 spiralé - BIO-mixte #3.

Temps (heures)	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
96-216	3687	3882	-5,3	6,17	3,27	47,0	2707	1699	37,2
170	3687	4240	-15,0	6,17	2,48	59,8	2707	1808	33,2
192	3687	4729	-28,3	6,17	3,28	46,8	2707	1877	30,7
216	3687	3084	16,4	6,17	2,30	62,7	2707	1686	37,7
248	3687	3886	-5,4	6,17	2,60	57,9	2707	1487	45,1
272	3687	4992	-35,4	6,17	2,37	61,6	2707	1767	34,7
217-fin	3687	4482	-21,6	6,17	3,03	50,9	2707	1694	37,4
Moyenne	3687	4185	-13,5	6,17	2,76	55,2	2707	1717	36,6
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Temps (heures)	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
96-216	148,1	188,0	-26,9	1432	956,0	33,2	161,8	128,0	20,9
170	148,1	195,0	-31,7	1432	999,0	30,2	161,8	146,0	9,8
192	148,1	188,0	-26,9	1432	1013	29,3	161,8	145,0	10,4
216	148,1	178,0	-20,2	1432	897,0	37,4	161,8	121,0	25,2
248	148,1	171,0	-15,5	1432	781,0	45,5	161,8	124,0	23,4
272	148,1	182,0	-22,9	1432	811,0	43,4	161,8	119,0	26,5
217-fin	148,1	185,0	-24,9	1432	903,0	36,9	161,8	140,0	13,5
Moyenne	148,1	183,9	-24,1	1432	908,6	36,6	161,8	131,9	18,5
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

concordance entre les pourcentages de solubilisation et les enlèvements réels peut appuyer l'hypothèse de solubilisation du sol durant le traitement chimique acide. Lors du traitement biologique, la solubilisation d'une fraction du sol, bien que très difficilement quantifiable, peut s'avérer de moindre importance, rapprochant ainsi les pourcentages de solubilisation et d'enlèvements réels non corrigés.

Selon le tableau 3.40, le procédé global mixte #3 réussit à enlever 67% du Cd, 57% du Zn, 59% du Cu et 16% du Ni. L'enlèvement global du Pb est de 4% alors qu'un enlèvement réel (non corrigé pour la solubilisation du sol) de 16% avait été calculé lors de la phase chimique du traitement. Les sources probables de contamination en Pb lors du traitement biologique sont rares. Même l'ajout du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tout au long du traitement biologique ne peut qu'augmenter la teneur en Pb du sol d'environ 4,2 mg/kg (le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ contient en moyenne 20 mg/kg de Pb). Il est possible que le problème réside encore et toujours dans la présence des particules métalliques qui faussent les analyses.

Quoi qu'il en soit, la combinaison des procédés chimique et biologique s'avère avantageuse puisqu'elle réussit à fournir de meilleurs rendements que le procédé biologique seul (voir résultats continu #2 section 3.5.2). Cependant, la contamination du sol excède toujours le critère C pour le Pb, le Zn et le Cu avec des teneurs de 4185 mg/kg, 1717 mg/kg et 908,6 mg/kg respectivement, alors que la contamination due au Ni et au Cr se retrouvent dans la plage B-C et que celle due au Cd descend jusqu'à la plage A-B.

3.7.4 Essai mixte #4

Cet essai effectué sur le sol S-8 spiralé est composé d'un traitement chimique suivi d'un traitement biologique. Le protocole BCH-mixte #4 s'inspire du protocole BCH-5. Le traitement biologique est identique au continu #4 sauf en ce qui a trait à l'étape de pré-acidification qui est éliminée ici puisque le traitement chimique acidifie le sol suffisamment.

Tableau 3.40 : Enlèvement réel global des métaux lors de l'essai mixte #3 sur le sol S-12 spiralé.

Essai	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
Mixte #3	4362	4185	4,1	8,33	2,76	66,9	3954	1 717	56,6
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Essai	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
Mixte #3	114	183,9	-62,0	2234	909	59,3	156,8	131,90	15,9
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

Les résultats du procédé BCH- mixte #4 sont présentés dans les tableaux 3.41 et 3.42. Le Pb est solubilisé à 62%, ce qui est appréciable étant donné les résultats obtenus depuis le début des travaux. Une bonne solubilisation est observée pour les autres métaux avec 84% pour le Cd, 73% pour le Zn, 66% pour le Cu et 66% pour le Cr alors que le Ni ne se solubilise qu'à 19%. Cependant, le procédé semble peu efficace pour le Zn, le Cu et le Cd puisque des enlèvements réels corrigés pour une solubilisation moyenne du sol de 14,8% sont de 26%, 26% et 12% respectivement. Dans le cas du Cd, la faible teneur dans le sol avant et après traitement rend l'analyse des digestions peu fiable. La difficulté d'obtenir des échantillons homogènes pour la digestion et la présence de métaux particuliers malgré le traitement à la spirale peuvent expliquer ces importants écarts entre l'enlèvement des métaux et leur solubilisation.

Le traitement BIO-mixte #4, présenté à la figure 3.36, a eu une durée totale de 91 heures, soit un peu plus de deux cycles complets, mais la stabilité des paramètres justifie l'étude sur une période si courte. Avec un pH moyen de 2,45 et un POR moyen de 562 mV, les conditions sont jugées favorables à la biolixiviation. Le pourcentage de solubilisation des métaux est relativement constant tout au long de l'essai. Alors que la solubilisation du Cd se situe à 100%, celle des autres

Tableau 3.41 : pH, POR et métaux solubilisés lors de la phase chimique de l'essai mixte #4 sur le sol S-8 spiralé - BCH-mixte #4.

Essai	Lavage	pH	POR mV	Pb mg/L	Cd mg/L	Zn mg/L	Cr mg/L	Fe mg/L	S mg/L	Cu mg/L	Ni mg/L
BCH-mixte#4	L-1	2,54	482	7,03	0,02	17,94	0,08	2,41	1001	1,70	0,168
	L-2	5,46	365	0,12	0,02	0,66	0,07	0,00	98,07	0,00	0,000
	L-3	1,73	617	37,30	0,03	5,15	0,84	1004	61,26	2,25	0,148
	L-4	3,34	515	3,59	0,00	1,25	0,17	17,19	10,38	0,29	0,000
% Solubilisation				61,6	84,0	72,6	65,9			66,0	18,5

Tableau 3.42 : Enlèvement réel des métaux lors de la phase chimique de l'essai mixte #4 sur le sol S-8 spiralé - BCH-mixte #4.

Essai	Pb (mg/kg)				Cd (mg/kg)				Zn (mg/kg)			
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	% enlèv. corrigé	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	% enlèv. corrigé	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	% enlèv. corrigé
BCH-mixte#4	2600	1737	33,2	43,2	2,50	2,60	-4,0	11,6	1147	1 002	12,6	25,7
Critère A	50				1,5				100			
B	500				5				500			
C	1000				20				1500			
Essai	Cr (mg/kg)				Cu (mg/kg)				Ni (mg/kg)			
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	% enlèv. corrigé	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	% enlèv. corrigé	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	% enlèv. corrigé
BCH-mixte#4	59,0	87,9	-49,0	-26,7	214,0	186,0	13,1	26,1	57,0	53,5	6,1	20,2
Critère A	75				50				50			
B	250				100				100			
C	800				500				500			

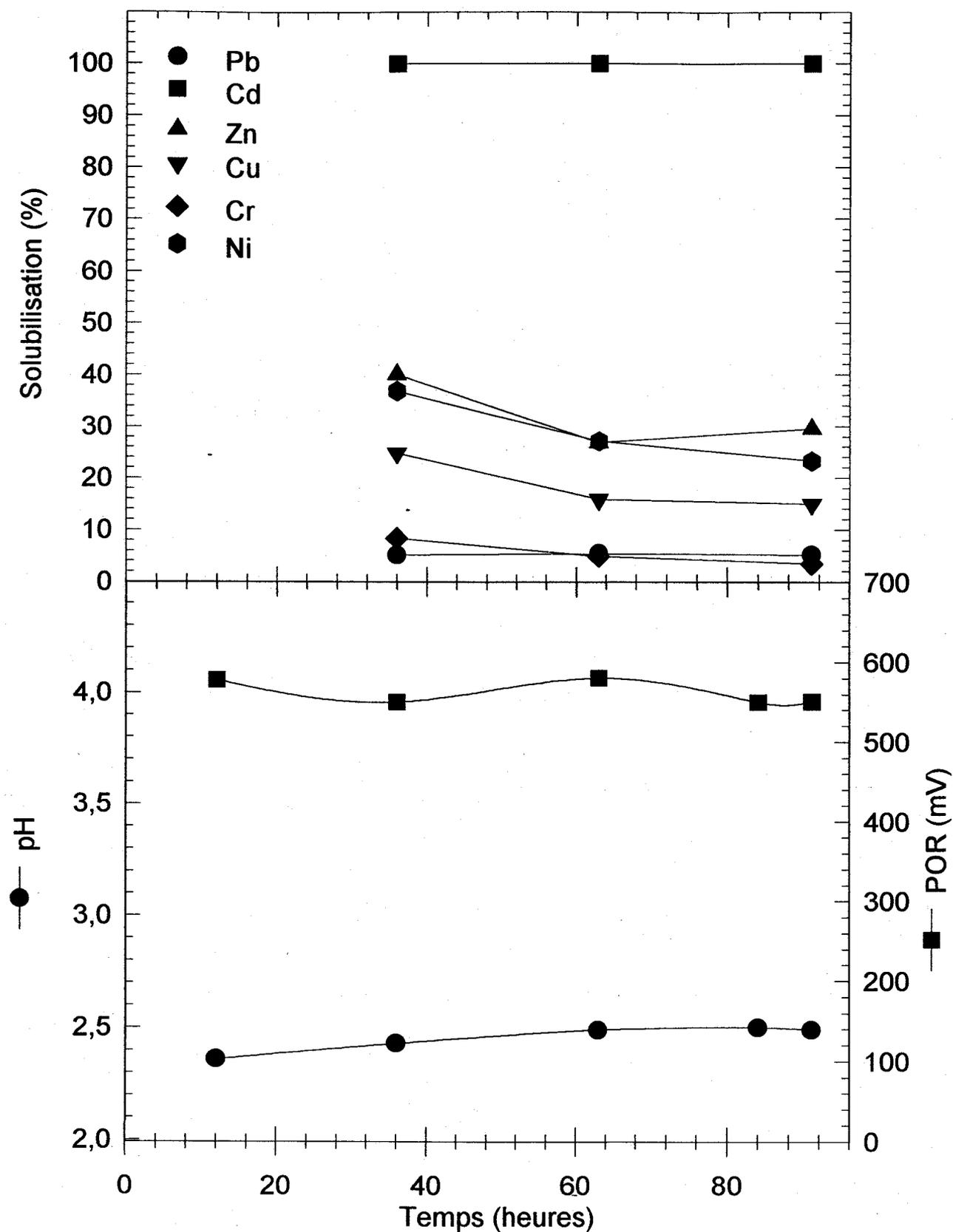


Figure 3.36 : Évolution du pH, du POR et de la solubilisation des métaux lors de la phase biologique de l'essai mixte #4 sur le sol S-8 spiralé - BIO-mixte #4.

métaux demeure plus faible avec 32% pour le Zn, 19% pour le Cu, 28% pour le Ni, 5% pour le Cr et 5% pour le Pb. La faible solubilisation de ce dernier est attendue étant donné l'efficacité connue du traitement biologique pour le Pb.

L'enlèvement réel pour chacun des métaux, présenté au tableau 3.43, est de 20% pour le Cd, 31% pour le Zn, 37% pour le Cu, 17% pour le Ni, 18% pour le Cr et 1% pour le Pb. Ces rendements sont relativement faibles et se comparent aux résultats de l'essai continu #4 (section 3.5.4) où des enlèvements de 32% pour le Cd, 19% pour le Zn, 43% pour le Cu, 21% pour le Ni, 21% pour le Cr et de 12% pour le Pb sont observés. Il ne faut pas oublier que le traitement chimique effectué précédemment a lui-même contribué à l'enlèvement des métaux et que plus la concentration des métaux dans le sol est diminuée par le traitement, plus il sera difficile de poursuivre l'enlèvement puisqu'il restera dans le sol les métaux les moins disponibles.

Globalement, l'enlèvement réel des métaux du procédé mixte#4, présenté au tableau 3.44 est de 34% pour le Pb, 16% pour le Cd, 40% pour le Zn, 47% pour le Cu, 26% pour le Ni et aucun enlèvement pour le Cr n'est mesuré. Malgré ces rendements, le sol traité ne respecte pas le critère C pour le Pb alors que le Zn et le Cu demeurent dans la plage B-C et que le Cd se retrouve dans la plage A-B. Le Ni tombe sous le critère seuil (critère A), ce qui rend son interprétation difficile à cause de sa très faible concentration au départ. Le Cd aussi pose des difficultés d'analyses puisque les concentrations se rapprochent des limites de détection de la méthode utilisée.

3.7.5 Conclusion sur les essais mixtes

Selon l'étude de la cinétique de la solubilisation biologique et chimique des métaux, il est possible de conclure que les métaux tels le Zn, le Cu et le Cd nécessitent un temps de séjour de l'ordre de 24 à 36 heures pour atteindre une solubilisation optimale alors que celle du Pb est quasi instantanée et que ce métal a tendance à reprecipiter avec le temps même si les conditions de pH et de POR sont maintenues. Ces comportements ne sont pas compatibles lorsqu'il est question d'établir un protocole de traitement. Dans le cas d'un sol qui contient à la fois du Pb, du Cu et du Zn, comme c'est le cas du sol de la Pointe-aux-Lièvres, il peut être avantageux d'avoir recours à

Tableau 3.43 : Enlèvement réel des métaux lors de la phase biologique de l'essai mixte #4 sur le sol S-8 spiralé - BIO-mixte #4.

Temps (heures)	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
36	1736	1598	8,0	2,600	2,250	13,5	1002	547,0	45,4
63	1736	1866	-7,5	2,600	1,610	38,1	1002	758,0	24,4
91	1736	1694	2,4	2,600	2,410	7,3	1002	764,0	23,8
Moyenne	1736	1719	1,0	2,600	2,090	19,6	1002	689,7	31,2
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Temps (heures)	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
36	95,6	58,9	38,4	186	121	34,9	68,8	41,7	39,4
63	101	78,8	22,0	187	112	40,1	56,5	49,9	11,7
91	87,9	94,1	-7,1	166	106	36,1	35,4	35,6	-0,6
Moyenne	94,8	77,3	17,8	179,7	113,0	37,1	53,6	42,4	16,8
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

Tableau 3.44 : Enlèvement réel global des métaux lors de l'essai mixte #4 sur le sol S-8 spiralé.

Essai	Pb (mg/kg)			Cd (mg/kg)			Zn (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
Mixte #4	2600	1719	33,9	2,50	2,09	16,4	1147	689,7	39,9
Critère A	50			1,5			100		
B	500			5			500		
C	1000			20			1500		
Essai	Cr (mg/kg)			Cu (mg/kg)			Ni (mg/kg)		
	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.	Avant trait.	Après trait.	% enlèv.
Mixte #4	59,0	77,3	-31,0	214,0	113,0	47,2	57,0	42,4	25,6
Critère A	75			50			50		
B	250			100			100		
C	800			500			500		

deux types de traitements distincts qui cibleront tour à tour des métaux bien précis. Les quatre essais mixtes ont permis d'établir l'ordre privilégié des deux procédés dans la chaîne de traitement, soit le traitement chimique suivi du traitement biologique. Le Pb est la principale justification de cet arrangement puisque les produits insolubles $Pb-SO_4$ formés lors du traitement biologique ne peuvent être solubilisés par le traitement chimique.

Les figures 3.37, 3.38 et 3.39 illustrent bien la sélectivité des étapes chimiques et biologiques. Les pourcentages de solubilisation sont utilisés ici puisqu'ils sont davantage liés aux mécanismes des traitements (pH et POR, ions présents) qu'aux difficultés d'analyses et d'homogénéité des échantillons. Dans tous les cas, il est clair que l'enlèvement global du Pb est obtenu par solubilisation chimique. Alors que la solubilisation du Cu et du Zn est plus importante lors de la phase biologique de l'essai mixte #1, des conclusions différentes sont tirées des essais mixte #3 et mixte #4. Le procédé biologique peut sembler moins efficace, mais il faut garder à l'esprit que ce dernier s'attaque aux métaux les moins disponibles. Quoi qu'il en soit, le rendement de la combinaison des phases chimique et biologique permet une solubilisation globale des métaux supérieure au traitement chimique ou biologique pris individuellement.

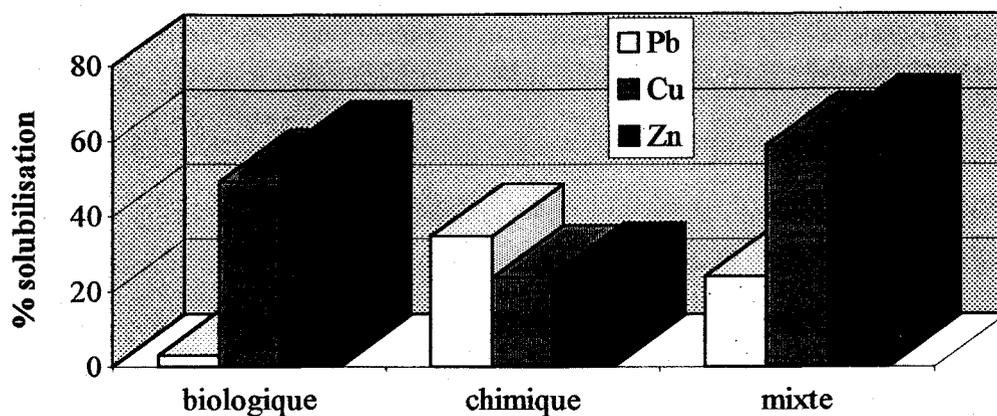


Figure 3.37 : Enlèvements par solubilisation selon les phases biologique et chimique de l'essai mixte #1 sur le sol S-8 non spiralé.

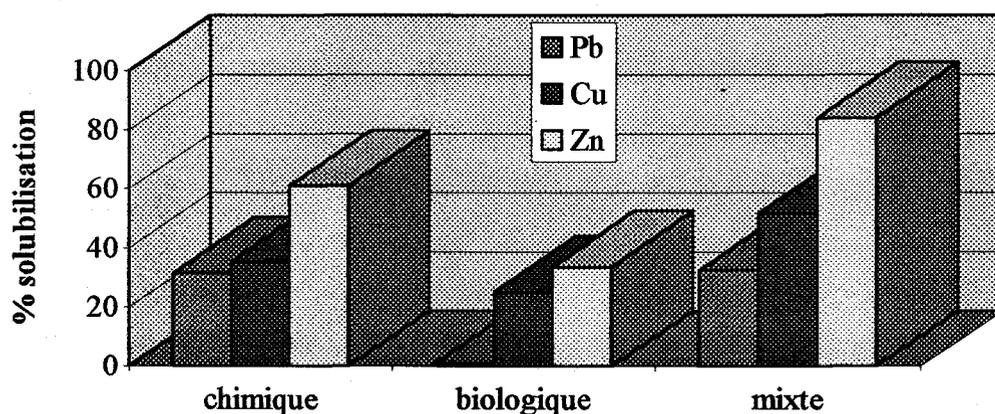


Figure 3.38 : Enlèvements par solubilisation selon les phases biologique et chimique de l'essai mixte #3 sur le sol S-12 spiralé.

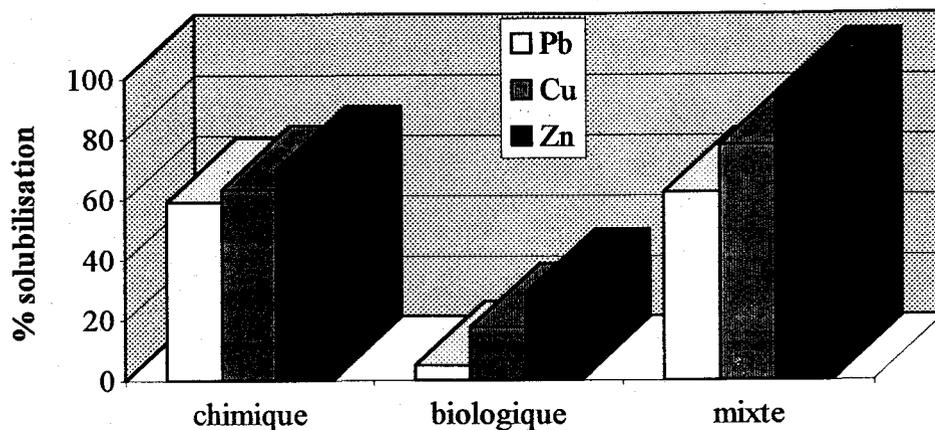
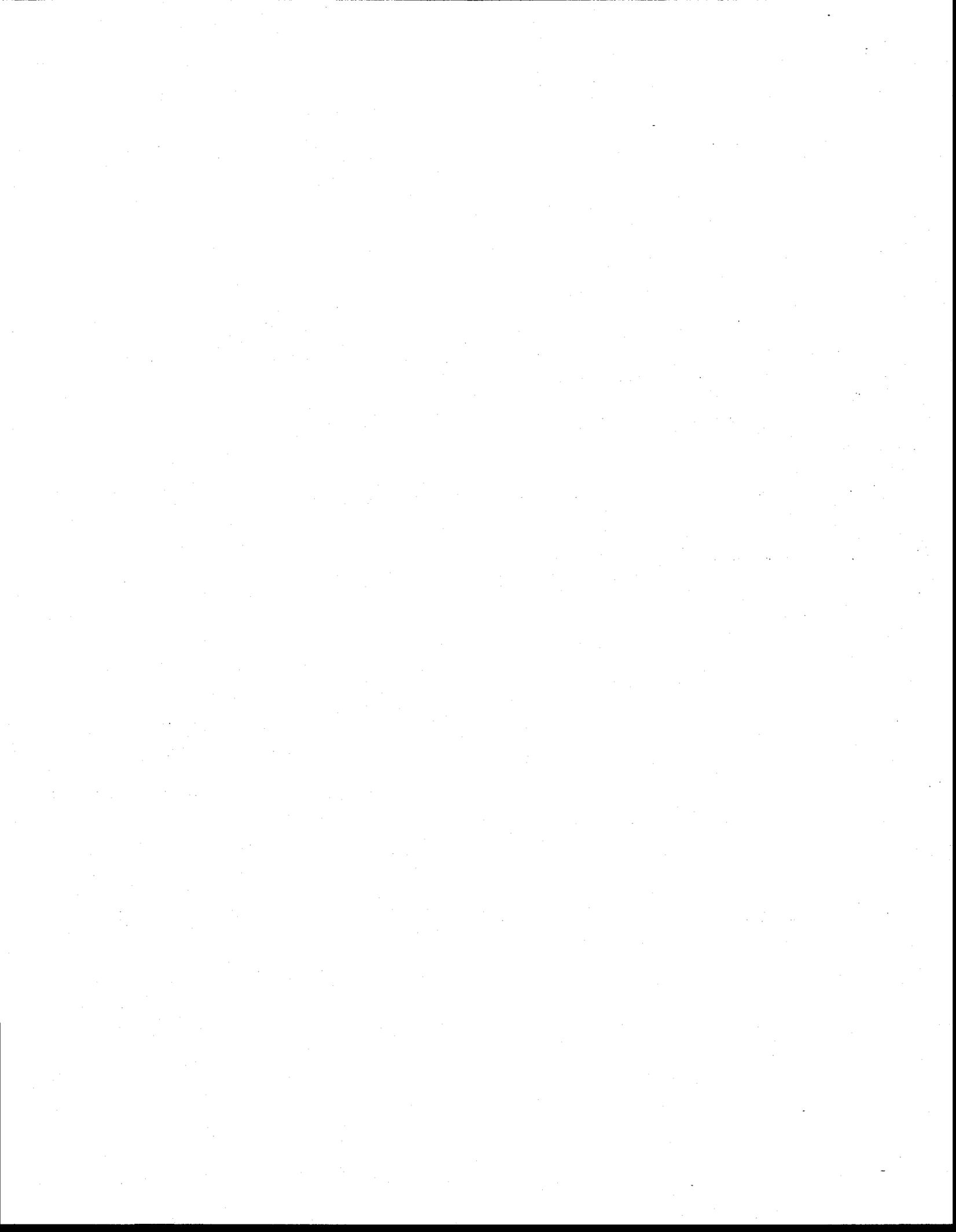


Figure 3.39 : Enlèvements par solubilisation selon les phases biologique et chimique de l'essai mixte #4 sur le sol S-8 spiralé.

Bien que l'efficacité absolue d'un tel procédé ne puisse être vérifiée avec certitude, il peut présenter une avenue intéressante dans le cas de contamination inorganique multiple. Chaque phase du traitement nécessite une optimisation poussée qui devra tenir compte des caractéristiques physiques et chimiques du sol (granulochimie, capacité tampon, pH initial, etc.) et du degré de décontamination souhaité.



CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le traitement en réacteur des sols contaminés par les métaux lourds en réacteur (ex situ) comprend plusieurs phases complexes dont certaines ont fait l'objet de ce mémoire. De l'excavation au sol traité, une multitude d'étapes préparent le sol, isolent les fractions contaminées, enlèvent les contaminants en vue de leur récupération et reforment le sol pour qu'il puisse retourner sur le site en respectant les critères d'humidité et de pH exigés.

Le prétraitement envisagé dans ce mémoire vise deux objectifs, le premier étant de réduire la quantité de sol à traiter en isolant la fraction contaminée et le second, de réduire le degré de contamination en séparant les contaminants des particules du sol. Parmi les options envisagées figurent la séparation granulométrique, dans l'espoir que la majeure partie de la contamination se retrouve chez les très fines particules, la séparation magnétique, qui permet d'isoler une fraction dépourvue de métaux lourds et la séparation gravimétrique, qui permet la récupération des métaux lourds particuliers.

Dans le cas des sols de la Pointe-aux-Lièvres, seule la séparation gravimétrique a réussi à isoler une fraction très concentrée en Pb et en Cu, tout en diminuant la teneur initiale en métaux du sol brut. La spirale génère une fraction concentrée qui contient plus de 20 000 mg/kg de Pb et 5 500 mg/kg de Cu alors que la teneur du sol de moins de 2 mm était d'environ 5 200 mg/kg de Pb et 1 700 mg/kg de Cu. Ce concentré correspond à tout près de 2% du sol traité à la spirale. Il faut se rappeler que seule la fraction de sol de deux millimètres et moins subit le traitement à la spirale, ce qui signifie que le résidu concentré formé est moins de 1% du sol excavé. Le traitement par spirale réduit la concentration de Pb de 20% alors que les enlèvements du Cu et du Zn sont respectivement de 6% et 2%. Les restrictions budgétaires ont fait en sorte qu'il a été impossible d'optimiser davantage l'utilisation de cette appareil. Il aurait été avantageux de faire subir au « rejet » (fraction du sol la moins contaminée) plusieurs passages dans la spirale afin de purifier autant que possible cette fraction et de concentrer davantage le résidu métallique afin de faciliter la récupération des métaux.

La spirale n'est pas le seul équipement de prétraitement applicable dans le cas de la Pointe-aux-Lièvres. La flottation des contaminants peut s'avérer très efficace pour diminuer significativement la contamination métallique, même si celle-ci est sous forme de particules de grosseurs variables. Selon Mme Maryse St-Jean du laboratoire du CRM, il est possible de trouver les réactifs appropriés pour flotter sélectivement les métaux tels le Pb, le Cu et le Zn. Ceci faciliterait la récupération et la réutilisation des métaux ayant une certaine valeur marchande, ce qui permettrait de financer en partie le traitement. Il serait sans doute plus réaliste d'atteindre le critère C et même B à l'aide de la solubilisation des métaux si la flottation permet de réduire significativement la teneur en métaux du sol.

La solubilisation des métaux permet de réduire davantage le degré de contamination du sol jusqu'à l'atteinte du critère de qualité désiré, C, B ou A. Deux avenues ont été explorées, soit la biolixiviation, à l'aide d'une souche acclimatée de micro-organismes tels *Thiobacillus ferrooxidans*, et la solubilisation par voie chimique.

La biolixiviation s'est avérée efficace dans l'enlèvement du Cu et du Zn, deux métaux qui exigent un temps de rétention en bioréacteur d'environ 24 heures dans des conditions optimales de solubilisation, soit un pH autour de 2,5 et un POR supérieur à 450-500 mV. L'intérêt du procédé biologique réside dans le fait que l'activité des micro-organismes est capable de maintenir les conditions de pH et de POR favorables à la solubilisation des métaux durant le traitement, sans ajout supplémentaire de réactifs acides et d'oxydant coûteux. Cependant, l'importante concentration de sulfates présents dans le milieu rend ce procédé inadéquat en ce qui concerne l'enlèvement du Pb. En effet, à peine 4% du Pb est solubilisé dans le meilleur des cas. Puisqu'il fonctionne à l'aide d'organismes vivants, le système est sensible aux variations soudaines du débit et du pH de l'alimentation, de la température et des solides totaux dans le bioréacteur. Cependant, la souche développée est suffisamment robuste pour recréer des conditions normales d'opération après arrêt d'une durée de 24 heures.

Le procédé de solubilisation chimique donne un rendement intéressant pour le Pb puisque le choix des réactifs appropriés favorise la formation de complexes solubles avec ce métal. Des pourcentages de solubilisation du Pb entre 30 et 34% sont obtenus avec un protocole agressif (pH d'environ 1,6). Le Pb se solubilise quasi instantanément mais reprécipite peu après. C'est pourquoi le temps d'agitation en réacteur doit être suffisant pour bien incorporer les réactifs, sans être prolongé puisque le liquide chargé en Pb soluble n'est retiré du réacteur qu'après la décantation. L'ajout de flocculant accélère la sédimentation des particules fines du sol réduisant le temps de décantation à moins de dix minutes en cuvée de 20 L.

Un aspect intéressant évoqué au cours de la discussion des résultats des essais chimiques est la possible perte de sol par solubilisation, ce qui pose un sérieux problème puisque les contaminants résiduels se retrouvent davantage concentrés dans le sol après le traitement, même si le procédé réussit à enlever une quantité significative de métaux. L'atteinte des critères de qualité devient encore plus difficile.. Cette hypothèse de solubilisation du sol devrait faire l'objet d'études plus poussées, surtout pour vérifier si ce phénomène se produit aussi lors du traitement biologique.

Dans le cas des sols du site de la Pointe-aux-Lièvres, contaminés par le Pb, le Cu et le Zn, la combinaison du procédé chimique et du procédé biologique présente une chaîne de traitement intéressante. De cette façon, il est possible d'attaquer sélectivement les métaux aux propriétés bien différentes. Cependant, l'étape de solubilisation des métaux par voie biologique et / ou chimique n'a pas réussi à réduire la contamination du sol S-12 sous le critère C en Pb, en Cu et en Zn. Avec des concentrations initiales de 4 362 mg/kg de Pb, 2 234 mg/kg de Cu et 3 954 mg/kg de Zn, il faudrait obtenir des enlèvements réels de 77% pour le Pb, de 78% pour le Cu et de 63% pour le Zn afin d'atteindre le critère C. Dans le meilleur des cas, l'essai mixte #3, qui combine un traitement chimique suivi d'un traitement biologique, a permis un enlèvement réel de 57% du Zn et de 59% du Cu mais aucun enlèvement du Pb n'est mesuré, malgré une diminution de la teneur initiale de 16% après la phase chimique du traitement. Dans le cas du sol S-8, pour lequel seul le Pb excède le critère C (avec 2 600 mg/kg de Pb dans la fraction < 2 mm de sol non traité), l'essai mixte #4 donne le meilleur rendement avec des enlèvements réels de 34% du Pb, 47% du Cu et de

40% du Zn. Tout comme l'essai mixte #3, ce traitement combinait une phase chimique suivie d'une phase biologique.

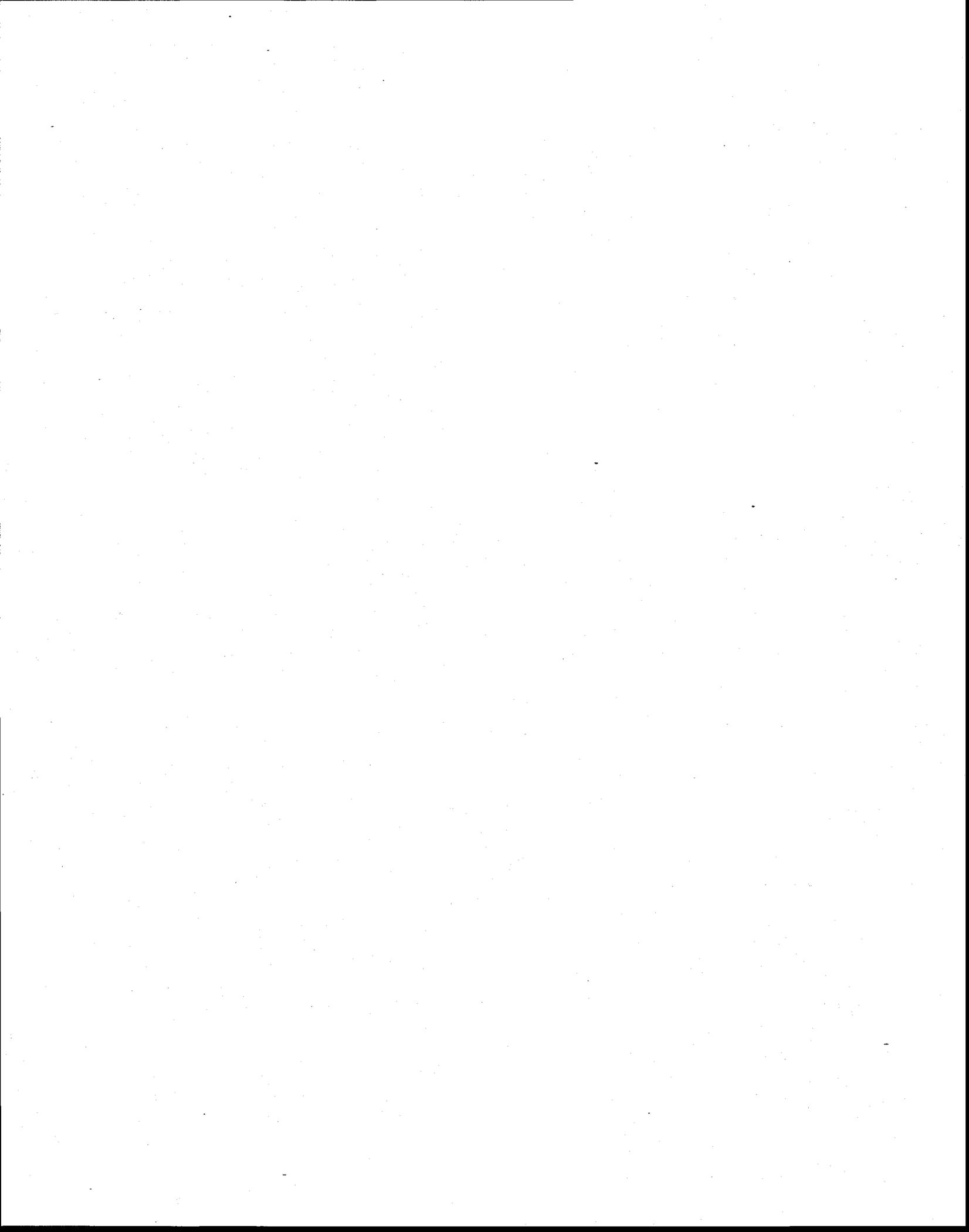
Il serait donc d'admettre, dans le cas du sol de la Pointe-aux-Lièvres, que le procédé de solubilisation des métaux permet l'atteinte du critère voulu à condition que la contamination avant le traitement par solubilisation n'excède pas de 40 à 50% la concentration critique pour le Cu et le Zn. Il est difficile de tirer des conclusions dans le cas du Pb à cause des difficultés d'analyses rencontrées lors des travaux. La présence de métaux particuliers dans le sol provenant des activités d'usinage des métaux et d'incinération des déchets sur le site de la Pointe-aux-Lièvres rend difficile l'homogénéisation des échantillons de sol pour les analyses par digestion. Pour pallier ces difficultés, il serait nécessaire de procéder au broyage des échantillons de sol avant la digestion. Dans le cas de sols présentant une contamination importante en métaux, il faut prévoir un pré-traitement efficace s'il est souhaité d'atteindre les critères de qualité voulus avec la lixiviation.

Le défi mécanique le plus important des procédés de lixiviation biologique et chimique est la mise en suspension des particules de sol dans le réacteur. Lors du traitement de la fraction de sol de 2 mm et moins, le sable sédimente à grande vitesse et demeure au fond, créant des monticules de sol non traité. À grande échelle, il faut prévoir un système d'agitation très puissant pour éviter les problèmes de sédimentation du sol, mais ces équipements sont très coûteux et consomment beaucoup d'énergie.

Une fois décontaminé, le sol devra être conditionné avant d'être retourné sur le site. Entre autres, le pH du sol devra être rétabli puisqu'à la fin du traitement de solubilisation, le sol peut posséder un pH de 2,5 à 3. Le taux d'humidité du sol doit être réduit substantiellement avant d'être épandu sur le site. Après la décantation lors du traitement à 3% de solides totaux, le sol possède environ 70% d'eau. Cette teneur doit être réduite à environ 20% (communication personnelle avec Mme Anne-Marie Coutu, Ville de Montréal,). Un système de filtration adéquat devra être pensé.

Il ne suffit pas d'implanter une chaîne de traitement efficace. Il faut plutôt établir une méthodologie qui permettra de choisir les étapes de traitement appropriées pour chaque cas particulier, de par les sources de contamination, des métaux retrouvés et le critère de qualité exigé après le traitement. La présence ou non d'une contamination organique et la nature plus ou moins argileuse du sol peuvent influencer le choix d'une technologie à appliquer. Très souvent, les principes de base des technologies utilisées ne sont pas nouveaux, c'est dans leur adaptation à la problématique particulière des sols que se trouve le côté innovateur. Il ne faut pas croire que tous les sols contaminés répondent de la même façon à un traitement unique. Les sites contaminés sont des milieux hétérogènes et une rigoureuse campagne d'échantillonnage est essentielle pour connaître le type de contamination, la variabilité spatiale de celle-ci, la nature des contaminants ainsi que les caractéristiques du sol. Il est essentiel de procéder à des essais à petite échelle pour bien choisir les équipements de pré-traitement à utiliser et de juger si la solubilisation chimique ou biologique des métaux sera nécessaire pour poursuivre la décontamination du sol. La séquence de traitement devra être polyvalente afin de répondre à une problématique variée. En plus des équipements à l'échelle réelle, des appareils d'essais devront être disponibles pour élaborer la chaîne de traitement la plus efficace pour un cas donné.

Le domaine de la réhabilitation des sites pose un défi supplémentaire aux promoteurs, soit celui de traiter le site dans une période de temps relativement courte, rendant difficile la rentabilité d'installations provisoires. Il faut, à ce moment, envisager un centre de traitement permanent dans un endroit stratégique pour minimiser les coûts de transport ou prévoir des installations mobiles qui traiteront les sols sur place. Maintenant que les technologies de décontamination des sites aux prises avec des produits organiques sont mises au point et appliquées un peu partout dans la province, c'est au tour des procédés d'enlèvement des métaux dans les sols de capter l'intérêt des chercheurs et des promoteurs. Contrairement à la contamination organique, qui peut être transformée en produits non toxiques, les procédés de traitement des sols appliqués à la problématique des métaux lourds généreront toujours un résidu métallique dont il faudra disposer. La récupération des métaux de ces résidus est la meilleure façon développer une technologie de décontamination sans rejet permettant la réutilisation des matières premières.



RÉFÉRENCES

- Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M. J. and McHardy, W. J. (1996). Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada. *Environ. Poll.*, 91(1): 11-19.
- Agriculture Canada (1984). Analytical methods manual. Direction générale de la recherche, Land Resource Research Institute, Sheldrick B. H. (ed), Ottawa, 49p.
- Agriculture Canada (1976). Glossary of terms in soil science. Information division Canada department of agriculture, Ottawa, 44 pages.
- APHA, AWWA and WEF (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., American Public Health Association, Washington D.C.
- Arrouays, D., Mench, M., Amans, V. and Gomez, A. (1996). Short-range variability of fallout Pb in a contaminated soil. *Can. J. Soil Sci.* 76: 73-81.
- Baker, R.A. (1980). Contaminants and sediments. Ann Arbor Science (2 vols), Ann Arbor, Michigan, 607 p.
- Beauchemin, S. et Laverdière, M.R. (1993). Revue de littérature sur les métaux, l'azote et le phosphore dans les boues d'origine municipale, de pâtes et papiers et de désencrage en prévision de leur valorisation en milieux agricole et forestier. Cogisol inc. pour le Ministère des Forêts du Québec. 112 pages.
- Berny, P.J., Côté, L. M. and Buck, W. B. (1995). Can household pets be used as reliable monitors of lead exposure to humans? *Sci. Tot. Envir.*, 172: 163-173.

- Blais, J-F., Tyagi, R. D. et Auclair, J-C. (1993). *J. Env. Sci. Health*, 28 (2), 443.
- Bloomfield, C. and Pruden, G. (1975). The effects of aerobic and anaerobic incubation on the extractabilities of heavy metals in digested sludge. *Envir. Pollut.*, 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.
- Campbell, P.G.C., Lewis, A.G., Chapman, P.M., Crowder, A.A., Fletcher, N.K., Imber, B., Luoma, S.N., Stokes, P.M. and Winfrey, M. (1988). Biological available metals in sediments. In National Research Council of Canada, NRCC27694, 298p..
- Chartier, M. (1992). Développement d'un procédé pour l'enlèvement des métaux dans les sédiments. Mémoire de maîtrise, INRS-Eau (t-156), 273 pp.
- Cline, S. R. and Reed, B. E. (1995). Lead removal from soils via bench-scale soil washing techniques. *Journal of Environmental Engineering*, October, p. 700-705.
- Colmer, A.R. and Hinkle, M. E. (1947). The role of microorganism in acid mine drainage. *Science*, 106: 253-256.
- Colmer, A. R., Hinkle, M. E. and Temple, K. L. (1950). An iron oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. *Journal Bacteriology*, 59: 317-328.
- Couillard, D., Bourgoïn, J., Chartier, M., Mercier, G. et Roberge, G. (1995). Décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux. Rapport rédigé pour la Direction de la recherche et des technologies environnementales MEFQ, Rapport de recherche no R-440, INRS-Eau, Université du Québec, 196 pages.

- Couillard, D., Chartier, M et Mercier, G. (1994a). Étude de l'enlèvement du Cd, Cu, Mn et Zn par solubilisation biologique dans les sédiments lacustres fortement contaminés. *Revue des sciences de l'eau*, 7: 251-268.
- Couillard, D., Chartier, M. and Mercier, G. (1994b). Major factors influencing bacterial leaching of heavy metals from anaerobic sludge. *Envir. Pollution*, 85:175-184.
- Couillard, D. and Chartier, M. (1991). Removal of metals from aerobic sludges by biological solubilization in batch reactors. *J. of Biotechnol.*, 20: 163-180.
- Couillard, D. et Chartier, M. (1993). Décontamination biologique des sédiments pollués par les métaux lourds: étude de l'influence du substrat, de la teneur en solides totaux et de la température. *Env. Techn.*, 14 (10): 919-930.
- Couillard, D. and Mercier, G. (1993). Removal of metals and fate of N and P in the bacterial leaching of aerobically digested sewage sludge. *Wat. Res.* 27 (7): 1227-1236.
- Couillard, D et Mercier, G. (1992). Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Engrs*, 70 : 1021-1029.
- Couillard, D. and Mercier, G. (1991). Optimum residence time (in CSTR and airlift reactors) for the bacterial leaching of metals from anaerobic sewage sludge. *Wat. Res.* 25:211-218.
- Couillard, D. and Mercier, G. (1990a). Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge - Bioreactors comparison. *Envir. Pollut.*, 66: 237-252.
- Couillard, D. et Mercier, G. (1990b). Procédé de solubilisation biologique des métaux dans les boues anaérobies d'épuration: Filtrabilité, neutralisation, et teneur en N et P des boues traitées. *Can. J. Chem. Engrs.*, 69: 779-787.

- Couillard, D., Chartier, M. et Mercier, G. (1992b). Optimisation de la solubilisation biologique des métaux lourds dans les boues aérobies en mode cuvée. Rapport scientifique no 348, INRS-Eau, Université du Québec, 212 pages.
- Couillard, D., Mercier, G. et Tyagi, R.D. (1992c). Selection of a heavy metals removal process in wastewater sludges. *Journal of Environmental Management*, soumis pour publication.
- Couillard, D., Chartier, M. and Mercier, G.. (1991a). Bacterial leaching of heavy metals from aerobic sludge. *Bioresour. Technol.* 36: 293-302.
- Couillard, D., Chartier, M. et Mercier, G. (1991b). Paramètres importants pour la solubilisation des métaux dans des boues digérées en aérobiose. *Envir. Technol. Lett.* 12:1095-1105.
- Couillard, D., Chartier, M. et Mercier, G. (1991c). Importance du pH et du potentiel d'oxydo-réduction sur la solubilisation biologique des métaux dans des boues digérées en aérobiose. *Environ. Technol.*, 12: 1095-1105.
- Couillard, D., Mercier, G. et Chartier, M.. (1990a). Étude du procédé de solubilisation des métaux lourds dans les boues digérées aérobies pour fin de valorisation agricole. Rapport scientifique no 285, INRS-Eau, Université du Québec, 231p.
- Couillard, D., Mercier, G. et Tyagi, R.D. (1988a). Problématique des métaux lourds dans les boues résiduelles et revue de littérature sur les méthodes d'enlèvement de ces métaux. Rapport scientifique no 262, INRS-Eau, Université du Québec, 267 pages.
- Couillard, D., Mercier, G. et Tyagi, R.D. (1988b). Étude du procédé de solubilisation des métaux avec du sulfate ferreux de qualité laboratoire comme substrat. Rapport scientifique no 263, INRS-Eau, Université du Québec, 150 pages.

- Couillard, D., Mercier, G., Piché, I. et Tyagi, R.D. (1988c). Recherche d'un substrat économique pour la solubilisation des métaux lourds dans les boues résiduares. Rapport scientifique no 264, INRS-Eau, Université du Québec, 124 pages.
- Couillard, D., Mercier, G., Tran, F. et Tyagi, R.D. (1988d). Étude du procédé de solubilisation des métaux avec du sulfate ferreux résiduaire de raffinage des métaux. Rapport scientifique no 265, INRS-Eau, Université du Québec, 172 pages.
- Degrémont (1978). Memento technique de l'eau. 8^{ième} édition. Degrémont, Paris, pp.79.
- Dudka, S. et Chlopecka, A. (1990). Effect of solid-phase speciation on metal mobility and phytoavailability on sludge-amended soil. *Water, air and soil pollution* 51: 153-160.
- Dutrizac, J.E. and McDonald, R.J.C. (1974). Ferric ion as a leaching medium. *Miner. Sci. Engng.*, 6: 59-100.
- Emmrich, W.E., Jund, A.L., Page, A.L. et Chang, A.C. (1982). Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. Environ. Qual.*, 11(2): 178-181.
- Enviro-Accès. Technologie Tallon. Fiche technologique - Décontamination / restauration des sites. F1-04-95.
- EPA (1992). The superfund innovative technology evaluation program: Technology profiles. Fifth edition. 388 pages.
- Foote, T. (1991). Contaminated sites - an update of Canadian activities. Fifth annual NATA/CCMS Conference of the Demonstration of Remediation Action Technologies for Contaminated Land and Groundwater. p. 18-22.

- 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.
- Gaudet, C., Brady, A., Bonnell, M. and Wong, M. (1992). Canadian approaches to establishing cleanup levels for contaminated sites. In Hydrocarbon contaminated soils and groundwater, Lewis Publishers, Chelsea MI. p. 49-65.
- Germain, G. et Létourneau, J. (1992). Caractérisation préliminaire - Pointe-Aux-Lièvres. Rapport final présenté à la Ville de Québec, service de l'environnement - division des laboratoires, 52 p.
- Giroux, M., Rompré, M., Carrier, P. et Lemieux, M. (1992). Caractérisation de la teneur en métaux lourds totaux et disponibles des sols du Québec. *Agrosol V(2)*: 46-55.
- Guay, R., Silver, M. and Torma A.E. (1976). Microbiological leaching of low grade uranium ore by Thiobacillus ferrooxidans, *Eur. J. Microbiol.* 3: 157-167.
- Hall, D. et Holbein, B.E. (1993). Integrated treatment of heavy metal and organic contaminated industrial soils. *Soil Remediation Symposium Sept. 1993*: 151-195.
- Hayes, T.D., Jewell, W.J. and Kabrick R.M. (1980). Heavy metal removal from sludges using combined biological/chemical treatment. In: *Proceeding of 34th conference on industrial waste*, Purdue University, Lafayette Indiana. pp 529-543.
- Howard, J. L., and Shu, J. (1996). Sequential extraction analysis of heavy metals using a chelating agent (NTA) to counteract resorption. *Environ. Pollution*, 91: 89-96.
- 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.

- Ingledeu, 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). Metal removal and recovery from municipal sludge. *J. Wat. Pollut. Contr. Fed.*, 53: 25-32.
- Lake, D.L., Kirk, P.W.W. et Lester, J.N. (1984). Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: A review. *J. Environ. Qual.*, 13(2): 175-183.
- Lang, D.D. et Mourato, D. (1993). Results of the Toronto harbour commissioners soil recycling demonstration project. 42 pages.
- Legiec, I.A., Hayes, C.A. and Kossom, D.S. (1989a). Continuous recovery of heavy metals from MSW incinerator ashes. *Envir. Prog.*, 8: 212-216.
- Legiec, I.A., Hayes, C.A. and Kossom, D.S. (1989b). Treatment and recovery of heavy metals from incinerator ashes. *In: Proceeding 3rd conference on New Frontiers for hazardous waste management. EPA 600-9-89072: 253-261.*
- Lide, D. R. (1995). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 76th ed., CRC Press Inc., New York, p. 5-21.
- Logan, T.J. and Feltz, R.E. (1985). Effect of aeration, cadmium concentration and solids content on acid extraction of cadmium from municipal wastewater sludge. *J. Wat. Pollut. Contr. Fed.*, 57:406-412.
- Lundgren, D.G. and Silver, M. (1980). Ore leaching by bacteria. *Ann. Rev. Microbiol.*, 34: 263-283.

- Luoma, S.N. (1989). Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? *Hydrobiolol.*, 176/177: 379-396.
- Ma, Y. B. and Uren, N. C. (1995). Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 26 (19-20): 3291-3303.
- Marquenie, J.M. (1985). Bioavailability of micropollutants. *Envir. Technol. Lett.*, 6: 351-358.
- Menviq (1987). Sols - Détermination de la granulométrie - méthode par tamisage. Ministère de l'Environnement du Québec, 87.09/110 - Gra. 1.3.
- Menviq (1988). Politique de réhabilitation des terrains contaminés. Gouvernement du Québec, Ministère de l'Environnement, Direction des substances dangereuses. 54 pages.
- Menviq (1990). Sols - Détermination des métaux - Méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon. Ministère de l'Environnement du Québec, 90.03/210 - Mét. 1.3.
- Mercier, G. (1988). L'extraction biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration. Mémoire de maîtrise, INRS-Eau, Université du Québec, Ste-Foy, Québec, 285 p..
- Mercier, G., Chartier, M. and Couillard, D. (1996). Strategies to maximize the microbial leaching of lead from metal-contaminated aquatic sediments. *Wat. Res.* 30:2452-2464.
- Mercier, G., Gariépy, S., Couillard, D. et Tran, F. (1988). Enlèvement des métaux lourds des boues résiduaires par solubilisation biologique. Compte rendu du 11e Symposium sur le traitement des eaux usées. Montréal les 21 et 22 novembre 1988: pp. 197-208.
- Muller, G. (1985). Chemical decontamination: a concept for the final disposal of dredges materials and sludges contaminated by heavy metals. *In: H.M. Int. Conf.* : pp.948-951.

- Oliver, B.G. and Carey, T.H. (1976). Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Wat. Res.*, 10: 1077-1081.
- Oyedele, D. J., Obioh, I. B., Adejumo, J. A., Oluwole, A. F., Aina, P. O. and Asubiojo, O. I. (1995). Lead contamination of soils and vegetation in the vicinity of a lead smelter in Nigeria. *The Science of the Total Environment*, 172: 189-195.
- Pearl, M., Wood, P., Martin, I., Barber, S., Lejeune, G. et Bardos, R. (1993). Particle separation techniques for the treatment of contaminated soils. Dans: *Compte rendu du 3^{ième} symposium annuel sur la restauration des eaux souterraines et des sols contaminés*: 269-281.
- Piché, I. (1989). Recherche d'un substrat économique pour la solubilisation des métaux lourds dans les boues résiduaires. Mémoire de maîtrise, INRS-Eau, Université du Québec, Ste-Foy, Québec, 179 p..
- Reed, B. E., Carriere, P. C. and Moore, R. (1996). Flushing of a Pb (II) contaminated soil using HCl, EDTA and CaCl₂. *Journal of Environmental Engineering*, January, 48-50.
- Rubin, B., Gaire, R., Cardenas, Pages et Masters, H. (1990). U.S. EPA's mobile volume reduction unit for soil washing. Dans: *Superfound '90. Proceedings of the 11th National Conference*, November 26-28, 1990: 760-764.
- Savvides, C., Papadopoulos, A., Haralambous, K. J. and Loizidou, M. (1995). Sea sediments contaminated with heavy metals: metal speciation and removal. *Wat. Sci. Tech.*, 32 (9-10): 65-73.
- Schonborn, W. and Hartmann, H. (1978). Bacterial leaching of metals from sewage sludge. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 5: 305-313.

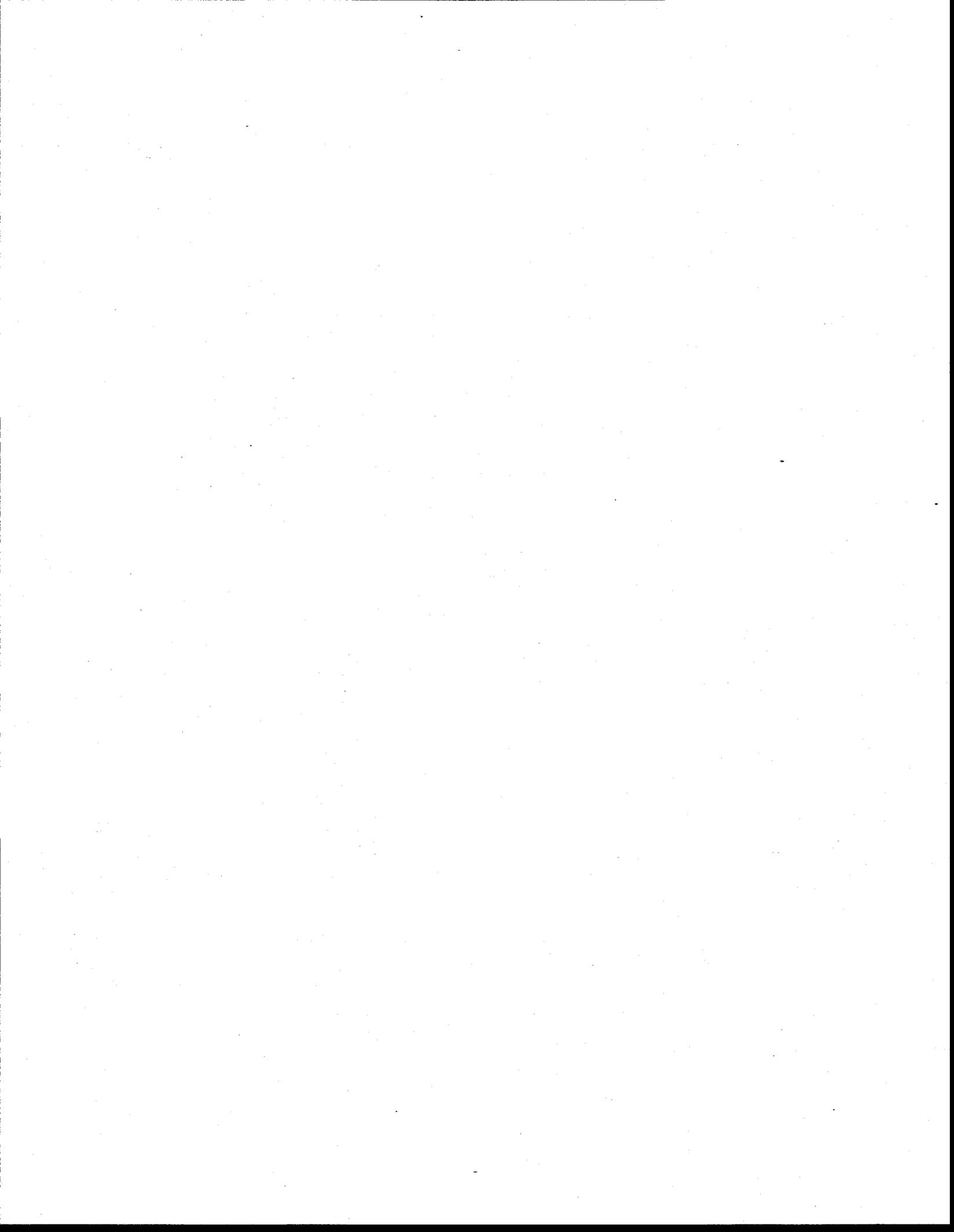
- Scott, D.S. and Horling, H. (1975). Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludges. *Envir. Sci. Technol.*, 9: 849-855.
- SEDTEC (1993). Sediment treatment technologies database. Second edition. Wastewater Technology Centre.
- Sheppard, S. C., Gaudet, C., Sheppard, M. I., Cureton, P. M. and Wong, M. P. (1992). The development of assessment and remediation guidelines for contaminated soils, a review of the science. *Can. J. Soil Sci.*, 72: 359-394.
- Sreekrishnan T. R. and Tyagi, R. D. (1994). Heavy metal leaching from sewage sludges: a techno-economic evaluation of the process options. *Environmental Technology*, 15: 531-543.
- Stover, R.C., Sommers, L.E. et Sliviera, D.J. (1976). Evaluation of metals in wastewater sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.* 48:2165-2175.
- Tessier, A. and Campbell, P.G.C. (1990). Partitioning of trace metals in sediments and its relationship to their accumulation in benthic organisms. *In* Metal Speciation in the Environment. S. Guçer, F. Adams, E. Izdar et D. Klockow, eds., Springer-Verlag.
- Torma, A.E. (1986). Biohydrometallurgy as an emerging technology. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, No. 16: 49-63.
- Tuovinen, O. H., Niemelä, S. I. and Gyllenberg, H. G. (1971). Effect of mineral nutrients and organic substances on the development of *Thiobacillus ferrooxydans*. *Biotechnology and Bioengineering*, 13: 517-527.
- Tyagi, R.D. and Couillard, D. (1991). An innovative biological process for heavy metal removal from municipal sludge. *In*: biological degradation of wastes, A.M. Martin, Ed. Elsevier Applied Sciences Publishers LTD, London, England, pp.307-322.

- Tyagi, R.D. and 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.
- Tyagi, R.D., Couillard, D. et Tran, F. (1988). Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbial methods, *Envir. Pollut.*, 50: 295-316.
- Tyagi, R.D., Tran, F.T., Couillard, D. and Grenier, Y. (1991). Effects of medium composition on the bacterial leaching of metals from digested sludge. *Envir. Pollut.* 71(1): 57-68.
- Weiss, N. L., (1985). *SME Mineral Processing Handbook*. S.W. Mudd Series, published by Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining and Metallurgical and Petroleum Engineers Inc., Weiss ed., New York, vol.2, p. 30-44.
- Wong, L. and Henry, J.G. (1984a). Biological removal and chemical recovery of metals from sludges. In: Proceeding of 39th conference on industrial waste, Purdue University, Lafayette Indiana, pp. 515-520.
- Wong, L. and Henry, J.G. (1984b). Decontaminating biological sludge for agricultural use. *Wat. Sci. Technol.* 17: 575-586.
- Wong, L. and Henry, J.G. (1983). Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludges. *Wat. Pollut. Res. J. of Canada*, 18: 151-162.
- Wozniak, D.J. and Huang, J.Y.C. (1982). Variables affecting metals removal from sludge. *J. Wat. Pollut. Contr. Fed.*, 54: 1574-1580.

Zagury, G. J., Narasiah, S. K. and Tyagi, R. D. (1994). Adaptation of indigenous iron-oxidizing bacteria for bioleaching of heavy metals in contaminated soils. *Environmental Technology*, 15:517-530.

ANNEXE A

Protocoles expérimentaux des essais en erlenmeyers



T = 8 h;

Mesures à prendre: pH et ORP
prélever 20 ml pour les solubilisés

JOUR 2

T = 24

Mesures à prendre: pH et ORP
prélever 20 ml pour les solubilisés

T = 32

pH et ORP

JOUR 3

T = 48

Mesures à prendre: pH et ORP
prélever 20 ml pour les solubilisés

T = 56

pH et ORP

JOUR 4

T = 72

Mesures à prendre: pH et ORP
prélever 20 ml pour les solubilisés

T = 80

pH et ORP

JOUR 5

T = 96

- Mesures à prendre: pH et ORP
- prélever 20 ml pour les solubilisés
- prélever 30 ml pour les solides totaux

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL - SÉRIE II

Résumé des essais:

<i>Essai</i>	<i>Acidification</i>	<i>Substrat</i>	<i>Inoculum</i>	<i>Solides totaux du sol</i>
II-1 a II-1 b	pH = 4	FeSO ₄ (20% Fe p/p)	0% (v/v)	3%
II-2 a II-2 b	pH = 4	FeSO ₄ (20% Fe p/p)	20% (v/v)	3%
II-3 a II-3 b	neutre	FeSO ₄ (20% Fe p/p)	20% (v/v)	3%
II-4 a II-4 b	pH = 4	FeSO ₄ (20% Fe p/p)	20% (v/v)	5%
II-5 a II-5 b	pH = 4	FeSO ₄ (20% Fe p/p)	20% (v/v)	10%
II-6 a II-6 b	pH = 4	FeSO ₄ (20% Fe (p/p))	20% (v/v)	3% à 20°C
II-7 a II-7 b	pH = 4	FeSO ₄ (10% Fe (p/p))	20% (v/v)	3%
II-8 a II-8 b	pH = 4	FeSO ₄ (20% Fe (p/p))	20% (v/v)	3% à 8°C
II-9 a II-9 b	pH = 4	FeSO ₄ (20% Fe (p/p))	20% (v/v)	2% à 8°C

Protocole expérimental:

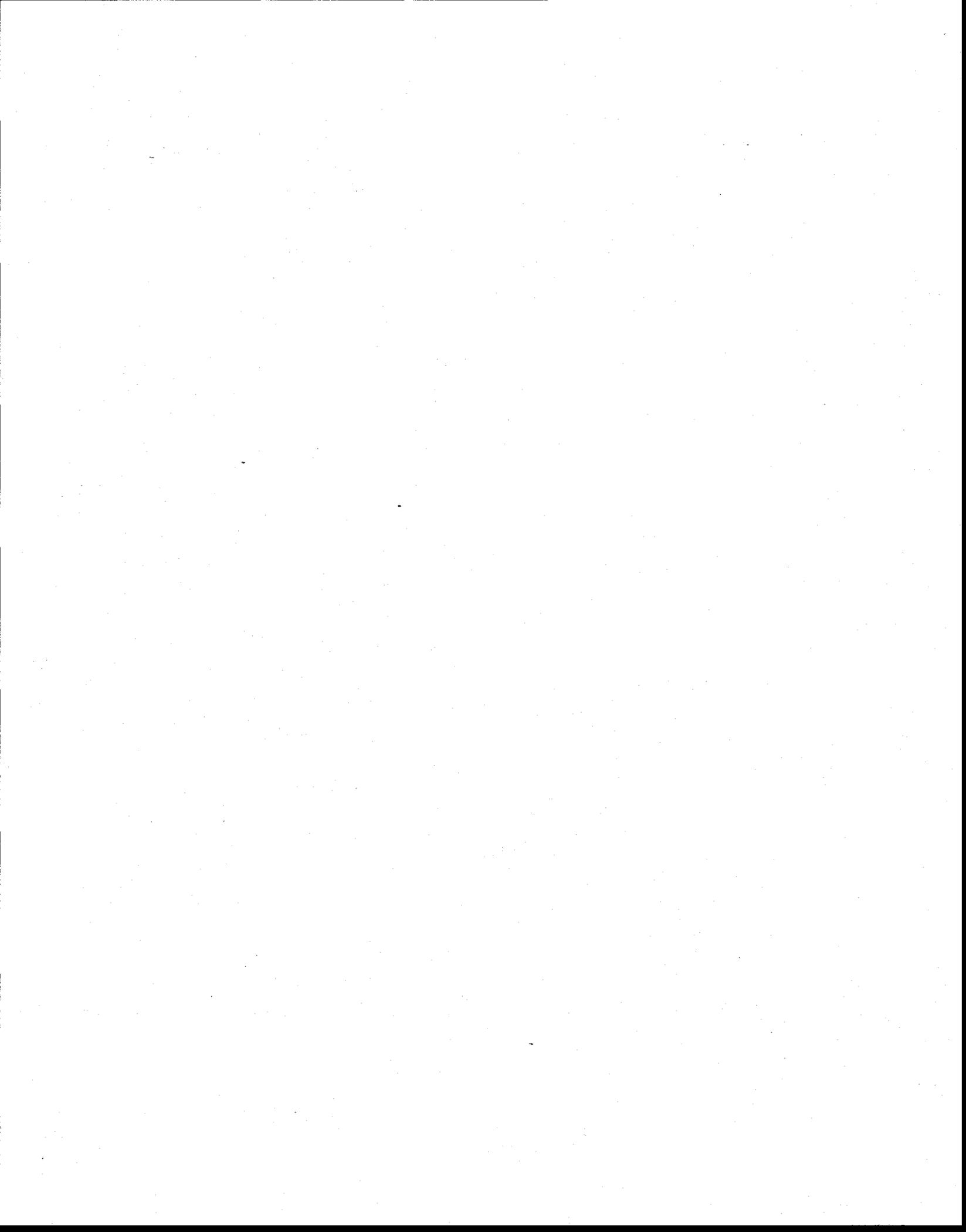
La série d'essais comporte 10 erlenmeyers de 500 ml qui contiendront 400 ml de mélange à divers pourcentages de solides totaux. Les essais seront effectués à l'aide du sol prélevé au site 8.

- Essai II-1 a et b: - 0 ml d'inoculum S-8 non spiralé
 - 400 ml de sol S-8 non spiralé à 3% ST à pH 4
 - 0,2 g FeSO₄ / g sol sec => 2,4 g FeSO₄ pour 12 g de sol sec
- Essai II-2 a et b: - 80 ml d'inoculum S-8 non spiralé
 - 320 ml de sol S-8 non spiralé à 3% ST à pH 4
 - 0,2 g FeSO₄ / g sol sec => 1,92 g FeSO₄ pour 9,6 g de sol sec
- Essai II-3 a et b: - 80 ml d'inoculum S-8 non spiralé
 - 320 ml de sol S-8 non spiralé à 3% ST à pH neutre (sans acidification)
 - 0,2 g FeSO₄ / g sol sec => 2,4 g FeSO₄ pour 9,6 g de sol sec
- Essai II-4 a et b: - 80 ml d'inoculum S-8 non spiralé
 - 320 ml de sol S-8 non spiralé à 5% ST à pH 4
 - 0,2 g FeSO₄ / g sol sec => 3,2 g FeSO₄ pour 16 g de sol sec
- Essai II-5 a et b: - 80 ml d'inoculum S-8 non spiralé
 - 320 ml de sol S-8 non spiralé à 10% ST à pH 4
 - 0,2 FeSO₄ / g sol sec => 6,4 g FeSO₄ pour 32 g de sol sec
- Essai II-6 a et b: - 80 ml d'inoculum S-8 non spiralé
 - 320 ml de sol S-8 non spiralé à 3% ST à pH 4
 - 0,2 g FeSO₄ / g sol sec => 1,92 g FeSO₄ pour 9,6 g de sol sec
 - Maintient à 20°C
- Essai II-7 a et b: - 80 ml d'inoculum S-8 non spiralé
 - 320 ml de sol S-8 non spiralé à 3% ST à pH 4
 - 0,1 g FeSO₄ / g sol sec => 0,96 g FeSO₄ pour 9,6 g de sol sec
- Essai II-8 a et b: - 80 ml d'inoculum S-8 non spiralé
 - 320 ml de sol S-8 non spiralé à 3% ST à pH 4
 - 0,2 g FeSO₄ / g sol sec => 1,92 g FeSO₄ pour 9,6 g de sol sec
 - Maintient à 8°C
- Essai II-9 a et b: - 80 ml d'inoculum S-8 non spiralé
 - 320 ml de sol S-8 non spiralé à 2% ST à pH 4
 - 0,2 g FeSO₄ / g sol sec => 1,28 g FeSO₄ pour 6,4 g de sol sec
 - Maintient à 8°C

PROTOCOLE - SÉRIE III

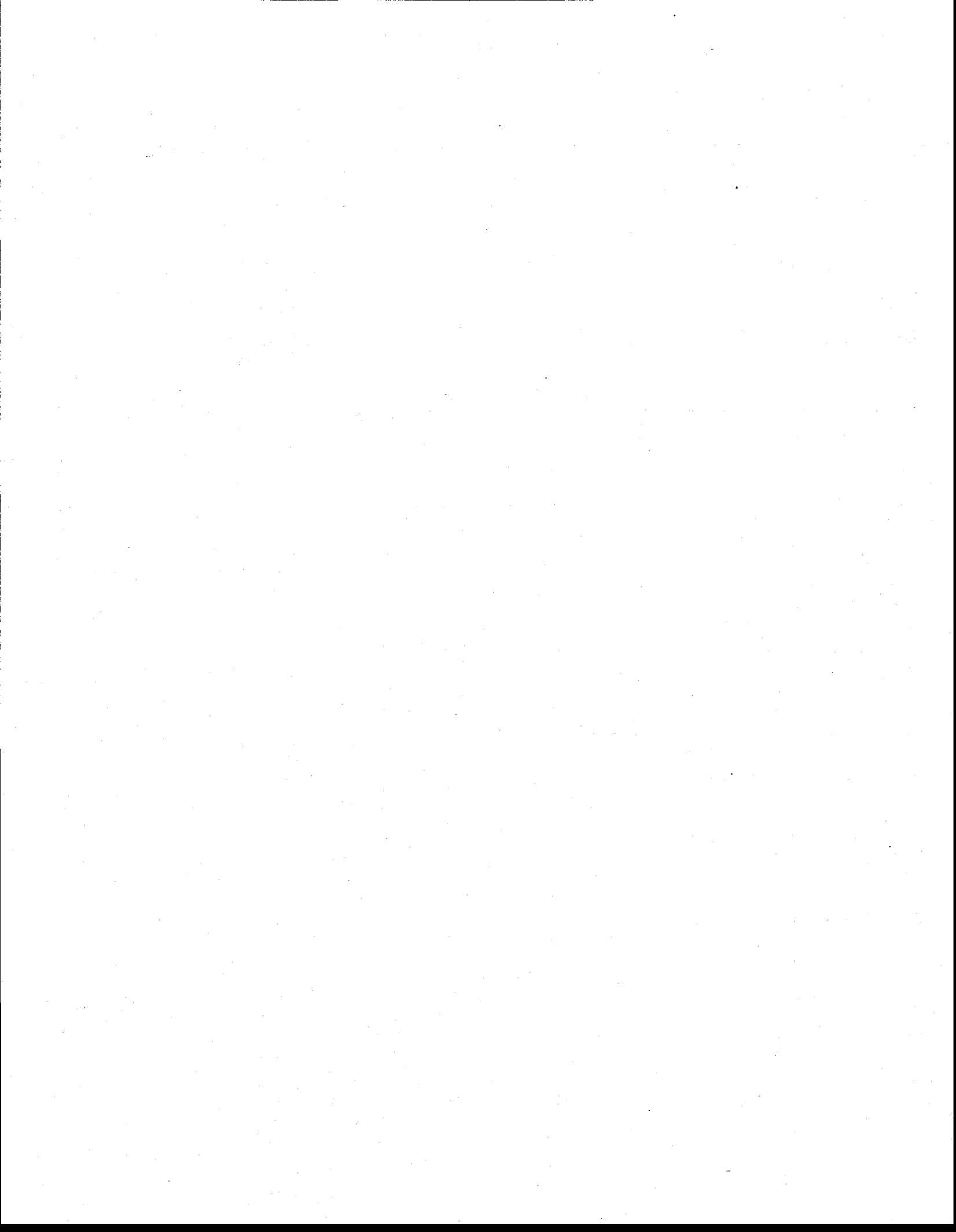
Résumé des essais:

- Essai III-1 a et b:
- 160 ml inoculum S-12 non spiralé
 - 640 ml sol S-12 non spiralé à pH 4
 - 0,2 g FeSO₄ / g sol sec => 3.84 g FeSO₄ pour 19,2 g sol sec
- Essai III-2 a et b:
- 800 ml sol S-12 non spiralé à pH 4
 - Maintient à pH 2,7 avec FeCl₃



ANNEXE B

Protocoles expérimentaux des essais en continu



PROTOCOLES DES ESSAIS BIOLOGIQUES EN CONTINU

Ici seront décrits les quatre essais en continu. Les essais BIO-mixte suivent les mêmes procédures.

Continu #1:

Volume du bio-réacteur:	10 L
Temps de résidence:	1,5 jours
Pré-acidification:	pH 4
Dosage du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	6 g / L (20% (p/p))
Aération:	0,2 VVM (volume d'air par volume de réacteur par minute)
Agitation:	200 rpm
Type de sol traité:	S-8 non spiralé

Manipulations:

- Calibrer le montage (minuterie des pompes d'alimentation et de vidange, l'électrode de pH)
- Deux fois par jour;
 - mesurer le pH, le POR et le O_2 dissous
 - prélever un échantillon de l'alimentation et du bio-réacteur pour l'analyse des métaux solubles et des métaux contenus dans le sol.
 - ajouter le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour huit heures de fonctionnement le matin et pour 16 heures de fonctionnement le soir.

Continu #2:

Volume du bio-réacteur:	10 L
Temps de résidence:	1,5 jours
Pré-acidification:	pH 4
Dosage du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	6 g / L (20% (p/p))
Aération:	0,2 VVM (volume d'air par volume de réacteur par minute)
Agitation:	200 rpm
Type de sol traité:	S-12 spiralé

Manipulations:

- Calibrer le montage (minuterie des pompes d'alimentation et de vidange, l'électrode de pH)
- Deux fois par jour;
 - mesurer le pH, le POR et le O_2 dissous
 - prélever un échantillon de l'alimentation et du bio-réacteur pour l'analyse des métaux solubles et des métaux contenus dans le sol.
 - ajouter le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour huit heures de fonctionnement le matin et pour 16 heures de fonctionnement le soir.

Continu #3:

Volume du bio-réacteur:	10 L
Temps de résidence:	3 jours
Pré-acidification:	aucune
Dosage du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	6 g / L (20% (p/p))
Aération:	0,2 VVM (volume d'air par volume de réacteur par minute)
Agitation:	200 rpm
Type de sol traité:	S-12 spiralé

Manipulations:

- Calibrer le montage (minuterie des pompes d'alimentation et de vidange, l'électrode de pH)
- Deux fois par jour;
 - mesurer le pH, le POR et le O_2 dissous
 - prélever un échantillon de l'alimentation et du bio-réacteur pour l'analyse des métaux solubles et des métaux contenus dans le sol.
 - ajouter le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour huit heures de fonctionnement le matin et pour 16 heures de fonctionnement le soir.

Continu #4:

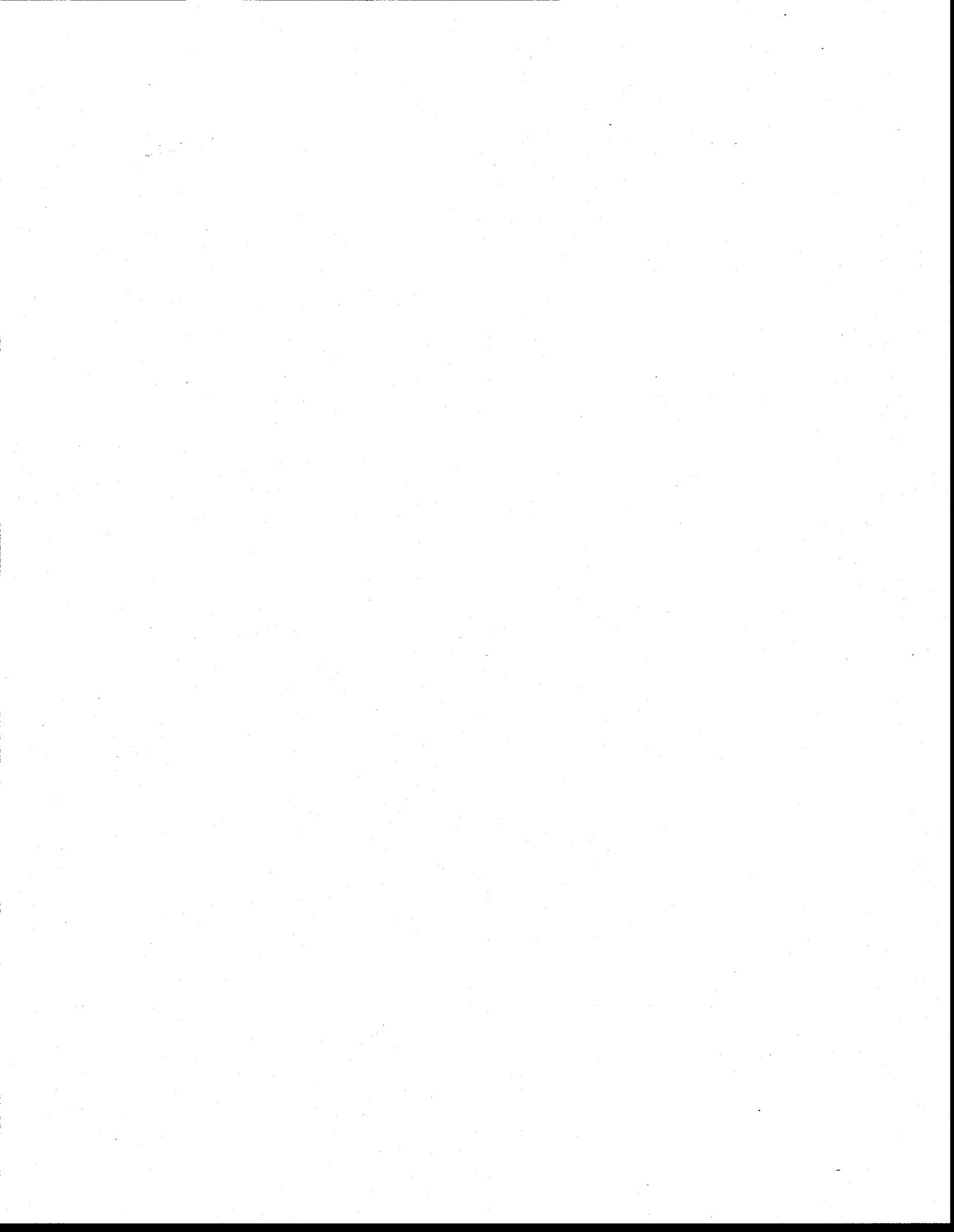
Volume du bio-réacteur:	10 L
Temps de résidence:	1,5 jours
Pré-acidification:	pH 4
Dosage du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	6 g / L (20% (p/p))
Aération:	0,2 VVM (volume d'air par volume de réacteur par minute)
Agitation:	200 rpm
Type de sol traité:	S-8 spiralé

Manipulations:

- Calibrer le montage (minuterie des pompes d'alimentation et de vidange, l'électrode de pH)
- Deux fois par jour;
 - mesurer le pH, le POR et le O_2 dissous
 - prélever un échantillon de l'alimentation et du bio-réacteur pour l'analyse des métaux solubles et des métaux contenus dans le sol.
 - ajouter le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour huit heures de fonctionnement le matin et pour 16 heures de fonctionnement le soir.

ANNEXE C

Protocoles expérimentaux des essais chimiques



PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX - ESSAIS CHIMIQUES

Le procédé de lixiviation chimique suit toujours la même formule de protocole soit des lavages durant lesquels sont ajoutés différents réactifs. Pour éviter la répétition inutile des étapes à suivre, seul le protocole de l'essai BCH-1 sera détaillé.

BCH-1 a et b

Description des manipulations:

Pour un mélange de 20 L à 3% de ST, ajouter 600 g sec de sol S-12 à de l'eau du robinet.

Prévoir un ajout de 50 g sec qui sera prélever avant la mise en eau pour l'analyse des sols avant traitement.

Période de pré-acidification:

Acidifier le mélange à 3% ST à pH 4 avec du H₂SO₄ durant 60 minutes.

Lavage L-1

Agitation durant 10 minutes à 200 rpm.

Ajustement du pH à 2,5 avec H₂SO₄ concentré.

Ajout de percol 789 à raison de 8 ppm à la dernière minute d'agitation.

Le mélange est laisser à décanter durant environ 25 minutes (ou jusqu'à ce que le volume de sol déposé ne varie plus).

Mesures et échantillonnage:

- prendre le pH et le POR du surnageant
- prélever 20 ml pour les métaux solubilisés
- prélever 125 ml pour les MES, ST et SV

Lavage L-2

Compléter le volume à 20 L avec de l'eau du robinet.

Ajustement du pH à 2,0 avec H₂SO₄ concentré

Agitation durant 10 minutes.

Ajout de percol 789 à raison de 8 ppm à la dernière minute d'agitation.

Le mélange est laisser à décanter durant environ 25 minutes (ou jusqu'à ce que le volume de sol déposé ne varie plus).

Mesures et échantillonnage:

- prendre le pH et le POR du surnageant
- prélever 20 ml pour les métaux solubilisés
- prélever 125 ml pour les MES, ST et SV

Lavage L-3

Compléter le volume à 20 L avec de l'eau du robinet.

Agitation durant 10 minutes.

Ajout de percol 789 à raison de 4 ppm à la dernière minute d'agitation.

Le mélange est laissé à décanter durant environ 25 minutes (ou jusqu'à ce que le volume de sol déposé ne varie plus).

Mesures et échantillonnage:

- prendre le pH et le POR du surnageant
- prélever 20 ml pour les métaux solubilisés
- prélever 125 ml pour les MES, ST et SV

Lavage L-4

Compléter le volume à 20 L avec de l'eau du robinet.

Ajout de 0.134 g FeCl_3 / g sol sec (1,5 % Fe)

Agitation durant 3 minutes.

Ajout de percol 789 à raison de 8 ppm à la dernière minute d'agitation.

Le mélange est laissé à décanter durant environ 25 minutes (ou jusqu'à ce que le volume de sol déposé ne varie plus).

Mesures et échantillonnage:

- prendre le pH et le POR du surnageant
- prélever 20 ml pour les métaux solubilisés
- prélever 125 ml pour les MES, ST et SV

Lavage L-5

Compléter le volume à 20 L avec de l'eau du robinet.

Ajout de 0.134 g FeCl_3 / g sol sec (1,5 % Fe)

Agitation durant 3 minutes.

Ajout de percol 789 à raison de 8 ppm à la dernière minute d'agitation.

Le mélange est laissé à décanter durant environ 25 minutes (ou jusqu'à ce que le volume de sol déposé ne varie plus).

Mesures et échantillonnage:

- prendre le pH et le POR du surnageant
- prélever 20 ml pour les métaux solubilisés
- prélever 125 ml pour les MES, ST et SV

Lavage L-6

Compléter le volume à 20 L avec de l'eau du robinet.

Agitation durant 10 minutes.

Ajout de percol 789 à raison de 4 ppm à la dernière minute d'agitation.

Le mélange est laissé à décanter durant environ 25 minutes (ou jusqu'à ce que le volume de sol déposé ne varie plus).

Mesures et échantillonnage:

- prendre le pH et le POR du surnageant
- prélever 20 ml pour les métaux solubilisés
- prélever 125 ml pour les MES, ST et SV

Lavage L-7

Compléter le volume à 20 L avec de l'eau du robinet.

Agitation durant 10 minutes.

Ajout de percol 789 à raison de 4 ppm à la dernière minute d'agitation.

Le mélange est laissé à décanter durant environ 25 minutes (ou jusqu'à ce que le volume de sol déposé ne varie plus).

Mesures et échantillonnage:

- prendre le pH et le POR du surnageant
- prélever 20 ml pour les métaux solubilisés
- prélever 125 ml pour les MES, ST et SV

Après le traitement:

- Filtrer environ 4 L de sols traités pour les analyses et les tests de lixiviation.

BCH-2 a et b

Pré-acidification: - pH 4 avec H_2SO_4 concentré durant 60 minutes.

Lavage L-1: - Maintien du pH à 2,5 avec H_2SO_4 concentré (10 minutes).

Lavage L-2: - Maintien du pH à 2 H_2SO_4 concentré (10 minutes).

Lavage L-3: - Rinçage à l'eau (10 minutes).

Lavage L-4: - Ajout 1% Fe (p/p) $FeCl_3$ (3 minutes).

Lavage L-5: - Ajout 1% Fe (p/p) $FeCl_3$ (3 minutes).

Lavage L-6: - Rinçage à l'eau (10 minutes).

BCH-3 a et b

Pré-acidification: - pH 4 avec H_2SO_4 concentré durant 60 minutes.

Lavage L-1: - Maintien du pH à 2,5 avec H_2SO_4 concentré (10 minutes).

Lavage L-2: - Maintien du pH à 2 H_2SO_4 concentré (10 minutes).

Lavage L-3: - Rinçage à l'eau (10 minutes).

Lavage L-4: - Ajout 0,75% Fe (p/p) $FeCl_3$ (3 minutes).

Lavage L-5: - Ajout 0,75% Fe (p/p) $FeCl_3$ (3 minutes).

Lavage L-6: - Rinçage à l'eau (10 minutes).

BCH-4 a et b

Pré-acidification: - pH 4 avec H_2SO_4 concentré durant 60 minutes.
Lavage L-1: - Maintien du pH à 2,5 avec H_2SO_4 concentré (10 minutes).
Lavage L-2: - Rinçage à l'eau (10 minutes).
Lavage L-3: - Ajout de 10\$ HCl / t sol sec < 2mm (10 minutes).
Lavage L-4: - Ajout 1% Fe (p/p) $FeCl_3$ (3 minutes).
Lavage L-5: - Ajout 1% Fe (p/p) $FeCl_3$ (3 minutes).
Lavage L-6: - Rinçage à l'eau (10 minutes).

BCH-5 a et b

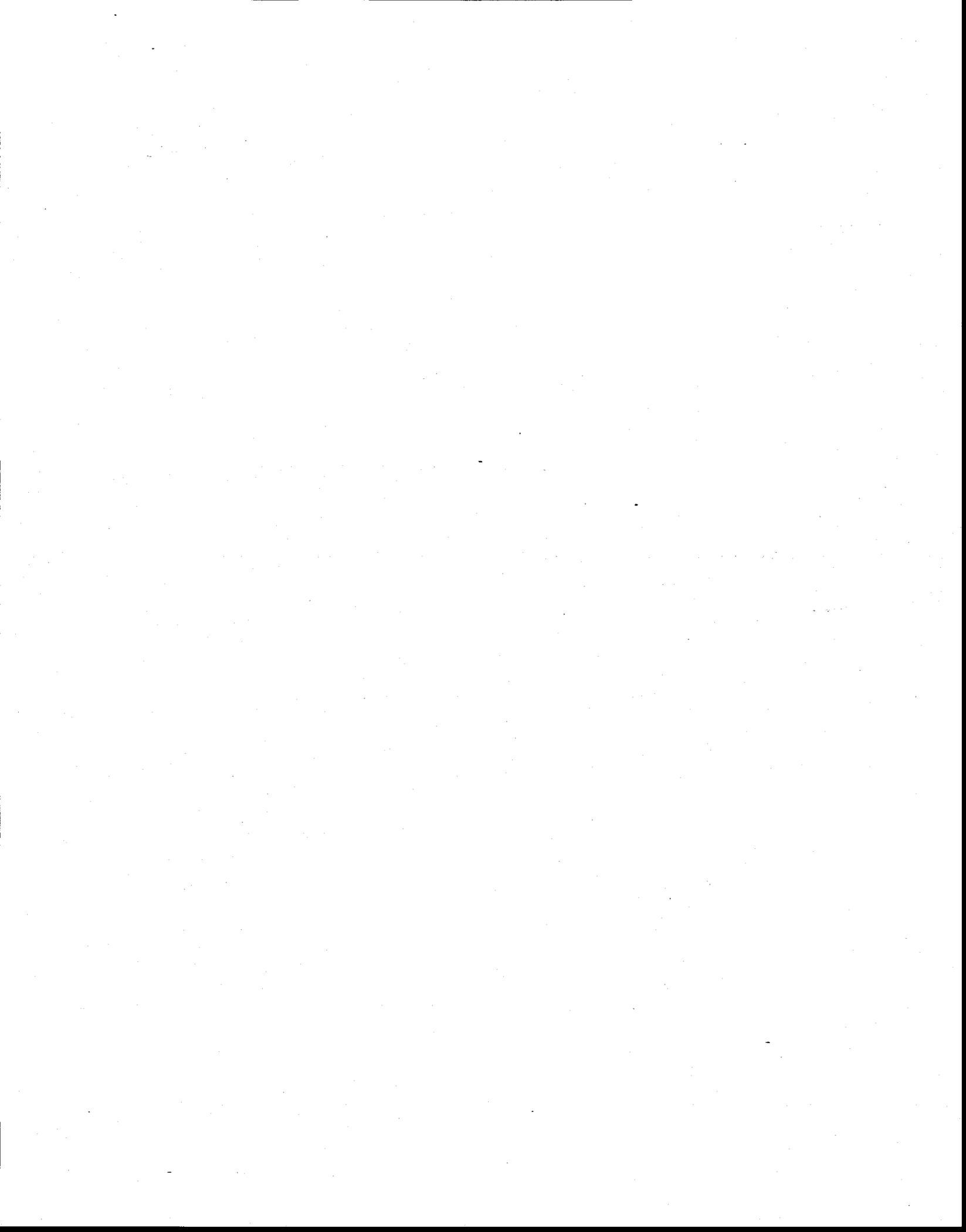
Lavage L-1: - Maintien du pH à 2,5 avec H_2SO_4 concentré (15 minutes).
Lavage L-2: - Rinçage à l'eau (10 minutes).
Lavage L-3: - Maintien du pH à 2 avec HCl concentré durant 10 minutes et ajout de 3% Fe (p/p) $FeCl_3$ (agitation 3 minutes).
Lavage L-4: - Rinçage à l'eau (10 minutes).

BCH-6 a et b

Lavage #1: - Maintien du pH à 2,5 avec H_2SO_4 concentré (15 minutes).
Lavage #2: - Rinçage à l'eau (10 minutes).
Lavage #3: - Maintien du pH à 1,75 avec HCl concentré durant 10 minutes et ajout de 3% Fe (p/p) $FeCl_3$ (agitation 3 minutes).
Lavage #4: - Rinçage à l'eau (10 minutes).

ANNEXE D

Analyses des contaminants organiques



serier: 1-95-003
 Rapport No 2

COPIE

**LABORATOIRE
 DE GÉNIE SANITAIRE
 DU QUÉBEC 1986 INC.**

1090, Leacrobot
 Centre Industriel St-Malo
 Québec (Québec)
 G1N 4J4
 Tél.: (418) 687-1770
 Fax: (418) 687-1267

RESULTATS D'ANALYSES

ECHANTILLONS SOLIDES



Prelevés sanitaires,
 Mesures de débits,
 Échantillonnages,
 Analyses des eaux de
 consommation domestiques
 et industrielles,
 des eaux usées,
 Contrôle bactériologique
 et physico-chimique,
 Expertises.

PARAMETRES	ECHANTILLONS		
	11 584	11 585	11 586
Huiles et graisses minérales (mg/kg)	310	850	250
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (mg/kg)			
- Naphtalène	<0,06	<0,06	<0,07
- Acénaphthylène	<0,06	<0,06	<0,07
- Acénaphthène	<0,06	<0,06	<0,07
- Fluorène	<0,06	<0,06	0,07
- Phénanthrène	0,52	0,51	0,54
- Anthracène	0,12	0,13	0,15
- Fluoranthène	0,78	0,90	1,1
- Pyrène	0,65	0,66	0,91
- Benzo (α) anthracène	0,38	0,38	0,52
- Chrysène + Benzo (α) phénanthrène	0,49	0,40	0,61
- 7,12 diméthylbenzo (α) anthracène	<0,06	<0,06	<0,07
- Benzo (b) + (j) fluoranthène + Benzo (k) fluoranthène	0,78	0,54	0,95
- Benzo (c) pyrène	0,31	0,22	0,34
- Benzo (a) pyrène	0,37	0,28	0,46
- 3-méthyl cholanthrène	<0,06	<0,06	<0,07
- Indéno 1,2,3 cd pyrène	0,19	0,18	0,24
- Dibenzo (a,h) anthracène	<0,06	<0,06	<0,07
- Benzo (g,h,i) pérylène	0,13	0,13	0,15
- Dibenzo (a,l) pyrène	0,12	<0,06	0,14
- Dibenzo (a,i) pyrène	<0,06	<0,06	<0,07
- Dibenzo (a,h) pyrène	<0,06	<0,06	<0,07
Récupération (%)			
- Acénaphthène D10	79	84	76
- Chrysène D12	78	78	79
- Anthracène D10	78	78	70

numéro: 1-95-003
 RAPPORT No 2

COPIE

RESULTATS D'ANALYSES

ECHANTILLONS SOLIDES

LABORATOIRE
 GÉNIE SANITAIRE
 QUÉBEC 1986 INC.

1, Lascarbot
 100 Industriel St-Malo
 Québec (Québec)
 414
 (418) 687-1770
 (418) 687-1227

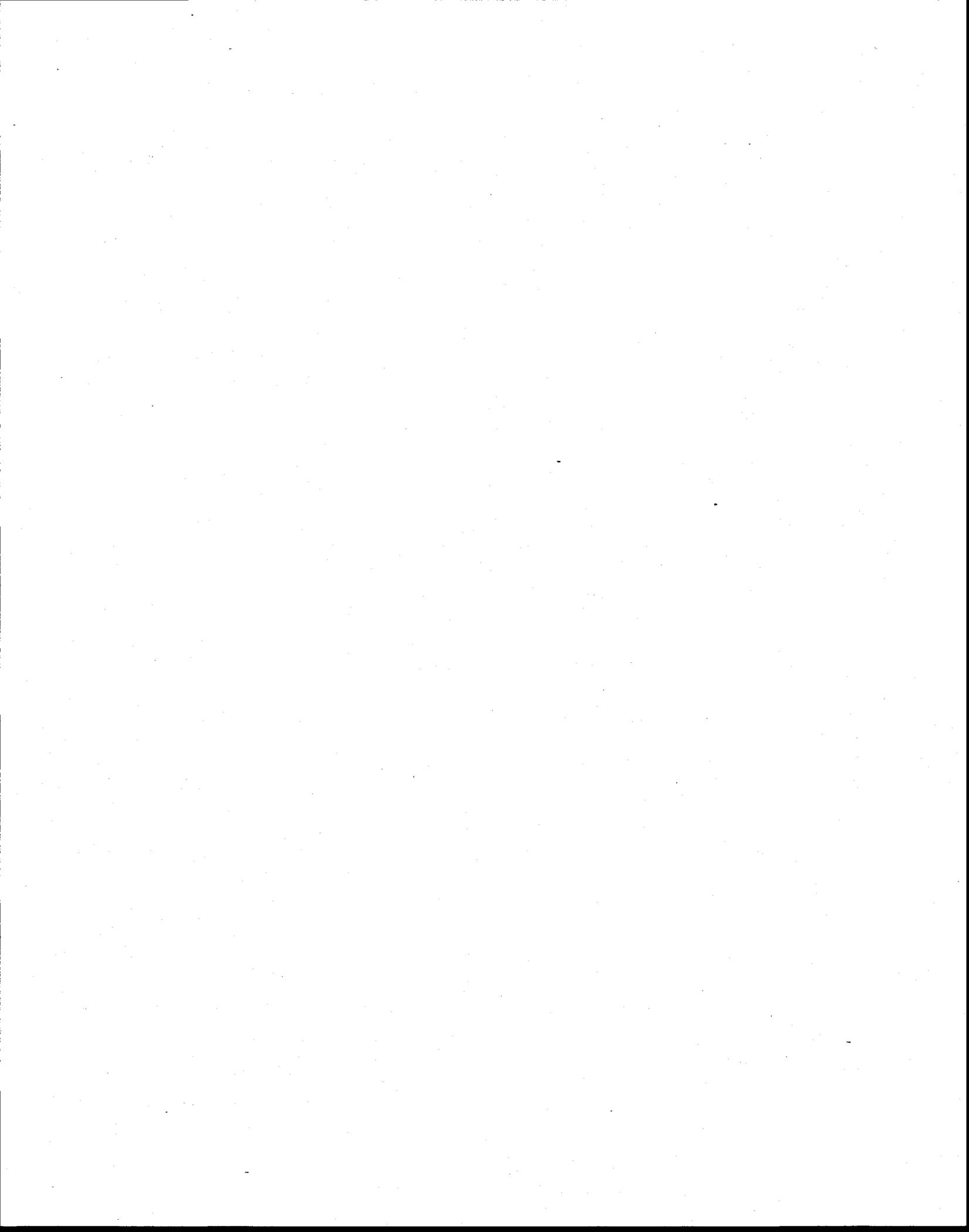


services sanitaires,
 usages de débits,
 anticonnaissances,
 types des eaux de
 consommation domestique
 industrielles,
 usages usés,
 étude bactériologique
 physico-chimique,
 usages.

PARAMÈTRES	ECHANTILLONS		
	11 588	11 589	11 590
Huiles et graisses minérales (mg/kg)	650	80	300
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (mg/kg)			
- Naphthalène	<0,06	<0,06	<0,07
- Acénaphthylène	<0,06	<0,06	<0,07
- Acénaphthène	<0,06	0,55	<0,07
- Fluorène	<0,06	0,42	0,09
- Phénanthrène	0,53	4,0	0,83
- Anthracène	0,12	1,1	0,19
- Fluoranthène	0,80	4,4	2,3
- Pyrène	0,65	4,3	1,8
- Benzo (α) anthracène	0,37	2,0	1,1
- Chrysène + Benzo (α) phénanthrène	0,48	2,0	1,2
- 7,12 diméthylbenzo (α) anthracène	<0,06	0,16	0,07
- Benzo (b) + (j) fluoranthène + Benzo (k) fluoranthène	0,75	2,9	2,1
- Benzo (e) pyrène	0,30	0,99	0,76
- Benzo (a) pyrène	0,35	1,6	1,1
- 3-méthyl cholanthrène	<0,06	<0,06	<0,07
- Indène 1,2,3 cd pyrène	0,21	0,44	0,32
- Dibenzo (a,h) anthracène	<0,06	0,16	0,13
- Benzo (g,h,i) pérylène	0,18	0,30	0,33
- Dibenzo (a,l) pyrène	0,13	0,46	0,37
- Dibenzo (a,i) pyrène	<0,06	0,24	<0,06
- Dibenzo (a,b) pyrène	<0,06	0,07	<0,06
Récupération (%)			
- Acénaphthène D10	79	69	73
- Chrysène D12	77	67	70
- Anthracène D10	78	70	70

ANNEXE E

Protocoles des méthodes des digestions totale et du MEFQ



MÉTHODES DES DIGESTIONS TOTALES ET DU MEFQ

1. Digestion totale

- Travailler dans la hotte à acide perchlorique en prenant les précautions appropriées (gants, sarreau, visière). Chauffer la plaque à 350°C 30 minutes avant le début de la digestion.
- Mettre environ 0,5 g sec de chaque échantillon (pesé avec précision) dans des béchers de 100 ml en Téflon.
- Ajouter 20 ml de HNO₃ et mettre les béchers sur la plaque pendant 1h30 sous reflux (avec des verres de montre en téflon).
- Baisser la température de la plaque à 200°C et attendre 30 minutes avant d'enlever les verres de montre. Évaporer à sec à 200°C.
- Enlever les béchers de la plaque et chauffer celle-ci à 350°C pendant 30 minutes.
- Ajouter 8 ml de HClO₄ dans chaque bécher et les remettre sur la plaque avec les verres de montre. Chauffer sous reflux pendant 1 heure.
- Retirer les béchers de la plaque pour les laisser refroidir pendant 30 minutes et baisser la température de la plaque à 200°C.
- Enlever les verres de montre et ajouter 20 ml de HF, puis évaporer à sec à 200°C toute la nuit.
- Ajouter 5 ml de HCl 5% et chauffer les béchers à 200°C jusqu'à dissolution complète du résidu.

Transférer le contenu des béchers dans des fioles jaugées de 50 ml et compléter le volume avec du HCl 5%. Bien rincer les béchers pour récupérer tous les métaux.

2. Méthode de digestion du MEFQ

- Peser avec précision environ 0,5 g sec d'échantillon homogène dans des tubes en pyrex étalonnés à 25 ml.
- Ajouter 1,5 ml de HNO₃ et agiter. Laisser reposer 2 heures à la température de la pièce.
- Ajouter, par portion successive, 4,5 ml de HCl, agiter et laisser réagir 1 heure à la température de la pièce.

- Transférer les tubes dans le bloc digesteur BD-40. Augmenter progressivement la température entre 90°C et 100°C. Laisser à cette température pendant toute une nuit de façon à ce que le contenu des tubes soit sec. Laisser refroidir.
- Dissoudre le contenu des tubes avec 0,5 ml de HNO₃ et 1,5 ml de HCl. Rincer les parois avec environ 10 ml d'eau, puis chauffer pendant 1 heure entre 90°C et 100°C avec le bloc digesteur.
- Laisser refroidir à la température de la pièce et compléter à 25 ml avec de l'eau.
- Agiter et laisser reposer pendant toute une nuit.
- Filtrer à travers un papier filtre Whatman #4, préalablement lavé avec une solution de HNO₃ 2% et de HCl 6%.