

**Université du Québec**  
**Institut National de la Recherche Scientifique, INRS-Eau**

**Etude conjointe de la biolixiviation des métaux lourds  
et de la stabilisation des boues de stations d'épuration**

par  
**HAMEL BENMOUSSA**  
(Doctorat de 3ème cycle)

Thèse présentée  
pour l'obtention  
du grade de Philosophiae Doctorat (Ph.D.)  
en Sciences de l'Eau

**Jury d'évaluation**

Président du jury et examinateur externe	Lucien M. Bordeleau, chercheur Agriculture Canada
Examineur externe	Paul Lessard, professeur Université Laval
Examineur interne	Jean-Christian Auclair, professeur INRS-Eau
Examineur interne et codirecteur de recherche	Peter G.C. Campbell, professeur INRS-Eau
Directeur de recherche	R.D. Tyagi, professeur INRS-Eau

Thèse soutenue le 25 février 1997

---

---

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire d'assainissement des eaux de l'INRS-Eau, sous la direction du professeur R.D. Tyagi, je l'en remercie. J'aimerais remercier aussi mon codirecteur de recherche, le professeur P.G.C. Campbell pour la confiance et le soutien qu'il m'a témoignés tout au long de ce travail. Je remercie également le professeur J.-C. Auclair pour sa disponibilité et l'encouragement qu'il m'a apporté.

Mes remerciements vont aussi au Dr Lucien M. Bordeleau, chercheur à la station de recherches d'Agriculture Canada, et au professeur Paul Lessard de l'Université Laval, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'aimerais souligner le soutien financier reçu de l'Institut National de la Recherche Scientifique. Une appréciation toute particulière est adressée aux étudiants et au personnel de l'INRS-Eau.

Enfin je dédie une pensée très particulière à ma famille qui m'a supporté et encouragé tout au long de ces années.



---

## RÉSUMÉ

La présente recherche consistait à mettre au point un procédé microbien permettant conjointement la stabilisation des boues municipales et l'enlèvement des métaux qui y sont associés, ce qui réduirait considérablement les temps et coûts de traitement. Ce procédé utilise des souches microbiennes hautement actives du genre thiobacilles retrouvées naturellement dans l'environnement. Ces souches oxydent le soufre élémentaire (substrat), produisant ainsi de l'acide sulfurique et augmentant le potentiel d'oxydo-réduction, ce qui favorise la solubilisation des métaux à des pH voisins de 2.0.

Les essais réalisés en erlenmeyers (Benmoussa *et al.*, 1994a) et en bioréacteurs (Benmoussa *et al.*, 1994b) sur différents types de boues, provenant de différentes stations d'épuration (Benmoussa *et al.*, 1994c, 1997a, 1997b), montraient que la chute de pH entraînait une solubilisation importante des métaux et une réduction jusqu'à 50% des matières volatiles en suspension (MVS). Le soufre nécessaire à la biolixiviation-stabilisation était introduit, selon les cas, sous forme de granules ou de blocs; ce dernier mode d'introduction s'avérait plus efficace et préférable au soufre en granules quant à la minimisation du pouvoir acidophile de la boue produite.

Les résultats obtenus en erlenmeyers, avec du soufre granulaire et des boues secondaires de Black Lake (expérience 1), montraient que la forte chute de pH (< 2.5) était directement liée à la quantité de soufre présent, et entraînait une solubilisation importante des métaux allant de 20 à 100%. De plus, ce procédé permettait une réduction des MVS de 33%, alors que les propriétés fertilisantes des boues étaient conservées.

L'effet du taux d'aération sur la biolixiviation-stabilisation était vérifié dans quatre bioréacteurs identiques de type colonne avec recirculation interne. L'aération dans les bioréacteurs était de 0.06, 0.09, 0.12 et 0.16 volume/volume/minute (vvm). L'augmentation du taux d'aération de 0.06 à 0.09, 0.12 et 0.16 vvm a conduit à une augmentation du potentiel d'oxydo-réduction (POR), ainsi que des vitesses d'acidification et de réduction des MVS des boues. Néanmoins, après 10 jours d'incubation, le pH et le taux de réduction des MVS étaient pratiquement semblables pour les quatre taux d'aération. Dans tous les cas, les taux de solubilisation des différents éléments étaient très voisins et variaient selon leur nature chimique. La forte baisse de pH à des valeurs voisines de 2.0 a provoqué une réduction sous la limite de détection de 10 UFC/mL des bactéries pathogènes, et une légère baisse des hétérotrophes aérobies totaux (1 à 2 à l'échelle logarithmique).

---

Afin d'en comparer l'efficacité, deux types de bioréacteurs (parfaitement agité et de type colonne avec recirculation externe des boues) ont été utilisés avec des boues primaires de la station d'épuration de la communauté urbaine de Québec (C.U.Q.- Est). Le bioréacteur parfaitement agité a reçu du soufre en granules de 2.4 à 4.0 mm de diamètre, alors que celui de type colonne a reçu du soufre en blocs de 25 mm de diamètre. Les résultats obtenus montraient une solubilisation des métaux et une réduction des MVS plus importantes dans le cas du bioréacteur de type colonne.

Les résultats obtenus en bioréacteurs de types colonne avec recirculation interne des boues provenant de quatre différentes stations d'épuration montraient que les rendements de solubilisation des métaux n'étaient pas affectés par le type de boues traitées et que la réduction des MVS était plus importante dans le cas de la biolixiviation-stabilisation. En plus d'influer beaucoup sur le pouvoir acidophile de la boue produite, l'utilisation du soufre en blocs a conduit à la création, entre les blocs de soufre, de zones anoxiques où s'est produite une dénitrification rapide effectuée par les bactéries à métabolisme respiratoire, permettant une réduction de la biomasse, sans apport d'air.

Enfin, il était important de montrer l'effet de la concentration en solides des boues sur le présent procédé en bioréacteur de type colonne. Les résultats obtenus lors de la biolixiviation-stabilisation montraient que la concentration en sulfates produits augmentait avec la concentration initiale en matières en suspension (MES) des boues, alors que la vitesse d'acidification de celles-ci diminuait. La réduction des MVS des boues lixiviées était nettement supérieure à celle obtenue pour les boues contrôles respectives et les valeurs de la constante de dégradation des matières biodégradables ( $k_d$ ) décroissaient linéairement lorsque la concentration en MES augmentait. Les taux de solubilisation des différents métaux, lors de la biolixiviation-stabilisation diminuaient lorsque les concentrations en MES des boues augmentaient. Enfin la phase solide des boues lixiviées gardait entièrement ses valeurs fertilisantes.

**MOTS-CLÉS:** Métaux lourds, boues d'épuration, soufre élémentaire, biolixiviation, stabilisation des boues, azote, nitrification, dénitrification.

---

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	v
<b>CHAPITRE 1</b>	
1 PROBLÉMATIQUE DE DISPOSITION DES BOUES MUNICIPALES	1
1.1 PRODUCTION ET ÉLIMINATION DES BOUES	1
1.1.1 Enfouissement sanitaire	1
1.1.2 Incinération	2
1.1.3 Rejet en mer	2
1.1.4 Utilisation en agriculture	2
1.1.5 Autres modes de disposition	4
1.2 LES MÉTAUX LOURDS DANS LES BOUES D'ÉPURATION	4
<b>CHAPITRE 2</b>	
2 BIOLIXIVIATION-STABILISATION DES BOUES MUNICIPALES	7
2.1 BIOLIXIVIATION DES MÉTAUX LOURDS ASSOCIÉS AUX BOUES MUNICIPALES	7
2.2 STABILISATION DES BOUES MUNICIPALES	9
2.2.1 La température	11
2.2.2 Le pH du milieu	11
2.2.3 L'aération	12
2.2.4 Le temps de stabilisation	12
2.2.5 L'âge des boues (dans le cas de boues secondaires)	12
2.2.6 La concentration en solides volatils	12
2.3 ÉVOLUTION BIOLOGIQUE DES COMPOSÉS AZOTÉS	13
2.3.1 La fixation de l'azote	13
2.3.2 L'assimilation	14
2.3.3 L'ammonification	14
2.3.4 La nitrification	15
2.3.4.1 La nitrification autotrophe	15
2.3.4.2 La nitrification hétérotrophe	17
2.3.5 La dénitrification	17
2.4 OBJECTIFS GÉNÉRAUX	18
<b>CHAPITRE 3</b>	
3 MÉTHODOLOGIE	21
3.1 ÉCHANTILLONAGE DES BOUES	21
3.2 CARACTÉRISATION DES BOUES	21
3.3 ACCLIMATATION DE LA MICROFLORE INDIGÈNE LIXIVIANTE	23
3.4 DÉNOMBREMENT DES POPULATIONS BACTÉRIENNES	23
3.5 PRÉPARATION ET FIXATION DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE UTILISÉ	24
3.6 OPTIMISATION DU PROCÉDÉ DE BIOLIXIVIATION-STABILISATION	25
3.7 ESSAIS EN ERLÉNMEYERS	27
3.8 ESSAIS EN BIORÉACTEURS	27

3.8.1 Essais en bioréacteurs parfaitement agités (RPA)	27
3.8.2 Essais en bioréacteurs de type colonne	27
3.8.2.1 Essais en bioréacteur de type colonne avec recirculation externe des boues	28
3.8.2.2 Essais en bioréacteur de type colonne avec recirculation interne des boues	28
3.9 POUVOIR ACIDOPHILE DE LA BOUE TRAITÉE	29
<b>CHAPITRE 4</b>	
4 ESSAIS DE BIOLIXIVIATION-STABILISATION EN ERLLENMEYERS	31
4.1 PROVENANCE DES BOUES UTILISÉES	31
4.2 EFFET DE LA CONCENTRATION DE SOUFRE	33
4.3 SOLUBILISATION DES MÉTAUX	34
4.4 BIOLIXIVIATION ET STABILISATION COMBINÉES DES BOUES	38
4.4.1 Oxydation du soufre élémentaire	38
4.4.2 Solubilisation des métaux	39
4.4.3 Valeur fertilisante des boues traitées	40
4.4.4 Réduction des matières en suspension	42
4.5 CONCLUSION	44
<b>CHAPITRE 5</b>	
5 ESSAIS EN BIORÉACTEURS DE TYPE COLONNE: EFFET DU TAUX D'AÉRATION	45
5.1 PROVENANCE DES BOUES UTILISÉES	45
5.2 OXYDATION DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE	45
5.3 RÉDUCTION DES SOLIDES	47
5.4 SOLUBILISATION DES MÉTAUX	48
5.5 ÉLIMINATION DES BACTÉRIES PATHOGÈNES	48
5.6 CONCLUSION	49
<b>CHAPITRE 6</b>	
6 ESSAIS EN BIORÉACTEURS DE TYPE RPA OU DE TYPE COLONNE AVEC RECIRCULATION EXTERNE: EFFET DE LA FORME DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE UTILISÉ COMME SUBSTRAT	53
6.1 PROVENANCE DES BOUES UTILISÉES	53
6.1.1 Bioréacteurs de type RPA (R1 et R2)	53
6.1.2 Bioréacteur de type colonne avec recirculation externe des boues (R3)	53
6.2 OXYDATION DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE	55
6.3 RÉDUCTION DES SOLIDES	58
6.4 POUVOIR ACIDOPHILE DE LA BOUE DÉJÀ LIXIVIÉE	62
6.5 SOLUBILISATION DES MÉTAUX	62
6.6 CONCLUSION	63
<b>CHAPITRE 7</b>	
7 ESSAIS EN BIORÉACTEURS DE TYPE COLONNE AVEC RECIRCULATION INTERNE: EFFET DU TYPE DE BOUES.	67
7.1 PROVENANCE DES BOUES UTILISÉES	67
7.1.1 Première série d'essais	67
7.1.2 Deuxième série d'essais	67
7.2 OXYDATION DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE	69

7.2.1 Première série d'essais	69
7.2.2 Deuxième série d'essais	74
7.3 RÉDUCTION DES SOLIDES:	79
7.3.1 Première série d'essais	79
7.3.2 Deuxième série d'essais	80
7.4 CINÉTIQUES MICROBIOLOGIQUES DE DIGESTION	84
7.5 POUVOIR ACIDOPHILE DE LA BOUE DÉJÀ LIXIVIÉE	86
7.6 SOLUBILISATION DES MÉTAUX	86
7.7 ÉVOLUTION DE L'AZOTE	91
7.7.1 Première série d'essais	91
7.7.2 Deuxième série d'essais	92
7.8 ÉVOLUTION DU POTASSIUM ET DU PHOSPHORE	97
7.9 VALEUR FERTILISANTE DES BOUES PRODUITES	103
7.10 CONCLUSION	103
<b>CHAPITRE 8</b>	
8 ESSAIS EN BIORÉACTEURS DE TYPE COLONNE AVEC RECIRCULATION INTERNE: EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE EN SOLIDES.	105
8.1 PROVENANCE DES BOUES UTILISÉES	106
8.2 ACIDIFICATION DES BOUES	110
8.2.1 Première série d'essais	110
8.2.2 Deuxième série d'essais	111
8.3 OXYDATION DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE	118
8.4 OXYGÈNE DISSOUS (OD)	120
8.5 CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (COD)	121
8.6 RÉDUCTION DES SOLIDES:	125
8.6.1 Première série d'essais	125
8.6.2 Deuxième série d'essais	125
8.7 CINÉTIQUES DE DIGESTION	129
8.8 SOLUBILISATION DES MÉTAUX:	132
8.9 ÉVOLUTION DE L'AZOTE	133
8.10 ÉVOLUTION DU POTASSIUM ET DU PHOSPHORE	139
8.11 VALEUR FERTILISANTE DES BOUES PRODUITES	140
8.12 CONCLUSION	141
<b>CHAPITRE 9</b>	
9 CONCLUSIONS	147
<b>RÉFÉRENCES</b>	153
<b>ANNEXES</b>	164

---

---

## LISTE DES FIGURES

- Figure 3.1** Schéma des réacteurs parfaitement agités (RPA) ou de type colonne avec recirculation externe, utilisés lors de la biolixiviation-stabilisation et de la stabilisation aérobie des boues.
- Figure 3.2** Schéma du bioréacteur de type colonne avec recirculation interne utilisé lors de la biolixiviation-stabilisation et de la stabilisation aérobie des boues.
- Figure 4.1** Effets de la concentration en soufre granulaire sur la cinétique d'acidification de la boue de Black Lake.
- Figure 4.2** Effets de la concentration en soufre granulaire sur le potentiel d'oxydo-réduction de la boue de Black Lake.
- Figure 4.3** Effets de 0.5% de soufre granulaire sur la production de sulfates et sur l'acidification de la boue de Black Lake.
- Figure 4.4** Effets de 0.5% de soufre granulaire sur la solubilisation des métaux lors de la biolixiviation-stabilisation de la boue de Black Lake.
- Figure 4.5** Effets de 0.5% de soufre granulaire sur l'évolution du carbone et du phosphore en solution lors de la biolixiviation-stabilisation de la boue de Black Lake.
- Figure 5.1** Effet du taux d'aération en biréacteurs de type colonne sur l'évolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction lors de la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier.
- Figure 5.2** Effet du taux d'aération sur l'évolution des matières en suspension (MES) et des matières volatiles en suspension (MVS) lors de la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier.
- Figure 5.3** Effet du taux d'aération sur l'élimination des bactéries pathogènes lors de la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier.
- Figure 6.1** Effet de différents types de réacteurs sur l'évolution du pH, des sulfates et du potentiel d'oxydo-réduction.
- Figure 6.2** Effet de différents types de réacteurs sur la réduction des MES et des MVS pendant la stabilisation aérobie ou la biolixiviation-stabilisation des boues de la Communauté Urbaine de Québec - Est.
- Figure 6.3** Effet de différents types de réacteurs sur la réduction des solides totaux (ST) et des solides totaux volatils (SV) pendant la stabilisation aérobie ou la biolixiviation-stabilisation des boues de la communauté urbaine de Québec - Est.

- 
- Figure 6.4** Effet de différents types de réacteurs sur l'évolution des [ST - SO<sub>4</sub>] et des [SV - SO<sub>4</sub>] pendant la stabilisation aérobie ou la biolixiviation-stabilisation des boues de la communauté urbaine de Québec- Est.
- Figure 6.5** Vérification du pouvoir acidophile d'une boue déjà lixiviée en bioréacteur et dont le pH a été ramené à 7.0.
- Figure 6.6** Solubilisation des métaux et du phosphore en fonction du pH, pendant la biolixiviation-stabilisation des boues de la communauté urbaine de Québec- Est dans les bioréacteurs.
- Figure 7.1A** Évolution du pH lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues (première série d'essais).
- Figure 7.1B** Évolution du potentiel d'oxydo-réduction lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues (première série d'essais).
- Figure 7.1C** Évolution de la concentration en sulfates lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues (première série d'essais).
- Figure 7.2** Effet de la concentration en MES sur la baisse de pH et la production de sulfates pendant la biolixiviation-stabilisation des boues.
- Figure 7.3A** Évolution du pH lors de la biolixiviation-stabilisation des boues (deuxième série d'essais).
- Figure 7.3B** Évolution du POR lors de la biolixiviation-stabilisation des boues (deuxième série d'essais).
- Figure 7.3C** Évolution de la concentration en sulfates lors de la biolixiviation-stabilisation des boues (deuxième série d'essais).
- Figure 7.4** Réduction des MES et MVS lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues (première série d'essais).
- Figure 7.4** Réduction des MES et MVS lors de la biolixiviation-stabilisation des boues (deuxième série d'essais).
- Figure 7.5** Variation du taux de réduction des MVS en fonction du rapport [MVS<sub>B</sub>]<sub>i</sub>/[MVS]<sub>i</sub> des boues.
- Figure 7.6** Vérification du pouvoir acidophile des boues déjà lixiviées en bioréacteur de type colonne avec recirculation interne et dont le pH a été ramené à 7.0.
- Figure 7.7A** Évolution de l'azote Kjeldahl et ammoniacal lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues (première série d'essais).
- Figure 7.7B** Évolution des nitrates lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues (première série d'essais).
- Figure 7.7C** Évolution de l'azote Kjeldahl et ammoniacal lors de la biolixiviation-stabilisation des boues (deuxième série d'essais).

- 
- Figure 7.8** Évolution de l'azote ammoniacal et des nitrates, lors de la biolixiviation-stabilisation des boues en erlenmeyers. Essais réalisés sur les mêmes boues que celles ayant servi à la deuxième série d'essais.
- Figure 7.9A** Évolution du phosphore total et des orthophosphates lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues (première série d'essais).
- Figure 7.9B** Évolution du phosphore total et des orthophosphates lors de la biolixiviation-stabilisation des boues (deuxième série d'essais).
- Figure 8.1A** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution du pH lors de la biolixiviation-stabilisation et de la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (première série d'essais).
- Figure 8.1B** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution du potentiel d'oxydo-réduction lors de la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (première série d'essais).
- Figure 8.1C** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution de la concentration en sulfates lors de la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (première série d'essais).
- Figure 8.2A** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution du pH lors de la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).
- Figure 8.2B** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution du potentiel d'oxydo-réduction lors de la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).
- Figure 8.2C** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution de la concentration en sulfates lors de la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).
- Figure 8.3** Effet de la concentration initiale en solides sur la variation de la vitesse de production des sulfates en fonction des MES lors de la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier.
- Figure 8.4** Effet de la concentration initiale en solides sur la variation au cours du temps de la concentration en oxygène dissous.
- Figure 8.5** Effet de la concentration initiale en solides sur la concentration en oxygène dissous en fonction de la concentration initiale en MES des boues de Valcartier.
- Figure 8.6** Effet de la concentration initiale en solides sur la variation au cours du temps de la concentration en carbone organique dissous.

- 
- Figure 8.7** Effet de la concentration initiale en solides sur la réduction des MES et des MVS au cours du temps pendant la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (première série d'essais).
- Figure 8.7** Effet de la concentration initiale en solides sur la réduction des MES et des MVS au cours du temps pendant la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).
- Figure 8.8** Effet de la concentration initiale en solides sur le taux de réduction des MES et MVS en fonction de la concentration initiale en MES des boues de Valcartier.
- Figure 8.9** Effet de la concentration initiale en solides sur la constante de dégradation  $k_d$  en fonction des MES des boues de Valcartier.
- Figure 8.10** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution de l'azote ammoniacal pendant la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier.
- Figure 8.11** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution de l'azote des (nitrates + nitrites) pendant la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier.
- Figure 8.12** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution du potassium total pendant la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier.
- Figure 8.13** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution du phosphore total pendant la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier.
- Figure 8.14A** Effet de la concentration initiale en solides sur les concentrations finales en NTK, P et K de la phase solide des boues en fonction des MES après la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier.
- Figure 8.14B** Effet de la concentration initiale en solides sur les concentrations finales en NTK, P et K de la phase solide des boues en fonction des MES après la stabilisation aérobie des boues de Valcartier.

---

## LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1.1** Teneurs limites en métaux lourds obligatoires et recommandées pour l'épandage agricole
- Tableau 2.1** Valeurs moyennes en azote, en phosphore et en potassium de boues de stations d'épuration du Québec, des États Unis et du Royaume-Uni.
- Tableau 4.1** Concentrations en métaux des boues de Black Lake et teneurs maximales admises pour la disposition en agriculture.
- Tableau 4.2** Effets de la concentration initiale en soufre granulaire sur les valeurs initiales et finales du pH, du potentiel d'oxydo-réduction et des sulfates après 8 jours de biolixiviation, et rendements finaux de solubilisation des métaux dans la boue de Black Lake.
- Tableau 4.3** Effets de la concentration en soufre granulaire sur le bilan de soufre après 8 jours de biolixiviation dans la boue de Black Lake.
- Tableau 4.4** Teneurs en azote, en phosphore, en potassium et en carbone dans la fraction liquide de la boue de Black Lake après 20 jours de stabilisation aérobie ou de biolixiviation en présence de 0.5% de soufre.
- Tableau 4.5** Variation des solides et de la valeur fertilisante (N, P, K) dans la fraction liquide de la boue de Black Lake après 20 jours de stabilisation aérobie ou de biolixiviation en présence de 0.5% de soufre.
- Tableau 5.1** Conditions expérimentales des essais de biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier en bioréacteurs de type colonne avec recirculation interne dans l'étude sur l'effet du taux d'aération.
- Tableau 5.2** Concentrations en métaux des boues utilisées lors de la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier et teneurs recommandées pour leur épandage agricole.
- Tableau 5.3** Solubilisation des métaux à la fin de la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier.
- Tableau 6.1** Composition en métaux des boues de la Communauté Urbaine de Québec - Est, utilisées lors de la biolixiviation-stabilisation, et teneurs recommandées pour leur épandage agricole.
- Tableau 6.2** Conditions expérimentales lors de la biolixiviation-stabilisation des boues de la Communauté Urbaine de Québec - Est dans les bioréacteurs.
- Tableau 6.3** Variation des solides après la stabilisation aérobie ou la biolixiviation-stabilisation des boues de la Communauté Urbaine de Québec - Est.

- 
- Tableau 7.1** Composition en métaux des boues utilisées lors de la biolixiviation-stabilisation de différents types de boues et teneurs recommandées pour leur épandage agricole.
- Tableau 7.2** Caractéristiques des différentes boues lors de la biolixiviation-stabilisation en bioréacteurs de type colonne avec recirculation interne.
- Tableau 7.3** Valeurs des constantes de dégradation obtenues pour les différentes boues lors de la stabilisation aérobie et de la biolixiviation-stabilisation.
- Tableau 7.4** Solubilisation des métaux à la fin de la première et de la deuxième séries d'essais de biolixiviation-stabilisation.
- Tableau 7.5A** Variation des concentrations en azote, en phosphore et en potassium pendant la biolixiviation-stabilisation (première série d'essais).
- Tableau 7.5B** Variation des concentrations en azote, en phosphore et en potassium pendant la biolixiviation-stabilisation (deuxième série d'essais).
- Tableau 8.1A** Concentrations et taux de réduction des solides des boues utilisées pendant la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier (première série d'essais).
- Tableau 8.1B** Concentrations et taux de réduction des solides des boues utilisées pendant la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).
- Tableau 8.2** Composition en métaux des boues de Valcartier utilisées lors de la biolixiviation-stabilisation, et teneurs recommandées pour leur épandage agricole.
- Tableau 8.3A** Effet de la concentration initiale en solides sur la solubilisation des métaux pendant la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier (première série d'essais).
- Tableau 8.3B** Effet de la concentration initiale en solides sur la solubilisation des métaux pendant la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).
- Tableau 8.4A** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution de l'azote, du phosphore, du potassium et du carbone organique dissous pendant la biolixiviation-stabilisation et de stabilisation aérobie des boues de Valcartier (première série d'essais).
- Tableau 8.4B** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution de l'azote, du phosphore, du potassium et du carbone organique dissous pendant la biolixiviation-stabilisation et de stabilisation aérobie des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).

# **CHAPITRE 1**

## **PROBLÉMATIQUE DE DISPOSITION DES BOUES MUNICIPALES**

## **1 PROBLÉMATIQUE DE DISPOSITION DES BOUES MUNICIPALES**

### **1.1 Production et élimination des boues**

Durant plusieurs années, les soucis majeurs des pouvoirs publics et des municipalités étaient de traiter leurs eaux usées urbaines et résiduares industrielles, pensant ainsi se défaire définitivement de cette forme de pollution et de ses dangers. Malheureusement, au cours des dernières années, il s'est avéré que le problème demeurerait entier puisque les stations de traitement des eaux usées produisaient de plus en plus de boues résiduares dont on tentait de disposer surtout par enfouissement, par incinération, ou encore comme fertilisant forestier ou agricole. Ainsi, par exemple, aux États-Unis où la production pour l'année 1990 était estimée à 8 millions de tonnes (U.S. EPA, 1990; Scheltinga, 1987), les rejets en mer sont maintenant bannis dans certaines régions. Par contre, au Canada où la production pour la fin du siècle devrait atteindre le million de tonnes, dont environ 20% proviendraient du Québec (Webber, 1986), on discute sérieusement de l'acceptabilité des méthodes d'incinération et d'enfouissement. La production européenne pour l'année 1990 est estimée à 10 millions de tonnes (U.S. EPA, 1990; Scheltinga, 1987).

Le traitement et la disposition finale de ces boues représentent en fait plus de 50% des coûts inhérents à l'assainissement des eaux usées (Vesilind, 1980). Toutes les méthodes de disposition (enfouissement sanitaire, incinération, rejet en mer ou épandage agricole) présentent cependant de nombreuses difficultés, notamment aux domaines des dommages qu'elles créent à l'environnement.

#### **1.1.1 Enfouissement sanitaire**

L'enfouissement des boues dans des décharges contrôlées est utilisé à environ 40% des boues produites en Europe, et à 20% de celle produites aux États-Unis (Bowden, 1987; U.S. EPA, 1990). L'intérêt pour cette option a toutefois tendance à diminuer à cause de la réduction du nombre de sites appropriés, et aussi à la hausse du coût d'enfouissement (U.S. EPA, 1984; Webber, 1986). Si en 1981, 37% des boues produites au Canada étaient enfouies, en 1987 cette proportion passait à environ 20%. Par ailleurs, le risque de contamination des eaux souterraines par les métaux lourds présents dans les boues constitue aussi un facteur qui exerce de plus en plus de pression pour que cesse cette pratique (U.S. EPA, 1984; Webber, 1986).

### 1.1.2 Incinération

L'incinération a l'avantage de réduire d'environ 80% le volume initial des solides des boues. Elle élimine complètement les organismes pathogènes et dégrade plusieurs composés organiques toxiques. Néanmoins, les coûts élevés (> \$ 500 Can/tm selon U.S. EPA, 1984) de l'énergie requise lors de ce mode de disposition, les quantités très importantes en métaux contenus dans les cendres produites et l'émission possible de mercure et de cadmium compromettent l'utilisation de cette pratique (U.S. EPA, 1984). Selon U.S. EPA (1984), près de 14% des boues d'épuration générées aux États Unis sont incinérées.

### 1.1.3 Rejet en mer

Jusqu'aux années 1990, environ 5% des boues produites en Europe étaient déversées en mer (Bowden, 1987; U.S. EPA, 1990) dont la contamination par les bactéries et par les métaux constitue des dangers potentiels pour les espèces marines et pour l'homme (Bruce et Davis, 1989; U.S. EPA, 1984), et peut provoquer la sélection de souches bactériennes résistant à certains antibiotiques (Timoney *et al.*, 1978). Signalons que le déversement des boues d'épuration dans les océans a été abandonné aux États Unis à partir du 31 décembre 1991 (Jacobs et Silver, 1990), après avoir été largement utilisé par les grandes villes côtières américaines et britanniques.

### 1.1.4 Utilisation en agriculture

Les modes de disposition présentés précédemment (enfouissement sanitaire, incinération, rejet en mer) permettent, à des coûts souvent très élevés, d'éliminer les boues produites. Afin de préserver l'environnement et de prendre avantage de leurs valeurs fertilisantes, l'utilisation de ces boues comme fertilisant agricole est devenue de plus en plus attrayante et justifiable. Aux États Unis, en 1976, 26% des boues générées ont été utilisées en agriculture; ce taux était passé à 56% en 1986 (Elliot, 1986; U.S. EPA, 1990). En Europe, 37% des boues produites sont utilisées en agriculture (Bruce et Davis, 1989), alors qu'au Canada, ce chiffre est de 29% (Webber, 1988). La teneur des boues en azote, en phosphore et en potassium représente un grand intérêt économique.

L'épandage agricole des boues d'épuration est une méthode de disposition indispensable pour faire face à l'augmentation importante des quantités de boues résiduelles générées par le traitement des eaux usées municipales (U.S. EPA, 1990; Bruce et Davis, 1989; Webber, 1988). De plus, cette pratique permet de tirer profit des

propriétés des boues pour la préparation et la fertilisation des sols (Davis, 1987; U.S. EPA, 1979). Toutefois, les teneurs élevées en métaux lourds retrouvés dans les boues se situent entre 0.5 et 2% sur une base de poids sec, et peut même atteindre 6% dans des cas extrêmes (Lester *et al.*, 1983). Ces métaux qui s'accumulent dans les sols, à la suite d'applications successives de ces boues, et la présence de microorganismes pathogènes, posent de sérieuses contraintes face à cette pratique d'épandage agricole (McGrath *et al.*, 1994; U.S. EPA, 1993; Chaney, 1990; Bruce et Davis, 1989; Mininni et Santori, 1987; Scheltinga, 1987; Tjell, 1986). Suite à leur assimilation par les plantes, et à leur accumulation subséquente dans la chaîne alimentaire (Tyler *et al.*, 1989), ces métaux peuvent devenir toxiques pour les animaux et pour l'homme. Tous ces problèmes importants ont stimulé la recherche pour le développement de techniques d'enlèvement des métaux lourds applicables aux boues municipales et industrielles.

Les stratégies les plus prometteuses sont celles qui permettront la valorisation économique des boues municipales comme fertilisant agricole, domestique ou forestier. Néanmoins, la présence de métaux lourds, de contaminants organiques et de microorganismes pathogènes dans ces boues, limite considérablement cette valorisation en tant qu'engrais pour végétaux (Bruce et Davis, 1989; Mininni et Santori, 1987; Scheltinga, 1987), et de ce fait, leur enlèvement s'avère une étape technologique nécessaire et inévitable. Ainsi, des concentrations élevées en cadmium, en cuivre, en nickel et en zinc dans le sol peuvent affecter fortement le rendement des récoltes (Davis et Carlton-Smith, 1984; Lester *et al.*, 1983; Sommers et Nelson, 1981; Webber, 1986), et l'accumulation du cadmium, du cuivre, du nickel, du plomb et du zinc dans les plantes, suite à l'épandage de boues d'épuration a été démontrée (Adamu *et al.*, 1989; Davis et Carlton-Smith, 1980; Levine *et al.*, 1989). La présence de ces métaux dans la partie comestible des végétaux peut contaminer la chaîne alimentaire humaine. L'absorption excessive du cadmium (dont le temps de demi-vie chez l'humain varie de 10 à 20 ans) par l'homme et par les animaux entraîne une accumulation dans le foie et les reins, causant des dommages histologiques et fonctionnels graves. Par ailleurs, des effets toxiques ont été rapportés chez des bovins ayant été nourris à partir de fourrages provenant de terres amendées avec des boues fortement polluées par le plomb (Webber, 1986). A cause de ce danger, plusieurs pays ont établi des limites aux teneurs en métaux dans les boues appliquées sur les terres agricoles, en se basant sur les teneurs en métaux dans les boues elles-mêmes, sur la quantité totale de métaux qui peut être appliquée et sa fréquence d'application, et sur les teneurs maximales en métaux accumulés dans les sols à la suite d'additions répétées de boues (McGrath *et al.*, 1994).

### 1.1.5 Autres modes de disposition

Les options exposées précédemment sont utilisées pour la disposition d'environ 83% des boues produites en Europe de l'Ouest et aux États Unis (McGrath *et al.*, 1994), les 17% restant sont disposés autrement. Depuis plusieurs années, diverses alternatives étaient testées ou étudiées. Parmi ces études, on peut citer l'utilisation des boues déshydratées comme agent de substitution dans la fabrication de briques et de ciment (Tay, 1987), ou la fabrication de peinture ou de papier (Bowen *et al.*, 1989; Harper *et al.*, 1988). La possibilité de convertir les boues en huile ou en différents carburants (Harper *et al.*, 1988), leur utilisation comme nourriture en aquaculture (Bowen *et al.*, 1989), ou leur recyclage en sylviculture (U.S. EPA, 1984) ont aussi été étudiées. Toutes ces techniques présentent des créneaux intéressants, mais ne permettent pas de résoudre définitivement le problème que représente l'important volume de boues produites lors du traitement des eaux municipales, dont les métaux lourds qui y sont associés constituent un danger potentiel, quelle que soit l'option retenue (Alleman *et al.*, 1990; U.S. EPA, 1984).

### 1.2 Les métaux lourds dans les boues d'épuration

La présence de métaux lourds dans les boues d'épuration municipales provient de sources industrielles et domestiques, ainsi que du ruissellement urbain (McGrath *et al.*, 1994; Davis, 1987; Tjell, 1986; Wozniak et Huang 1982). Ces métaux constituent donc un obstacle important pour la disposition finale de ces boues dans l'environnement, et leur enlèvement devient essentiel pour la gestion adéquate de ces dernières.

Lors de l'épuration des eaux usées, environ 90% des métaux lourds se retrouvent généralement dans les boues primaires et secondaires (Stephenson et Lester, 1987a, 1987b) et une partie importante est enlevée lors de la décantation primaire (Sterritt et Lester, 1984). Aussi, pendant le traitement secondaire par boues activées, des complexes entre les métaux et les polymères extracellulaires sont formés. Ces complexes sont responsables de la structure du floc bactérien (Brown et Lester, 1979). Afin d'éviter ces teneurs élevées en métaux lourds dans les boues, certains pays préfèrent pratiquer un contrôle à la source des rejets industriels (McGrath *et al.*, 1994; U.S. EPA, 1990; UK Department of the Environment, 1993, cité par McGrath *et al.*, 1994). Le tableau 1.1 présente les normes prescrites par le Gouvernement du Québec (Flynn *et al.*, 1987) et par la Communauté Économique Européenne (CEE) (Davis, 1987), concernant les concentrations en métaux lourds dans les boues destinées à l'épandage agricole. Les valeurs recommandées par la CEE sont largement supérieures à celles du Gouvernement

du Québec, surtout à cause des sols plus contaminés en Europe. Une étude réalisée par St-Yves et Beaulieu (1988) montre que plus de 52% des boues produites au Québec dépassent les normes obligatoires pour l'épandage agricole, alors que 85% dépassent les teneurs recommandées. Par ailleurs, selon Wong et Henry (1984), plus de 50% des boues produites en Ontario ne respectent pas les normes ontariennes, alors que pour Wozniak et Huang (1982), 50% à 60% des boues produites aux États Unis dépassent les normes de l'U.S. EPA.

**Tableau 1.1** Teneurs limites en métaux lourds obligatoires et recommandées pour l'épandage agricole

		<i>Concentration (mg/kg de matière sèche)</i>				
		Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
<i>Québec</i>	<i>Obligatoires</i>	15	1000	180	500	2500
	<i>Recommandées</i>	10	600	100	300	1750
<i>CEE</i>	<i>Obligatoires</i>	40	1500	400	1000	3000
	<i>Recommandées</i>	20	1000	300	750	2500



# **CHAPITRE 2**

## **BIOLIXIVIATION-STABILISATION DES BOUES MUNICIPALES**

## **2 BIOLIXIVIATION-STABILISATION DES BOUES MUNICIPALES**

### **2.1 Biolixiviation des métaux lourds associés aux boues municipales**

La présence dangereuse des métaux lourds dans l'environnement, ainsi que leur assimilation par les plantes et leur accumulation subséquente dans la chaîne alimentaire (Cunningham *et al.*, 1975; Tyler *et al.*, 1989; Webber, 1972) sont des problèmes importants et très inquiétants qui ont stimulé la recherche pour le développement de techniques d'enlèvement des métaux lourds applicables aux boues municipales et industrielles. Si certains procédés physico-chimiques donnent de bons rendements d'extraction, notamment le traitement à l'acide (Scott et Horlings 1975; Wozniak et Huang 1982), les coûts élevés d'opération rendent ces techniques peu attrayantes. L'intérêt d'un procédé biologique d'extraction des métaux, nettement moins coûteux et plus performant, est alors apparu. Les premières études de biolixiviation ont été réalisées en erlenmeyers, à 30°C, avec des souches de *T. ferrooxidans* et de *T. thiooxidans* par Schönborn et Hartmann (1978) sur des boues digérées anaérobies. Les résultats obtenus démontrèrent qu'en présence de substrat énergétique ( $S^0$ , FeS, CuS), et en milieu aéré et à  $pH_{initial} < 5$ , les thiobacilles pouvaient croître et permettre la solubilisation des métaux par l'acidification importante des boues, résultant de l'oxydation biologique du soufre élémentaire (substrat) en acide sulfurique (équation 1). Ces souches peuvent aussi tirer leur énergie de l'oxydation directe des sulfures de métaux insolubles en sulfates solubles selon l'équation 2, où MS représente le sulfure du métal M: NiS, ZnS, CoS, PbS, CuS (Hutchins *et al.*, 1986).



Toutefois, les temps requis pour l'oxydation biologique des substrats étaient assez longs (22 à 37 jours). Wong et Henry (1983, 1984) ont montré que la biolixiviation des métaux de boues digérées anaérobies, préalablement ajustées à pH 4.0, peut être effectuée par *T. ferrooxidans*, sans ajout de substrat. Dans ce cas, les sulfures de métaux présents dans les boues étaient utilisés comme substrat pour les thiobacilles. Les résultats obtenus par Henry *et al.* (1988, 1991) indiquaient toutefois que ce procédé de biolixiviation avec *T. ferrooxidans* ne permettait pas l'élimination efficace des bactéries pathogènes (coliformes totaux, coliformes fécaux et streptocoques fécaux).

Plus récemment, quelques procédés biologiques de lixiviation des métaux ont été étudiés (Blais *et al.*, 1992a, b; Tyagi et Tran, 1991; Couillard et Mercier, 1991a, b; Tyagi *et al.*, 1990a; Tyagi et Couillard, 1989; Wong et Henry, 1983, 1988). Le procédé de biolixiviation des métaux des boues municipales, utilisant le soufre élémentaire comme substrat est étudié depuis déjà quelques années à l'INRS-Eau. Les caractéristiques principales recherchées lors de la mise au point d'une telle biotechnologie sont les suivantes: court temps de résidence afin de diminuer le volume du bioréacteur, rendement adéquat d'enlèvement des métaux, et utilisation d'un substrat peu coûteux pour la croissance bactérienne. Le procédé doit être fonctionnel à la température ambiante ainsi qu'au pH initial de la boue, et surtout utilisable avec divers types et concentrations de boues. De plus, l'opération doit être peu onéreuse et facilement réalisable. Le présent procédé, qui utilise un inoculum de souches de thiobacilles retrouvées naturellement dans les boues et préparé à partir de ces dernières (Benmoussa *et al.*, 1994a, b; Jain et Tyagi, 1992; Blais *et al.*, 1992a, 1993), semble satisfaire à ces exigences. Ce phénomène biologique est réalisé par deux genres de thiobacilles (peu-acidophiles et acidophiles). L'acidification initiale des boues s'effectue lors de la croissance des populations indigènes de thiobacilles peu-acidophiles (*Thiobacillus thioparvus*) qui abaissent le pH aux environs de 4.0; les thiobacilles acidophiles (*Thiobacillus thiooxidans*), provenant de l'ajout d'un inoculum préparé ultérieurement directement à partir des boues, se développent ensuite et provoquent une réduction importante du pH de la boue (Blais *et al.*, 1992a).

L'ajout d'un tel procédé d'extraction des métaux en aval de la stabilisation conventionnelle des boues est fortement recommandable d'un point de vue écologique, mais hausserait nécessairement les coûts assignés aux traitements des eaux usées. Ainsi, la mise au point d'un procédé intégré, permettant conjointement l'enlèvement des métaux lourds et la stabilisation des boues, semble donc souhaitable. Une telle option réduirait le temps de rétention et les coûts d'opération, en comparaison aux procédés conventionnels de stabilisation des boues d'épuration, et permettrait l'utilisation de cette biomasse, souvent considérée comme un déchet, en agriculture.

A l'échelle industrielle, les métaux lourds solubilisés lors de l'étape de biolixiviation peuvent être séparés de la biomasse lors du conditionnement et de la déshydratation des boues. Cette séparation solide-liquide est aisément réalisée par ajout de coagulant et de floculant appropriés (Benmoussa *et al.*, 1997). L'ajout de chaux au lixiviat ainsi obtenu entraîne la précipitation de tous les métaux, du phosphore et du potassium solubles. La boue métallique serait ensuite récupérée, après déshydratation.

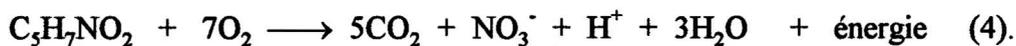
## 2.2 Stabilisation des boues municipales

La stabilisation ou digestion biologique des boues d'épuration peut s'effectuer conventionnellement par voie aérobie ou anaérobie. Le procédé aérobie est relativement stable et généralement plus facile à opérer que celui par voie anaérobie, mais le coût énergétique important associé à l'aération des boues est un facteur qui limite l'utilisation de ce procédé. Pour cela, quelques variantes de ces deux procédés ont été proposées au cours de ces dernières années: la digestion aérobie thermophile autothermique, avec apport d'air (Jewell et Kabrick, 1980; Wolinski, 1985; Grulois *et al.*, 1991), ou d'oxygène pur (Gould et Drnevich, 1978; Matsch et Drnevich, 1977), la digestion anaérobie thermophile (Ahring et Westernmann, 1983; Buhr et Andrews, 1977), la digestion aérobie thermophile autothermique couplée à la digestion anaérobie mésophile (Appleton et Vénosa, 1986; Fuggle et Spensley, 1985), la digestion anoxie-aérobie (Hao et Kim, 1990; Jenkins et Mavinic, 1989a, b). Il est important de noter que, parmi les différents procédés précédemment cités, le procédé thermophile est celui qui permet la meilleure destruction des microorganismes pathogènes (Berg et Berman, 1980; Pike *et al.*, 1988).

La stabilisation ou digestion des boues par voie aérobie consiste, par une aération prolongée, à provoquer le développement de micro-organismes aérobies jusqu'à dépasser la période de synthèse des cellules et réaliser leur propre auto-oxydation (respiration endogène). La réduction des solides volatils des boues constitue l'un des principaux critères d'évaluation de cette digestion (Desjardins et Lessard, 1992; U.S. EPA, 1979). Les cellules, dont la composition peut être estimée par la formule chimique  $C_5H_7NO_2$  (Hoover et Porges, 1952), meurent et il se produit alors la lyse des membranes bactériennes. Dans ce cas, l'ammoniac ( $NH_3$ ) des acides aminés cellulaires est libéré (c'est le phénomène d'ammonification) selon l'équation (3) (Matsch et Drnevich, 1977):



Comme les temps de rétention employés en digestion aérobie sont généralement assez longs, pour permettre le développement de populations chimiolithotrophes nitrifiantes, l'ammoniac produit lors de la réaction (3) s'oxyde biologiquement en nitrates ( $NO_3^-$ ) (nitrification), selon l'équation globale (4) (Reynolds, 1982; Martin, 1979; Matsch et Drnevich, 1977):



Ce procédé continu, appelé respiration endogène, conduit à une minéralisation de la matière organique biodégradable, et donc à une réduction finale du poids de la boue. En effet, lors du processus, la stabilisation ne s'exerce que sur la matière organique active qui, dans le cas de boues activées présentes en excès, représentera au plus 40 à 45% de la masse totale de boues, alors que la totalité des matières organiques en représente environ 75%. Seules seront réduites les matières organiques dégradables par voie biologique aérobie. Comme ces matières actives biodégradables laissent un résidu d'environ 25% de leur poids, on voit qu'à une parfaite stabilisation correspondra une réduction de matières volatiles d'environ  $0.75 \times (40 \text{ à } 45\%) = 30 \text{ à } 35\%$  (Degrémont, 1989).

En plus de la réduction finale du poids des boues, l'oxydation prolongée de la masse de boues activées permet aussi, si la boue était correctement stabilisée, une réduction des germes pathogènes, de l'ordre de 85% et une élimination totale des odeurs nauséabondes des boues (Degrémont, 1989). Elle s'applique le plus souvent sur des boues activées mais elle peut aussi s'appliquer sur des boues de décantation primaire, ou sur des biofilms provenant de réacteurs à cultures fixées. La stabilisation obtenue en digestion aérobie comporte toujours le risque de fermentation ultérieure de la phase solide des boues, mais ce risque serait minime si cette stabilisation était combinée à ce procédé de biolixiviation. En effet, une acidité prolongée du milieu conduit à une solubilisation plus importante de la matière organique des boues, et donc à une phase solide plus minéralisée.

Afin de pouvoir bénéficier des valeurs fertilisantes des boues produites pour une éventuelle utilisation agricole, il est très important de suivre l'évolution de l'azote et du phosphore et d'estimer leur taux de réduction lors du processus de stabilisation. En effet, on peut estimer que l'azote constitue environ 12% du poids sec d'une biomasse pure. Cette valeur est ramenée à moins de 10% dans le cas de boues municipales (Degrémont, 1989), mais peut varier d'une boue à l'autre. Quant au phosphore, il représente 1.5 à 2.5% du poids sec d'une biomasse, et peut être présent dans les boues, soit sous forme d'orthophosphates, soit sous forme de polyphosphates ou de phosphore organique. Le phosphore total correspond à la somme de toutes les formes de phosphore. Le tableau 2.1 résume les valeurs moyennes en azote, phosphore et potassium de boues de stations d'épuration du Québec (Gouvernement du Québec, 1984), des États Unis (U.S. EPA, 1983) et du Royaume-Uni (Doyle *et al.*, 1978).

Par ailleurs, plusieurs facteurs peuvent influencer la stabilisation aérobie des boues, dont les principaux sont: la température, le pH du milieu, l'aération, le temps de stabilisation, l'âge des boues et la concentration en solides volatils.

**Tableau 2.1** Valeurs moyennes en azote, en phosphore et en potassium de boues de stations d'épuration du Québec, des États Unis et du Royaume-Uni.

<i>Valeurs moyennes (% de matière sèche)</i>			
	<b>Azote total</b>	<b>Phosphore total</b>	<b>Potassium</b>
<b>Québec</b>	5.1	2.0	0.2
<b>États-Unis</b>	3.9	2.5	0.4
<b>Royaume-Uni</b>	2.4	1.3	0.3

### 2.2.1 La température

Comme tout processus biologique, la stabilisation aérobie est fortement influencée par la température. En effet, le taux de dégradation des boues augmente avec la température jusqu'aux environs de 35°C (Hartman *et al.*, 1979). Au delà de cette température, il ya un changement dans les populations bactériennes qui provoque une baisse d'activité jusqu'à l'adaptation aux températures thermophiles (Desjardins et Lessard, 1992). A titre d'exemple, le passage de 20°C à 10°C peut, à pourcentage égal de réduction des matières volatiles, conduire à augmenter de 50% le temps de stabilisation (Degrémont, 1989).

### 2.2.2 Le pH du milieu

Ce paramètre joue un rôle très important lors de la stabilisation aérobie des boues. Le pH des boues stabilisées de façon aérobie peut néanmoins descendre plus ou moins bas, et des valeurs nettement inférieures à 6 peuvent être constatées. Ce phénomène est lié au processus de nitrification et cette baisse de pH (jusqu'à pH = 5.2) ne paraît pas inhiber l'activité bactérienne (Degrémont, 1989; Benmoussa, 1983; De Renzo, 1978). Koers et Mavinic (1977) ont même observé des valeurs de pH de l'ordre de 3.5 à 4.0 dans leurs essais de digestion à basses températures (Desjardins et Lessard, 1992).

### 2.2.3 L'aération

L'aération joue un rôle très important lors de la stabilisation aérobie, et la concentration en oxygène dissous dans les digesteurs aérobies devrait être maintenue entre 1 et 2 mg/L (Desjardins et Lessard, 1992). Afin de minimiser le coût du traitement sans affecter l'efficacité de ce dernier, plusieurs auteurs suggèrent un procédé "anoxie-aérobie" qui consiste à insérer une période anaérobie entre deux aérations, c'est à dire à les soumettre à une alternance de conditions aérobies-anaérobies (Hao et Kim, 1990; Jenkins et Mavinic, 1989a; Peddie et Mavinic, 1990)

### 2.2.4 Le temps de stabilisation

Le taux de réduction des matières volatiles dépend directement du temps de stabilisation: plus ce temps est élevé, plus la réduction des matières volatiles l'est aussi. Selon Ganczarczyk *et al.* (1980), un temps de stabilisation de 10 à 15 jours est suffisant pour stabiliser conventionnellement à 20 °C des boues secondaires (Desjardins et Lessard, 1992). Pour des boues activées (secondaires provenant du bassin d'aération) présentant un taux de solides volatils d'environ 70%, on adopte le plus souvent dans les climats tempérés un temps de stabilisation de 12 jours, alors que dans les mêmes conditions, sur des boues fraîches (mélange de boues primaires et secondaires) présentant une teneur en solides volatils de 75%, ce temps de stabilisation doit être porté à 15 jours (Degrémont, 1989).

### 2.2.5 L'âge des boues (dans le cas de boues secondaires)

L'âge des boues est défini comme étant le rapport entre la masse de boues présentes dans le bioréacteur et la masse de boues extraites journallement de la station. De ce fait, suivant l'âge des boues activées, la réduction des matières organiques réalisée dans le bassin d'aération avant toute stabilisation peut être déjà bien entamée. En effet, plus les boues activées sont âgées, plus leur degré de stabilisation est avancé dans le bassin d'aération, avant même leur arrivée dans le digesteur; dans ce cas, la fraction non biodégradable des boues devient importante (Anderson et Mavinic, 1987).

### 2.2.6 La concentration en solides volatils

La stabilisation aérobie dépend aussi de la concentration en solides des boues dans les digesteurs. En effet, plus cette concentration augmente, plus la concentration en OD dans les boues diminue (Ganczarczyk *et al.*, 1980). Aussi, pour utiliser au mieux le volume disponible du digesteur, et pour un temps de stabilisation acceptable (entre 12 et 15 jours

selon le type de boue), il est important d'utiliser des boues dont la concentration varie entre 20 et 25 g/l (Degrémont, 1989).

### 2.3 Évolution biologique des composés azotés

L'azote est présent dans les boues sous diverses formes chimiques. L'azote total, au sens large du terme, correspond à la quantité totale d'azote présent sous forme liée, soit généralement, sous forme de nitrate, de nitrite, ammoniacal, et organique:

$$\text{Azote total } N_T = N\text{-NO}_3 + N\text{-NO}_2 + N\text{-NH}_4 + N\text{-org.}$$

où:

$$N\text{-NO}_3 + N\text{-NO}_2 = \text{Azote oxydé}$$

$$N\text{-NH}_4 + N\text{-org} = \text{Azote réduit}$$

L'azote organique et l'azote ammoniacal constituent l'azote Kjeldahl (NTK). Dans l'azote organique sont inclus les composés organiques azotés tels que les amines, les amides, les carbamates, l'urée, l'acide urique et la créatine.

Diverses voies d'évolution des composés azotés peuvent être rencontrées lors du processus de stabilisation aérobie des boues. Les principales étapes du cycle biogéochimique de l'azote sont: la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification (Sorderlund et Svensson, 1976; Benemann et Valentine, 1972; Delwiche, 1970).

#### 2.3.1 La fixation de l'azote

La fixation peut s'expliquer par le pouvoir qu'ont certains organismes d'utiliser l'azote moléculaire comme source de bio-élément; l'azote est alors réduit à l'état d'oxydation de -3 (ex.:  $\text{NH}_3$ ) avant d'être assimilé. Cette étape du cycle de l'azote a lieu dans les eaux de surface (lacs). Elle se produit surtout en été et peut avoir une contribution significative vis-à-vis du bilan global en azote d'une réserve (8 à 9  $\mu\text{mole N/m}^3 \text{ h}$ ) (Martin, 1979).

Cette facultée de fixer l'azote est rencontrée aussi bien chez certaines bactéries aérobies (*Azotobacter*) ou anaérobies (*Clostridium*) qui utilisent directement l'azote, que chez certaines algues (les algues bleu-vert) ou chez d'autres microorganismes plus

spécifiques (*Rhizobium Leguminosarum* et *Rhizobium radicicola*) qui vivent en symbiose avec les légumineuses.

Les composés azotés, comme les nitrates ou l'ammoniac, répriment la fixation, mais ne l'inhibent pas, ce qui semble normal puisque l'ammoniac est un intermédiaire, il est alors utilisé préférentiellement. Ce phénomène varie d'une espèce à l'autre: l'algue bleu-vert ne fixe plus en présence d'ammoniac, par contre, *Azotobacter* peut fixer  $N_2$  jusqu'à des concentrations en azote ammoniacal égales à 100 mg/L (Martin, 1979).

Au niveau des stations d'épuration, la fixation de l'azote atmosphérique n'est pas un phénomène primordial. Toutefois, pour des eaux brutes carencées en azote (ce qui n'est généralement pas le cas) elle pourrait être utilisée.

Dans les eaux de surface, la fixation permet un apport significatif d'azote ainsi que dans les sols, pour lesquels on estime la fixation globale annuelle à  $10^8$  tonnes d'azote par an (Martin, 1979).

### 2.3.2 L'assimilation

L'assimilation est la transformation de la forme assimilable de l'azote, c'est à dire de l'azote ammoniacal ou nitrique, en matière vivante: c'est le passage du non vivant au vivant. De tous les processus biologiques, c'est le plus complexe. Elle aboutit à la synthèse de protéines qui sont des macromolécules formées par polymérisation d'acides aminés et se traduit au niveau d'une station d'épuration par la transformation de la pollution dissoute en biomasse. L'assimilation de l'azote est simultanée à celle du carbone, du phosphore et de l'oxygène, éléments essentiels des êtres vivants auxquels on attribue une formule globale simplifiée telle que  $C_5H_7NO_2$  (Hoover et Porges, 1952); Sherrard (1976) fait intervenir le phosphore et donne pour formule  $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$ . Dans les deux formules, le rapport de la masse de carbone à la masse d'azote est égal à 4.28.

### 2.3.3 L'ammonification

Ce processus conduit à la libération d'ammoniac qui provient soit de l'excrétion de composés azotés par les organismes vivants, soit de la mort des cellules vivantes et de leur décomposition. Les composés azotés organiques d'origine végétale ou animale libérés après la mort de ces organismes sont immédiatement décomposés par différents micro-organismes qui subissent ultérieurement la même transformation. L'ammonification est réalisée par un nombre considérable de micro-organismes qui interviennent à un point ou à

un autre des chaînes de dégradation et dans des conditions écologiques extrêmement variables d'une espèce à l'autre. Elle peut avoir lieu lors de la respiration endogène qui conduit à la lyse des membranes bactériennes selon la réaction (3), mais il est très difficile d'affirmer exactement si  $\text{NH}_3$  provient de la respiration endogène ou de la lyse des cellules (Martin, 1979).

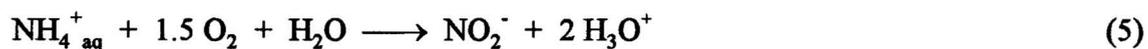
L'ammonification, c'est à dire la dégradation de substances azotées jusqu'au stade azote ammoniacal, est une activité peu spécifique. En effet, quelles que soient les conditions écologiques du milieu aquatique et si, bien entendu, on reste dans les limites compatibles avec la vie, l'eau renferme toujours un certain nombre d'espèces adaptées à ces conditions, qu'il s'agisse, par exemple, de températures basses ou élevées, de pH de l'ordre de 4 ou, au contraire de 9. L'ammonification existe donc dans tous les habitats aquatiques et dans des conditions écologiques très variables (Ranaivoson, 1982). Il ne faut cependant pas en conclure que ce processus se développe toujours et partout avec la même intensité. En effet, certains facteurs peuvent le ralentir (une très forte acidité), d'autres le stimuler considérablement (une élévation convenable de la température ou du pH). En ce qui concerne la température, l'ammonification en milieu aquatique est optimale à 30-35°C.

### 2.3.4 La nitrification

#### 2.3.4.1 La nitrification autotrophe

La nitrification autotrophe est un phénomène qui se déroule en deux étapes et qui permet de transformer l'azote ammoniacal en nitrites (la nitritation), puis en nitrates (la nitratisation). Les genres bactériens réalisant ces transformations sont aérobies stricts, chimiolithotrophes obligatoires, utilisant l'oxydation de leurs substrats minéraux comme seule source d'énergie et le gaz carbonique comme source exclusive de carbone.

L'oxydation de l'ion ammonium en ion nitrite est la nitritation. Elle est effectuée par les bactéries nitreuses appartenant au genre de *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* et *Nitrosospira*, selon la réaction (5):



L'énergie libre produite par une mole d'azote ammoniacal oxydé est comprise entre 276 et 351 kJoules. Les étapes intermédiaires ne sont pas actuellement connues avec certitude.

L'oxydation de l'ion nitrite en ion nitrate, la nitratisation, est effectuée par les bactéries nitriques appartenant aux genres *Nitrobacter*, selon la réaction (6):

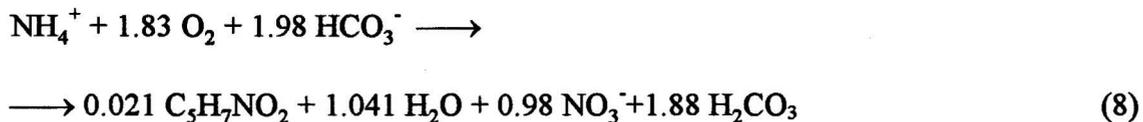


Cette réaction se produit en une seule étape; Aleem (1970) a montré, en utilisant  $^{18}\text{O}$ , que c'est l'eau, et non l'oxygène moléculaire, qui participe directement à la nitratisation. L'énergie produite se situe entre 64.4 et 87.5 kJoules par mole d'azote. L'énergie est utilisée pour la synthèse de nouvelles cellules bactériennes. L'énergie produite par la réaction de nitratisation est donc supérieure à celle de la nitrification, aussi la masse de *Nitrosomonas* synthétisée par mole d'azote sera plus grande que celle de *Nitrobacter*.

L'équation globale de la nitrification s'écrit selon la réaction (7):



L'équation (8) représentative du phénomène global est (De Renzo, 1978):



Cette équation montre clairement que la nitrification produit peu de boues. En effet, l'oxydation de 1 mg d'azote ammoniacal nécessite 4.18 mg d'oxygène et produit 0.17 mg de bactéries nitrifiantes.

Par ailleurs, alors que la minéralisation de l'azote organique augmente l'alcalinité du milieu en produisant de l'ammoniac, la nitrification consomme cette alcalinité (Metcalf et Eddy, 1979), et cause une baisse significative du pH, en particulier si la capacité tampon du milieu est faible (Anderson et Mavinic, 1987). Aussi, plusieurs auteurs soulignent l'influence non négligeable du pH et de la température sur la vitesse de nitrification, et un pH supérieur à 5 est nécessaire (Benmoussa, 1983; De Renzo, 1978). Ce phénomène de nitrification peut aussi être partiellement ou complètement inhibé par certains cations de métaux lourds ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .....) ou certains composés organiques, et ce, à des concentrations plus ou moins élevées (Benmoussa, 1983; Benmoussa *et al.*, 1986a, b).

### 2.3.4.2 La nitrification hétérotrophe

Elle correspond à la formation de nitrate par des bactéries hétérotrophes à partir de divers corps organiques. Dans ce cas, la présence de matière organique dans le milieu est nécessaire, ce qui est la preuve de l'hétérotrophie.

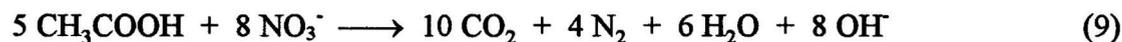
### 2.3.5 La dénitrification

La dénitrification est un processus exclusivement bactérien, au cours duquel le nitrate est réduit en produits gazeux: oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O) ou azote moléculaire (N<sub>2</sub>).

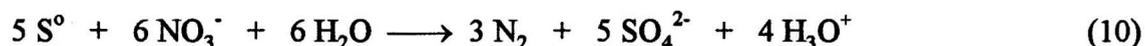
Selon Matsubara et Iwasaki (1971), la séquence de dénitrification est la suivante:



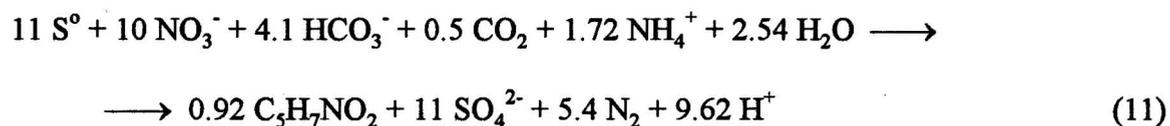
Généralement, la dénitrification n'est envisagée que par la voie hétérotrophe. Les microorganismes utilisent alors un substrat organique qu'ils oxydent en conditions anaérobies suivant des réactions du type (équation 9):



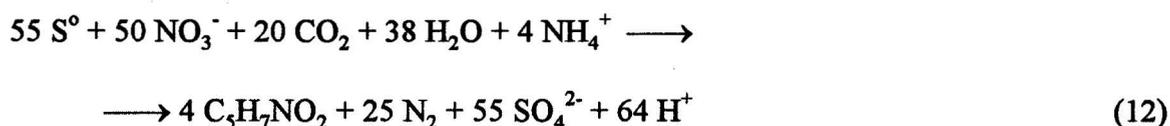
Néanmoins l'emploi de soufre élémentaire permet d'envisager la dénitrification autotrophe, réalisée par des thiobacilles dénitrifiants (Payne et Grant, 1981; Blécon *et al.*, 1983; Blécon, 1985; van der Hoek *et al.*, 1992) selon la réaction (10):



Gaid (1981) propose la réaction (11):



Ce bilan total est proche de celui obtenu par Batchelor et Lawrence (1978), (équation 12):



La dénitrification autotrophe se traduit par une acidification du milieu et est très affectée par un pH inférieur à 6 (Baalsrud et Baalsrud, 1954; Beijerinck, 1920). Ce phénomène de dénitrification autotrophe peut donc contribuer, lors de la biolixiviation-stabilisation, à l'acidification des boues jusqu'à un pH voisin de cette valeur.

Par ailleurs, concernant la présence d'O<sub>2</sub> au cours de la dénitrification, les avis divergent selon le type d'études. Sur souches pures de *Pseudomonas denitrificans*, Skermann et MacRae (1957) concluent à un taux maximum d'O<sub>2</sub> égal à 0.2 mg/l. Cette observation est confirmée par Dawson et Murphy (1972) en eau résiduaire. Selon Lie et Welander (1994) l'oxygène, même à des concentrations très faibles (< 0.1 mg/L), a un effet négatif sur l'activité dénitrifiante des boues activées. D'autres auteurs observent une dénitrification pour des concentrations en O<sub>2</sub> atteignant 6 mg/l (Eckenfelder, 1967) et même 9.5 mg/l (Dodd et Bone, 1975).

#### **2.4 Objectifs généraux**

La présente étude visait à développer en laboratoire et dans un même réacteur, un procédé biologique permettant simultanément la décontamination des boues municipales et la réduction de leur volume. Ce procédé, appelé procédé de "biolixiviation-stabilisation", devait utiliser les microflore indigènes des boues d'épuration qui peuvent être acclimatées et enrichies pour oxyder le soufre élémentaire (utilisé comme substrat). Cette oxydation du soufre élémentaire devait permettre dans une même étape, une stabilisation adéquate des boues et, à pH voisin de 2.0, la solubilisation importante des métaux lourds qui y sont associés.

Sur le plan pratique, ce nouveau procédé devait pouvoir s'appliquer à différents types de boues, à différentes concentrations initiales en solides, et à des pH initiaux compris entre 6 et 8. En un temps de rétention relativement court, il devait permettre une solubilisation importante des métaux, une élimination acceptable des bactéries pathogènes et des virus, une réduction importante des matières volatiles en suspension, et une diminution, voir même une élimination totale, des odeurs associées aux boues non digérées. De plus, les boues ainsi décontaminées devaient répondre aux critères exigés (teneurs en métaux, absence de bactéries pathogènes et virus, odeurs) pour l'épandage agricole en conservant toute leur valeur fertilisante. Pour éviter une éventuelle réacidification des boues ainsi traitées et permettre leur épandage sur des terres agricoles de façon sécuritaire, il était primordial de séparer ces dernières du soufre résiduel non

oxydé. Il fallait donc trouver le meilleur moyen de fixer le soufre élémentaire, c'est à dire sous quelle forme ce dernier donnerait les meilleurs résultats escomptés.

Dans ce cadre, les objectifs suivants étaient fixés:

- Étude de l'effet de la concentration en soufre granulaire sur le procédé
- Étude de l'effet de la vitesse d'aération
- Mode de fixation et forme de soufre employé: étude de différents types de bioréacteurs
- Étude de l'effet de différents types de boues
- Étude de l'effet de la concentration initiale en solides des boues

Les chapitres qui suivent traiteront successivement de chacun de ces objectifs.



# **CHAPITRE 3**

## **MÉTHODOLOGIE**

### **3 MÉTHODOLOGIE**

Nos recherches visaient à montrer si la combinaison du procédé de décontamination et de la stabilisation des boues (biolixiviation-stabilisation), utilisant le soufre élémentaire comme substrat, pouvait être utilisée à l'échelle de laboratoire, en erlenmeyers, en bioréacteurs parfaitement agités (RPA), ou en bioréacteurs de type colonne. Pour la réalisation de la présente étude, le soufre élémentaire était utilisé sous forme de poudre fine, de granules de 2.4 à 4.0 mm de diamètre ou de blocs de 25 mm de diamètre.

#### **3.1 Échantillonnage des boues**

Tous les essais étaient effectués en mode discontinu sur différents types de boues, provenant de différentes stations d'épuration (boues secondaires provenant du réacteur biologique séquentiel (RBS.) de la station d'épuration des eaux usées de Black Lake (Québec), boues provenant de la station de traitement des eaux usées de la base militaire de Valcartier, boues provenant de l'épaississeur de la station d'épuration de la communauté urbaine de Québec-Est, boues secondaires provenant de la fosse d'oxydation de Sainte-Claire, boues secondaires ou digérées aérobies provenant de la station d'épuration de Beauceville). Ces boues étaient choisies pour leurs caractéristiques différentes, leurs concentrations en métaux lourds différentes, et pouvant dépasser les normes prescrites. Les boues étaient prélevées et conservées à 4°C dans des contenants en polypropylène jusqu'à leur utilisation. Il faut préciser qu'à 4°C, les boues étaient bien conservées, et ne changeaient pas de caractéristiques après plus de 40 jours.

#### **3.2 Caractérisation des boues**

Les paramètres pris en considération lors des essais de biolixiviation-stabilisation étaient les suivants: pH, potentiel d'oxydo-réduction, bactéries pathogènes (coliformes totaux (CT), coliformes fécaux (CF), streptocoques fécaux (SF)), hétérotrophes totaux (HT), concentration en solides des boues (solides totaux (ST), solides totaux volatils (STV), matières en suspension (MES), matières volatiles en suspension (MVS)), oxygène dissous (OD), carbone organique dissous (COD), rendement de solubilisation des métaux (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn), soufre soluble (sulfates), réduction des odeurs associées aux boues, température de fonctionnement. Par ailleurs, puisque la boue doit idéalement conserver toutes ses valeurs fertilisantes après biolixiviation, l'évolution des éléments nutritifs (azote, phosphore et potassium) était spécialement suivie lors du procédé.

Les caractéristiques des boues utilisées (solides totaux (ST), solides totaux volatils (SV), matières en suspension (MES) et matières volatiles en suspension (MVS)) étaient déterminées selon les méthodes standardisées (APHA, 1989; Degrémont, 1989). La mesure de la stabilisation de ces boues était effectuée aux 2 jours, par évaluation de la réduction de la biomasse. Les matières volatiles en suspension biodégradables (MVSB) étaient déterminées après 40 jours d'incubation (Ganczarzyk *et al.*, 1980) de 200 mL de boues fraîches, dans des erlenmeyers de 500 mL, et agitées à 175 rpm à  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ . La concentration totale en MVSB est égale à la différence entre les concentrations initiale et finale de MVS ( $MVS_0$  et  $MVS_{40}$ ), soit:

$$MVSB_0 \text{ (g/L)} = (MVS_0 - MVS_{40}) \text{ (g/L)}$$

Les concentrations en métaux (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn), en potassium, en phosphore et en soufre solubles étaient déterminées selon les méthodes préconisées par APHA (1989) en faisant appel à la spectrophotométrie à émission atomique (ICP-AES). Les mesures étaient effectuées sur la fraction liquide des boues, obtenue par centrifugation à  $8400 \times g$  pendant 45 minutes; les surnageants ainsi obtenus étaient ensuite filtrés sur membranes en polycarbonate de  $0.2 \mu\text{m}$  de porosité.

L'azote était mesuré sous formes de N-Kjeldahl (azote organique + azote ammoniacal, NTK),  $N-(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)$ ,  $N-\text{NO}_2$ , et  $N-\text{NH}_4$ ; ceci permettait de quantifier les phénomènes de nitrification-dénitrification dans les bioréacteurs. L'azote (NTK,  $N-(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)$ ,  $N-\text{NO}_2$ , et  $N-\text{NH}_4$ ) dans la phase liquide des boues était mesuré en début et en fin d'expérience. Le NTK était mesuré dans la boue totale (culot + surnageant) et dans sa phase liquide, alors que les nitrates, nitrites et ammoniac étaient mesurés uniquement dans la phase liquide. Le NTK contenu dans le culot correspond donc à la différence entre le NTK dans la boue totale et le NTK dans sa phase liquide.

Les concentrations en métaux, en phosphore total, en potassium total et en NTK dans les boues étaient déterminées après digestion acide de celles-ci par  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30%, selon le protocole utilisé par le Gouvernement du Québec (1989). Pour contrôler la qualité des analyses, des étalons certifiés étaient digérés et analysés (étalons PACS-1, échantillons de sédiments fournis par le Conseil national de recherches du Canada, CNRC, Ottawa, Ontario). Les moyennes ainsi obtenues sur 12 mesures pour le chrome, le nickel, le cuivre, le zinc, le plomb, le cadmium, le fer, le manganèse et le soufre se trouvaient systématiquement à l'intérieur des gammes certifiées (annexe 1).

Comme pour l'azote, le phosphore total et le potassium étaient mesurés dans la boue totale ainsi que dans sa phase liquide, alors que les orthophosphates inorganiques ( $\text{PO}_4$ ,  $\text{HPO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4$ ) n'étaient mesurés que dans la phase liquide. Par contre, le cycle du phosphore est fermé, c'est à dire qu'il n'existe pas de formes volatiles de P susceptibles de se former biologiquement entraînant une perte dans le bilan phosphore. Les transformations du phosphore peuvent donc se résumer à des mouvements entre le phosphore minéral et le phosphore organique (formes dissoutes et particulaires).

Le NTK dans les boues et dans la fraction liquide, ainsi que l'azote ammoniacal, les nitrates, les nitrites et le carbone organique dissous dans la fraction liquide des boues étaient mesurés sur un auto-analyseur Technicon.

Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction (POR) étaient mesurés à l'aide d'un potentiomètre "Fisher Accumet" Model 805 MP. L'électrode à POR était calibrée avec une solution de quinhydrone (Kodak Ektachrome 217) ajustée aux pH 4 et 7.

L'oxygène dissous dans les boues était mesuré aux 48 heures avec un oxymètre "Yellow Springs Instrument" (model YSI-58).

### **3.3 Acclimatation de la microflore indigène lixivante**

L'inoculum utilisé pour les essais de lixiviation bactérienne des métaux a été préparé à partir de 150 mL de boues secondaires, placées dans un Erlenmeyer de 500 mL et additionnées de 1% de soufre en poudre tyndalisée. Après 8 jours d'incubation de ces boues ( $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ) dans un agitateur giratoire (modèle 26, New Brunswick Scientific Co.) ajusté à 200 rpm, le pH de ces dernières était passé de 7.0 à 2.0. Un volume de 150 mL de boues fraîches contenant 1% (p/v) de soufre a alors étéensemencé avec 5% (v/v) des boues précédemment acidifiées, et incubé pendant une autre période de 8 jours. Cette étape a été répétée une autre fois, dans les mêmes conditions, afin de produire un inoculum superactif (bien acclimaté) pouvant oxyder très rapidement le soufre élémentaire. Les boues ainsi obtenues ont été utilisées comme inoculum. Dans le cas des essais réalisés en bioréacteurs, l'inoculum provenait des boues précédemment lixiviées.

### **3.4 Dénombrement des populations bactériennes**

Il est généralement admis que lors du processus de stabilisation conventionnelle, l'élimination des bactéries pathogènes est environ de l'ordre de 85% (Degrémont, 1989). Il

était donc important de vérifier si par le procédé de biolixiviation-stabilisation il était possible d'éliminer définitivement ces indicateurs bactériens présents dans les boues.

Les populations bactériennes dans les boues étaient dénombrées par la technique d'ensemencement direct sur milieu gélosé, telle que décrite par APHA *et al.* (1989). Les milieux de culture provenaient des laboratoires Difco. Les coliformes totaux (CT) étaient énumérés sur m-Endo agar LES, les coliformes fécaux (CF) sur m-FC agar, les streptocoques fécaux (SF) sur m-*Enterococcus* agar, et les hétérotrophes aérobies totaux (HT) sur milieu gélosé standard (*Standard plate count agar*). La préparation des échantillons de boue était effectuée selon la technique modifiée de Dudley *et al.* (1980). Des volumes de 5 mL de boue étaient dilués dans 15 mL d'une solution saline tamponnée au phosphate (PBS: 0.01 M, pH = 7.0) et mélangés à haute vitesse au Vortex pendant deux minutes dans un tube à centrifugation contenant approximativement 1 g de billes de verre stériles (de 4 à 5 mm de diamètre). Les échantillons de boue étaient par la suite dilués 10 fois en cascade dans 6 tubes à centrifugation contenant le tampon PBS, et 0.1 mL des dilutions appropriées était déposé (en triple) à la surface des géloses, et étalé à l'aide d'une tige de verre. Les géloses étaient incubées à 35 °C pendant 24 h pour les CT, pendant 48 h pour les HT et les SF, et à 44 °C pendant 24 h pour les CF.

### **3.5 Préparation et fixation du soufre élémentaire utilisé**

Comme la qualité de la boue produite lors de la biolixiviation-stabilisation dépend beaucoup de la forme du soufre utilisé, il était impératif de déterminer le meilleur moyen de fixer le soufre élémentaire. Lors des essais préliminaires de biolixiviation-stabilisation, plusieurs techniques de fixation de soufre élémentaire étaient étudiées, et ce, afin de pouvoir récupérer entièrement le soufre résiduel n'ayant pas été oxydé pendant la biolixiviation-stabilisation. Ce dernier a été utilisé sous différentes formes: soufre en poudre très fine, soufre en granules de 2.4 à 4 mm de diamètre, soufre en blocs de 25 mm de diamètre, soufre coulé au fond et sur les parois du réacteur. Afin que les boues biolixiviées puissent être valorisées en agriculture, il est impératif de les séparer entièrement, après lixiviation, du soufre élémentaire résiduel. Cette séparation, nécessaire pour éviter une éventuelle future oxydation du soufre résiduel et donc une éventuelle acidification du milieu qui recevrait ces boues, est, selon la forme du soufre utilisé et son mode de fixation, plus ou moins facile à réaliser.

Les granules de soufre utilisés pour ces essais étaient préparés à partir de soufre en poudre fourni par la compagnie Sulchem Products (1989) Ltd. (C.P. 650, Cross Field,

Alberta, Canada). Ce dernier était fondu et précipité dans de l'eau tiède, selon la technique de Laishley et al. (1986). Le soufre de granulométrie comprise entre 2.4 mm et 4 mm de diamètre (aire spécifique = 9.2 cm<sup>2</sup>/g) avait servi pour les expérimentations en erlenmeyers et dans les réacteurs parfaitement agités (RPA) de 30 litres. Le soufre en blocs utilisé en bioréacteurs de type colonne était préparé à partir de soufre en poudre fondu à 120 °C, coulé dans des moules sphériques en plastique de 25 mm de diamètre, et refroidi à température ambiante du laboratoire.

Lors des essais préliminaires, il a été montré que la vitesse d'acidification des boues était directement liée à la concentration en soufre élémentaire présent, et donc à l'aire spécifique de ce dernier (plus la granulométrie du soufre est petite, plus son aire spécifique est élevée). De ce fait, la vitesse maximum d'acidification était obtenue lorsque le soufre en poudre était utilisé, mais pour des raisons de séparation du soufre et des boues lixiviées, le soufre en granules et en blocs a été retenu pour les expériences subséquentes.

### **3.6 Optimisation du procédé de biolixiviation-stabilisation**

Le but de la présente étude consistait à digérer et à décontaminer simultanément (dans un même bioréacteur) les boues de leurs métaux lourds, et ce, à des niveaux respectant les normes de disposition. Cette opération devait se réaliser en un temps de rétention relativement court (10 à 12 j), ne dépassant surtout pas le temps requis pour une stabilisation conventionnelle (12 à 14 j), et à moindre coût. Pour cela, il était important d'optimiser les différents paramètres dont dépendent directement la vitesse d'acidification du milieu et la constante de dégradation de la matière organique des boues. Ces paramètres sont: le taux d'aération, l'agitation des boues, leur taux de recirculation (dans le cas des bioréacteurs de type colonne), la concentration en inoculum et en substrat (soufre élémentaire, S<sup>0</sup>) à ajouter, la concentration initiale en solides des boues à traiter, la forme du soufre utilisé, la température de fonctionnement. Pour optimiser tous ces paramètres, différents essais étaient effectués en mode discontinu, en erlenmeyers sur des volumes de 500 ml, en bioréacteurs parfaitement agités (RPA) sur des volumes de 30 litres, en bioréacteurs de type colonne de 7 litres avec recirculation externe, ou en bioréacteurs de type colonne de 12 litres avec recirculation interne des boues.

Le soufre élémentaire (sous forme de blocs) étant constamment colonisé par les thiobacilles, il était très important d'utiliser continuellement du soufre en excès afin que ce dernier puisse être régulièrement réutilisé dans le procédé; ceci permet d'obtenir une vitesse initiale d'oxydation du soufre élémentaire importante, et donc une acidification des

boues plus rapide. Selon que le soufre élémentaire était utilisé sous forme de granules ou de blocs, la méthodologie de séparation du soufre résiduel et de la boue lixiviée était différente. Dans le cas du soufre en granules, compte tenu de sa densité élevée ( $d = 2.07$ ), la séparation se faisait par décantation, après arrêt de l'agitation. Dans le cas du soufre en blocs, les boues lixiviées (environ 90 %) étaient évacuées par le bas de la colonne; la quantité nécessaire en inoculum (environ 10 %) restait continuellement dans le bioréacteur pour le traitement suivant.

En plus de la surface du soufre élémentaire disponible, l'acidification des boues dépend de plusieurs autres paramètres comme:

#### **Le taux d'aération**

L'aération des bioréacteurs parfaitement agités (RPA) était assurée, à partir du bas, par des diffuseurs fabriqués à partir d'un tube en plastique flexible "Tygon" de 1 cm de diamètre et finement perforé, produisant ainsi de très fines bulles d'air. Lors des essais, différents taux d'aération (variant de 0.06 à 0.3 vvm) étaient utilisées afin de déterminer le taux minimum nécessaire au traitement.

#### **L'agitation**

Les boues étaient constamment agitées dans les réacteurs (RPA) à une vitesse variant entre 80 et 200 rpm; par la suite, il a été constaté qu'une vitesse de 80 rpm était suffisante.

#### **Le taux de recirculation des boues dans les colonnes**

Ce paramètre était important dans le cas des bioréacteurs de type colonnes où la recirculation et l'agitation se faisaient simultanément par apport d'air, par le bas de la colonne.

#### **Les concentrations en solides des boues**

Afin de traiter le maximum de boues à moindre coût, les essais étaient réalisés avec des concentrations en solides totaux variables. Ceci permet de déterminer l'effet de ceux-ci sur le processus de biolixiviation-stabilisation, et aussi sur la vitesse d'acidification des boues et de biodégradation de la matière organique présente.

### **Le pourcentage d'inoculum utilisé**

Différentes quantités d'inoculum étaient utilisées (5% à 20%). Le pourcentage le plus adéquat était alors retenu pour la suite des travaux.

#### **3.7 Essais en erlenmeyers**

L'effet de la concentration de soufre granulaire sur la cinétique d'acidification des boues était vérifié dans les boues préalablement ensemencées avec 5% d'inoculum, puis répartie en volumes de 500 mL dans des erlenmeyers de 2 L. Différentes concentrations de soufre (0, 0.2, 1.0, 2.0, 5.0 % p/v) étaient alors ajoutées aux boues qui étaient par la suite incubées à température ambiante dans un agitateur giratoire ajusté à 200 rpm. Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction (POR) étaient mesurés aux 24 heures et des échantillons de boues étaient prélevés aux 48 heures pour la mesure des métaux lourds, des sulfates, de l'azote, du carbone, du phosphore, du potassium, des solides totaux (ST), des solides totaux volatils (STV), des matières en suspension (MES) et des matières en volatiles suspension (MVS).

#### **3.8 Essais en bioréacteurs**

Selon que le soufre était sous forme de granules ou de blocs, deux types de bioréacteurs étaient utilisés. La forme granulaire servait pour les bioréacteurs de type RPA (réacteur parfaitement agité), et le soufre en blocs pour les bioréacteurs de type colonne avec recirculation interne ou avec recirculation externe des boues.

##### **3.8.1 Essais en bioréacteurs parfaitement agités (RPA)**

Ces bioréacteurs en Nalgène de 40 litres (fig. 3.1) avaient reçu chacun 30 litres de boues, incluant 20% d'inoculum (v/v) et 200 grammes de soufre élémentaire en granules dans le second, le premier servant de contrôle. Ils étaient aérés par le bas à l'aide de diffuseurs en plastique flexible "Tygon" de 10 mm de diamètre et finement perforé, et agités mécaniquement à 80 tr/min à l'aide d'un agitateur à hélice à 2 pales en plastique.

##### **3.8.2 Essais en bioréacteurs de type colonne**

Pour des raisons économiques, des vitesses élevées de transfert d'oxygène sont souvent requises en digestion aérobie des boues. Pour cela, le design des équipements de fermentation est orienté vers du matériel qui permet une croissance cellulaire maximum, pour un besoin minimum en énergie. Un des nombreux designs de contact pouvant

répondre à ces critères est la tour airlift ou bioréacteur de type colonne qui offre des avantages largement supérieurs aux réacteurs agités, en particulier les systèmes de bioconversion de substrats solides telle que la digestion des boues et la biolixiviation des métaux. L'agitation de gaz dans un réacteur airlift est préférable à celle dans un bioréacteur à agitation mécanique (Tyagi *et al.*, 1990b).

#### **3.8.2.1 Essais en bioréacteur de type colonne avec recirculation externe des boues**

Fabriqué en plastique transparent, ce type de bioréacteur était constitué d'un tube de 100 cm de longueur et de 20 cm de diamètre (fig. 3.1). La recirculation des boues se faisait par apport d'air dans un tube extérieur en plastique flexible "Tygon" de 15 mm de diamètre reliant les parties inférieure et supérieure de la colonne. Dans ce cas, 3400 grammes de soufre en blocs étaient introduits au fond de la colonne, avec 7 litres de boues à traiter et 1 litre d'inoculum.

#### **3.8.2.2 Essais en bioréacteur de type colonne avec recirculation interne des boues**

Les essais réalisés sur des colonnes avec recirculation externe avaient donné les résultats escomptés quant à l'immobilisation du soufre, à sa vitesse d'oxydation et à la biolixiviation. Néanmoins, le débordement de mousse produite en abondance dès le début de l'acidification du milieu (probablement à cause de la lyse bactérienne et de la mise en solution de la matière organique) conduisait à une perte considérable de solides totaux dans la colonne. Ceci nous avait amenés à apporter des modifications importantes à ces colonnes, et concevoir de nouveaux bioréacteurs de type colonne, avec recirculation interne des boues (fig. 3.2). Ce type de bioréacteur, fabriqué en plastique transparent, était constitué d'un tube externe de 1.4 m de longueur et de 110 mm de diamètre. L'air arrivait par le bas de la colonne, dans le tube intérieur de 1.4 m de longueur et de 25 mm de diamètre. Ce tube était troué, sur les cotés (en bas et en haut) et permettait, par apport d'air, la recirculation des boues. Une boîte cubique, de 30 cm de côté, était fixée en haut du tube externe, et permettait d'éviter le débordement de la mousse susceptible de se produire lors du traitement. Dans ce cas toute la mousse produite était retenue en haut de la colonne et y était constamment réintroduite. L'échantillonnage des boues se faisait par le robinet fixé en bas de la colonne.

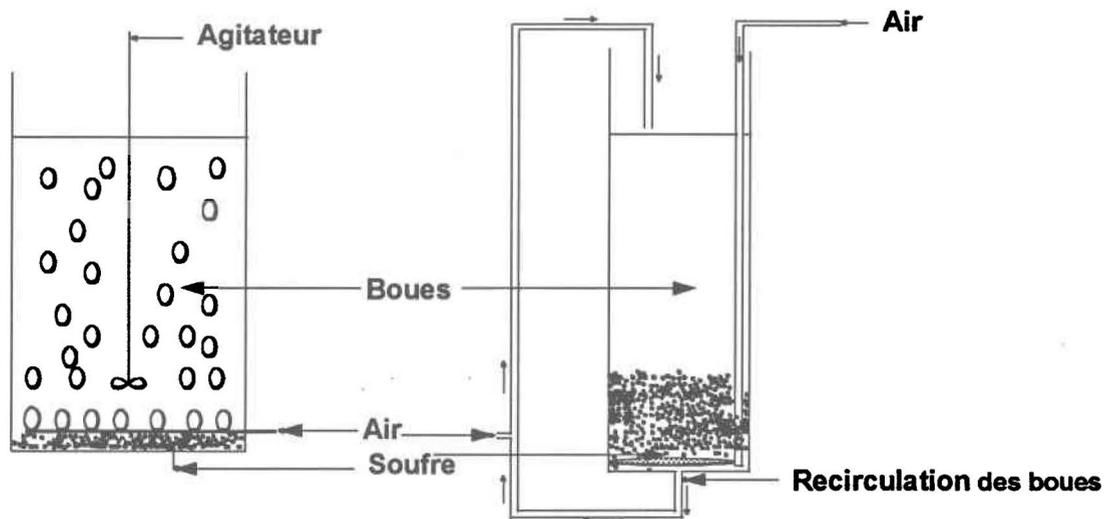
Dans le cas de la biolixiviation-stabilisation, 1800 grammes de soufre en blocs étaient introduits au fond de chaque réacteur, avec 10 L de boues à traiter et 1.5 L d'inoculum. La recirculation des boues se faisait continuellement par apport d'air à partir

du bas de la colonne, dans le tube central. Les boues ne recevant ni soufre ni inoculum servaient de contrôles (digestion aérobie) pour les boues à biolixivier.

Les premières expériences étaient répétées plusieurs fois, sans inoculum, afin de déterminer et d'optimiser le temps et la vitesse de démarrage de l'acidification du milieu, de permettre aux bactéries de se fixer sur le soufre, et aussi pour la préparation de l'inoculum nécessaire pour les expériences suivantes.

### 3.9 Pouvoir acidophile de la boue traitée

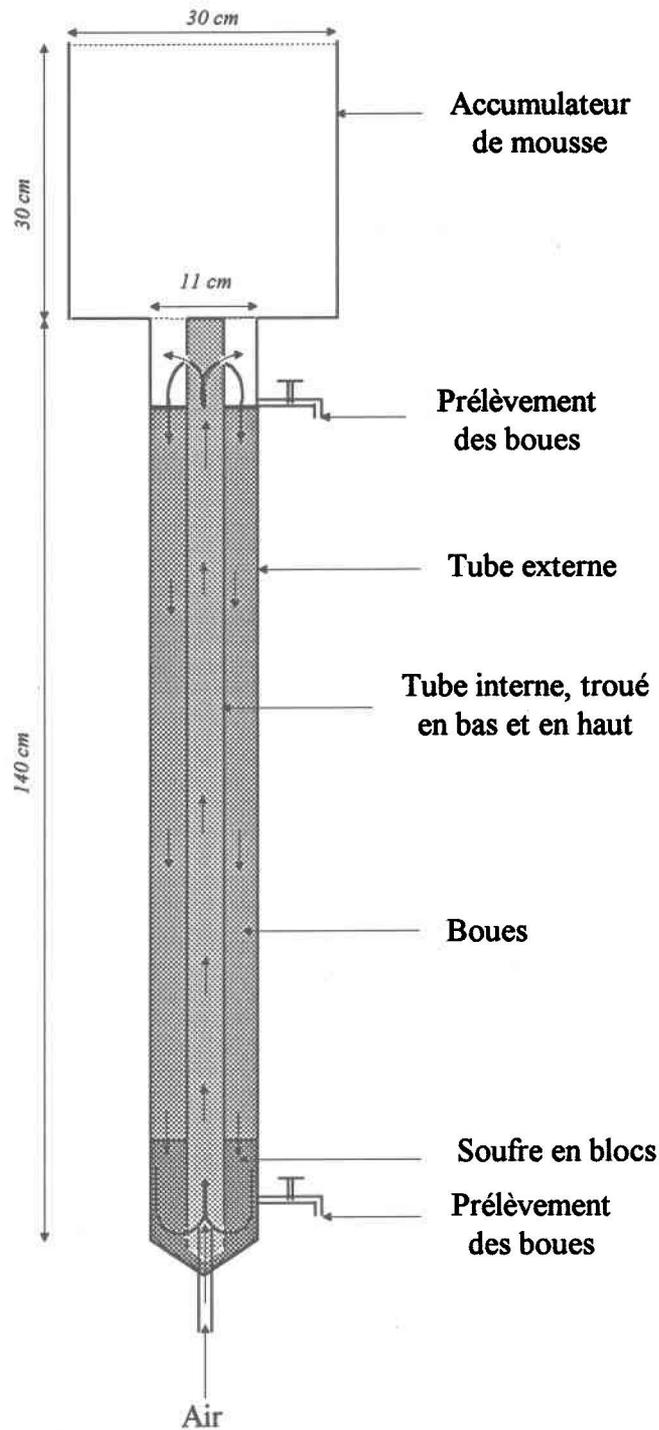
Pour chaque forme de soufre utilisé, et après chaque expérimentation, 200 mL de boue lixiviée étaient récupérés dans des erlenmeyers de 500 mL, leur pH était réajusté à 7.0 avec de la soude (NaOH), et le mélange était incubé à température ambiante dans un agitateur giratoire ajusté à 200 tr/min. Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction étaient alors mesurés journallement afin de suivre l'acidification du milieu et donc de vérifier s'il restait encore dans cette boue déjà lixiviée du soufre résiduel non oxydé et susceptible de réacidifier la boue.



**Bioréacteur de type RPA**

**Bioréacteur de type colonne  
avec recirculation externe**

**Figure 3.1** Schémas des réacteurs parfaitement agités (RPA) ou de type colonne avec recirculation externe, utilisés lors de la biolixiviation-stabilisation et de la stabilisation aérobie des boues (expérience 3).



**Figure 3.2** Schéma du bioréacteur de type colonne avec recirculation interne utilisé lors de la biolixiviation-stabilisation et de la stabilisation aérobie des boues (expériences 2, 4 et 5).

# **CHAPITRE 4**

## **ESSAIS DE BIOLIXIVIATION-STABILISATION EN ERLENMEYERS**

**(Expérience 1; Benmoussa *et al.*, 1994a)**

#### **4 ESSAIS DE BIOLIXIVIATION-STABILISATION EN ERLENMEYERS**

L'objectif de cette expérience était de vérifier si le présent procédé de biolixiviation permettait, dans une même étape, l'enlèvement des métaux lourds et une stabilisation adéquate des boues de stations d'épuration, et à examiner les possibilités de récupération et de réutilisation, comme substrat, du soufre résiduel non-oxydé.

##### **4.1 Provenance des boues utilisées**

Les boues utilisées pour la réalisation de cette phase de l'étude étaient des boues secondaires qui provenaient d'un réacteur biologique séquentiel (R.B.S.) de la station d'épuration des eaux usées de Black Lake (Québec). Ces boues ont été prélevées au cours des mois de mai 1991 (boue BLA) et de juillet 1991 (boue BLB), et conservées à 4 °C jusqu'à utilisation. Leurs teneurs en métaux et en solides sont présentées au tableau 4.1.

L'effet de la concentration de soufre granulaire sur la cinétique d'acidification des boues était vérifié dans la boue BLA préalablementensemencée avec 5% d'inoculum, puis répartie en volumes de 500 mL déposés dans des erlenmeyers de 2 L. Différentes concentrations de soufre (0, 0.2, 1.0, 2.0, 5.0 % p/v) étaient alors ajoutées aux boues qui étaient par la suite incubées à température ambiante dans un agitateur giratoire ajusté à 200 rpm. Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction (POR) étaient mesurés aux 24 heures et des échantillons de boues étaient prélevés aux 48 heures pour la mesure des métaux lourds, des sulfates, de l'azote, du carbone, du phosphore, du potassium, des solides totaux (ST), des solides totaux volatils (STV), des matières en suspension (MES) et des matières volatiles en suspension (MVS).

L'essai de biolixiviation-stabilisation des boues était effectué sur la boue BLB dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, en utilisant une concentration de 0.5% de granules de soufre comme substrat. Lors de cet essai, des échantillons étaient prélevés aux 96 heures pendant 20 jours pour la mesure des métaux lourds, des sulfates, de l'azote, du carbone, du phosphore, du potassium, des matières en suspension (MES) et des matières volatiles en suspension (MVS).

Après biolixiviation, les granules de soufre non oxydé étaient récupérés par un tamisage (tamis de Tyler, < 2.00 mm) des boues traitées et rinçage à l'eau distillée avant d'être séchés à température ambiante et pesés pour déterminer la quantité de soufre élémentaire non oxydé restant dans les boues ainsi traitées.

**Tableau 4.1** Concentrations en métaux des boues d'épuration de Black Lake utilisées lors de l'expérience 1 et teneurs maximales admises<sup>1</sup> pour la disposition en agriculture.

Métaux	Concentration (mg/L de boue)		Concentration (mg/kg de boue sèche)		Limites admises <sup>1</sup> (mg/kg de boue)
	Boue BLA <sup>2</sup>	Boue BLB <sup>3</sup>	Boue BLA	Boue BLB	
	Al	341	500	21300	
Cd	0.07	0.09	4.10	4.60	15
Cr	5.63	5.53	352	289	1000
Cu	20.5	29.4	<b>1280</b> <sup>5</sup>	<b>1540</b> <sup>5</sup>	1000
Fe	235	303	14700	15900	----- 4
Mn	4.06	5.23	254	273	3000
Ni	3.85	4.26	<b>241</b> <sup>5</sup>	<b>223</b> <sup>5</sup>	180
Pb	2.98	3.78	186	198	500
Zn	8.24	10.6	515	557	2500

**1** Gouvernement du Québec (1991)

**2** ST = 16.0 g/L

**3** ST = 19.0 g/L

**4** aucune limite prescrite

**5** valeurs excédant la limite admise

#### 4.2 Effet de la concentration de soufre

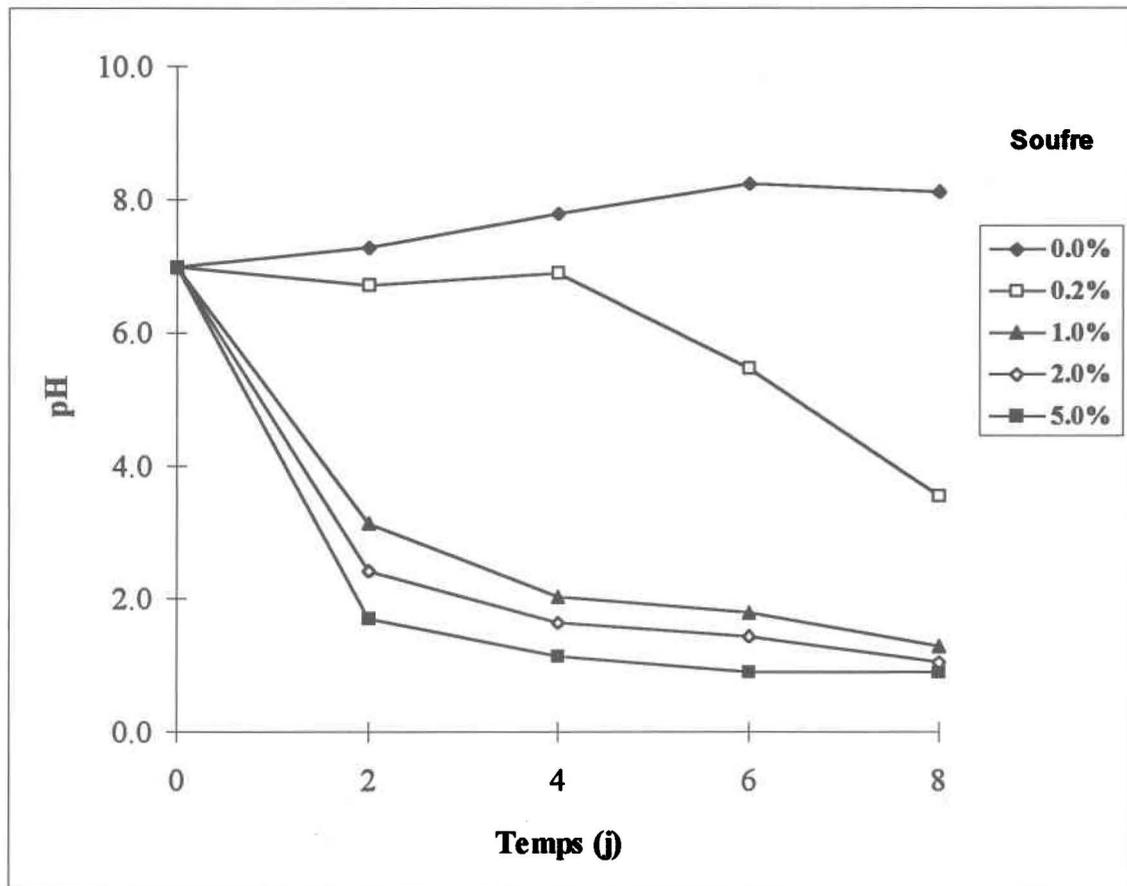
L'ajout de soufre élémentaire aux boues avait provoqué une baisse importante du pH de la boue au cours de la période d'incubation (fig. 4.1). La vitesse d'acidification était d'autant plus grande que la quantité de soufre ajoutée était importante. Il faut préciser que le pH avait atteint des valeurs voisines de 1 après 8 jours d'incubation en présence de 1%, 2% et 5% de soufre granulaire (tableau 4.2). L'ajout de 0.2% de soufre avait permis seulement une très lente acidification de la boue, alors que la boue contrôle sans soufre subissait une légère augmentation du pH résultant probablement de l'ammonification du milieu (Desjardins et Lessard, 1992). Les quantités de sulfates produites lors de la biolixiviation sont directement proportionnelles aux concentrations de soufre ajouté initialement aux boues (tableau 4.2). Ainsi, les pourcentages d'oxydation du soufre après 8 jours d'incubation variaient entre 13 et 21% selon les quantités de sulfates produites, et entre 13 et 27% en considérant les quantités de soufre récupérées en fin de lixiviation (tableau 4.3). L'aération et l'acidification des boues avaient causé une hausse du potentiel d'oxydo-réduction (POR) des boues (fig. 4.2). En effet, dans un système complexe de boues activées, la mesure du POR reflète l'état général d'oxydation, et c'est aussi une mesure très sensible de la présence d'oxygène car il augmente linéairement avec le logarithme de la concentration en oxygène dissous (OD) (Lie et Welander, 1994). Cette augmentation du POR était supérieure dans les boues amendées avec le soufre. La cinétique de ce procédé de lixiviation peut donc être contrôlée adéquatement en ajustant la concentration initiale de substrat (soufre élémentaire) ajouté au bioréacteur.

La faible différence (tableau 4.3) entre les concentrations de sulfates produits ( $S-SO_4$ ) ("c") et celles calculées par différence entre les concentrations de soufre ajouté initialement aux boues ("a") et les concentrations de soufre résiduel non oxydé, récupéré par tamisage ("b"), indiquait que la séparation du soufre élémentaire résiduel des boues lixiviées était aisément réalisable en erlenmeyers. Ceci était confirmé lorsque, après enlèvement par tamisage des granules de soufre résiduel non-oxydé par la microflore, neutralisation et incubation pendant plusieurs jours des boues traitées, aucune acidification significative de celles-ci n'était observée. Ce fait permettait de prévoir un épandage des boues lixiviées sans risque d'une acidification ultérieure sur les terres agricoles. De plus, les granules de soufre récupérés pouvaient être réutilisés pour des étapes ultérieures de traitement.

### **4.3 Solubilisation des métaux**

Les concentrations en métaux retrouvés dans les boues ainsi que les teneurs maximales prescrites par le gouvernement du Québec pour l'épandage agricole sont indiquées au tableau 4.1. Les teneurs en aluminium (2.1 et 2.6%) et en fer (1.5 et 1.6%) dans chacune des boues utilisées sont particulièrement élevées; toutefois aucune norme n'est appliquée pour ces métaux. Par contre, les teneurs en cuivre et en nickel dépassaient les niveaux prescrits pour l'épandage agricole.

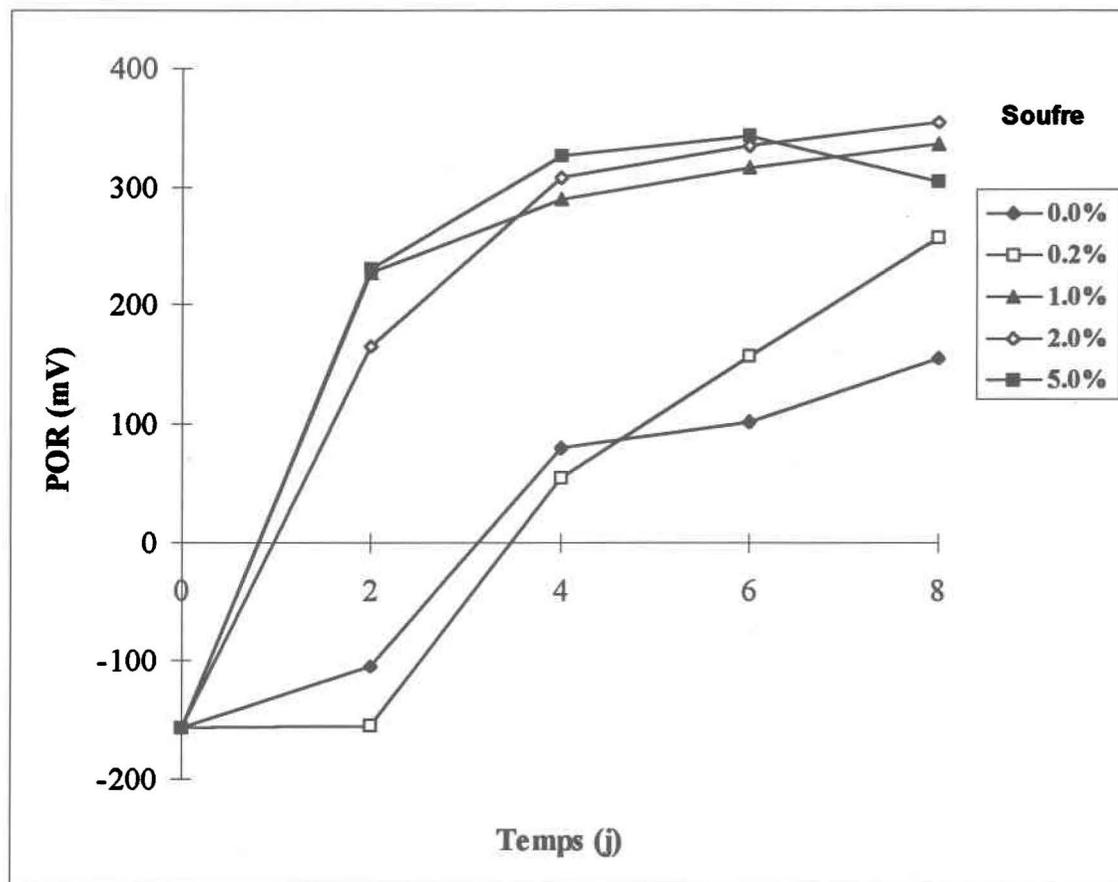
Si avant lixiviation, les métaux se trouvaient essentiellement dans la phase solide des boues, l'acidification de celles-ci, résultant de l'oxydation du soufre, permettait une mise en solution importante de ces cations pour des valeurs de pH inférieures à 2. Les rendements de solubilisation de ces métaux sont présentés au tableau 4.2. Les niveaux de solubilisation du cadmium (98-99%), du cuivre (92-97%), du manganèse (94-100%), du nickel (75-84%) et du zinc (91-97%) étaient particulièrement élevés. Cependant, le chrome (29-43%) et le plomb (36-44%) n'étaient que peu solubilisés; il en était de même pour l'aluminium (24-31%) et le fer (30-49%), dont les concentrations retrouvées dans le lixiviat se situaient entre 82 et 106 mg/L pour Al et entre 70 et 115 mg/L pour Fe. Les rendements obtenus lors de ces essais de solubilisation des métaux permettaient la décontamination des boues sous les valeurs prescrites (Gouvernement du Québec, 1991) pour l'utilisation agricole. Ainsi, les niveaux d'enlèvement requis du cuivre et du nickel étaient respectivement de 22% et 26%.



**Figure 4.1** Effets de la concentration en soufre granulaire (%) sur la cinétique d'acidification de la boue de Black Lake (BLA). Concentrations en soufre: 0.0% (contrôle sans soufre); 0.2%; 1.0%; 2.0%; 5.0%.

**Tableau 4.2** Effets de la concentration initiale en soufre granulaire sur les valeurs initiales et finales du pH, du potentiel d'oxydo-réduction et des sulfates après 8 jours de biolixiviation, et rendements finaux de solubilisation des métaux dans la boue de Black Lake (BLA).

		Contrôle sans soufre	Essais avec soufre (% de soufre ajouté)			
			0.2%	1.0%	2.0%	5.0%
<b>pH</b>	initial	7.00	7.00	7.00	7.00	7.,00
	final	8.11	3.55	1.29	1.03	0.89
<b>POR (mV)</b>	initial	-156	-156	-156	-156	-156
	final	156	258	336	354	305
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg/L)</b>	initial	827	827	827	827	827
	final	930	1620	7200	9470	22400
<b>% de solubilisation</b>	Al	0	1	24	27	31
	Cd	8	42	98	98	99
	Cr	0	1	29	35	43
	Cu	6	11	92	96	97
	Fe	0	1	30	38	49
	Mn	10	64	94	98	100
	Ni	1	16	75	79	84
	Pb	3	7	36	40	44
	Zn	1	60	91	95	97



**Figure 4.2** Effets de la concentration en soufre granulaire sur le POR de la boue de Black Lake (BLA). Concentrations en soufre: 0.0% (contrôle sans soufre); 0.2%; 1.0%; 2.0%; 5.0%.

**Tableau 4.3** Effets de la concentration en soufre granulaire sur le bilan de soufre après 8 jours de biolixiviation dans la boue de Black Lake (BLA).

<b>S<sup>0</sup> initial ajouté</b>	<b>S<sup>0</sup> récupéré</b>	<b>S<sup>0</sup> initial - S<sup>0</sup> récupéré</b>	<b>S<sup>0</sup> oxydé <sup>1</sup></b>	<b>S<sup>0</sup> non-oxydé non-récupéré</b>	<b>S<sup>0</sup> oxydé <sup>1</sup></b>
<b>a</b>	<b>b</b>	<b>a-b</b>	<b>c</b>	<b>a-b-c</b>	<b>c/a</b>
<b>(g/L)</b>	<b>(g/L)</b>	<b>(g/L)</b>	<b>(g/L)</b>	<b>(g/L)</b>	<b>(%)</b>
0	0	0	0.03	- 0.03	
2	1.47	0.53	0.26	0.27	13
10	8.41	1.59	2.12	- 0.53	21
20	17.45	2.55	2.88	- 0.33	14
50	41.37	8.63	7.18	1.45	14

<sup>1</sup> = S<sup>0</sup> oxydé calculé à partir de la production de sulfates.

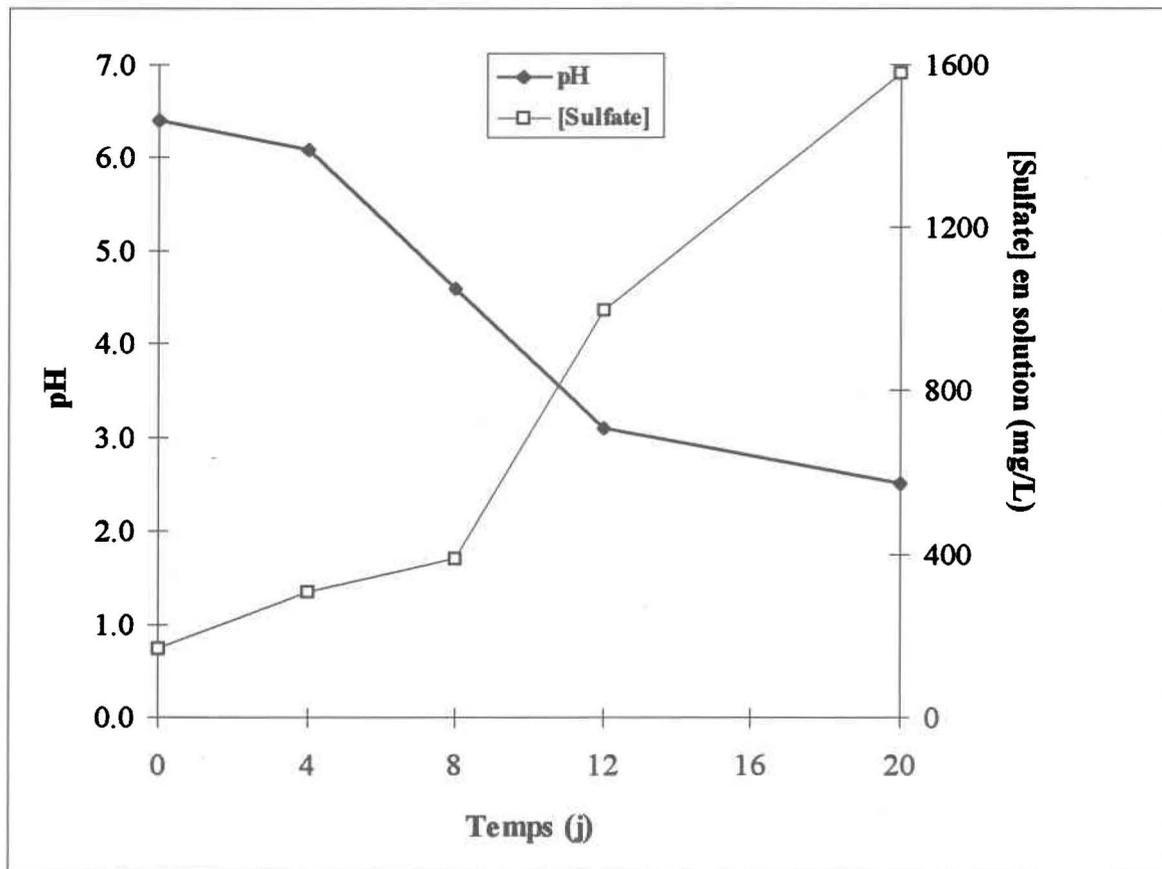
#### 4.4 Biolixiviation et stabilisation combinées des boues

##### 4.4.1 Oxydation du soufre élémentaire

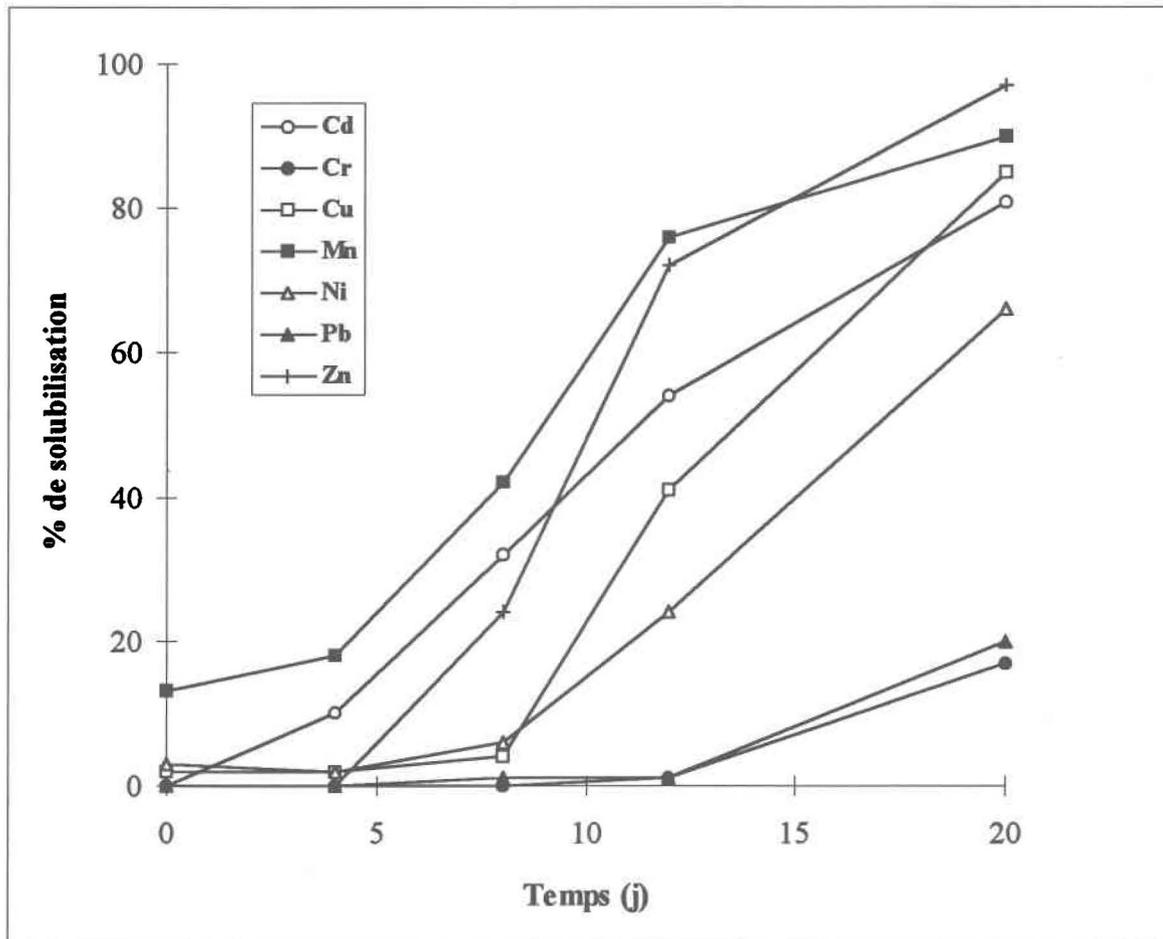
Suite aux résultats obtenus précédemment, une concentration de 0.5% de soufre granulaire était retenue pour l'essai de stabilisation et lixiviation combinées des boues. En effet, cette concentration de substrat provoquait une acidification lente de la boue, et pouvait donc permettre dans une même étape, une stabilisation adéquate des boues lixiviées (réduction des matières en suspension biodégradables par respiration endogène). Les cinétiques de production de sulfates et d'acidification de la boue BLB dans ces conditions sont présentées à la figure 4.3. Après 20 jours d'incubation, le pH final du milieu était de 2.51, alors que 9.4% du soufre ajouté (1410 mg/L de sulfates produits) était oxydé.

**4.4.2 Solubilisation des métaux**

L'acidification des boues à pH = 2.5 permettait une solubilisation appréciable des métaux (fig. 4.4). Les niveaux de solubilisation (Al: 20%, Cd: 81%, Cr: 17%, Cu: 85%, Fe: 13%, Mn: 90%, Ni: 66%, Pb: 20%, Zn: 97%) n'étaient que légèrement inférieurs à ceux obtenus antérieurement à des valeurs de pH nettement inférieures (0.9 à 1.3, tableau 4.2). Des rendements d'enlèvement de seulement 35% du Cu et 21% du Ni étaient requis pour satisfaire aux normes prescrites par le Gouvernement du Québec (1991). La solubilisation du cadmium, du manganèse et du zinc devenait importante dès que le pH atteignait des valeurs voisines de 3, alors que celle du cuivre, du chrome, du nickel et du plomb nécessitait une acidification plus importante (fig. 4.4).



**Figure 4.3** Effets de 0.5% de soufre granulaire sur la production de sulfates et sur l'acidification de la boue de Black Lake (BLB) pendant la biolixiviation-stabilisation.

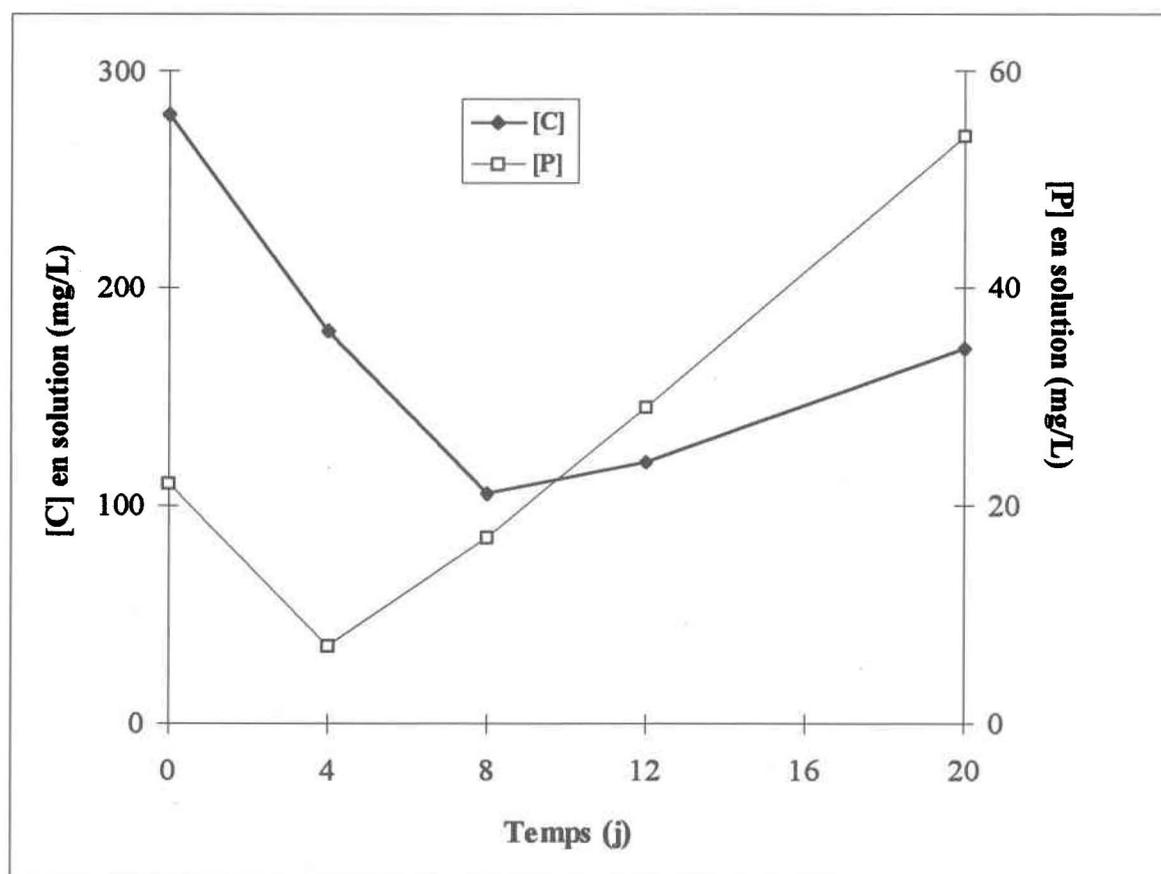


**Figure 4.4** Effets de 0.5% de soufre granulaire sur la solubilisation des métaux de la boue de Black Lake (BLB) lors de l'essai de biolixiviation-stabilisation.

#### 4.4.3 Valeur fertilisante des boues traitées

L'acidification du milieu avait entraîné une solubilisation partielle de la matière organique (carbone) et des éléments nutritifs (N, P, K) des boues (tableau 4.4). Ce phénomène de mise en solution était également observé à un degré moindre dans la boue contrôle, incubée dans les mêmes conditions. Alors que la concentration de potassium en solution demeurerait relativement stable durant la période d'incubation des boues, le carbone et le phosphore dans le lixiviat subissaient des fluctuations plus importantes (fig. 4.5). Dans un premier temps, une baisse des concentrations de ces éléments en solution était notée, ceci pouvant être attribué à une biodégradation du carbone par la flore

microbienne de la boue, et à une précipitation du phosphore, suite à l'aération du milieu. Par la suite, lorsque les boues étaient acidifiées à des valeurs de pH inférieures à 4, une solubilisation progressive du carbone (suite à la lyse bactérienne) et du phosphore était observée. Il faut noter que l'azote (total et ammoniacal) en solution subissait des variations semblables à ce qui était observé dans le cas du phosphore. L'azote en solution se retrouvait exclusivement sous forme ammoniacale (tableau 4.4), ce qui est souvent le cas dans les eaux usées urbaines; les concentrations en nitrates et en nitrites demeuraient inférieures à 2 mg/L durant le procédé.



**Figure 4.5** Effets de 0.5% de soufre granulaire sur l'évolution du carbone et du phosphore en solution dans la boue de Black Lake (BLB) pendant la biolixiviation-stabilisation.

**Tableau 4.4** Teneurs en azote, en phosphore, en potassium et en carbone dans la fraction liquide de la boue de Black Lake (BLB) après 20 jours de stabilisation aérobie ou de biolixiviation en présence de 0.5% de soufre.

		$N_{\text{total}}$ (mg/L)	$N\text{-NH}_4$ (mg/L)	$P_{\text{total}}$ (mg/L)	$K_{\text{total}}$ (mg/L)	$C_{\text{total}}$ (mg/L)
<b>Contrôle</b>	<b>Initial</b>	68	48	22	17	272
	<b>sans S<sup>0</sup></b> <b>Final</b>	157	135	22	22	88
<b>Essai avec</b>	<b>Initial</b>	68	48	22	15	280
	<b>0.5% S<sup>0</sup></b> <b>Final</b>	303	302	54	23	172

Malgré la solubilisation partielle des éléments nutritifs (N, P, K) lors de la biolixiviation, la valeur fertilisante des boues était conservée (tableau 4.5). Ainsi, les teneurs en azote (3.9%), en phosphore (1.0%) et en potassium (0.6%) dans la phase solide des boues demeuraient presque inchangées. La fraction solide des boues traitées contenait 92% de leur teneur initiale en azote, alors que les concentrations de phosphore et de potassium avaient légèrement augmenté (9% et 23% respectivement). Ces hausses des teneurs en phosphore et en potassium reflètent la réduction des matières en suspension (MES) des boues lors de la biolixiviation.

#### 4.4.4 Réduction des matières en suspension

Une diminution importante des concentrations de MES et de MVS était observée lors de la période de lixiviation microbienne (tableau 4.5). La réduction de la biomasse (MES, MVS) dans les boues contenant le soufre était légèrement supérieure à celle des boues contrôles (tableau 4.5). Il semble donc que l'acidification progressive des boues n'entrave pas le métabolisme endogène prévalant lors de l'aération prolongée des boues d'épuration. La diminution plus importante des MES et MVS dans les boues lixiviées peut

être attribuable à une défloculation de la matière organique et à la lyse des microorganismes hétérotrophes à la suite de l'acidification des boues. Ces phénomènes peuvent également expliquer la solubilisation partielle de la matière organique observée pendant la biolixiviation. Par ailleurs, on peut déduire du tableau 4.5 que, dans le cas des boues lixiviées, la valeur des MES inertes (MES - MVS) a légèrement baissé en fin d'expérience, ceci serait dû à l'acidification des boues.

**Tableau 4.5** Variation des solides et de la valeur fertilisante (N, P, K) dans la fraction liquide de la boue de Black Lake (BLB) après 20 jours de stabilisation aérobie ou de biolixiviation en présence de 0.5% de soufre.

		Contrôle sans soufre			Essai avec 0.5% de soufre		
		Initial	Final	% de variation	Initial	Final	% de variation
<b>MES</b>	<b>(g/L)</b>	18.2	14.7	-19	18.5	13.8	-25
<b>MVS</b>	<b>(g/L)</b>	10.4	7.4	-29	10.7	7.2	-33
<b>N<sub>total</sub></b>	<b>(mg/kg MES)</b>	46200	41200	-11	42300	39100	-8
<b>P<sub>total</sub></b>	<b>(mg/kg MES)</b>	8920	11100	+24	8760	9520	+9
<b>K<sub>total</sub></b>	<b>(mg/kg MES)</b>	4660	5410	+16	4660	5720	+23

#### **4.5 Conclusion**

En conclusion à cette partie de l'étude, on peut dire que:

- L'acidification des boues dépend de la concentration de soufre granulaire ajouté.
- Le présent procédé permet une solubilisation élevée de Cd, Cu, Mn, Ni, Zn, mais moins importante pour Al, Fe, Cr et Pb.
- La réduction des MVS est plus importante dans le cas des boues lixiviées.
- La séparation du soufre résiduel des boues lixiviées est possible.
- La valeur fertilisante (N, P, K) des boues est conservée.

# **CHAPITRE 5**

## **ESSAIS EN BIORÉACTEURS DE TYPE COLONNE: EFFET DU TAUX D'AÉRATION**

**(Expérience 2; Benmoussa *et al.*, 1994c)**

## **5 ESSAIS EN BIORÉACTEURS DE TYPE COLONNE: EFFET DU TAUX D'AÉRATION**

Ces essais avaient pour but d'étudier l'effet de l'aération sur la biolixiviation-stabilisation des boues en bioréacteurs de type colonnes, et de déterminer le taux minimum d'aération nécessaire dans les bioréacteurs. En effet une étude économique réalisée par Sreekrishnan et Tyagi (1996) montrait que la vitesse d'aération lors de la biolixiviation-stabilisation jouait un rôle très important dans le coût du traitement.

### **5.1 Provenance des boues utilisées**

Afin de vérifier l'effet de l'aération sur la biolixiviation-stabilisation des boues d'épuration, des essais étaient réalisés sur une même boue provenant de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Valcartier. Cette boue était un mélange de 80% de boues primaires et 20% de boues secondaires (sur une base de poids sec). Avant son utilisation, la boue était diluée avec de l'eau déminéralisée et répartie dans quatre bioréacteurs identiques de type colonne avec recirculation interne des boues (fig. 3.2), C1, C2, C3 et C4, auxquels correspondaient respectivement les boues V1.1, V1.2, V1.3 et V1.4. Chacun des bioréacteurs avait reçu 1800 g de soufre élémentaire en blocs de 25 mm de diamètre, 10 L de boues et 1.5 L d'inoculum. Après répartition et inoculation des boues dans chacun des bioréacteurs, les concentrations en MES et en MVS (en g/L) étaient mesurées, (tableau 5.1). L'aération dans chacun des bioréacteurs C1, C2, C3 et C4 est présentée en volume d'air par volume de réacteur par minute au tableau 5.1. Les concentrations initiales en métaux lourds des boues sont présentées au tableau 5.2; dans ce cas, les concentrations en Cu et Pb dépassent les limites prescrites par le Gouvernement du Québec (1991).

### **5.2 Oxydation du soufre élémentaire**

La présence de soufre élémentaire et d'inoculum dans les bioréacteurs a provoqué une baisse importante du pH au cours de la période d'incubation (fig. 5.1A). Après 5 jours, les valeurs de pH obtenues pour V1.1, V1.2, V1.3 et V1.4 étaient respectivement de 3.29; 2.14; 2.11 et 2.09 et après huit jours de 1.84, 1.58, 1.66 et 1.60. En fin d'expérience, le pH était pratiquement le même pour les quatre boues (pH = 1.5).

**Tableau 5.1** Conditions expérimentales des essais de biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier en bioréacteurs de type colonne avec recirculation interne dans l'étude sur l'effet du taux d'aération.

	Boue V1.1	Boue V1.2	Boue V1.3	Boue V1.4
V. boues (L)	10	10	10	10
Inoculum (L)	1.5	1.5	1.5	1.5
T. (°C)	21 ± 1	21 ± 1	21 ± 1	21 ± 1
Aération (vvm)	0.06	0.09	0.12	0.16
S°. ajouté (g)	1800	1800	1800	1800
[ST] <sub>i</sub> (g/L)	24.7	24.6	24.7	25.1
[SV] <sub>i</sub> (g/L)	19.9	19.9	20.0	20.3
[MES] <sub>i</sub> (g/L)	20.8	21.4	21.7	22.5
[MVS] <sub>i</sub> (g/L)	17.6	18.2	18.6	19.3

ST = solides totaux  
 SV = solides totaux volatils  
 MES = matières en suspension  
 MVS = matières volatiles en suspension  
 i = initial

**Tableau 5.2** Concentrations en métaux des boues utilisées lors de la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier et teneurs recommandées pour leur épandage agricole.

	[Métaux] mg/kg m.s					
	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn	P
Boues	131	3450*	6500	480*	1350	9000
Recommandées	500	600	**	300	1750	**

\* = valeurs excédant la limite prescrite

\*\* = aucune limite prescrite (Gouvernement du Québec, 1991).

**Tableau 5.3** Solubilisation des métaux à la fin de la biolixiviation-stabilisation des différentes boues V1.1, V1.2, V1.3 et V1.4.

<i>Solubilisation des métaux (%)</i>						
<b>Boue</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>P</b>
<b>V1.1</b>	38	97	20	48	95	34
<b>V1.2</b>	39	97	19	49	95	33
<b>V1.3</b>	40	98	17	51	97	30
<b>V1.4</b>	42	98	14	50	96	27

Une augmentation du POR (fig. 5.1B), directement liée à la baisse du pH, était aussi observée dans chacun des bioréacteurs. Après six jours d'incubation, les valeurs de POR obtenues pour les boues V1.1, V1.2, V1.3 et V1.4 étaient respectivement de 358, 444, 460 et 467 mV, et après 14 jours d'incubation, de 480, 502, 514 et 517 mV.

L'augmentation du taux d'aération de 0.06 vvm (V1.1) à 0.09, 0.12 et 0.16 vvm (V1.2, V1.3 et V1.4) a conduit, durant les 8 premiers jours, à une augmentation de la vitesse de réduction du pH et du POR de la boue. La vitesse de réduction du pH et celle d'augmentation du POR au cours des huit premiers jours étaient pratiquement semblables pour les boues V1.2, V1.3 et V1.4 dont les vitesses d'aération étaient respectivement de 0.09, 0.12 et 0.16 vvm.

### **5.3 Réduction des solides**

Les réductions des MES et des MVS sont présentées aux figures 5.2A et 5.2B. Après 12 jours d'incubation, ces réductions étaient respectivement pour les boues V1.1, V1.2, V1.3 et V1.4 de 53.6, 56.2, 56.5 et 56.3 % (pour les MES) et de 52.3, 55.1, 55.6 et 55.5 % (pour les MVS).

L'augmentation du taux d'aération de 0.06 à 0.09 vvm a conduit à une légère augmentation de la vitesse de réduction des MVS. Cette vitesse de réduction des MVS au cours du temps était restée pratiquement semblable pour les boues V1.2, V1.3 et V1.4 dont les vitesses d'aération étaient respectivement de 0.09, 0.12 et 0.16 vvm (fig. 5.2B).

#### 5.4 Solubilisation des métaux

La forte chute de pH observée dans les différents bioréacteurs a entraîné une solubilisation importante des métaux. Dans tous les cas, les taux de solubilisation (exprimés en %) des différents éléments étaient très voisins et variaient selon leur nature chimique plutôt qu'en fonction du taux d'aération; les résultats obtenus sont présentés au tableau 5.3. Contrairement au cuivre et au zinc, dont les solubilisations avoisinaient les 95% à 98%, celles du chrome, du fer, du plomb et du phosphore étaient nettement inférieures. Les faibles solubilisations du fer et du phosphore sont principalement dues à l'aération du milieu, oxydant ainsi le fer dont la précipitation entraînerait celle du phosphore. Par ailleurs, suite à la production de sulfates, le chrome et le plomb pourraient se lier à ces derniers pour précipiter (ce point sera discuté au chapitre 7).

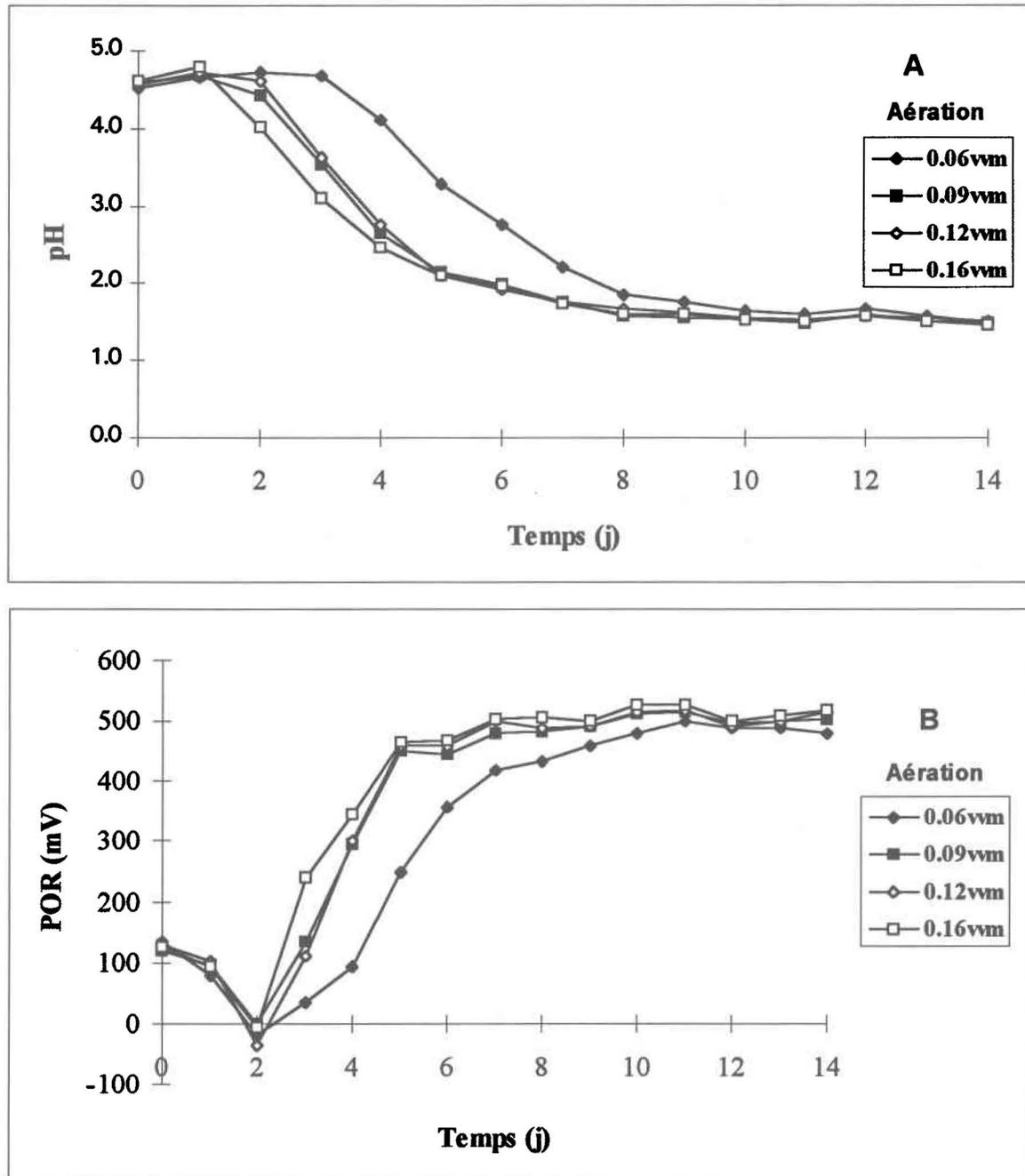
#### 5.5 Élimination des bactéries pathogènes

Il est généralement admis que lors du processus de stabilisation conventionnelle des boues, l'élimination des bactéries pathogènes est environ de l'ordre de 85% (Degrémont, 1989). Par ailleurs, les résultats obtenus par Henry *et al.* (1988, 1991) montrent que le procédé de biolixiviation avec le *Thiobacillus ferrooxidans* ne permettait pas une élimination efficace de ces bactéries. Il était donc important de vérifier à quel point le procédé de biolixiviation-stabilisation avec soufre et en bioréacteurs de type colonnes pouvait éliminer les bactéries pathogènes présentes dans les boues. Cette élimination de bactéries pathogènes était suivie dans les boues V1.1, V1.2, V1.3 et V1.4, et les résultats obtenus sont présentés aux figures 5.3A, 5.3B, 5.3C et 5.3D. La forte baisse de pH à des valeurs voisines de 2.0 a provoqué une réduction complète (sous la limite de détection de 10 UFC/mL) des coliformes totaux (CT), des coliformes fécaux (CF) et des streptocoques fécaux (SF), et ce, en 6 jours. Par ailleurs, une légère baisse de la concentration des hétérotrophes aérobies totaux (HT) (1 à 2 à l'échelle logarithmique) était observée entre le 4<sup>ème</sup> et le 6<sup>ème</sup> jour, pour se stabiliser par la suite à environ 10<sup>6</sup> UFC/mL. Cette baisse de la concentration en hétérotrophes aérobies totaux serait due à la baisse, à pH inférieur à 4, de la concentration en hétérotrophes peu acidophiles.

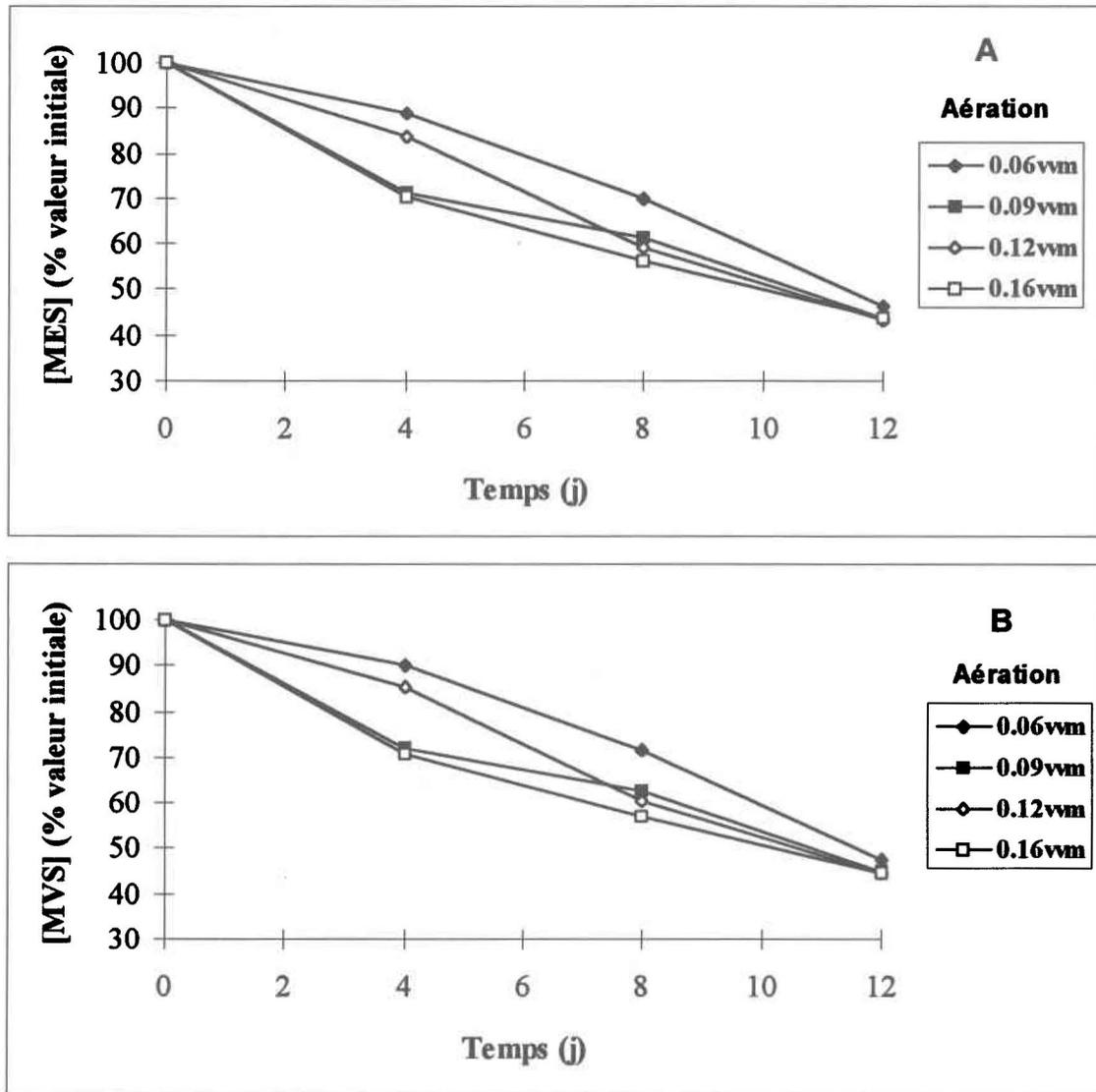
Les résultats obtenus lors des présents essais quant à l'élimination des bactéries pathogènes (au delà de 85%) suggèrent que cette élimination (sous la limite de détection de 10 UFC/mL) des bactéries pathogènes dans les boues lixiviées serait la conséquence directe de la baisse du pH observée lors du processus de biolixiviation-stabilisation avec soufre.

## 5.6 Conclusion

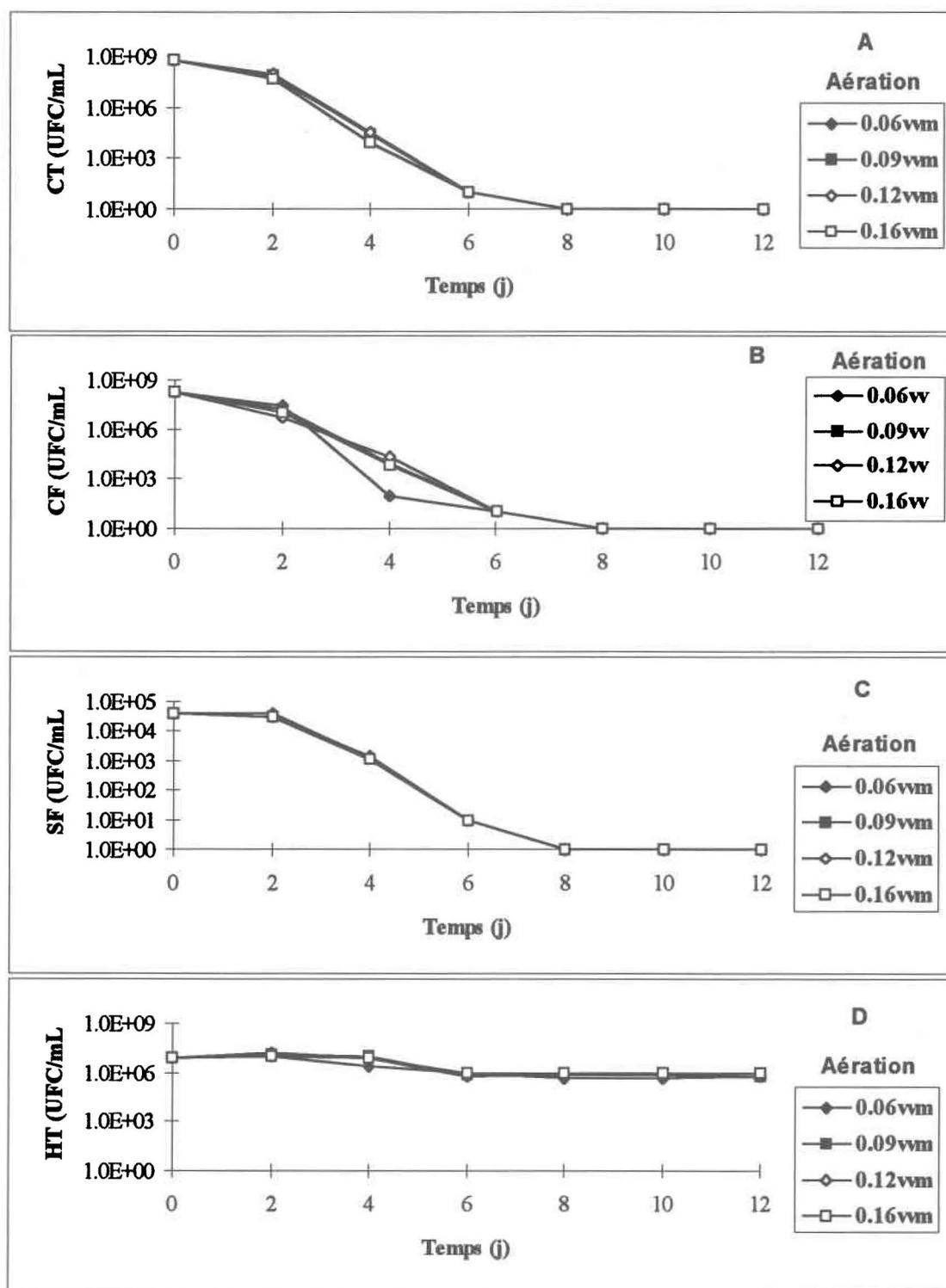
En conclusion à cette partie de l'étude, on peut dire qu'une vitesse d'aération de 0.06 vvm était suffisante pour obtenir, pendant une incubation de 14 jours, une biolixiviation-stabilisation satisfaisante quant à la baisse du pH, à l'élimination des bactéries pathogènes, à la réduction des solides et à la solubilisation des métaux des boues. Une vitesse d'aération minimale de 0.06 vvm était par ailleurs nécessaire pour permettre la recirculation des boues; elle était donc retenue pour la suite de l'étude.



**Figure 5.1** Effet du taux d'aération en biréacteurs de type colonne sur l'évolution: (A) du pH et (B) du potentiel d'oxydo-réduction lors de la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier.



**Figure 5.2** Effet du taux d'aération sur l'évolution: (A) des MES et (B) des MVS lors de la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier.



**Figure 5.3** Effet du taux d'aération sur l'élimination des bactéries pathogènes (A: coliformes totaux, CT; B: coliformes fécaux, CF; C: streptocoques fécaux, SF; et D: hétérotrophes aérobies totaux, HT) lors de la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier.

# **CHAPITRE 6**

## **ESSAIS EN BIORÉACTEURS DE TYPE RPA OU DE TYPE COLONNE AVEC RECIRCULATION EXTERNE: EFFET DE LA FORME DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE UTILISÉ COMME SUBSTRAT**

**(Expérience 3; Benmoussa *et al.*, 1994b)**

## **6 ESSAIS EN BIORÉACTEURS DE TYPE RPA OU DE TYPE COLONNE AVEC RECIRCULATION EXTERNE: EFFET DE LA FORME DU SOUFRE ÉLÉMENTAIRE UTILISÉ COMME SUBSTRAT**

L'objectif de ces essais était de trouver le meilleur moyen de fixer le soufre élémentaire, de façon à pouvoir récupérer entièrement tout le soufre résiduel après la biolixiviation-stabilisation en bioréacteur.

### **6.1 Provenance des boues utilisées**

Les essais de biolixiviation-stabilisation étaient réalisés en cultures discontinues avec des boues primaires provenant de la station d'épuration de la communauté urbaine de Québec (C.U.Q.- Est). Les concentrations initiales en métaux dans ces boues sont en deça des normes prescrites (tableau 6.1). Deux types de bioréacteurs (de type RPA (R1 et R2) ou de type colonne avec recirculation externe des boues (R3)) (fig. 3.1) étaient utilisés, selon que le soufre était sous forme de granules de 2.4 à 4.0 mm de diamètre ou de blocs de 25 mm de diamètre. Il est important de rappeler que la vitesse d'oxydation du soufre élémentaire dépend de la surface et non de la quantité de soufre disponible.

#### **6.1.1 Bioréacteurs de type RPA (R1 et R2)**

Alors que le premier réacteur (R1) qui servait de contrôle ne contenait que les boues fraîches à stabiliser (30 litres), le second (R2) qui servait à la biolixiviation-stabilisation a reçu 24 litres de boues fraîches, 6 litres d'inoculum et 200 grammes de soufre élémentaire en granules. Ces réacteurs (R1 et R2) étaient aérés par le bas et agités mécaniquement à l'aide d'un agitateur à hélice à 2 pales en plastique, à 80 tr/min. Le taux d'aération pour chacun de ces bioréacteurs était égal à 0.3 vvm. En effet cette phase de l'étude était réalisée avant celle déterminant le taux suffisant (0.06 vvm) d'aération dans les bioréacteurs. Les conditions expérimentales sont présentées au tableau 6.2.

#### **6.1.2 Bioréacteur de type colonne avec recirculation externe des boues (R3)**

Dans ce cas, 3400 grammes de soufre en blocs étaient introduits au fond de la colonne, avec 7 litres de boues à traiter et 1 litre d'inoculum. La recirculation des boues se faisait par apport d'air à partir du bas de la colonne.

**Tableau 6.1** Composition en métaux des boues de la communauté urbaine de Québec (C.U.Q. Est), utilisées lors de la biolixiviation-stabilisation, et teneurs recommandées pour leur épandage agricole.

	<i>[Métaux] mg/kg m.s</i>					
	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn	P
<b>Boues C.U.Q.</b>	85	225	7500	60	1480	4890
<b>Recommandées*</b>	500	600	*	300	1750	*
<b>Recommandées**</b>	*	1000- 1750	*	750- 1200	2500- 4000	*

\* = Gouvernement du Québec (1991)

\*\* = Communauté Économique Européenne (citée par McGrath *et al.*, 1994)

\* = aucune limite prescrite.

**Tableau 6.2** Conditions expérimentales lors de la biolixiviation-stabilisation des boues de la C.U.Q. Est dans les bioréacteurs R1, R2 et R3.

	R1	R2	R3
Volume boues (L)	30	24	7
Inoculum (L)	0	6	1
Température (°C)	20-22	20-22	20-22
Aération (vvm)	0.3	0.3	0.3
Agitation (rpm)	80	80	par aération
[ST] <sub>initiale</sub> (g/l)	20	24	21
[SV] <sub>initiale</sub> (g/l)	13	15	12
Soufre ajouté (g)	0	200 (granules)	3400 (blocs)

ST = solides totaux

SV = solides totaux volatils

**Tableau 6.3** Variation des solides après 13 jours d'incubation dans les bioréacteurs R1, R2 et R3:

- (R1): lors de la stabilisation aérobie (contrôle).
- (R2): lors de la biolixiviation-stabilisation en bioréacteur de type (RPA).
- (R3): lors de la biolixiviation-stabilisation en bioréacteur de type colonne.

	Réacteur R1 (Contrôle)			Réacteur R2 (STR)			Réacteur R3 (colonne)		
	Initial	Final	réduction %	Initial	Final	réduction %	Initial	Final	réduction %
[ST] (g/L)	20	15	26	24	19	22	22	16	27
[SV] (g/L)	13	8	35	18	15	19	16	14	12
[ST - SO <sub>4</sub> ] (g/L)	20	15	26	22	13	42	20	9	56
[SV - SO <sub>4</sub> ] (g/L)	13	8	35	16	9	45	14	7	51
[MES] (g/L)	19	13	31	19	14	28	18	8	54
[MVS] (g/L)	13	8	38	14	9	32	12	6	50

**ST** = solides totaux

**SV** = solides totaux volatils

**MES** = matières en suspension

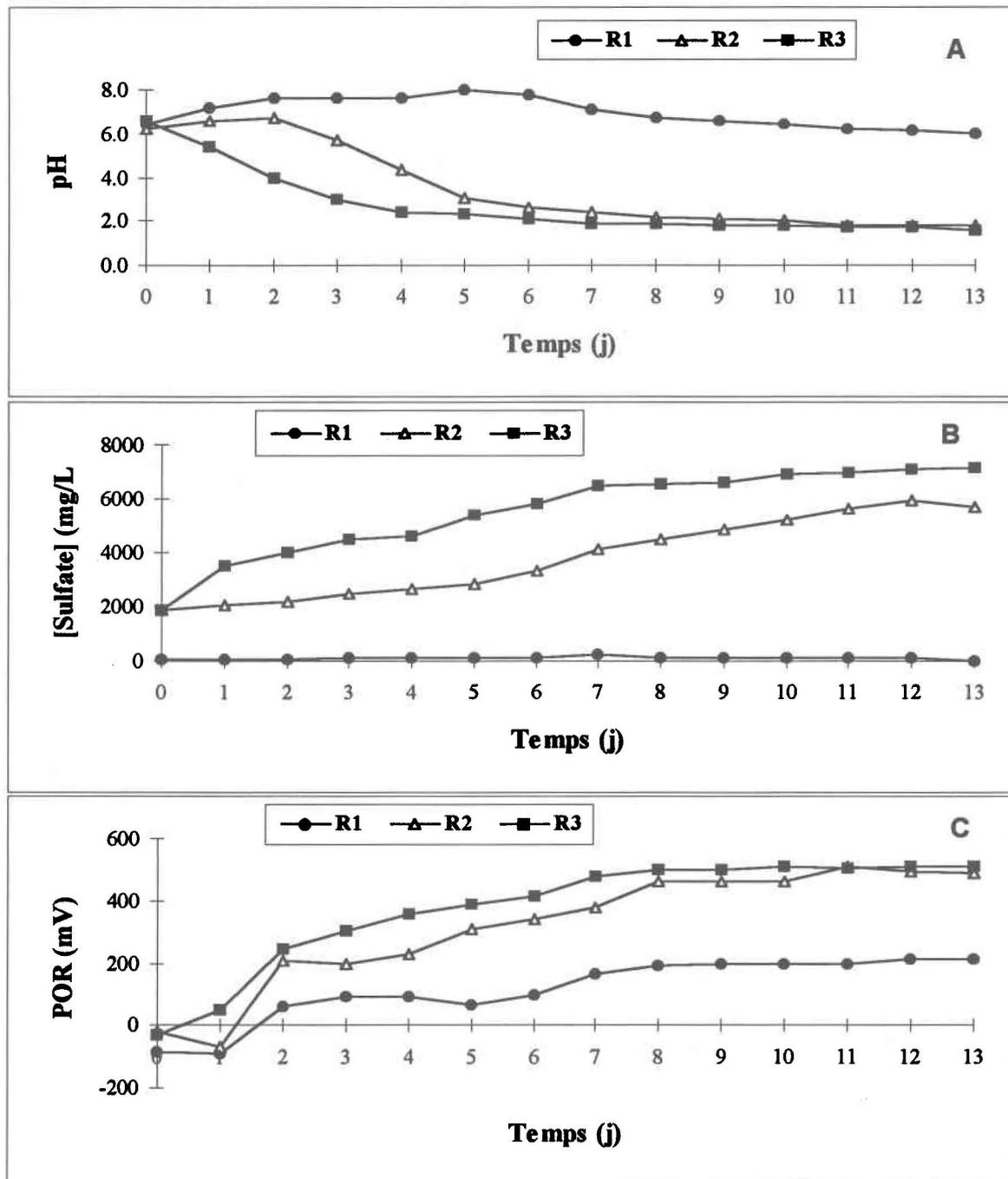
**MVS** = matières volatiles en suspension.

## 6.2 Oxydation du soufre élémentaire

La présence de soufre élémentaire et d'inoculum dans les bioréacteurs R2 et R3 a provoqué une baisse importante du pH au cours de la période d'incubation (fig. 6.1A). Cette baisse de pH était étroitement liée aux quantités de substrat et d'inoculum présents dans le milieu. En effet, l'expérience réalisée en erlenmeyers, avec du soufre en granules, a montré qu'un minimum de soufre compris entre 2 et 10 g/L était nécessaire pour avoir une vitesse optimum d'acidification du milieu, mais que moins de 30% de ce soufre présent était oxydé (chapitre 4; Benmoussa *et al.*, 1994a). Aussi, le pH a atteint une valeur de 2.1 après 9 jours d'incubation dans le bioréacteur R2; cette valeur de pH (2.1) était obtenue après seulement 6 jours d'incubation dans le bioréacteur R3 (fig. 6.1A). On observe aussi une production de sulfates directement liée à la baisse du pH (oxydation biologique du soufre élémentaire) (fig. 6.1B), ainsi qu'une augmentation du POR (fig. 6.1C). Cette augmentation du POR (initialement négatif probablement à cause de l'anoxie du milieu, de

la présence probable de réducteurs dissous et aussi de sulfures) était due au phénomène d'aération (pendant les premiers jours). L'augmentation du POR dans les boues en fin de biolixiviation dépend de la concentration en oxydants dans le milieu et est étroitement liée à la concentration en oxygène dissous (Peddie *et al.*, 1990; Lie et Welander, 1994) ainsi qu'à la baisse du pH. Dans le cas présent, cette augmentation serait très probablement due à la présence, dans le milieu, du couple oxydo-réducteur  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ . En effet, en présence d'oxygène, il y a oxydation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , le rapport ( $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ) augmente, et donc le POR aussi.

Par ailleurs, dans le cas du bioréacteur R1 (contrôle), nous avons observé d'abord une augmentation du pH (ammonification), suivie d'une faible acidification (fig. 6.1A) qui serait due au phénomène de nitrification (Reynolds, 1982; Martin, 1979).



**Figure 6.1** Effet de différents types de réacteurs sur l'évolution: (A) du pH, (B) des sulfates et (C) du potentiel d'oxydo-réduction.

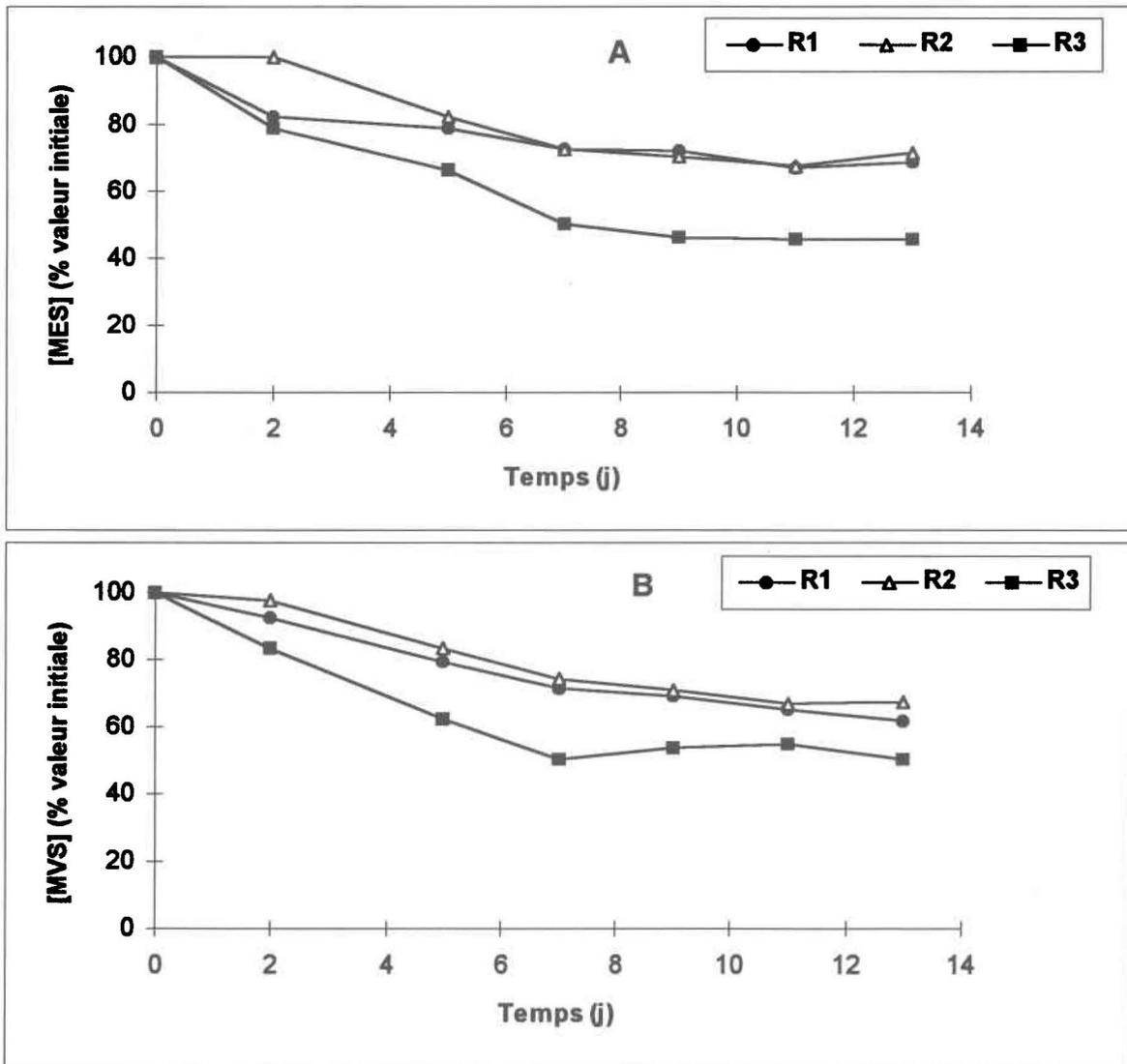
- (R1): pendant la stabilisation aérobie (contrôle).
- (R2): pendant la biolixiviation-stabilisation en bioréacteur de type RPA.
- (R3): pendant la biolixiviation-stabilisation en bioréacteur de type colonne avec recirculation externe des boues.

### 6.3 Réduction des solides

Les réductions des MES et des MVS étaient respectivement de 54% et 50% pour le bioréacteur R3, et de 31% et 38% pour R1 (figs 6.2A et 6.2B). Dans le cas du bioréacteur R2, ces réductions étaient de 28% pour les MES, et de 32% pour les MVS. Les diminutions plutôt faibles dans R2 s'expliqueraient par la présence de granules très fins de soufre résiduel non oxydé. Ces granules ont été observés dans la boue lors de son prélèvement du bioréacteur R2 pour la détermination des solides, mais n'ont pu être séparés de la boue, et ont donc été comptabilisés dans les mesures; ceci expliquerait les faibles taux de réduction de MES et de MVS dans le bioréacteur R2. Il a aussi été observé qu'après 9 jours de biolixiviation-stabilisation, ces valeurs de MES et de MVS demeuraient constantes pendant plusieurs jours, et les boues ainsi obtenues avaient complètement perdu leur odeur initialement nauséabonde, ce qui témoigne de l'efficacité du procédé quant à la stabilisation des boues.

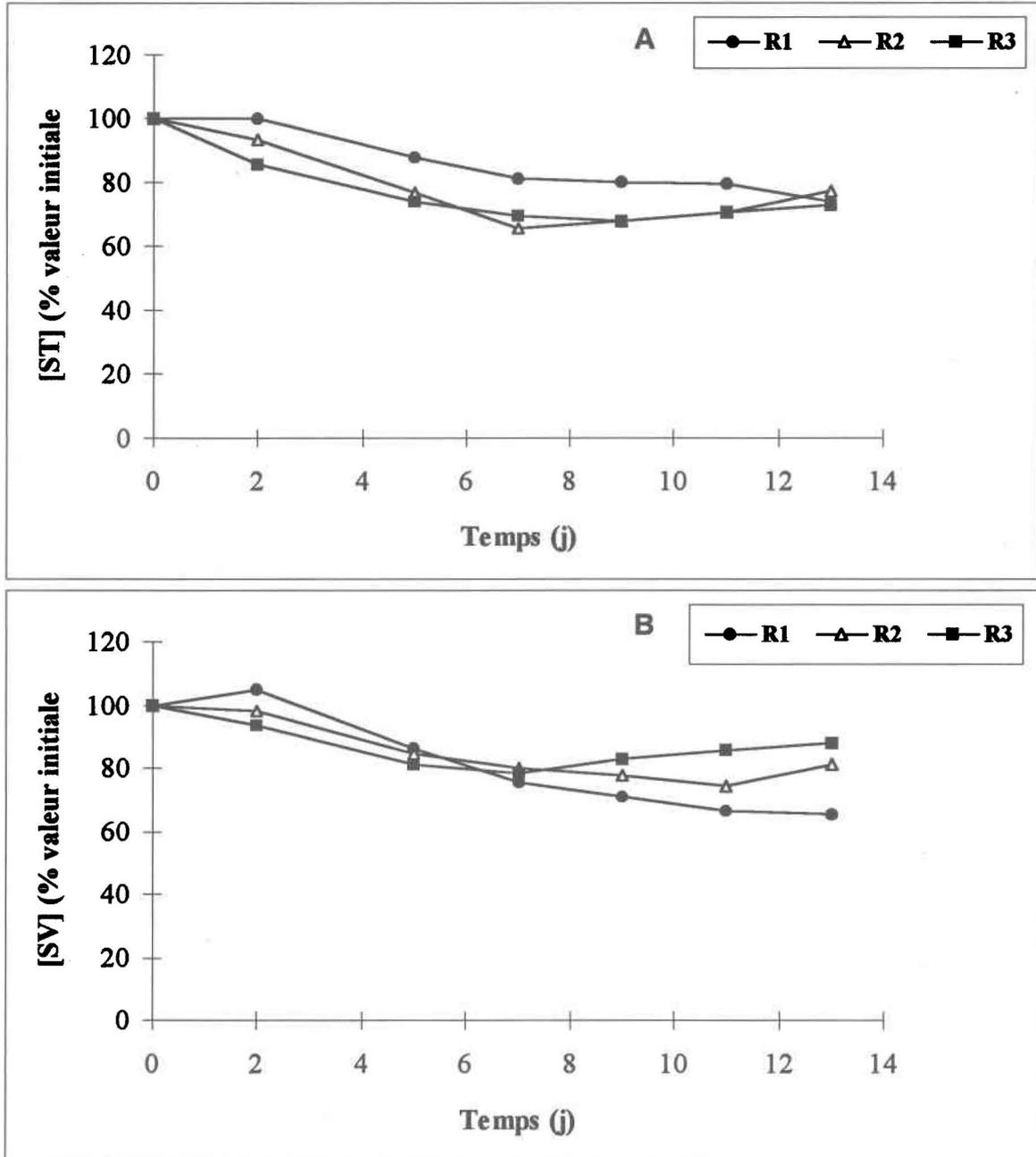
Tout comme pour les MES et MVS, les concentrations en ST et en SV diminuaient progressivement pendant les 10 premiers jours (figs 6.3A et 6.3B). Cette diminution était plus marquée dans les bioréacteurs R2 et R3 que dans le bioréacteur contrôle (R1) (tableau 6.3). Après 10 jours d'incubation, une légère augmentation de ces deux paramètres était notée dans les bioréacteurs R2 et R3. Ceci était dû à la production de sulfates au cours de la biolixiviation, et aussi à la présence de soufre élémentaire résiduel dans le cas du bioréacteur R2. D'ailleurs cette augmentation n'était plus observée après soustraction des sulfates des valeurs de ST et SV (figs 6.4A et 6.4B). Dans ce cas, les valeurs de pourcentage de réduction pour  $[ST - SO_4^{2-}]$  et pour  $[SV - SO_4^{2-}]$  étaient respectivement de 56% et 51% pour R3, de 42% et 45% pour R2 et de 26% et 35% pour R1 (tableau 6.3).

En effet, l'oxydation du soufre élémentaire donnait lieu à une production d'acide sulfurique, volatile à 550 °C. Par ailleurs, la présence dans le milieu de l'ion ammonium ( $NH_4^+$ ), conduisait à la formation de sulfate d'ammonium  $((NH_4)_2SO_4)$ , volatile à 550 °C, ainsi qu'à des sulfates mixtes renfermant à la fois l'ion ammonium et un ion métallique. Ces sulfates mixtes sont généralement partiellement volatils (dissociation puis volatilisation de  $(NH_4)_2SO_4$ ), ce qui se traduisait par une augmentation des SV. Dans cette même optique, des essais réalisés avec des sulfates d'aluminium  $(Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O)$  et de fer  $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ , montraient que, lorsqu'associés à l'ion  $NH_4^+$ , ces sulfates étaient effectivement partiellement volatils à 550 °C (annexe 2).



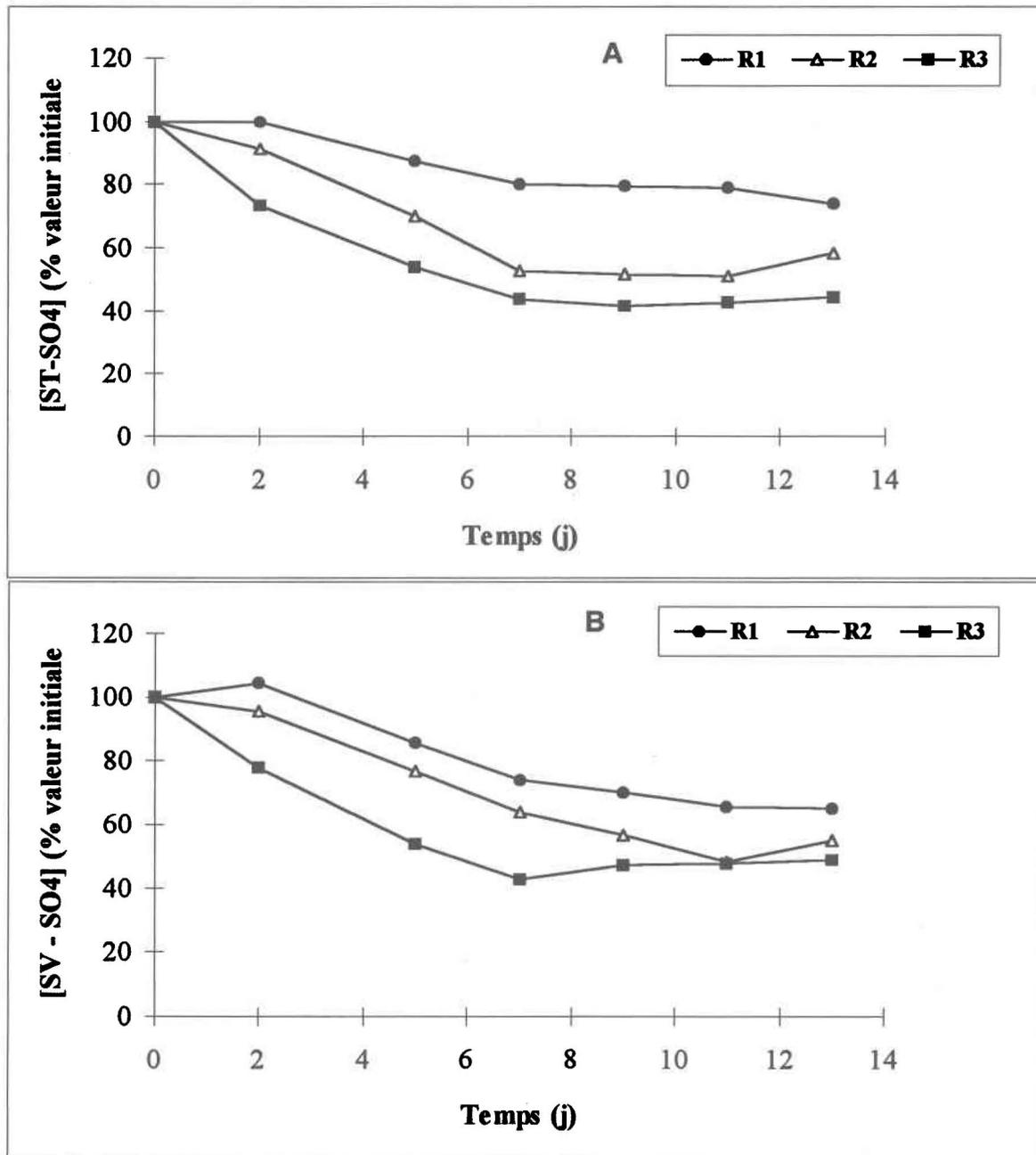
**Figure 6.2** Effet de différents types de réacteurs sur la réduction: (A) des MES et (B) des MVS.

- (R1): pendant la stabilisation aérobie (contrôle).
- (R2): pendant la biolixiviation-stabilisation en bioréacteur de type RPA.
- (R3): pendant la biolixiviation-stabilisation en bioréacteur de type colonne avec recirculation externe des boues.



**Figure 6.3** Effet de différents types de réacteurs sur la réduction: (A) des solides totaux (ST) et (B) des solides totaux volatils (SV).

- (R1): pendant la stabilisation aérobie (contrôle).
- (R2): pendant la biolixiviation-stabilisation en bioréacteur de type RPA.
- (R3): pendant la biolixiviation-stabilisation en bioréacteur de type colonne avec recirculation externe des boues.



**Figure 6.4** Effet de différents types de réacteurs sur l'évolution: (A) des [ST -SO<sub>4</sub>] et (B) des [SV -SO<sub>4</sub>].

- (R1): pendant la stabilisation aérobie (contrôle).
- (R2): pendant la biolixiviation-stabilisation en réacteur de type RPA.
- (R3): pendant la biolixiviation-stabilisation en bioréacteur de type colonne avec recirculation externe des boues.

#### **6.4 Pouvoir acidophile de la boue déjà lixiviée**

A la fin de chaque série d'essais en bioréacteurs il était important de vérifier la présence de soufre résiduel non oxydé, et ce, en mesurant le pouvoir acidophile de chaque boue déjà lixiviée. Ces essais étaient réalisés en erlenmeyers de 500 mL, où 200 mL de boue lixiviée étaient introduits, leur pH était réajusté à 7.0 avec de la soude (NaOH), et le mélange était incubé à température ambiante dans un agitateur giratoire ajusté à 200 tr/min. Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction étaient alors mesurés journallement afin de suivre l'acidification du milieu due à l'oxydation éventuelle de soufre résiduel non oxydé dans la boue. Les résultats obtenus montraient une réacidification rapide pour les boues du réacteur R2 (fig. 6.5A), vraisemblablement due à la présence de soufre résiduel. La faible réacidification observée dans le cas des boues traitées dans le réacteur R3 (fig. 6.5B) serait plutôt due au phénomène de nitrification biologique (Martin, 1979; Reynolds, 1982; Anderson et Mavinic, 1987). L'utilisation du soufre en blocs dans des bioréacteurs de type colonne s'étant avérée la plus efficace, elle était donc retenue pour les travaux subséquents.

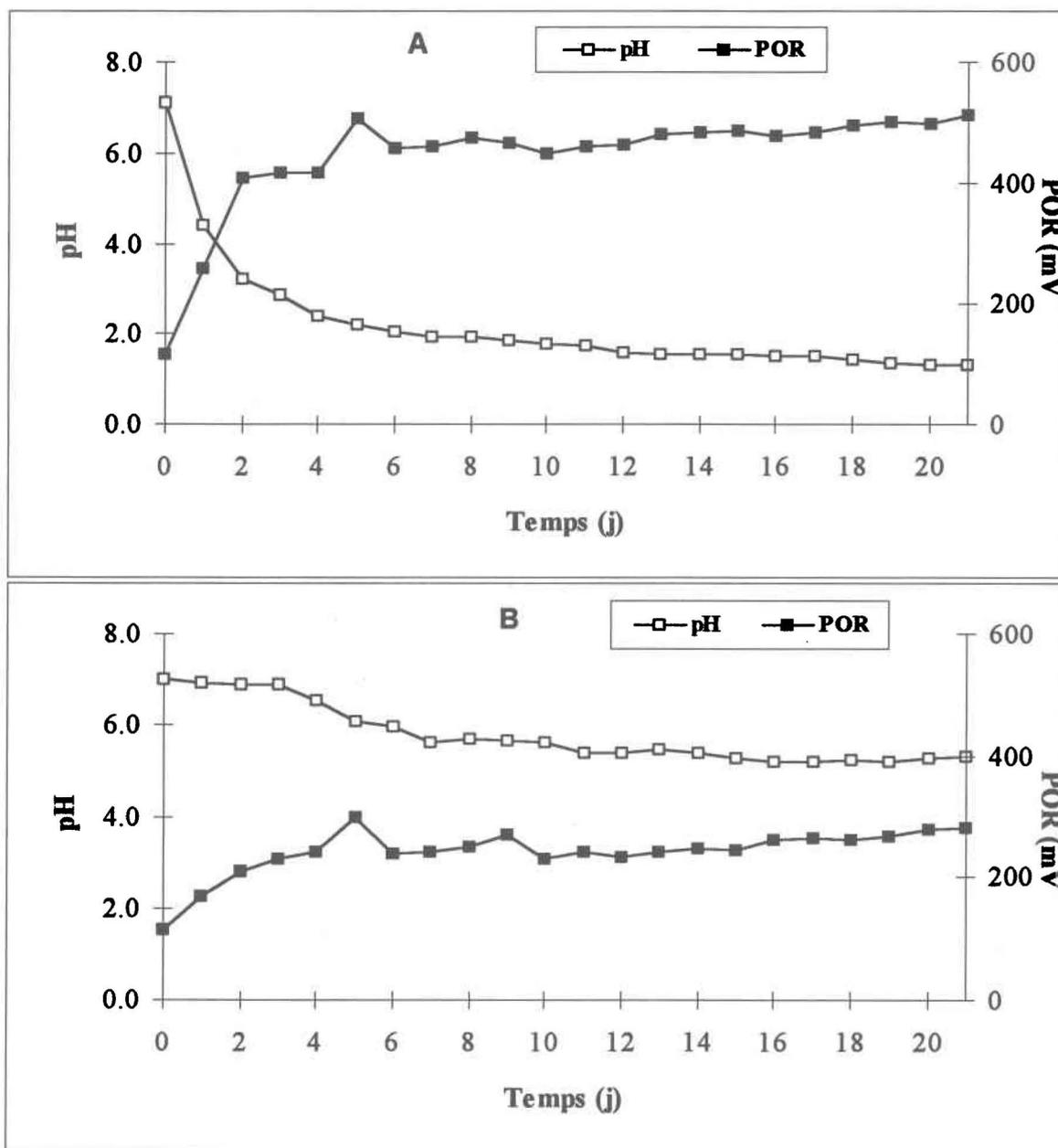
#### **6.5 Solubilisation des métaux**

La forte chute de pH observée dans les réacteurs R2 et R3 a entraîné une solubilisation importante des métaux. Bien que initialement les concentrations en métaux dans les boues étaient en deçà des normes prescrites, les taux de solubilisation (exprimés en %) des différents éléments variaient selon leur nature chimique (Fe: 30 à 40%, P: 52%, Cr: 53 à 56%, Pb: 69%, Cu: 97%, Zn: 98%), et les résultats obtenus sont présentés aux figures 6.6A et 6.6B. Dans ce cas le taux de solubilisation (ou de mise en solution) des métaux, calculé à différents temps, représente le rapport de la concentration des métaux en solution sur la concentration des métaux contenus dans la boue initiale. Les concentrations en métaux résiduels dans les boues ainsi produites sont calculées par différence entre les métaux contenus dans la boue initiale et ceux en phase liquide en fin d'expérience. Le faible taux de solubilisation du fer s'expliquerait par sa précipitation sous forme ferrique, suite à une aération prolongée. Il a d'ailleurs été remarqué que sa solubilisation évoluait dans le même sens que celle du phosphore, et que lorsque l'aération était arrêtée, ces deux éléments repassaient progressivement en solution (voir chapitre 7).

## 6.6 Conclusion

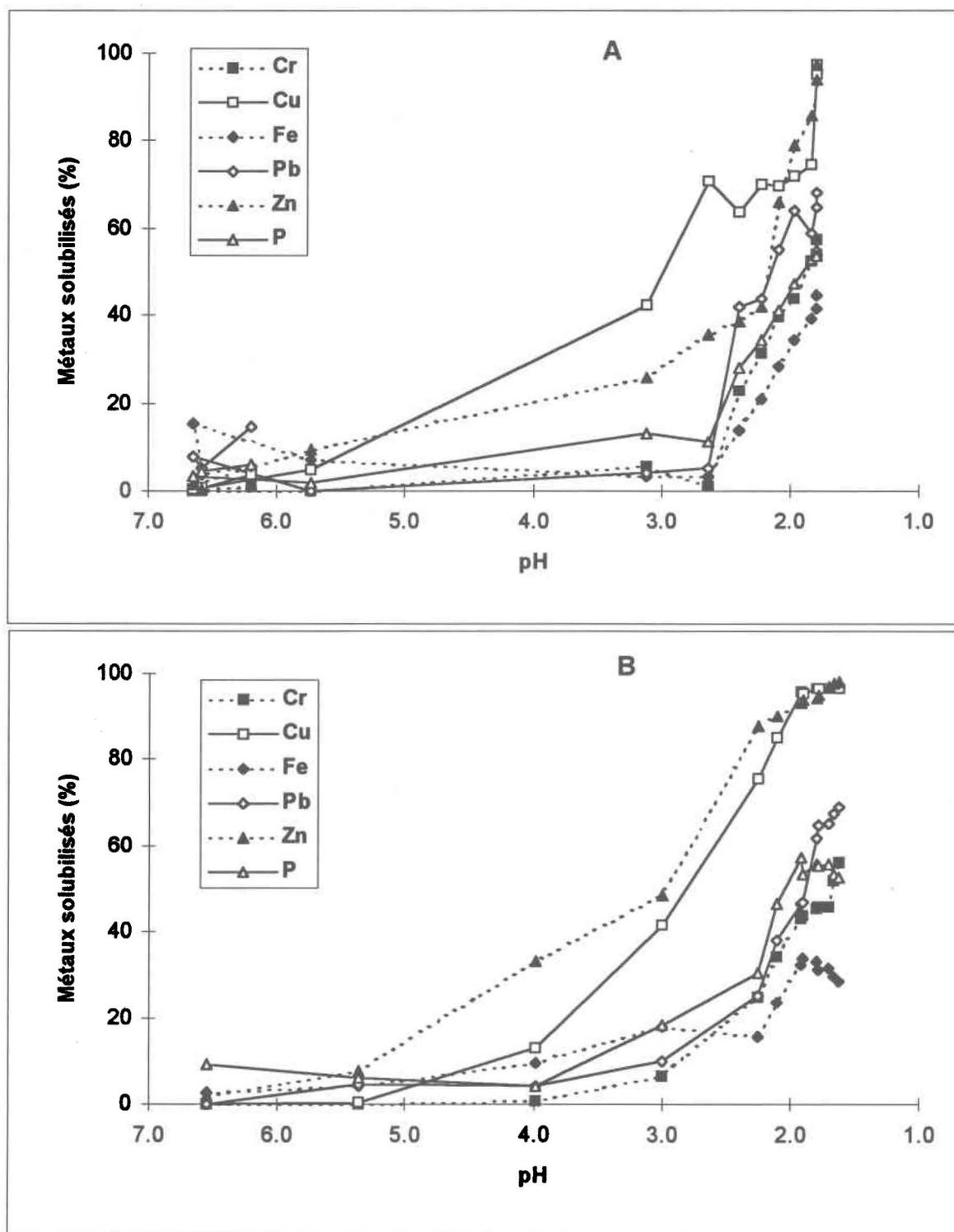
En conclusion à cette partie de l'étude, on peut dire que:

- La biolixiviation peut être réalisée en bioréacteurs de type RPA (avec du soufre granulaire) ou de type colonne (avec du soufre en blocs).
- La fixation et la séparation du soufre sont aisément réalisées en colonne avec le soufre en blocs. Le pouvoir acidophile de la boue lixiviée est alors nul, et laisse entendre l'absence totale de soufre résiduel dans la boue lixiviée.
- La réduction des MVS des boues est plus importante lors de la biolixiviation que lors de la stabilisation aérobie.
- Le soufre en blocs étant plus efficace, est retenu pour les travaux subséquents



**Figure 6.5** Vérification du pouvoir acidophile d'une boue déjà lixiviée en bioréacteur et dont le pH a été ramené à 7.0. Variation du pH et du POR au cours du temps.

- (A): boue provenant du bioréacteur de type RPA (R2).
- (B): boue provenant du bioréacteur de type colonne avec recirculation externe des boues (R3).



**Figure 6.6** Solubilisation des métaux et du phosphore en fonction du pH, pendant la biolixiviation-stabilisation des boues dans les bioréacteurs R2 (A) et R3 (B).



# **CHAPITRE 7**

## **ESSAIS EN BIORÉACTEURS DE TYPE COLONNE AVEC RECIRCULATION INTERNE: EFFET DU TYPE DE BOUES.**

**(Expérience 4; Benmoussa *et al.*, 1997a)**

## **7 ESSAIS EN BIORÉACTEURS DE TYPE COLONNE AVEC RECIRCULATION INTERNE: EFFET DU TYPE DE BOUES.**

L'objectif de cette phase de l'étude consistait à déterminer si divers types de boues (secondaires ou digérées), provenant de différentes stations d'épuration, pouvaient être traitées par ce procédé de biolixiviation-stabilisation en bioréacteurs de type colonne avec recirculation interne des boues.

### **7.1 Provenance des boues utilisées**

Deux séries d'essais étaient réalisés en cultures discontinues, avec des boues provenant de quatre différentes stations d'épuration: les boues de la fosse d'oxydation (partiellement digérées) de Sainte-Claire (SC), les boues secondaires de Beauceville (BS), les boues secondaires de Black Lake (BL), et les boues digérées aérobies de Beauceville (BD). Les caractéristiques d'opération des stations d'épuration des eaux usées de Black-Lake et de Beauceville sont présentées en annexe 4. Ces boues étaient traitées respectivement dans quatre bioréacteurs identiques de type colonne (C1, C2, C3 et C4) avec recirculation interne des boues (fig. 3.2). Les teneurs en métaux de ces boues sont présentées au tableau 7.1. Les boues étaient utilisées telles qu'elles ont été prélevées, et n'étaient pas diluées avant leur utilisation.

#### **7.1.1 Première série d'essais**

Lors de la première série, les boues SC1, BS1, BL1 et BD1 étaient d'abord stabilisées pendant une période de seize (16) jours (cette durée permet généralement une bonne stabilisation des boues). Le soufre et l'inoculum étaient ensuite ajoutés à ces dernières, dans chacun des bioréacteurs, pour permettre la biolixiviation des métaux.

#### **7.1.2 Deuxième série d'essais**

La deuxième série d'essais consistait en une biolixiviation-stabilisation, dans les mêmes conditions que précédemment. Le soufre et l'inoculum étaient ajoutés aux boues SC2, BS2, BL2 et BD2, dans chacun des bioréacteurs, dès le début de l'expérience. Le taux d'aération dans chacun des bioréacteurs était identique, et égal à 0.06 volume d'air par volume de réacteur par minute (vvm). Les caractéristiques des différentes boues dans les essais 1 et 2 sont résumées dans le tableau 7.2.

**Tableau 7.1** Composition en métaux des boues utilisées lors de la biolixiviation-stabilisation de différents types de boues et teneurs recommandées pour leur épandage agricole.

<i>Concentration en métaux (mg / kg de matière sèche)</i>					
<b>origine des boues</b>	<b>Ste-Claire (sec.) SC</b>	<b>Beauceville (sec.) BS</b>	<b>Black Lake (RBS) BL</b>	<b>Beauceville (dig. aér.) BD</b>	<b>Recommandées *</b>
<b>Cd</b>	7.2	1.7	2.0	2.3	<b>10</b>
<b>Cr</b>	89	34	53	75	<b>500</b>
<b>Cu</b>	261	98	<b>674**</b>	180	<b>600</b>
<b>Fe</b>	7930	5650	4770	13500	*
<b>K</b>	2930	6880	3390	5450	*
<b>Mn</b>	760	1350	274	1690	<b>1500</b>
<b>Ni</b>	25	27	<b>146**</b>	30	<b>100</b>
<b>P</b>	12500	15100	6260	19500	*
<b>Pb</b>	72	8	34	26	<b>300</b>
<b>Zn</b>	798	294	348	354	<b>1750</b>

\* = Gouvernement du Québec (1991)

\*\* = valeur excédant la limite.

\* = aucune limite prescrite.

dig. aér. = boues digérées aérobies.

sec. = boues secondaires.

RBS = réacteur biologique séquentiel.

**Tableau 7.2** Caractéristiques des différentes boues lors de la biolixiviation-stabilisation en bioréacteurs de type colonne avec recirculation interne.

	Boue SC		Boue BS		Boue BL		Boue BD	
	SC1	SC2	BS1	BS2	BL1	BL2	BD1	BD2
[ST] <sub>i</sub> (g/L)	29	27.3	55	54	40	36.5	41	55.6
[SV] <sub>i</sub> (g/L)	18	16.8	30	29.1	22	19.9	21	28.2
[MES] <sub>i</sub> (g/L)	28	23.7	53	48.2	40	33.9	40	49.5
[MVS] <sub>i</sub> (g/L)	17.4	15.0	28.7	25.9	21.9	18.9	20.8	24.8
[MVS <sub>B</sub> ] <sub>i</sub> (g/L)	7.4	9.4	6.7	11.6	7.9	9.9	6	10.8
[MVS <sub>B</sub> ] <sub>i</sub> /[MVS] <sub>i</sub>	0.43	0.63	0.23	0.45	0.36	0.52	0.29	0.43

**ST** = solides totaux

**SV** = solides totaux volatils

**MES** = matières en suspension

**MVS** = matières volatiles en suspension

**MVS<sub>B</sub>** = matières volatiles en suspension biodégradables

**i** = initial

## 7.2 Oxydation du soufre élémentaire

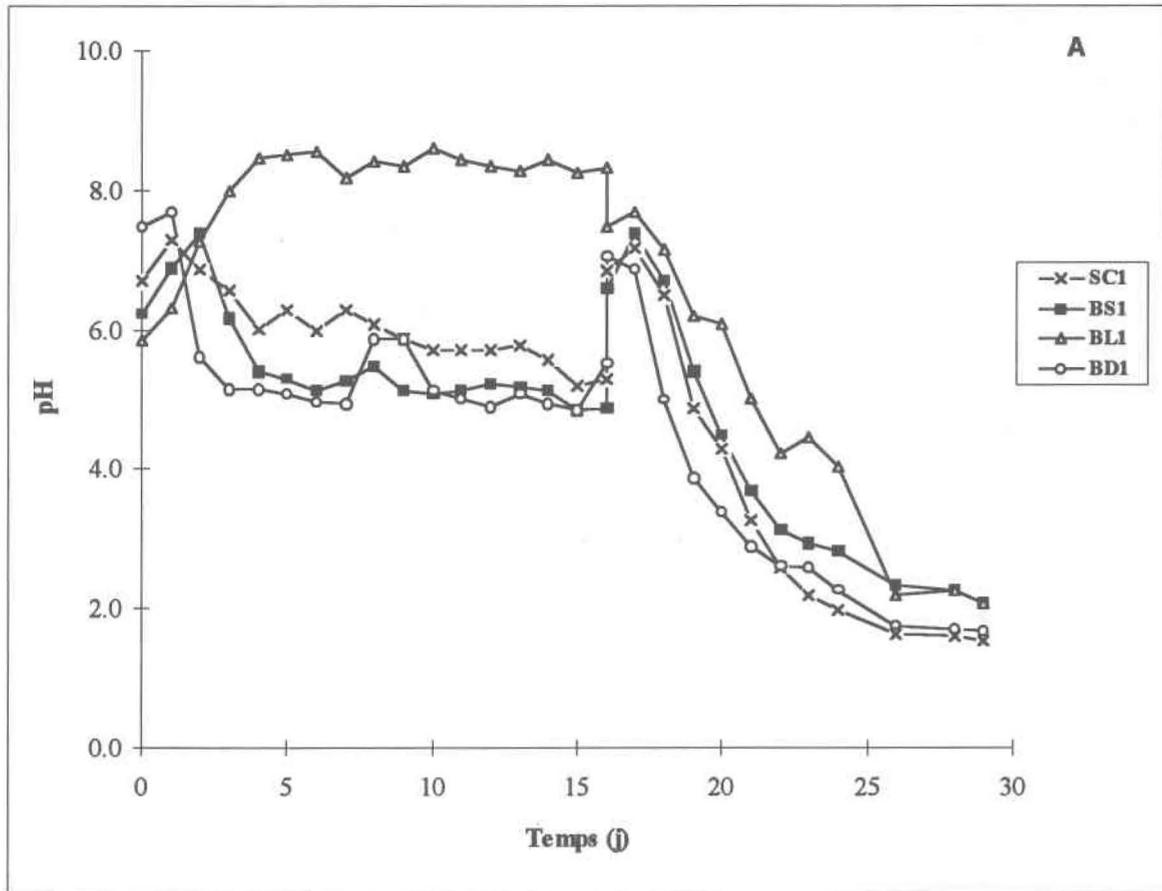
### 7.2.1 Première série d'essais

Lors des essais de stabilisation conventionnelle, le pH a légèrement augmenté dès le premier jour (fig. 7.1A), pour baisser ensuite à des valeurs voisines de 5 dans les boues SC1, BS1 et BD1. Cette baisse de pH n'était pas observée dans la boue BL1 où le pH était passé de 5.9 à 8.5, après 4 jours, pour se stabiliser ensuite autour de cette valeur pendant toute la période de stabilisation. Par ailleurs, une augmentation du POR était observée (fig. 7.1B). Les valeurs de POR obtenues dépendaient de celles du pH, ainsi que de la concentration en oxygène dissous dans les boues.

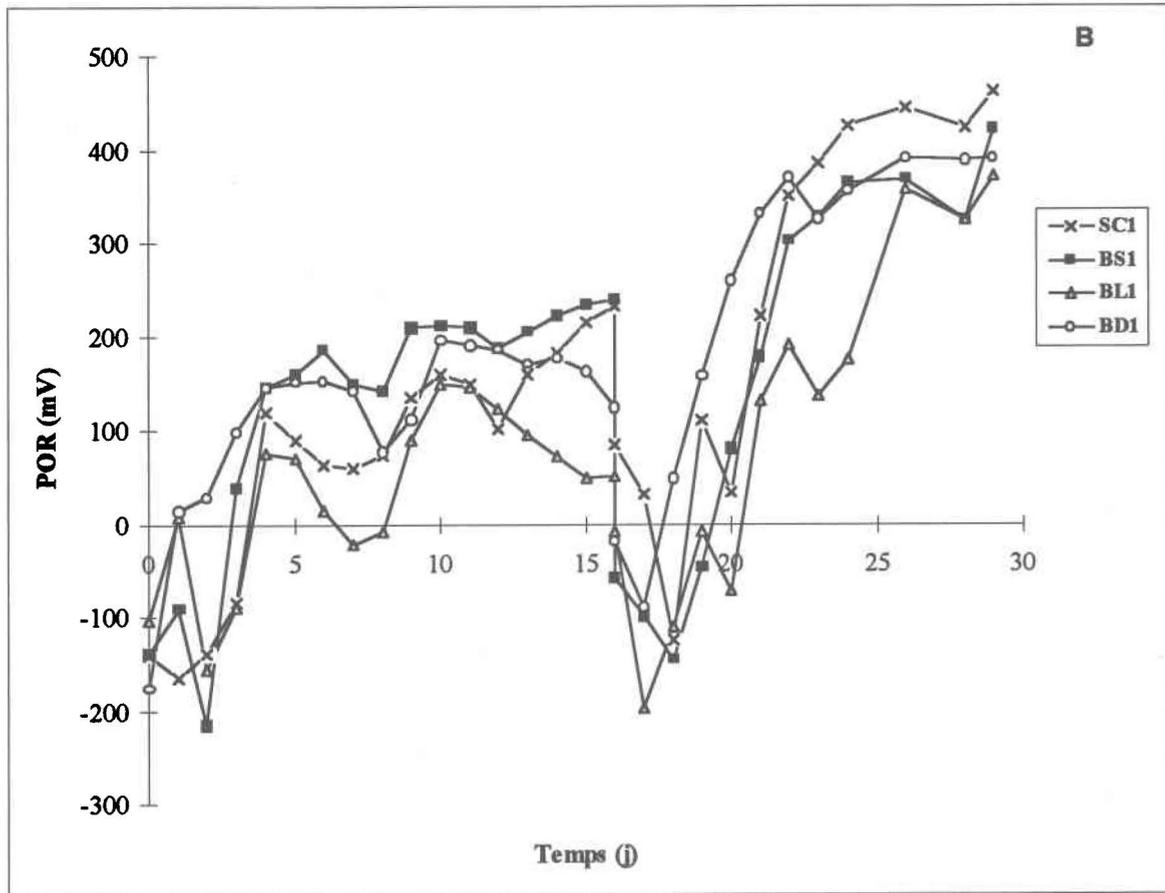
L'augmentation du pH, en début d'expérience, était très probablement due au phénomène d'ammonification, alors que sa baisse durant la stabilisation conventionnelle, était due au phénomène de nitrification biologique, en présence d'aération des colonnes (Reynolds, 1982; Martin, 1979; Benmoussa, 1983). Le fait que le pH n'ait pas diminué

dans la boue BL1 montre qu'il n'y avait pas eu de nitrification; ceci est confirmé par l'absence de nitrates dans cette boue BL1, et sera discuté dans le paragraphe réservé à l'évolution de l'azote (paragraphe 7.7).

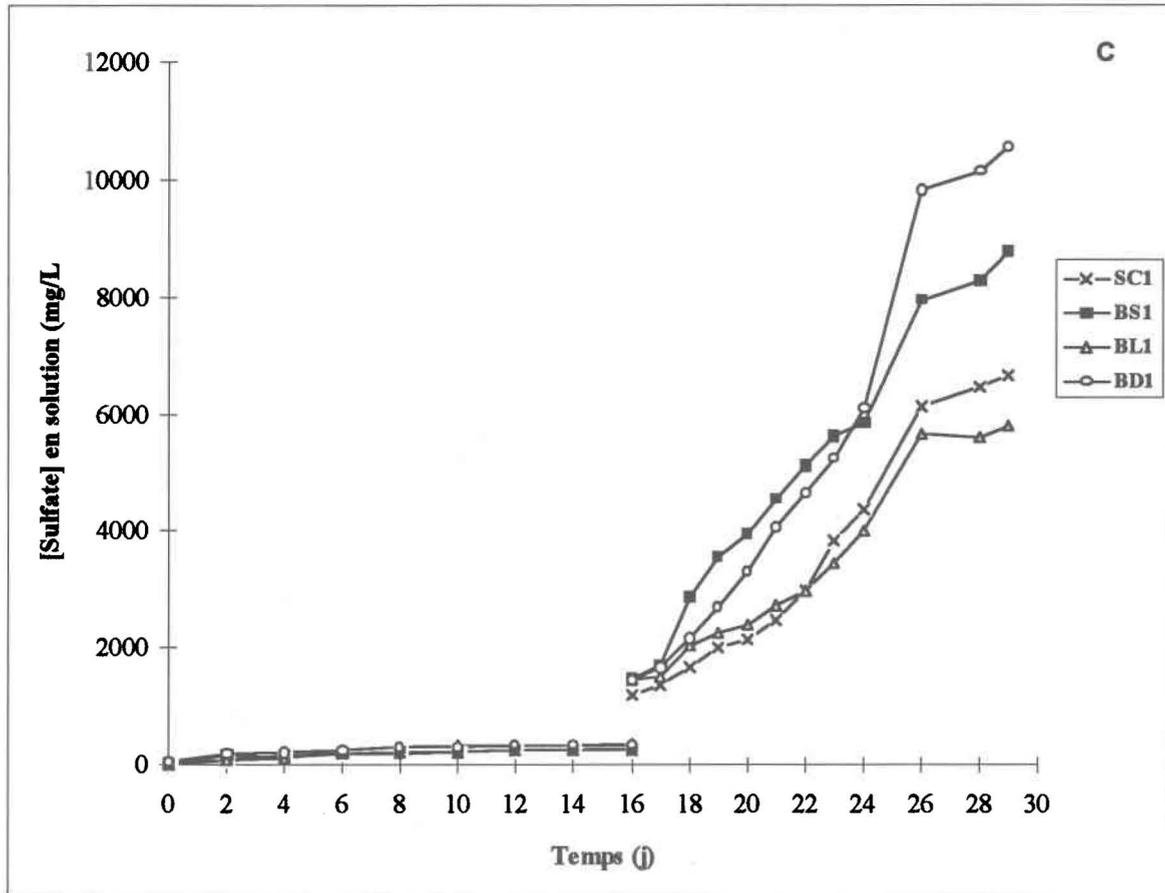
L'ajout de soufre élémentaire et d'inoculum aux boues, après seize jours de stabilisation conventionnelle, dans chacun des bioréacteurs a provoqué une baisse importante du pH au cours de la période d'incubation (fig. 7.1A). En effet, selon le type de boue utilisée, et après 7 jours d'incubation (après inoculation), les valeurs de pH obtenues pour chacune des quatre différentes boues étaient respectivement de 2.2, 2.9, 4.5, et 2.6. Une production de sulfates était aussi observée (fig. 7.1C). Cette production de sulfates était due à l'oxydation du soufre élémentaire et était directement liée à la baisse du pH. Dans ce cas, l'augmentation du POR a atteint des valeurs comprises entre 350 et 450 mV (fig. 7.1B). La production de sulfates (après 7 jours d'incubation) était respectivement pour les boues SC1, BS1, BL1 et BD1 de 2641, 4150, 2010 et 3800 mg/L. A l'exception de la boue BL1, où le phénomène de dénitrification n'était pas observé, et après 7 jours d'incubation, le pH et la production de sulfates (mg/L) dans les boues étaient directement liés à la concentration initiale en MES des boues: plus la concentration initiale en MES augmente, plus le pH est élevé et la production de sulfates importante (fig. 7.2A), ce qui confirme les résultats obtenus en erlenmeyers avec du soufre en poudre (Sreekrishnan *et al.*, 1993).



**Figure 7.1A** Évolution du pH lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues SC1, BS1, BL1 et BD1 (première série d'essais).



**Figure 7.1B** Évolution du POR lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues SC1, BS1, BL1 et BD1 (première série d'essais).

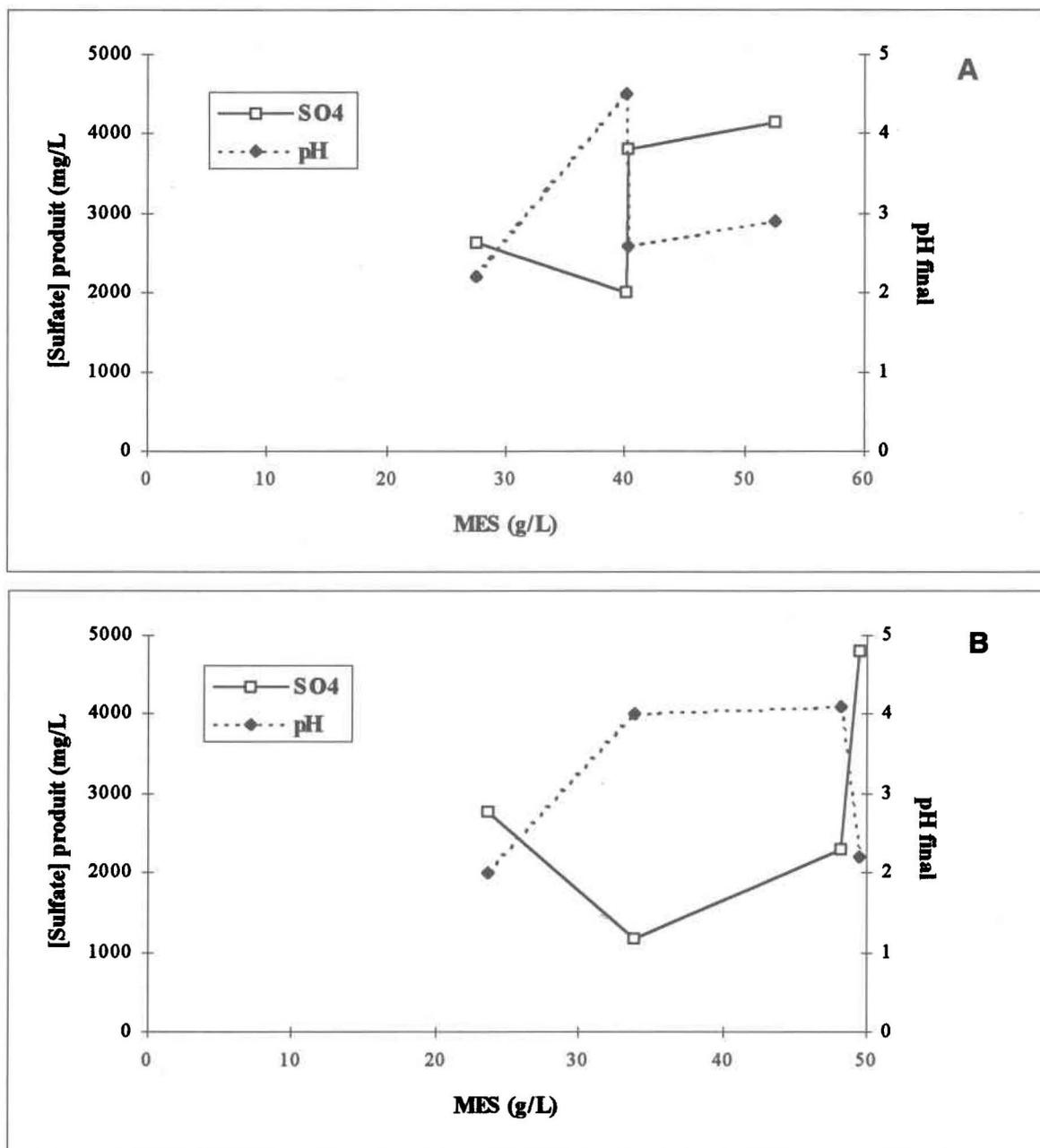


**Figure 7.1C** Évolution de la concentration en sulfates lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues SC1, BS1, BL1 et BD1 (première série d'essais).

### 7.2.2 Deuxième série d'essais

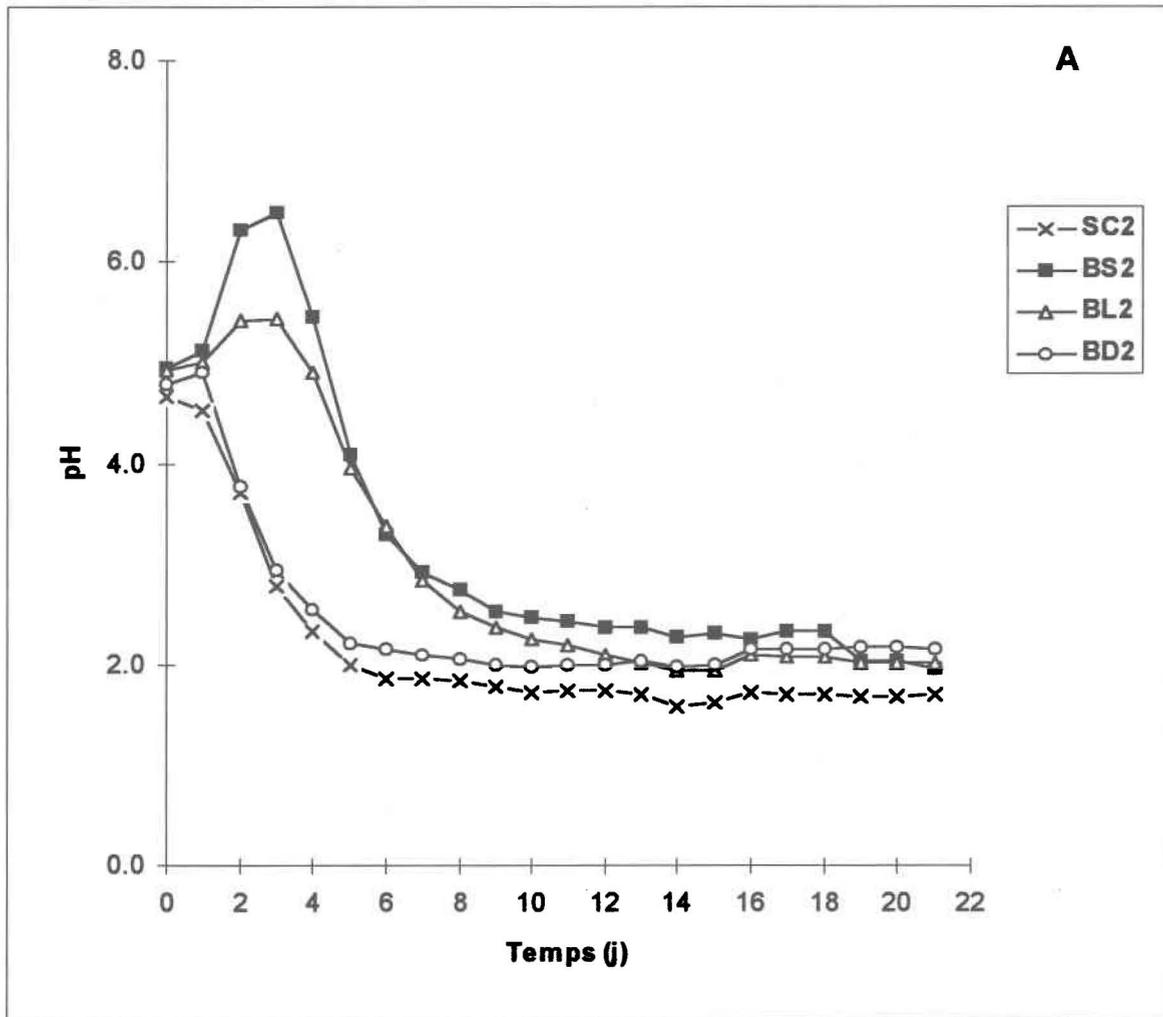
La présence de soufre élémentaire et d'inoculum dans les bioréacteurs a provoqué une baisse importante du pH au cours de la période d'incubation (fig. 7.3A). Dans ce cas, les valeurs de pH obtenues pour les boues SC2, BS2, BL2 et BD2 étaient respectivement, après 6 jours d'incubation de 2.0; 4.1; 4.0 et 2.2. Nous remarquons que le pH était resté assez élevé dans les boues BS2 (MES = 48 g/L) et BL2 (MES = 34 g/L), qui étaient des boues secondaires, dont le pouvoir tampon serait plus important que celui des autres boues SC2 (MES = 24 g/L) et BD2 (MES = 50 g/L) qui étaient déjà plus ou moins digérées. Une augmentation du POR (fig. 7.3B) était toujours observée. La production de sulfates (fig. 7.3C), après 6 jours d'incubation était respectivement pour SC2, BS2, BL2 et BD2 de 2770, 2300, 1170 et 4800 mg/L. La figure 7.2B représente la production de sulfates et le pH, après six jours d'incubation, en fonction de la concentration initiale en MES des boues. La production de sulfates dans la boue BL2 (où il n'y avait pas de phénomène de dénitrification autotrophe) était plus faible que celle observée dans les autres boues. Nous pensons que la vitesse d'acidification des boues dépend de plusieurs facteurs dont le type de boues (primaires ou secondaires), la concentration initiale en solides des boues, leur pouvoir tampon et la présence ou l'absence de dénitrification autotrophe. Les valeurs finales obtenues pour le POR étaient du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de la première série d'essais.

Comme il a été expliqué précédemment (chapitre 6), l'augmentation du POR dans les boues dépend de la concentration en oxydants dans le milieu et est étroitement liée à la baisse du pH, ainsi qu'à la concentration en oxygène dissous. Dans ce cas c'est le couple oxydo-réducteur  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  qui permet d'obtenir, en fin de la biolixiviation, un potentiel d'oxydo-réduction de l'ordre de 500 mV.

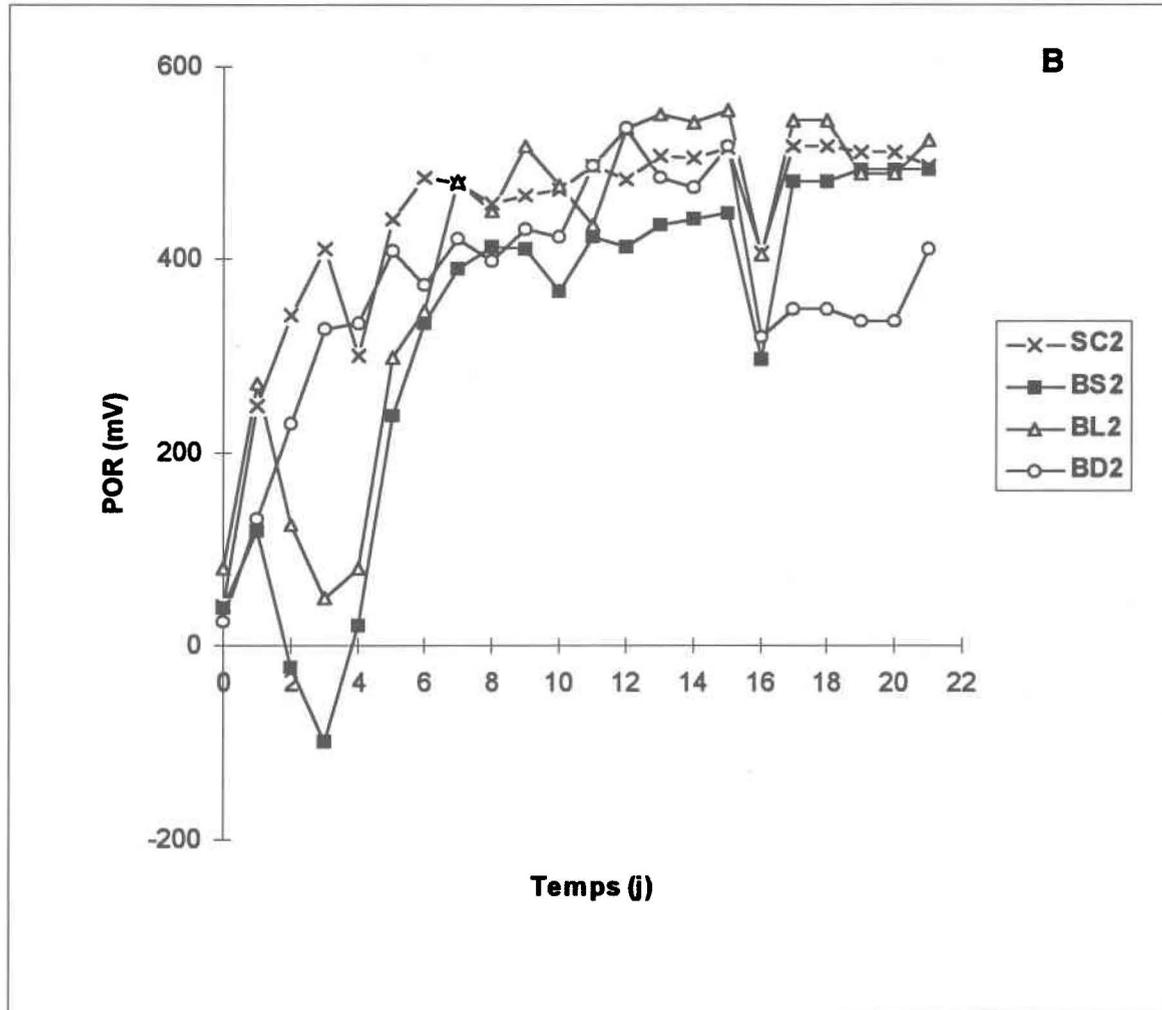


**Figure 7.2** Effet de la concentration en MES sur la baisse de pH et la production de sulfates pendant la biolixiviation-stabilisation des boues:

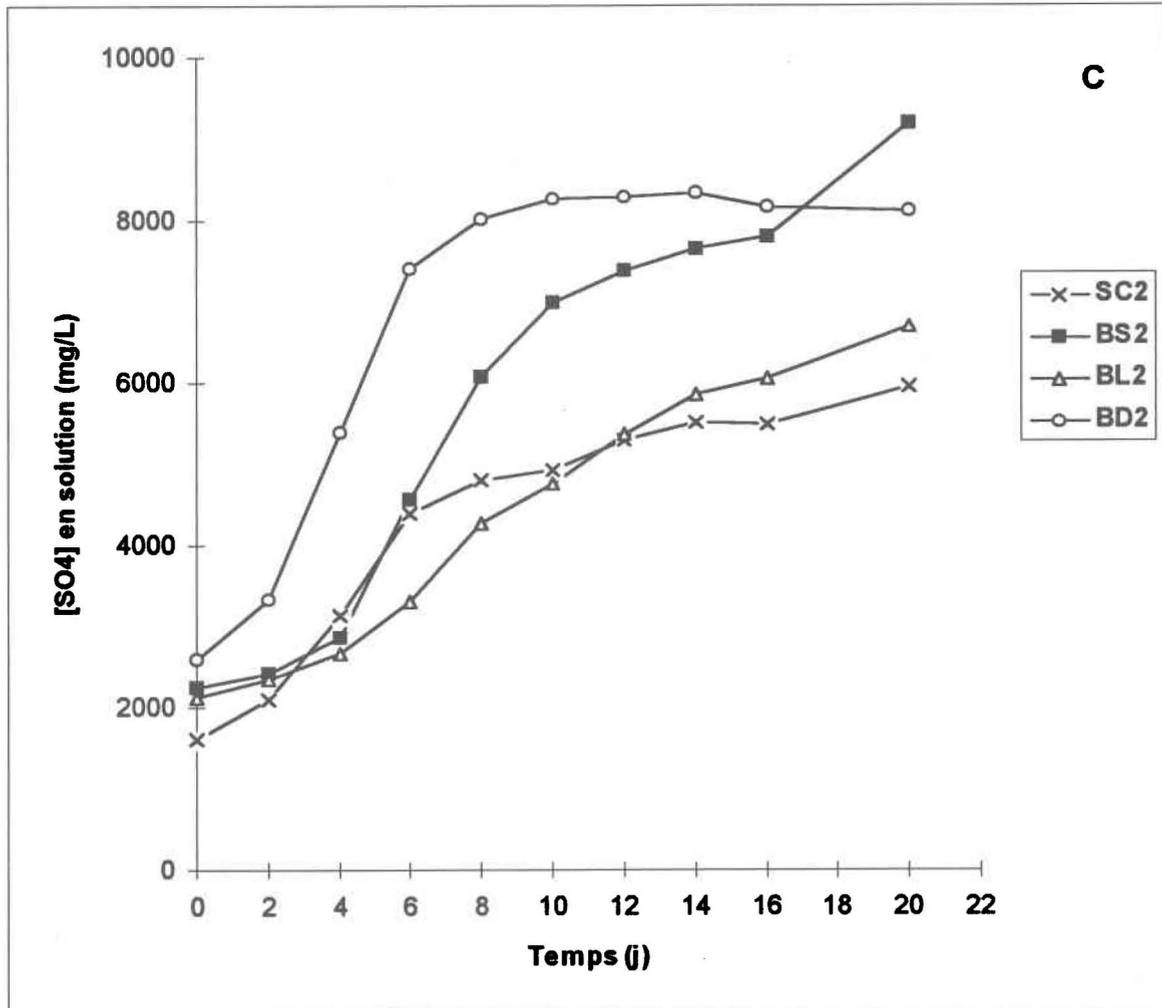
- (A): première série d'essais.
- (B): deuxième série d'essais.



**Figure 7.3A** Évolution du pH lors de la biolixiviation-stabilisation des boues SC2, BS2, BL2 et BD2 (deuxième série d'essais).



**Figure 7.3B** Évolution du POR lors de la biolixiviation-stabilisation des boues SC2, BS2, BL2 et BD2 (deuxième série d'essais).



**Figure 7.3C** Évolution de la concentration en sulfates lors de la biolixiviation-stabilisation des boues SC2, BS2, BL2 et BD2 (deuxième série d'essais).

### 7.3 Réduction des solides:

#### 7.3.1 Première série d'essais

Les réductions des MES et des MVS sont respectivement présentées aux figures 7.4A et 7.4B. Après 16 jours de stabilisation aérobie conventionnelle, ces réductions étaient respectivement, pour les boues SC1, BS1, BL1 et BD1, de 27%, 10%, 26%, 16% pour les MES et de 35%, 17%, 29%, 24% pour les MVS. La réduction des MVS dépend du rapport des concentrations initiales des MVS<sub>B</sub> sur les MVS ([MVS<sub>B</sub>]<sub>i</sub>/[MVS]<sub>i</sub>), lequel était respectivement pour les boues SC1, BS1, BL1 et BD1, de 0.43, 0.23, 0.36 et 0.29. Cette réduction des MVS augmente linéairement avec le rapport [MVS<sub>B</sub>]<sub>i</sub>/[MVS]<sub>i</sub> des boues. L'équation de la droite obtenue pour les 16 premiers jours de stabilisation aérobie conventionnelle (fig. 7.5A) peut être écrite sous la forme:

$$[\% \text{ réd. MVS}] = 87.8 (\pm 26.0) [\text{MVS}_B]_i / [\text{MVS}]_i - 2.5 (\pm 8.7) \quad (r^2 = 0.99)$$

Il est important de signaler qu'en fin de traitement, les concentrations en MES et en MVS sont restées relativement constantes pendant plusieurs jours (entre le 12<sup>ème</sup> et le 16<sup>ème</sup>, ce qui montre que les boues étaient bien stabilisées dans chacun des bioréacteurs). Les réductions totales observées, 11 jours après l'inoculation de ces boues déjà stabilisées (c'est à dire au 27<sup>ème</sup> jour de traitement), étaient respectivement de 46%, 18%, 34% et 27% (MES) et 57%, 40%, 44% et 41% (MVS). Les réductions supplémentaires observées pour les MES (19%; 8%; 8% et 11%) et les MVS (22%; 23%; 15% et 17%) seraient principalement dues au phénomène d'acidification du milieu (pendant plusieurs jours), provoquant ainsi une lyse bactérienne et un relargage de la matière organique biodégradable en solution. Dans ce cas, l'équation de la droite obtenue après 27 jours de traitement (stabilisation aérobie suivie biolixiviation-stabilisation) (fig. 7.5A) peut être écrite sous la forme:

$$[\% \text{ réd. MVS}] = 81.7 (\pm 120.4) [\text{MVS}_B]_i / [\text{MVS}]_i + 18.8 (\pm 40.4) \quad (r^2 = 0.81)$$

Il faut cependant préciser qu'une analyse statistique des régressions, effectuée pour un seuil de confiance de 95%, ne montre aucune différence entre les deux droites dont l'ordonnée à l'origine peut être nulle.

Par ailleurs, les concentrations en ST et en SV, après s'être stabilisées pendant plusieurs jours lors de la stabilisation conventionnelle, ont commencé à augmenter par la suite, à cause de la production de sulfates au cours de la biolixiviation. Cette stabilisation

suivie d'une augmentation n'était plus observée après soustraction des sulfates. Dans ce cas, les valeurs de pourcentage de réduction de  $[ST - SO_4]$  et  $[SV - SO_4]$  étaient très voisines de celles des MES et MVS, et étaient respectivement de 47%, 20%, 35% et 27%, et 61%, 40%, 44% et 43%. D'autres valeurs étaient aussi comptabilisées avec les ST et les SV durant le phénomène d'acidification (métaux lourds et matière organique solubilisés), mais ces valeurs étaient négligeables par rapport aux sulfates produits.

### 7.3.2 Deuxième série d'essais

Les réductions des MES et des MVS sont présentées aux figures 7.4C et 7.4D, et étaient respectivement, pour les boues SC2, BS2, BL2 et BD2, de 55%, 35%, 33%, 35% pour les MES, et 60%, 47%, 43%, 43% pour les MVS. Nous remarquons que ces réductions se rapprochaient de celles obtenues lors de la première série d'essais où la biolixiviation était effectuée sur des boues déjà stabilisées pendant 16 jours.

Ces essais ont mis en évidence l'apport supplémentaire dû à l'effet de la forte acidification (pendant plusieurs jours), quant à la réduction des MES et MVS lors de la stabilisation des boues. Dans ce cas, la réduction des MVS dépend de plusieurs paramètres dont le pH et le rapport des concentrations initiales des MVS<sub>B</sub> sur les MVS  $[MVS_B]_i/[MVS]_i$ , lequel était respectivement pour les boues SC2, BS2, BL2 et BD2, de 0.63, 0.45, 0.52 et 0.43. L'équation de la droite obtenue après 20 jours de biolixiviation-stabilisation (fig. 7.5B) peut être écrite sous la forme:

$$[\% \text{ réd. MVS}] = 75.7 (\pm 143.6) [MVS_B]_i/[MVS]_i + 9.8 (\pm 73.6) \quad (r^2 = 0.72)$$

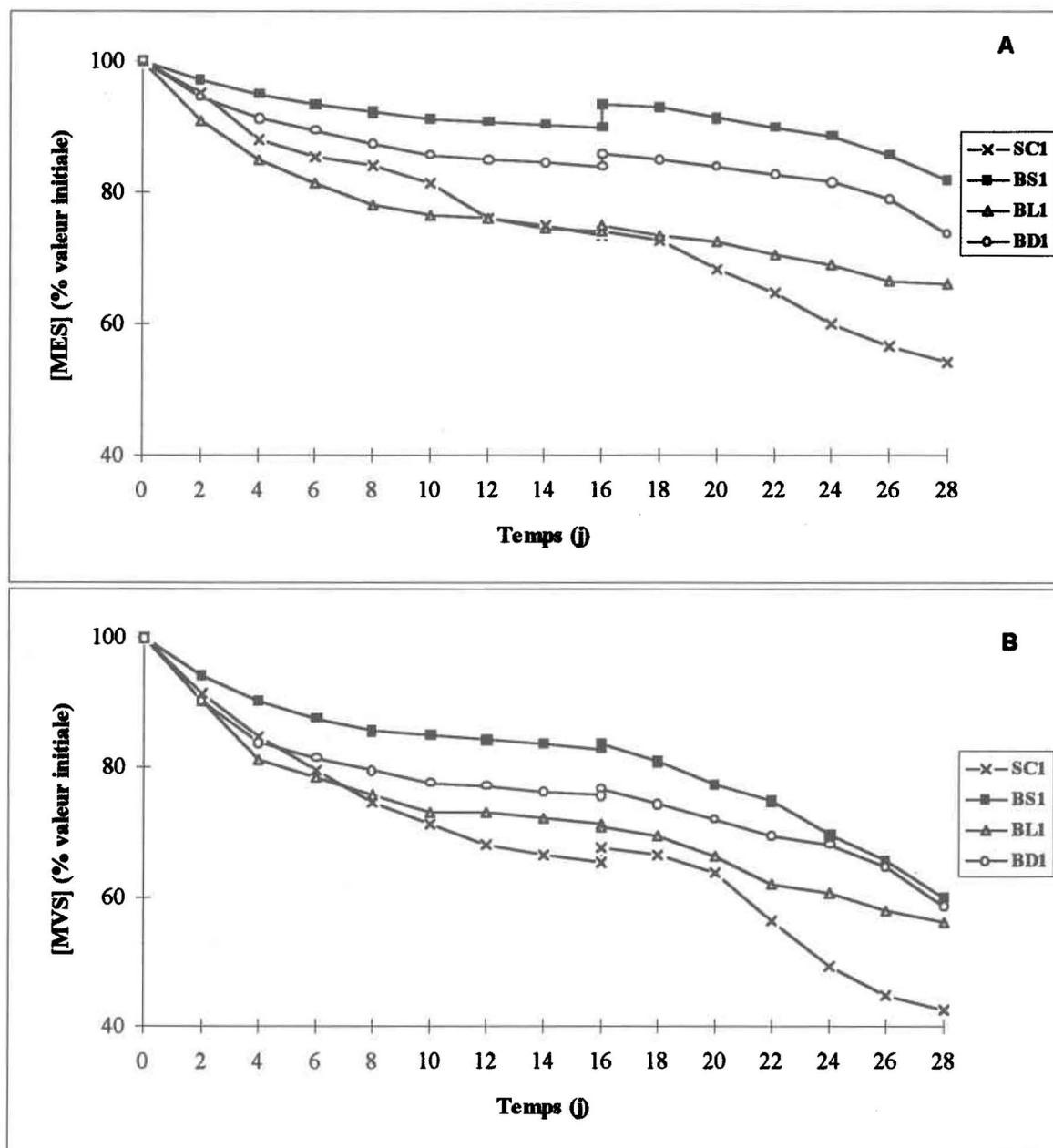
La faible dégradation de MVS observée pour la boue BL2 ( $[MVS_B]_i/[MVS]_i = 0.52$ ; pH = 4.0) par rapport à la droite tracée à la figure 7.5C serait due à l'absence de dénitrification.

Par ailleurs, dans le cas des deux séries d'essais, la réduction des MVS des boues SC1, BS1, BL1, BD1, et SC2, BS2, BL2 et BD2, l'équation de la droite obtenue après biolixiviation-stabilisation (fig. 7.5C) peut être écrite sous la forme:

$$[\% \text{ réd. MVS}] = 41.9 (\pm 42.2) [MVS_B]_i/[MVS]_i + 29.4 (\pm 18.3) \quad (r^2 = 0.50)$$

Tout comme pour les MES et les MVS, les concentrations en ST et en SV diminuaient légèrement en début d'expérience pour se stabiliser et augmenter ensuite à cause de la production de sulfates au cours de la biolixiviation. Cette augmentation n'était

plus observée après soustraction des sulfates, et les valeurs de pourcentage de réduction pour [ST - SO<sub>4</sub>] et pour [SV - SO<sub>4</sub>] étaient respectivement pour les boues SC2, BS2, BL2 et BD2, de 51%, 31%, 28%, et 31%, et de 56%, 37%, 30% et 35%.



**Figure 7.4A/ B** Réduction des MES et MVS lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues SC1, BS1, BL1 et BD1 (première série d'essais).

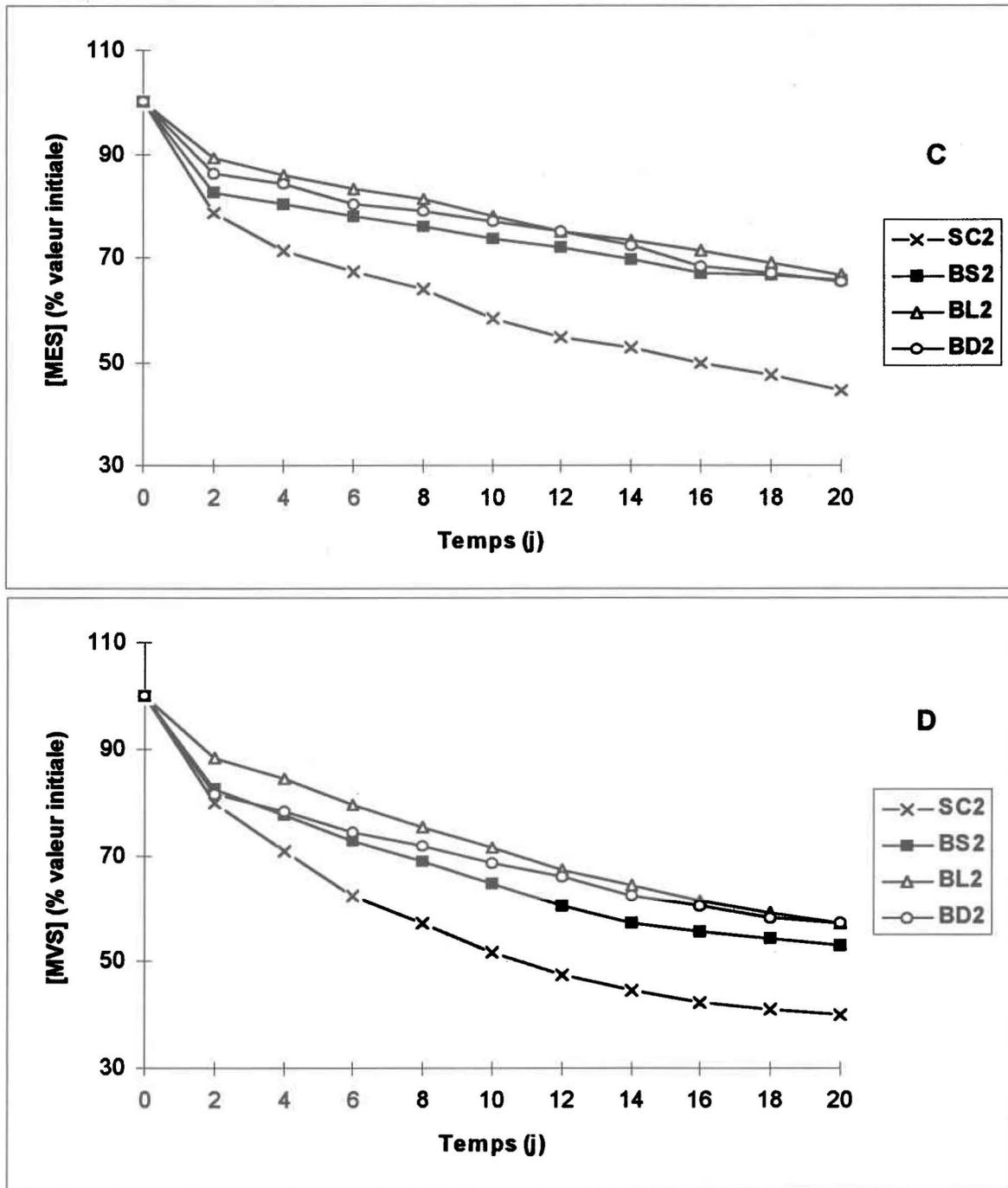
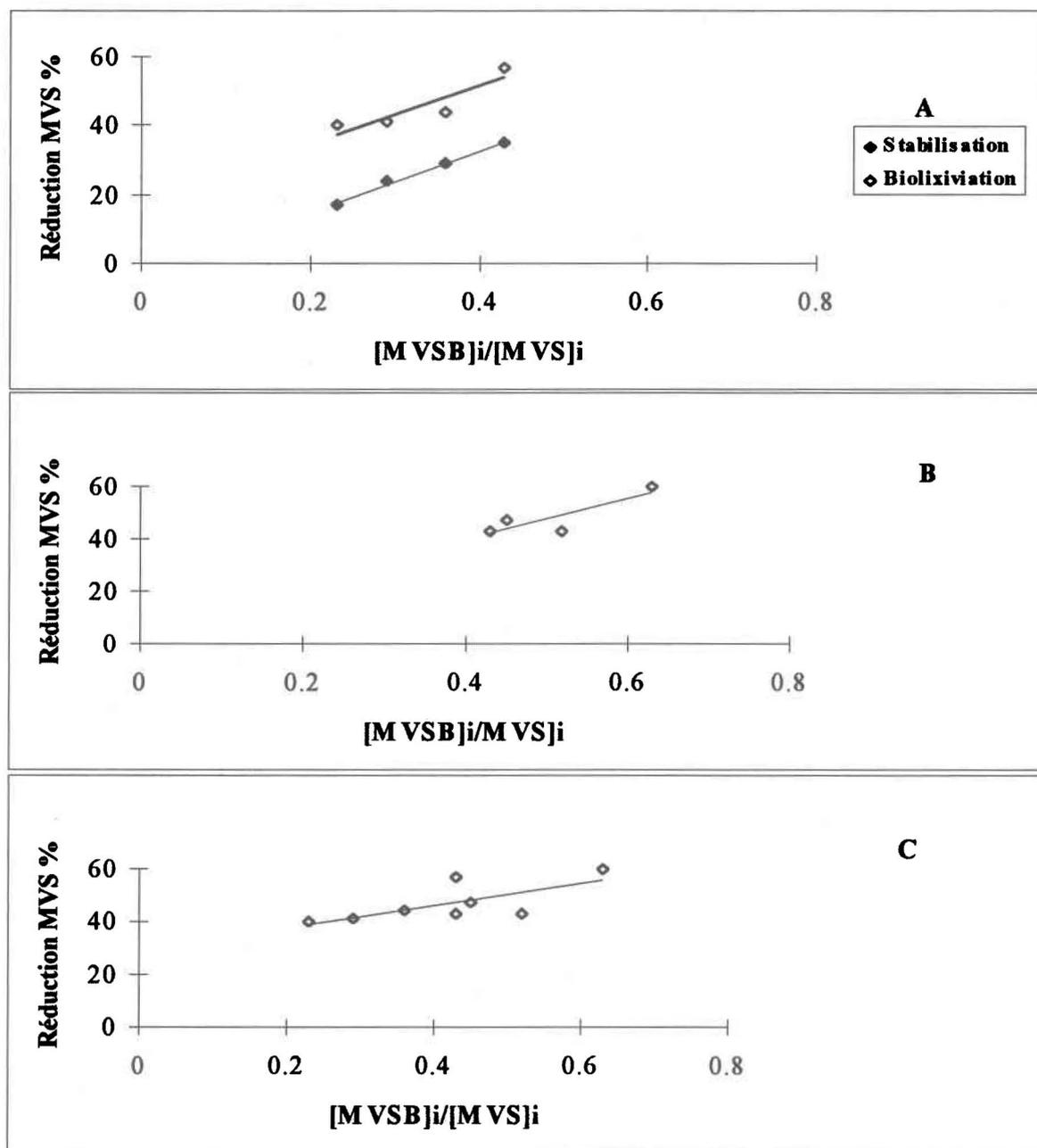


Figure 7.4C/ D Réduction des MES et MVS lors de la biolixiviation-stabilisation des boues SC2, BS2, BL2 et BD2 (deuxième série d'essais).



**Figure 7.5** Variation du taux de réduction des MVS en fonction du rapport  $[M VSB]_i/[M VS]_i$  des boues:

- (A): lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues SC1, BS1, BL1 et BD1 (première série d'essais).
- (B): lors de la biolixiviation-stabilisation des boues SC2, BS2, BL2 et BD2 (deuxième série d'essais).
- (C): lors de la biolixiviation-stabilisation des boues SC1, BS1, BL1, BD1, et SC2, BS2, BL2 et BD2 (première et deuxième séries d'essais).

#### 7.4 Cinétiques microbiologiques de digestion

La cinétique d'oxydation des boues biologiques, évaluée dans notre cas par la réduction des matières volatiles en suspension biodégradables (MVSB) (annexe 3.a), correspond approximativement à celle d'une réaction chimique du premier ordre (Eckenfelder, 1956):

$$-dX/dt = k_d X$$

où:

dt: période de temps

$k_d$ : constante de dégradation

$X_0$ : concentration de matière organique biodégradable au temps  $t = 0$ .

$X_t$ : concentration de matière organique biodégradable au temps  $t$ .

L'intégration de cette équation entre des limites définies permet l'obtention de l'équation suivante:  $(\ln (X_0/X_t) = k_d.t)$  qui est employée pour déterminer la constante de dégradation ( $k_d$ ) de la matière organique (constante de déclin des cellules actives) dans le bioréacteur. Cette constante peut être exprimée selon divers critères de réduction de la matière organique (DBO<sub>5</sub>, SV, MVS, MVSB...). Dans notre cas, vu le taux de réduction des MVS, nous pensons pouvoir considérer que la réduction obtenue correspond à 100% de la quantité de matière organique biodégradable initialement disponible.

Lors de la digestion des boues, en représentant, pour chaque boue,  $\ln (X_0/X_t)$  en fonction de  $t$ , nous obtenons des droites dont les pentes représentent les constantes de dégradation ( $k_d$ ), pour chacune des boues. Les résultats obtenus (à  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ ) lors de la stabilisation conventionnelle du premier essai et de la biolixiviation-stabilisation du deuxième essai sont présentés au tableau 7.3.

Les cinétiques de réduction des solides lors de digestions aérobies de boues primaires ou de mélange de boues primaires et secondaires donnent des valeurs de  $k_d$  comprises entre  $0.05$  et  $0.08 \text{ j}^{-1}$ , à  $20^\circ\text{C}$  (D'Antonio, 1983; Ganczarczyk *et al.*, 1980; Reynolds, 1982).

**Tableau 7.3** Valeurs des constantes de dégradation obtenues pour les différentes boues lors de la stabilisation aérobie (première série d'essais) et de la biolixiviation-stabilisation (deuxième série d'essais).

	Première série d'essais				Deuxième série d'essais			
	SC1	BS1	BL1	BD1	SC2	BS2	BL2	BD2
$k_d$ ( $j^{-1}$ )	0.11	0.078	0.099	0.075	0.12	0.12	0.071	0.078
$r^2$ (n=9)	0.99	0.97	0.97	0.97	0.99	0.99	0.99	0.99

Les valeurs de  $k_d$  obtenues lors de la digestion aérobie conventionnelle des boues SC1, BS1, BL1 et BD1, ainsi que celles obtenues lors de la biolixiviation-stabilisation des boues SC2, BS2, BL2 et BD2 sont présentées au tableau 7.3. A l'exception de la boue BL2, où le phénomène de dénitrification n'était pas observé, les valeurs obtenues lors de la biolixiviation-stabilisation des boues étaient supérieures à celles obtenues lors de la stabilisation conventionnelle des boues. Par ailleurs, les quantités de MVS biodégradées étaient plus importantes dans le cas de la biolixiviation-stabilisation. En effet, dans le cas de la digestion aérobie conventionnelle, les valeurs de MVS<sub>B</sub> pour les boues SC1, BS1, BL1 et BD1 étaient respectivement de 7.4, 6.7, 7.9 et 6.0 g/L, alors que dans le cas de la biolixiviation-stabilisation des boues SC2, BS2, BL2 et BD2, ces valeurs étaient de 9.4, 11.6, 9.9 et 10.8 g/L. La différence proviendrait en fait de l'effet de l'acidification prolongée du milieu qui aurait provoqué la lyse bactérienne ainsi que l'hydrolyse de la matière organique non biodégradable, produisant ainsi une solubilisation et une disponibilité supplémentaires de la matière organique biodégradable, ce qui expliquerait les valeurs plus importantes de  $k_d$ .

Pour comparer les valeurs de  $k_d$ , il faut prendre en considération plusieurs facteurs: le pH du milieu, le type de boue, les valeurs initiales des MVS et MVS<sub>B</sub>, ainsi que celle du rapport MVS<sub>B</sub><sub>0</sub>/MESV<sub>0</sub>. Il est difficile de comparer les valeurs de  $k_d$  obtenues lors de la digestion aérobie conventionnelle avec celles obtenues lors de la biolixiviation-stabilisation des boues où le phénomène d'acidification provoquait, à lui seul, une lyse bactérienne (Meunier *et al.*, 1995), et donc un apport supplémentaire de matière biodégradable, surtout à la fin du traitement. Ceci se traduit par une augmentation de la valeur apparente de  $k_d$  lors de la biolixiviation-stabilisation.

### 7.5 Pouvoir acidophile de la boue déjà lixiviée

A la fin de chaque série d'essais en bioréacteurs il était important de vérifier la présence de soufre résiduel non oxydé, et ce, en mesurant le pouvoir acidophile de chaque boue déjà lixiviée. Ces essais étaient réalisés en erlenmeyers de 500 mL, où 200 mL de chaque boue déjà lixiviée en bioréacteur étaient introduits, à pH 7. Les résultats obtenus pour les boues déjà lixiviées lors de la deuxième série d'essais (SC2, BS2, BL2 et BD2) montraient une très faible réacidification de ces dernières (fig. 7.6). Ceci serait plutôt dû au phénomène de nitrification (Reynolds, 1982; Martin, 1979) puisque, après 30 jours d'incubation, la production de nitrates était respectivement, dans les quatre SC2, BS2, BL2 et BD2 de 236, 306, 0 et 328 mg/L, et le pH final de 5.94, 6.02, 6.64 et 5.42.

### 7.6 Solubilisation des métaux

La forte chute de pH observée dans les différents bioréacteurs a entraîné une solubilisation importante des métaux. Les taux de solubilisation des différents éléments variaient selon la nature chimique de ces derniers: Cd: 83 à 100%, Cr: 34 à 46%, Cu: 61 à 100%, Fe: 17 à 49%, K: 32 à 69%, Mn: 91 à 100%, Ni: 57 à 84%, Pb: 17 à 44%, Zn: 83 à 96%; P: 33 à 69%, et les résultats obtenus sont présentés au tableau 7.4. Les concentrations finales en cuivre et en nickel (qui dépassaient initialement les normes) des boues ainsi produites étaient nettement inférieures aux normes préconisées par le Gouvernement du Québec (1991) pour la disposition des boues en agriculture.

L'analyse de métaux effectuée initialement a montré que ces derniers se trouvaient majoritairement dans la phase solide des boues. Ces métaux particuliers peuvent exister sous différentes formes (Lawson *et al.*, 1984; Rudd *et al.*, 1988; Lake *et al.*, 1989):

- adsorbés aux surfaces inorganiques ou aux surfaces cellulaires (mortes ou vivantes),
- associés à la biomasse microbienne intracellulaire (vivante ou moribonde mais intacte),
- co-précipités avec les oxydes de Fe, Mn ou Al (dans le cas de boues aérobies),
- précipités sous forme de sulfates ou de phosphates (dans le cas de boues aérobies), ou de sulfures (dans le cas de boues anaérobies).

A la fin de la biolixiviation-stabilisation (pH voisin de 2.0), l'acidité du milieu provoquerait l'éclatement des floccs bactériens, la lyse des membranes cellulaires d'une

partie importante de la biomasse présente, et permettrait aussi la solubilisation de certains métaux initialement associés aux solides. Compte tenu du pH très acide, il est peu probable que les métaux mono ou bivalents restent adsorbés à la biomasse. Ceci expliquerait clairement la solubilisation importante de certains métaux tels que le Cu, le Cd, le Zn, le Mn, le Ni et le K. Par ailleurs, les faibles taux de solubilisation du fer, du phosphore, du chrome et du plomb seraient dus à leur précipitation, suite à l'aération continue des boues, et à la production de sulfates en grandes concentrations. Par exemple, si l'aération permet l'oxydation et la précipitation du fer (surtout tôt dans le processus, avant que le pH ne devienne trop acide, l'oxydation du fer étant grandement ralentie par l'acidification), ceci entraînerait la sorption et la coprécipitation du phosphate. Signalons que la sorption du phosphate sur les oxydes de fer est favorisée à bas pH. De même, la présence de sulfates permettrait la formation et la précipitation de sulfates de plomb ( $\text{PbSO}_4$ ). La situation avec le chrome est cependant moins claire. En effet, dans les conditions qui prévalent à la fin de la biolixiviation-stabilisation, tout le chrome hexavalent initialement présent devrait se trouver réduit en chrome trivalent. Le Cr(III) peut en fait former un sulfate "insoluble" ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ) en présence d'un excès de sulfate et à des pH inférieurs à 2.5 (Degrémont, 1989; Handbook of Chemistry and physics, 1995-1996). Cependant, le produit de solubilité de ce sulfate "insoluble" ne semble pas exister dans les compilations réputées de données thermodynamiques comme la base NIST (Smith et Martell, 1993). Par ailleurs, le  $\text{Cr}^{3+}$  ayant un rapport {charge/rayon} élevé et étant reconnu pour sa tendance à s'adsorber très fortement à des surfaces solides (CNRC, 1977), il est également possible que le chrome soit retenu dans les boues résiduelles par des réactions de sorption. Notons aussi que le taux de solubilisation du potassium, un cation monovalent, est inférieur à ceux pour plusieurs cations bivalents ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ); cette observation laisse entendre qu'il doit y rester des cellules bactériennes intactes, malgré le pH très acide (il est impensable que le  $\text{K}^+$  soit retenu dans les boues par sorption à un pH de 2). Or, si le  $\text{K}^+$  peut être retenu dans les boues à l'intérieur de cellules intactes, il est également permis de croire que le Cr puisse s'y trouver également.

Tous les arguments avancés jusqu'ici ont comme élément commun l'idée que le Cr résiduel dans les boues se présente sous forme de Cr(III), comme prédit par la modélisation thermodynamique. Si, par contre, le Cr existait dans les boues comme Cr(VI), c'est-à-dire comme anion, alors sa sorption à la surface des boues serait favorisée à des pH acides. Dans cette optique, une étude réalisée sur l'adsorption de différents métaux sur la sciure de pin rouge non traité a montré que l'adsorption du Cu augmentait

avec le pH alors que celle du Cr(VI) augmentait lorsque le pH diminuait (Bryant *et al.*, 1992).

La modélisation des équilibres chimiques a été utilisée dans le but d'identifier les différentes espèces chimiques susceptibles de se former dans les boues après biolixiviation, et de trouver une explication physico-chimique à la faible solubilisation du Cr et du Pb. Le modèle d'équilibres chimiques MINEQL+ (Schecher et McAvoy, 1994) a été utilisé. Dans sa plus simple forme, ce modèle considère les réactions de complexation/décomplexation, d'oxydation/réduction et de précipitation/dissolution, c'est-à-dire les réactions auxquelles sont soumis les divers cations et anions présents dans les boues. Il faut souligner que, par définition, ce genre de modèle suppose que le système à simuler est à l'équilibre; il ne tient pas compte de la cinétique des réactions. De plus, les simulations avec le modèle n'ont pas considéré la matière organique dissoute ou solide présente dans le milieu.

Afin que le modèle puisse établir sous quelle forme se trouvent les différents métaux à l'équilibre, il faut introduire le pH, les concentrations molaires totales des métaux ainsi que celles des anions. Deux types de données d'entrée ont été employés: dans un premier temps, on a introduit les concentrations molaires totales contenues dans les boues entières, avant l'étape de biolixiviation (ces valeurs sont celles obtenues après une digestion chimique complète des boues) (Annexe 5.a); dans un second temps, on s'est servi des concentrations molaires totales mesurées dans la phase liquide à la fin de la biolixiviation (Annexe 5.b). Dans le premier cas, lorsque les concentrations molaires totales des métaux contenus initialement dans les boues sont considérées, le modèle prédit la précipitation du fer ( $\text{FePO}_4$ ), du phosphore ( $\text{FePO}_4$  et  $\text{Ca}_2\text{OHPO}_4$ ) et du plomb ( $\text{PbSO}_4$ ), alors que le chrome reste en solution ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Des résultats légèrement différents sont obtenus lorsque l'on introduit les concentrations molaires (en métaux et en anions) mesurées en solution après biolixiviation: le modèle indique la précipitation du fer comme jarosite ( $\text{Fe}_3\text{K}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), du phosphore ( $\text{Ca}_2\text{OHPO}_4$ ) et du plomb ( $\text{PbSO}_4$ ); de nouveau le chrome reste en solution ( $\text{Cr}^{3+}$ ).

L'accord entre les prévisions du modèle et les observations est acceptable pour le Fe, le P et le Pb; malgré la complexité du système de boues activées, et en dépit du fait que le modèle ne tienne pas compte des interactions des solutés avec la matière organique dissoute ou solide, la modélisation semble offrir une explication satisfaisante quant à la faible solubilisation du fer, du phosphore et du plomb. La situation avec le chrome est moins satisfaisante, mais ceci reflète peut-être des carences dans la banque de données thermodynamiques qui fait partie intégrante du modèle. En effet, le produit de solubilité

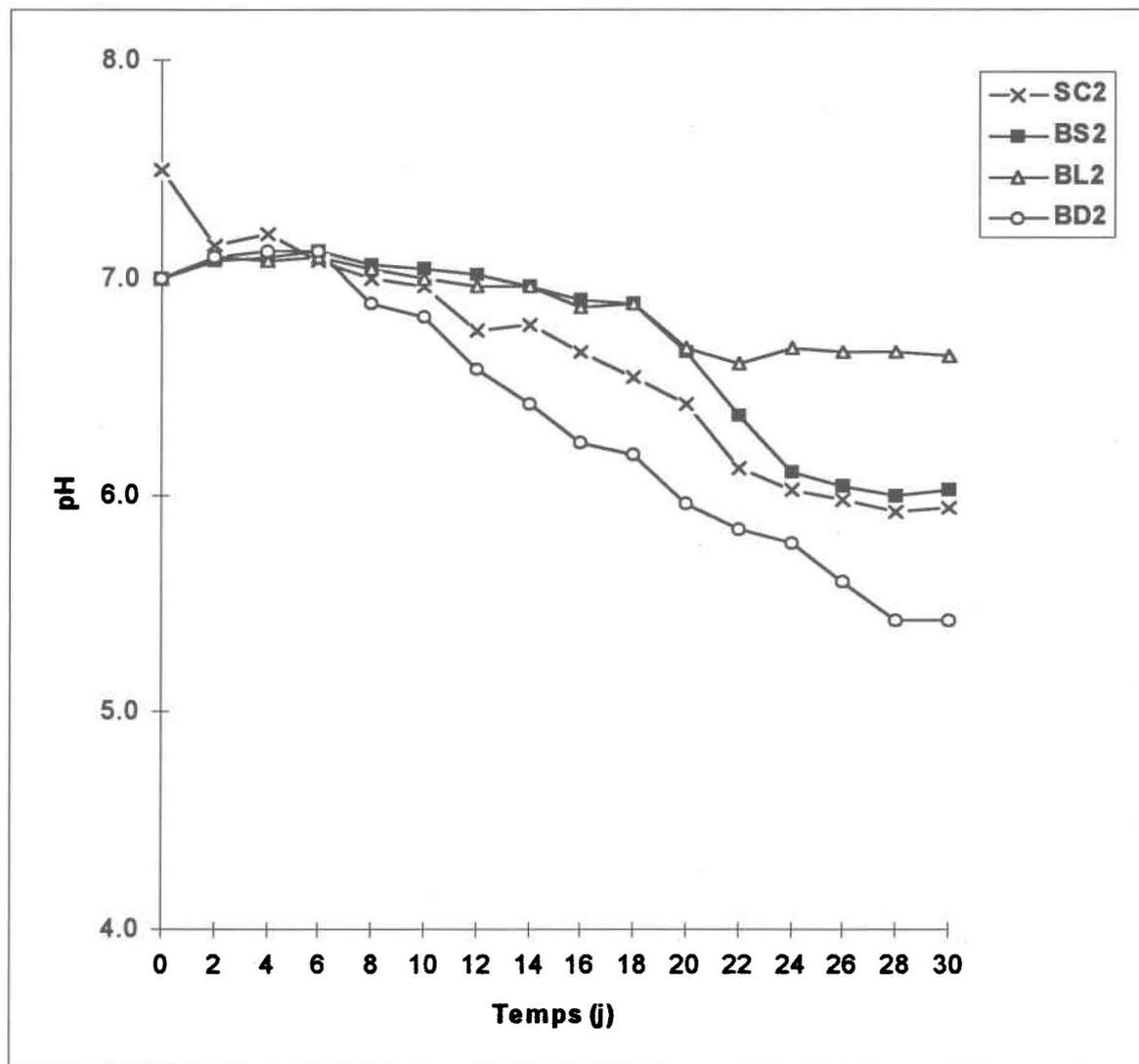
pour le  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$  ne figure pas dans le fichier thermodynamique du modèle MINEQL+; les prévisions du modèle, à l'effet que le Cr devrait passer en solution, ne sont donc guère surprenantes. Est-ce que l'absence d'une valeur pour  $K_s$  traduit une grande solubilité pour le  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , ou encore un manque de consensus quant à la valeur réelle de cette constante? S'agit-il plutôt d'un oubli de la part des concepteurs du modèle? Sans réponse satisfaisante à ces questions, on se limite ici à signaler le manque de concordance entre les prévisions du modèle et les observations empiriques.

**Tableau 7.4** Solubilisation des métaux à la fin de la première et de la deuxième séries d'essais de biolixiviation-stabilisation.

<i>Solubilisation des métaux (%) (première série d'essais)</i>									
<i>Boue</i>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<i>SC1</i>	83	44	96	48	66	100	83	43	83
<i>BS1</i>	96	46	100	49	65	97	82	18	95
<i>BL1</i>	100	34	81	41	55	97	57	17	93
<i>BD1</i>	100	42	96	42	49	99	84	42	95

<i>Solubilisation des métaux (%) (deuxième série d'essais)</i>									
<i>Boue</i>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<i>SC2</i>	100	43	97	39	41	97	83	40	92
<i>BS2</i>	100	41	97	17	69	98	83	44	96
<i>BL2</i>	96	43	96	45	32	98	82	43	96
<i>BD2</i>	100	37	61	29	63	91	82	42	83



**Figure 7.6** Vérification du pouvoir acidophile des boues SC2, BS2, BL2 et BD2 déjà lixiviées en bioréacteur de type colonne avec recirculation interne et dont le pH a été ramené à 7.0. Variation du pH au cours du temps.

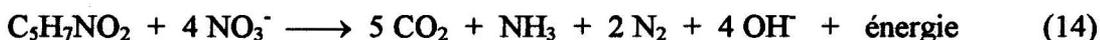
## 7.7 Évolution de l'azote

### 7.7.1 Première série d'essais

Pendant les premiers jours de stabilisation aérobie des boues, une baisse de l'azote ammoniacal (fig. 7.7A) et une production de nitrates (fig. 7.7B) dans les boues SC1, BS1 et BD1 étaient observées. L'élimination de l'azote ammoniacal et la production de nitrates dans ces boues seraient dues à la présence, dans le milieu, de bactéries nitrifiantes, capables d'oxyder l'azote ammoniacal en nitrates. Ce phénomène qui n'était pas observé dans la boue BL1, où la concentration en azote ammoniacal restait constante, alors que les nitrates étaient totalement absents (figs. 7.7A et 7.7B), serait dû à l'absence de bactéries nitrifiantes dans le milieu (BL1) ou à la présence d'inhibiteurs (métaux lourds ou autres composés organiques) de nitrification (Benmoussa, 1983; Benmoussa *et al.*, 1986a, 1986b). Par ailleurs, la concentration en azote des nitrates produits par la boue SC1 est plus importante que celle de l'azote ammoniacal éliminé. Ceci serait dû à une production soutenue de l'ion ammonium (ammonification), difficile à mesurer. Dans ce cas il est donc difficile de quantifier le phénomène de nitrification-dénitrification dans le milieu.

Après addition de soufre et inoculation de chacune des boues SC1, BS1, BL1 et BD1, il s'est produit un phénomène très important d'élimination des nitrates dans les boues SC1 et BS1, alors que dans les boues BL1 et BD1, les concentrations en nitrates étaient restées respectivement nulle et constante. Parallèlement à ces observations, une création de zones anaérobies était observée visuellement dans les bioréacteurs C1, C2 et C3 contenant respectivement les boues SC1, BS1 et BL1; ces zones anaérobies n'étaient pas observées dans le bioréacteur C4 (boue BD1).

Nous pensons que cette élimination de nitrates serait due à un phénomène de dénitrification biologique. Cette dénitrification peut être réalisée en conditions anoxiques par les bactéries à métabolisme respiratoire (Desjardin et Lessard, 1992; Kim et Hao, 1990; Jenkins et Mavinic, 1989a, 1989b), selon la réaction:



ou encore par des bactéries autotrophes dénitrifiantes (*Thiobacillus dénitrificans*) qui utilisent le soufre élémentaire comme substrat (Payne et Grant, 1981; Blécon *et al.*, 1983). Ce phénomène de dénitrification permet un enlèvement significatif de l'azote total dans la boue traitée, et conduit à l'absence totale des nitrates dans le lixiviat des boues lixiviées. Il peut aussi contribuer à augmenter le taux de réduction des MVS, tout en économisant sur

les coûts associés à l'aération nécessaire à la digestion des boues. En effet, grâce à ces conditions anoxiques, et pour une même efficacité de stabilisation, les coûts associés à l'aération peuvent être sensiblement moins élevés (jusqu'à 42% moins d'air) que ceux nécessaires pour une stabilisation aérobie conventionnelle seule (Desjardin et Lessard, 1992; Jenkins et Mavinic, 1989a).

### 7.7.2 Deuxième série d'essais

Lors de cet essai, le pH initial dans chacun des bioréacteurs étant inférieur à 5.0, il ne pouvait s'y produire de phénomène de nitrification; ce phénomène est en effet inhibé lorsque le pH est inférieur à 5.0, et aussi par la présence de cations de métaux lourds ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ..) ou autres composés organiques tels que le phénol ou chlorophénols (Benmoussa, 1983; Benmoussa *et al.*, 1986a, 1986b).

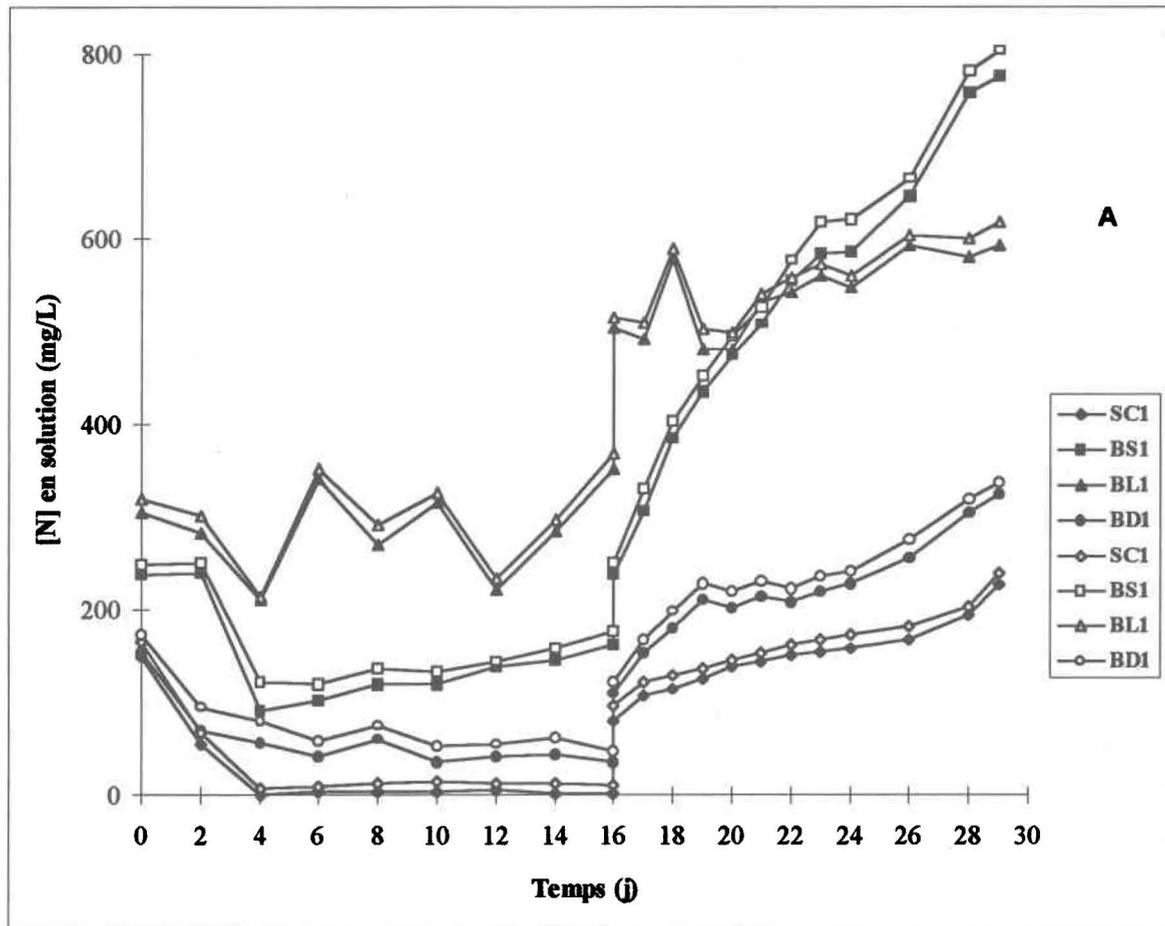
Les résultats obtenus lors de ces essais confirmaient ceux obtenus précédemment quant au rôle de l'anaérobiose lors de la dénitrification. En effet, dans ce cas, la création de zones anaérobies dans le bioréacteur C4 (ce qui n'était pas observé lors de la première série d'essais) a conduit à une élimination totale des nitrates dans ce dernier.

Il est important de mentionner que l'azote Kjeldahl (NTK) en solution se trouvait surtout sous forme de  $\text{NH}_4$  (fig. 7.7C), que l'azote organique se trouvait en faibles quantités, et que la grande partie de NTK restait dans la phase solide des boues.

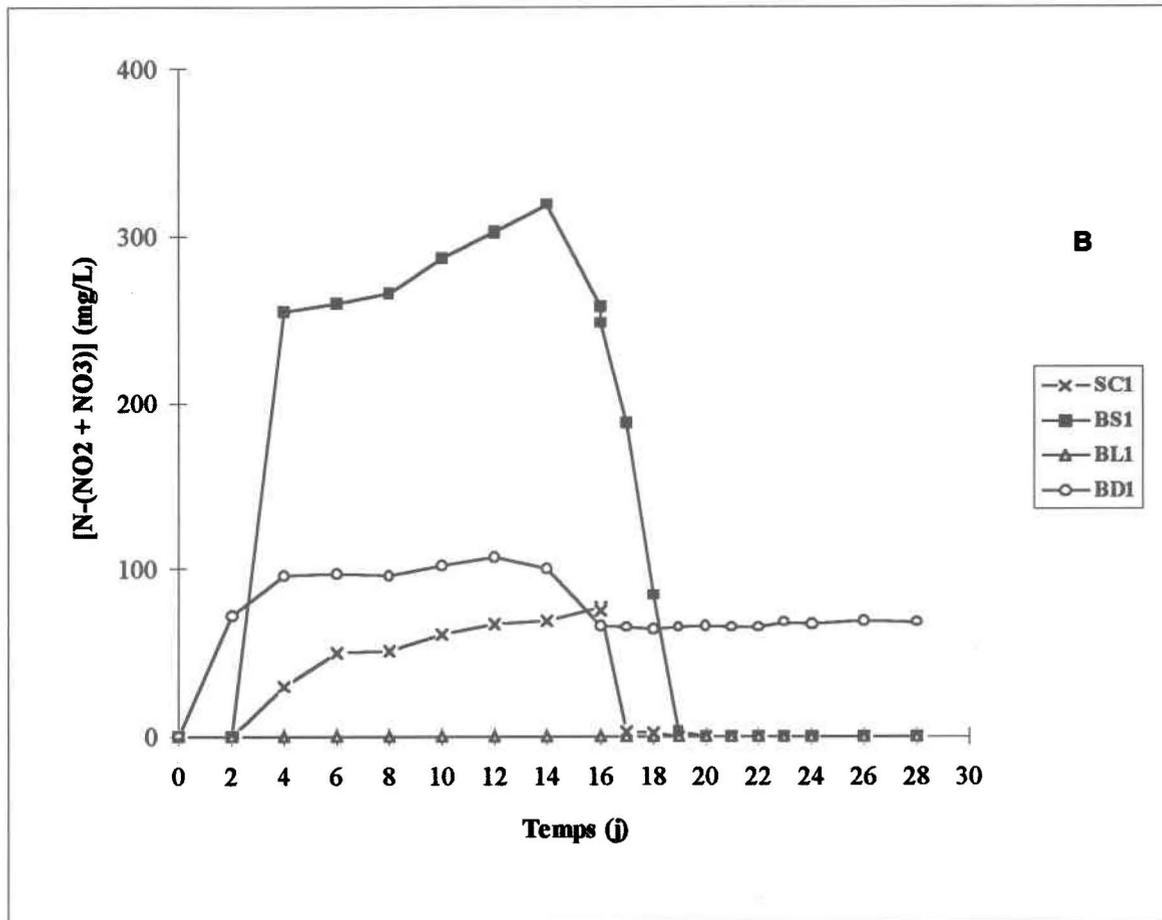
Les tableaux 7.5A et 7.5B montrent que le NTK et le  $\text{NH}_4$  étaient sensibles à la baisse du pH et passaient en solution en quantités assez importantes lors du processus de biolixiviation-stabilisation. Cette importante solubilisation était due à la baisse importante du pH du milieu (Fig. 7.3A). Les concentrations finales retrouvées dans le lixiviat pouvaient toutefois demeurer acceptables si un contrôle était exercé lors de la biolixiviation. En effet, en plus du rôle du pH du milieu, lequel doit être très voisin de 2.0, le temps de biolixiviation est aussi d'une importance capitale (plus la boue restait en milieu très acide, plus son azote se libérait sous forme d'ammoniac).

Parallèlement à ces essais en bioréacteurs, des essais étaient réalisés en erlenmeyers de 500 mL, où 180 mL de boue stabilisée provenant de chacun des bioréacteurs étaient introduits avec 20 mL (10%) d'inoculum et 1 g (5g/L) de soufre élémentaire. Les résultats obtenus montraient une augmentation de l'azote ammoniacal pour les boues BS et BD, une augmentation puis stabilisation pour la boue BL, et une stabilisation pour la boue SC (fig. 7.8A). Aussi, contrairement à ce qui avait été obtenu en bioréacteurs, les

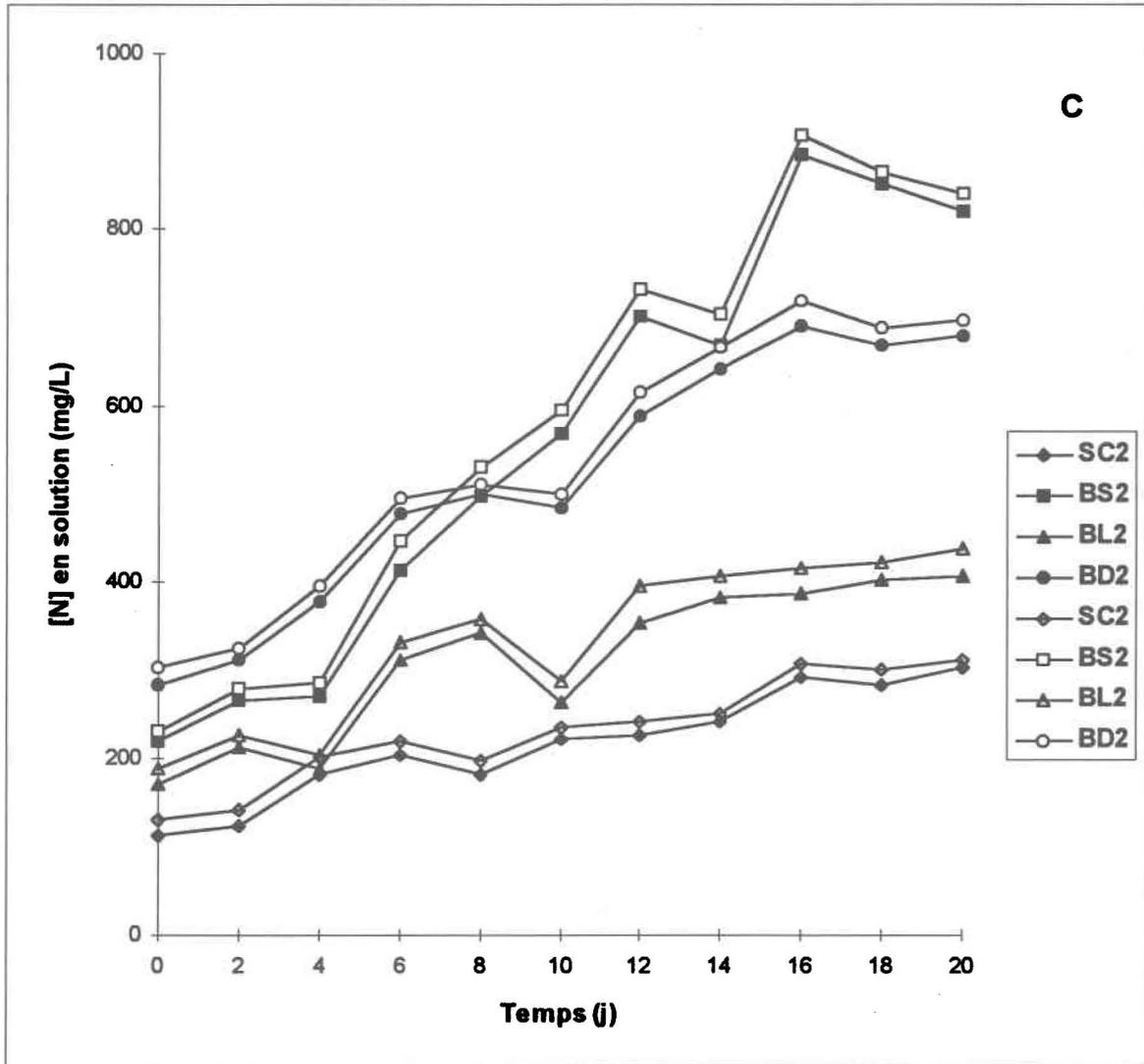
concentrations en nitrates restaient constantes pour les boues SC, BS et BD, et nulle dans la boue BL (fig. 7.8B). Aucun phénomène de dénitrification n'était donc observé en erlenmeyers, probablement à cause de la présence d'oxygène et de l'absence de zones anaérobies dans les boues.



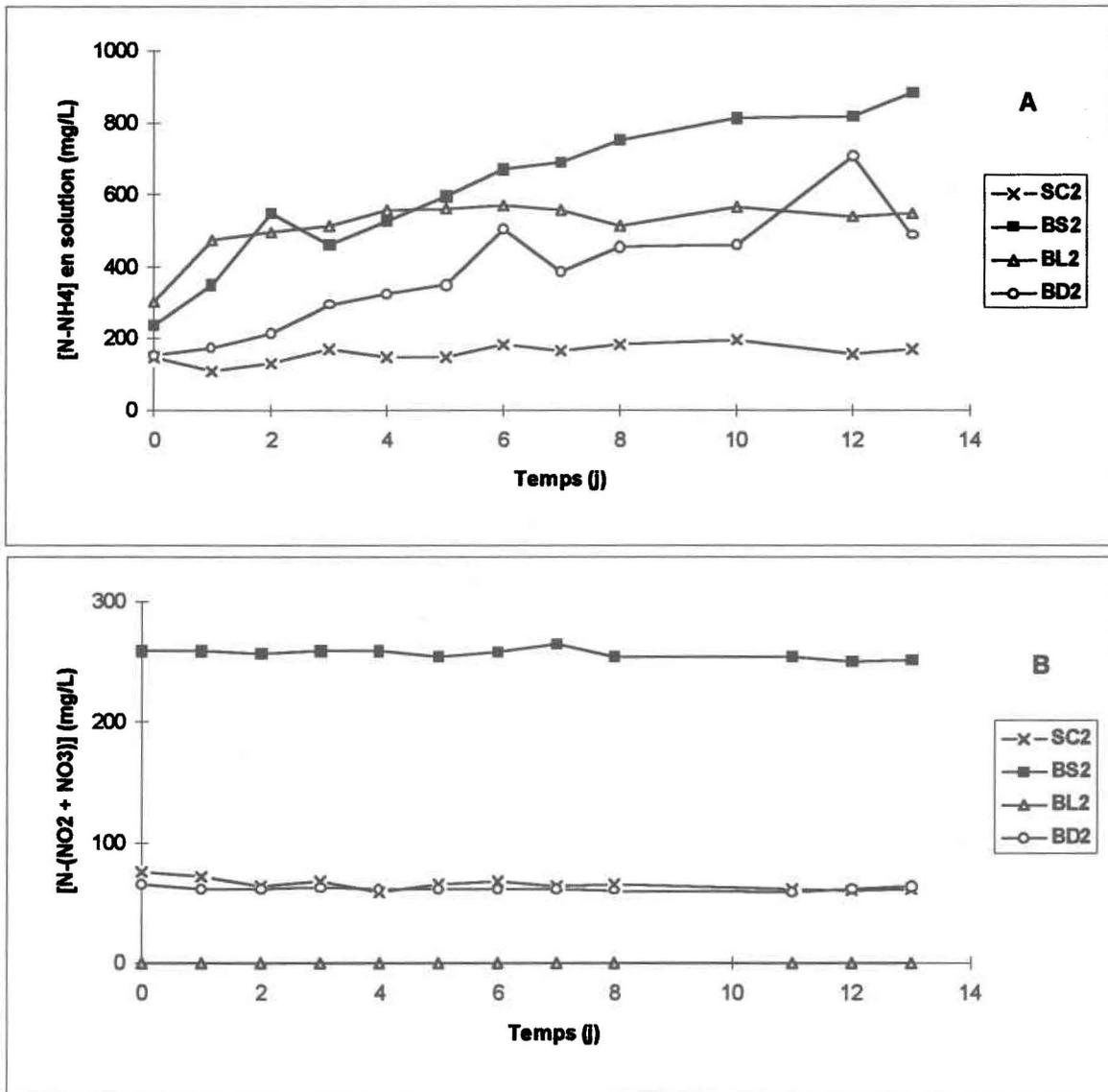
**Figure 7.7A** Évolution de l'azote Kjeldahl (en vide) et ammoniacal (en plein) lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues SC1, BS1, BL1 et BD1 (première série d'essais).



**Figure 7.7B** Évolution des nitrates lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues SC1, BS1, BL1 et BD1 (première série d'essais).



**Figure 7.7C** Évolution de l'azote Kjeldahl (en vide) et ammoniacal (en plein) lors de la biolixiviation-stabilisation des boues SC2, BS2, BL2 et BD2 (deuxième série d'essais).



**Figure 7.8** Évolution: (A) de l'azote ammoniacal et (B) des nitrates, lors de la biolixiviation-stabilisation des boues en erlenmeyers. Essais réalisés sur les mêmes boues que celles ayant servi à la deuxième série d'essais (SC2, BS2, BL2 et BD2).

## 7.8 Évolution du potassium et du phosphore

Durant la stabilisation conventionnelle des boues, la concentration de potassium en solution augmentait légèrement, alors que lors de la biolixiviation-stabilisation sa mise en solution était plus importante (tableaux 7.5A et 7.5B). Dans les deux séries d'essais, la concentration en potassium dissous décroissait durant les 4 premiers jours pour augmenter par la suite. Dans le cas de la stabilisation conventionnelle (16 premiers jours de la première série d'essais), cette concentration en potassium soluble, après avoir baissé pendant les 4 jours, augmentait pour arriver à sa concentration initiale (tableaux 7.5A et 7.5B). Par contre, lors de la biolixiviation-stabilisation (durant les 12 derniers jours de la première série d'essais, et durant toute la deuxième série d'essais), la concentration finale en potassium soluble était plus importante que la concentration finale observée dans le cas de la stabilisation aérobie conventionnelle (tableaux 7.5A et 7.5B).

Durant la stabilisation conventionnelle, la concentration de phosphore en solution restait sensiblement la même. Par contre, comme pour le NTK et le  $\text{NH}_4$ , le phosphore était sensible à la baisse du pH et passait en solution en quantités assez importantes lors du processus de stabilisation-biolixiviation (durant les 12 derniers jours de la première série d'essais, et durant toute la deuxième série d'essais) (figs 7.9A et 7.9B). Cette importante solubilisation était due à la baisse importante du pH du milieu ( $<2$ ), et aussi au temps de biolixiviation qui était très important (plus la boue restait en milieu très acide, plus son phosphore se libérait sous forme  $\text{P-PO}_4$ ). Les concentrations finales retrouvées dans le lixiviat (tableaux 7.5A et 7.5B) peuvent donc demeurer acceptables (c'est à dire du même ordre de grandeur que celles retrouvées dans l'effluent, à la sortie d'une station d'épuration) si un contrôle est exercé au niveau du pH du milieu et aussi du temps de biolixiviation. La légère baisse initiale de la concentration en phosphore soluble s'expliquerait par son éventuelle précipitation avec le fer, après oxydation due à l'aération.

Par ailleurs, le phosphore dans la phase liquide des boues existait surtout sous forme d'orthophosphates ( $\text{P-PO}_4$ ); le phosphore organique augmentait légèrement entre les jours 4 et 10 et se maintenait par la suite (figs 7.9A et 7.9B). En effet, une partie importante du phosphore organique provenant de la lyse bactérienne était rapidement transformée en phosphore minéral (Benmoussa, 1983).

**Tableau 7.5A** Variation des concentrations en azote, en phosphore et en potassium pendant la biolixiviation-stabilisation (première série d'essais).

	<i>Concentration (mg/L)<sup>1</sup></i>											
	<b>SC1</b>			<b>BS1</b>			<b>BL1</b>			<b>BD1</b>		
	<i>initial</i>	<i>C16*</i>	<i>final</i>	<i>initial</i>	<i>C16*</i>	<i>final</i>	<i>initial</i>	<i>C16*</i>	<i>final</i>	<i>initial</i>	<i>C16*</i>	<i>final</i>
<b>NTK(boue)</b>	1490	720	730	2930	2950	2510	1830	1470	1140	3290	1710	1180
<b>NTK(surn)</b>	165	11	239	249	176	804	320	368	618	172	48	338
<b>N-NH<sub>4</sub>(surn)</b>	149	1	227	237	161	776	304	352	594	154	37	324
<b>N-(NO<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>)(surn)</b>	0	77	0	0	258	0	0	0	0	0	66	68
<b>P (boue)</b>	352	**	**	842	**	**	280	**	**	982	**	**
<b>K (boue)</b>	83	**	**	288	**	**	130	**	**	332	**	**
<b>P (surn)</b>	26	38	238	7.7	9.2	387	67	13.2	130	2	4.5	514
<b>K (surn)</b>	26	27	54	149	130	238	57	56	75	43	52	163
	<i>Concentration (mg/g. ms)<sup>2</sup></i>											
<b>NTK(boue)</b>	51	34	49	53	60	58	45	49	43	80	49	40
<b>P (boue)</b>	12	17	24	15	17	20	6.9	9.4	11	24	28	33
<b>K (boue)</b>	2.9	3.9	5.6	11	12	14	3.2	4.4	4.9	8	10	11
<b>NTK(solides)</b>	48	35	33	51	59	40	38	37	20	77	49	28
<b>P (solides)</b>	12	16	7.6	16	18	11	5.3	9	5.7	24	29	16
<b>K (solides)</b>	2.1	2.8	1.9	8.7	10	8.6	1.8	2.5	2.1	7.2	8.3	5.7

\* concentration au 16ème jour, avant inoculation.

\*\* Le P et le K, n'étant pas volatils, n'ont été mesurés qu'au début de l'expérience.

**Tableau 7.5B** Variation des concentrations en azote, en phosphore et en potassium pendant la biolixiviation-stabilisation (deuxième série d'essais).

	<i>Concentration (mg/L)<sup>1</sup></i>							
	SC2		BS2		BL2		BD2	
	initiale	finale	initiale	finale	initiale	finale	initiale	finale
NTK (boue)	930	760	2190	2230	1290	1080	2030	1920
NTK (surn)	130	310	230	840	190	440	300	700
N-NH <sub>4</sub> (surn)	110	300	220	820	170	410	280	680
N-(NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> ) (surn)	0	0	0	0	0	0	0	0
P (boue)	350	**	810	**	200	**	850	**
K (boue)	83	**	250	**	130	**	160	**
P (surn)	66	170	20	360	22	67	18	320
K (surn)	30	33	130	170	51	42	78	100
	<i>Concentration (mg/g. ms)<sup>2</sup></i>							
NTK (boue)	34	62	41	63	35	44	37	53
P (boue)	13	25	15	20	6	8	15	20
K (boue)	3	6	3	4	4	6	3	4
NTK (solides)	34	37	41	39	32	26	35	33
P (solides)	12	15	16	13	5	6	17	15
K (solides)	2	4	2	2	2	4	2	2

\*\* Le P et le K, n'étant pas volatils, n'ont été mesurés qu'au début de l'expérience.

<sup>1</sup> **Concentration (mg/L)**

[NTK(boue)]initial = mesuré après digestion acide de la boue totale

[NTK(boue)]final = mesuré après digestion acide de la boue totale

[NTK(surn)]initial = mesuré sur le surnagent

[NTK(surn)]final = mesuré sur le surnagent

[N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(surn)]initial = mesuré sur le surnageant

[N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(surn)]final = mesuré sur le surnageant

[N-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)(surn)]initial = mesuré sur le surnageant

[N-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)(surn)]final = mesuré sur le surnageant

[P (surn)]initial = mesuré sur le surnageant

[P (surn)]final = mesuré sur le surnageant

[K (surn)]initial = mesuré sur le surnageant

[K (surn)]final = mesuré sur le surnageant

<sup>2</sup> **Concentration (mg/g. ms)**

[NTK(boue)]initial = NTK(boue) (mg/L)/STinitial (g/L)

[NTK(boue)]final = NTK(boue) (mg/L)/MESfinal (g/L)

[P (boue)]initial = P (boue) (mg/L)/STinitial (g/L)

[P (boue)]final = P (boue) (mg/L)/MESfinal (g/L)

[K (boue)]initial = K (boue) (mg/L)/STinitial (g/L)

[K (boue)]final = K (boue) (mg/L)/MESfinal (g/L)

[NTK(solides)]initial = ([NTK(boue)]initial - [NTK(surn)]initial) (mg/L)/MESinitial(g/L)

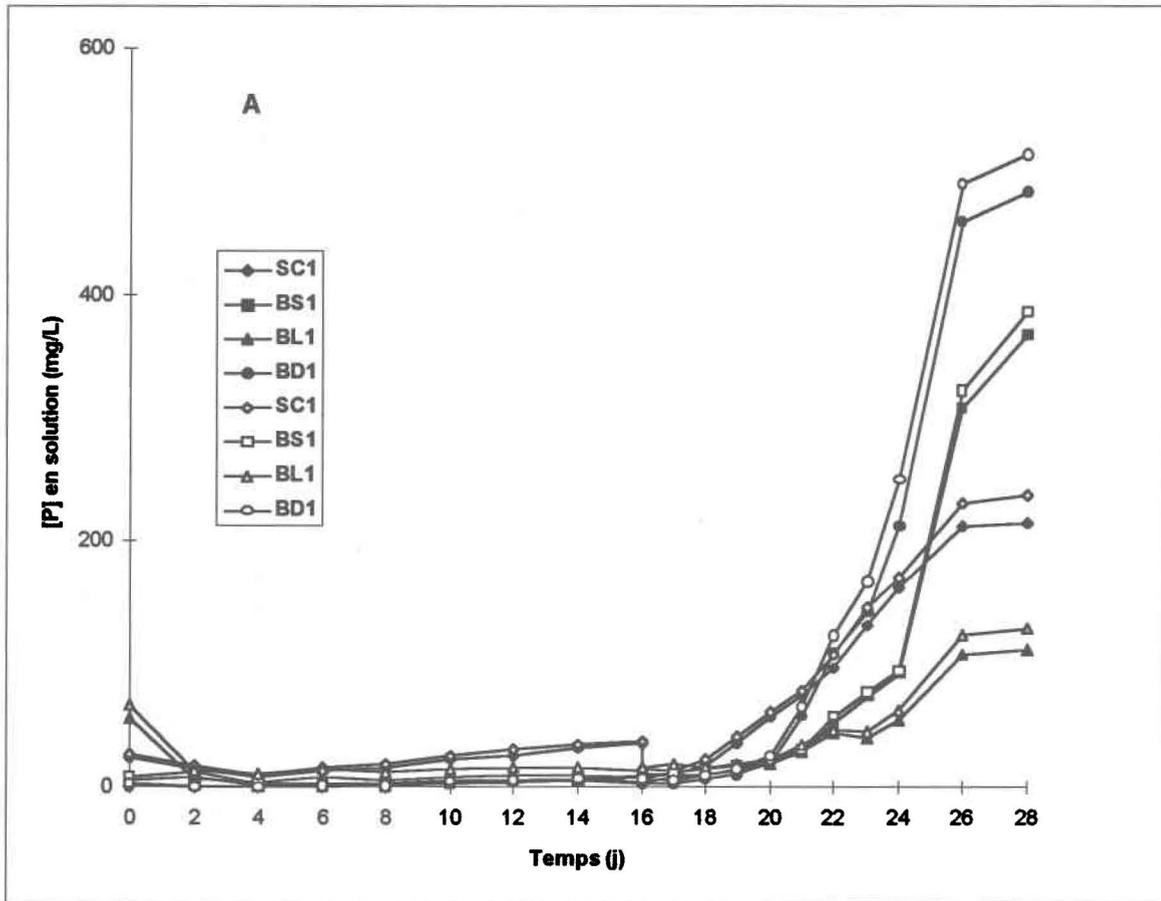
[NTK(solides)]final = ([NTK(boue)]final - [NTK(surn)] final) (mg/L)/ MESfinal (g/L)

[P (solides)]initial = ([P (boue)]initial - [P (surn)]initial) (mg/L)/MESinitial(g/L)

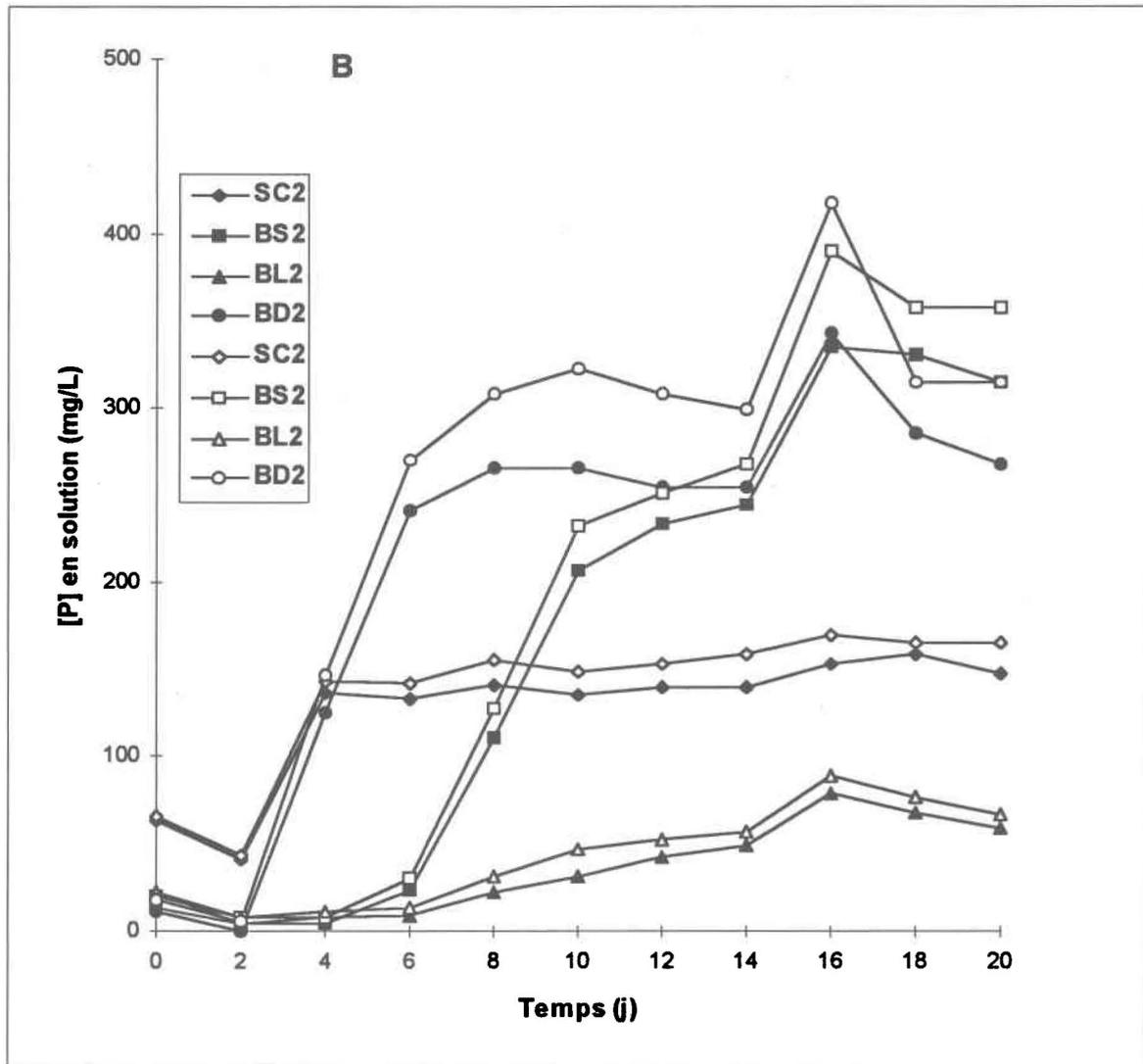
[P (solides)]final =([P (boue)]final - [P (surn)]final) (mg/L)/MESfinal (g/L)

[K (solides)]initial = ([K (boue)]initial - [K (surn)]initial) (mg/L)/MESinitial (g/L)

[K (solides)]final =([K (boue)]final - [K (surn)] final) (mg/L)/MES final (g/L)



**Figure 7.9A** Évolution du phosphore total (en vide) et des orthophosphates (en plein) lors de la stabilisation aérobie suivie de la biolixiviation-stabilisation des boues SC1, BS1, BL1 et BD1 (première série d'essais).



**Figure 7.9B** Évolution du phosphore total (en vide) et des orthophosphates (en plein) lors de la biolixiviation-stabilisation des boues SC2, BS2, BL2 et BD2 (deuxième série d'essais).

### **7.9 Valeur fertilisante des boues produites**

Ce procédé de biolixiviation a permis, en plus de la solubilisation des métaux lourds, une mise en solution assez importante du phosphore et de l'azote ammoniacal. Après déshydratation et neutralisation, les boues obtenues peuvent être utilisées comme fertilisant agricole. Avant son rejet dans le milieu récepteur, le lixiviat ainsi obtenu doit obéir aux normes de rejets quant aux métaux lourds et au phosphore solubilisés. Ce dernier suivra en fait le même sort que celui des métaux, c'est à dire, actuellement, la précipitation.

Malgré la solubilisation importante des éléments nutritifs (N, P, K) lors de la stabilisation-biolixiviation, la valeur fertilisante de la boue était conservée. En effet, les concentrations en azote, en phosphore et en potassium dans la phase solide de la boue étaient toutes restées sensiblement inchangées (tableaux 7.5A et 7.5B). Ceci peut être expliqué par la réduction des matières en suspension (MES) de la boue lors de la biolixiviation-stabilisation, et de la perte en azote sous forme de  $N_2$ , due à la dénitrification biologique.

### **7.10 Conclusion**

En conclusion à cette partie de l'étude, on peut dire que:

- Le procédé de biolixiviation-stabilisation peut être appliqué à différents types de boues.
- Les rendements de solubilisation des métaux ne sont pas affectés par le type de boues traitées.
- La réduction des MVS est plus importante dans le cas de la biolixiviation-stabilisation biolixiviation-stabilisation, et dépend du rapport  $MVSBi/MVSi$ .
- En plus d'une production de boue sans pouvoir acidophile, l'utilisation du soufre en blocs permet une dénitrification en milieu anaérobie.



# **CHAPITRE 8**

## **ESSAIS EN BIORÉACTEURS DE TYPE COLONNE AVEC RECIRCULATION INTERNE: EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE EN SOLIDES**

**(Expérience 5; Benmoussa *et al.*, 1997b)**

**8 ESSAIS EN BIORÉACTEURS DE TYPE COLONNE AVEC RECIRCULATION INTERNE: EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE EN SOLIDES.**

Les résultats obtenus lors de recherches antérieures (chapitre 7; Benmoussa *et al.*, 1997a) ont montré que le développement, à l'échelle de laboratoire, du procédé de biolixiviation-stabilisation, utilisant le soufre élémentaire comme substrat, était aisément applicable en bioréacteurs de type colonnes, et sur différents types de boues (primaires, secondaires, digérées aérobies ou anaérobies) provenant de stations d'épuration différentes. Néanmoins, l'influence de la densité des boues (concentration initiale en solides) n'a pas encore été considérée en détail.

L'effet de la concentration initiale en solides des boues a été largement étudié sur la stabilisation aérobie des boues, et la constante de dégradation de ces dernières décroît lorsque leur concentration en solides augmente (Reynolds, 1973; D'Antonio et Gigliani, 1984; Abramov, 1975). Selon Ganczarczyk *et al.* (1980), cet effet serait dû au faible transfert d'oxygène dans les boues dont les concentrations en solides sont élevées. Néanmoins, cet effet de la concentration en solides des boues n'a été que très peu étudié sur la biolixiviation en erlenmeyers et avec soufre en poudre comme substrat (Sreekrishnan *et al.*, 1993). En effet, cette concentration initiale en solides influe beaucoup sur les vitesses d'acidification des boues, de production de sulfates, de réduction des solides et de solubilisation des métaux. Aussi, une étude comparative de coûts de lixiviation de trois procédés (procédé par ajout d'acide, procédé par oxydation du fer, procédé par oxydation du soufre), réalisée par Sreekrishnan et Tyagi (1996), a montré que le procédé utilisant le soufre élémentaire comme substrat était le plus économique, lorsqu'utilisé dans des stations d'épuration à faible capacité et à des concentrations élevées en solides. Selon la même étude, dans le cas de biolixiviation-stabilisation, le coût de traitement de boues dont la concentration en solides est inférieure à 20 g/L augmente de façon très importante, et ce, quel que soit le type de traitement.

Les bioréacteurs utilisés pour la réalisation de cette étude étant de type colonne avec recirculation interne des boues, il était très important de déterminer les concentrations maximum en solides des boues pouvant être traitées dans ce type de bioréacteurs. Des essais préliminaires réalisés dans ce but ont montré que pour des boues de concentrations en MES supérieures à 30 g/L, les colonnes se colmataient, et la recirculation des boues se faisait très difficilement. Ceci limitait fortement l'oxydation du soufre élémentaire, et donc l'acidification du milieu. Notons cependant, que ce colmatage des colonnes et cette limitation de la recirculation des boues dans ce type de bioréacteur

ne risquent pas de se produire à grande échelle (pilote ou usine) car les blocs de soufre élémentaire seront beaucoup plus gros, et donc le volume vide plus important. On devrait pouvoir utiliser des boues plus concentrées en MES tout en maintenant une recirculation beaucoup plus importante.

Pour cela, nous nous sommes proposés d'étudier ce procédé de biolixiviation-stabilisation, en bioréacteurs de type colonne, à différentes concentrations de solides des boues.

### **8.1 Provenance des boues utilisées**

Les boues utilisées pour la réalisation de ces essais étaient un mélange de 80% de boues primaires et 20% de boues secondaires (sur une base de poids sec) et provenaient de la station d'épuration des eaux usées de Valcartier. Deux séries d'essais étaient alors successivement réalisées en mode discontinu et dans les mêmes conditions. Les boues étaient diluées, avant leur utilisation, avec de l'eau déminéralisée. Les boues V2.1, V2.2, V2.3, V2.4, V2.5, V2.6, V2.7 et V2.8 étaient utilisées lors de la première série d'essais, alors que les boues V'2.1, V'2.2, V'2.3, V'2.4, V'2.5, V'2.6, V'2.7 et V'2.8 étaient utilisées lors de la deuxième série d'essais, et respectivement réparties dans huit bioréacteurs identiques de type colonne, B1 à B8. Pour une dilution nominale donnée, les concentrations en solides variaient légèrement d'un essai à l'autre (tableaux 8.1A et 8.1B). En effet, après répartition, dilution et inoculation de ces boues dans chacun des bioréacteurs, leurs concentrations en MES (en g/L) étaient mesurées pour la première et la deuxième séries (tableaux 8.1A et 8.1B) (A = première série d'essais, B = deuxième série d'essais).

Le soufre et l'inoculum étaient ajoutés aux boues, en début d'expérience, dans chacun des quatre premiers bioréacteurs (B1, B2, B3 et B4), pour permettre la biolixiviation des métaux. Les boues des bioréacteurs B5, B6, B7 et B8 n'ont reçu ni soufre, ni inoculum, et servaient respectivement de contrôles (digestion aérobie) pour les boues à biolixivier. La température des boues était égale à  $21 \pm 1$  °C, durant toute la durée de l'essai. Le taux d'aération était maintenu à 0.12 vvm pendant les 5 premiers jours, 0.09 vvm pendant les 3 jours suivants, et ramené à 0.06 vvm à partir du 8ème jour jusqu'à la fin de l'expérience. Cette façon de procéder quant à l'aération permettait d'éviter toute déficience en oxygène dans les bioréacteurs où la charge organique était importante en début d'expérience.

**Tableau 8.1A** Concentrations et taux de réduction des solides des boues utilisées pendant la biolixiviation-stabilisation (première série d'essais).

Boues	V2.1	V2.5	V2.2	V2.6	V2.3	V2.7	V2.4	V2.8
[ST] <sub>initiale</sub> (g/L)	11.7	8.4	15.0	18.1	19.4	20.6	26.6	25.7
[ST] <sub>finale</sub> (g/L)	10.3	6.2	14.7	13.4	17.0	16.8	22.6	20.0
réd. [ST] (%)	12	26	2	26	13	19	15	22
[SV] <sub>initiale</sub> (g/L)	10.0	7.0	12.3	14.7	16.4	17.0	21.8	21.1
[SV] <sub>finale</sub> (g/L)	9.0	4.8	12.8	11.2	15.0	14.0	19.4	16.4
réd. [SV] (%)	10	31	-4	24	9	18	11	22
[MES] <sub>initial</sub> (g/L)	8.3	7.8	12.5	17.2	16.1	19.7	23.1	24.4
[MES] <sub>finale</sub> (g/L)	5.1	6.1	8.5	13.3	11.2	16.4	17.0	19.5
réd. [MES] (%)	39	22	32	23	31	19	26	20
[MVS] <sub>initial</sub> (g/L)	6.6	6.3	9.8	13.8	13.1	16.1	18.3	19.8
[MVS] <sub>finale</sub> (g/L)	3.7	4.7	6.5	11.0	9.4	13.6	13.8	16.3
réd. [MVS] (%)	45	25	33	20	28	17	25	18
[MVSB <sub>0</sub> /MVS <sub>0</sub>	0.58	0.35	0.47	0.32	0.40	0.30	0.42	0.34

**Tableau 8.1B** Concentrations et taux de réduction des solides des boues utilisées pendant la biolixiviation-stabilisation (deuxième série d'essais).

Boues	V'2.1	V'2.5	V'2.2	V'2.6	V'2.3	V'2.7	V'2.4	V'2.8
[ST] <sub>initiale</sub> (g/L)	11.2	9.9	18.5	17.6	22.5	22.2	28.6	27.8
[ST] <sub>finale</sub> (g/L)	10.1	6.9	16.0	13.5	20.2	17.8	24.8	21.6
réd. [ST] (%)	9.5	31	14	24	10	20	13	22
[SV] <sub>initiale</sub> (g/L)	9.6	7.8	15.5	13.8	18.7	18.2	22.4	22.7
[SV] <sub>finale</sub> (g/L)	8.9	5.3	13.9	10.5	17.0	14.6	19.8	18.4
réd. [SV] (%)	7.1	32	12	24	9	20	11.5	19
[MES] <sub>initial</sub> (g/L)	9.2	8.9	16.8	16.5	20.7	21.2	26.8	26.6
[MES] <sub>final</sub> (g/L)	5.6	6.7	11.6	13.2	15.4	17.4	20.4	21.0
réd. [MES] (%)	39	25	31	20	26	18	24	21
[MVS] <sub>initial</sub> (g/L)	7.5	6.9	13.8	12.7	16.9	17.2	20.6	21.6
[MVS] <sub>final</sub> (g/L)	4.4	5.1	9.5	10.2	12.2	14.2	15.4	17.8
réd. [MVS] (%)	42	25	31	20	28	17	25	18
[MVS] <sub>B<sub>p</sub></sub> /[MVS] <sub>0</sub>	0.63	0.40	0.56	0.37	0.52	0.34	0.48	0.37

**Tableau 8.2** Composition en métaux des boues utilisées lors de la biolixiviation-stabilisation, et teneurs recommandées pour leur épandage agricole.

Concentration en métaux (mg / kg de matières sèches)										
<i>Boue</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>K</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>P</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
<i>Valcartier</i>	3.00	40.0	620 <sup>b</sup>	8500	3410	290	20.0	11000	120	380
<i>V2.1</i>	2.12	38.0	596	10700	4210	465	17.1	11900	104	391
<i>V2.2</i>	2.60	37.7	602 <sup>b</sup>	9500	3850	349	16.0	11100	111	388
<i>V2.3</i>	2.90	35.1	558	8400	3470	301	14.7	10100	106	359
<i>V2.4</i>	2.95	35.3	583	8200	3410	287	14.5	9640	103	372
<i>V2.5</i>	2.04	42.4	669 <sup>b</sup>	13000	5940	375	18.2	14500	130	431
<i>V2.6</i>	2.27	35.0	542	8900	3550	250	15.1	10400	98.2	337
<i>V2.7</i>	2.90	36.8	604 <sup>b</sup>	8800	3470	253	15.1	11000	112	374
<i>V2.8</i>	3.03	37.6	622 <sup>b</sup>	8500	3410	238	16.1	10900	117	378
<i>Recommandées</i>	10.0	500	600	*	*	1500	100	*	300	1750
<i>MENVIQ (*)</i>										
<i>Limites admises</i>	15.0	1000	1000	*	*	3000	180	*	500	2500
<i>MENVIQ (*)</i>										
<i>Recommandées</i>	20-40	*	1000-	*	*	*	300-	*	750-	2500-
<i>C.E.E (**)</i>			1750				400		1200	4000

\* = Gouvernement du Québec (1991).

\*\* = Communauté Économique Européenne (citée par McGrath *et al.*, 1994).

<sup>a</sup> = aucune limite prescrite.

<sup>b</sup> = valeur excédant normes recommandée (\*).

## 8.2 Acidification des boues

### 8.2.1 Première série d'essais

Lors de cette première série d'essais, les expériences étaient poursuivies pendant 17 jours afin de permettre une baisse de pH voisine de 2.0. La présence de soufre élémentaire et d'inoculum dans les boues V2.1, V2.2, V2.3, V2.4 a provoqué une baisse importante du pH au cours de la période d'incubation (fig. 8.1A). Les résultats obtenus montraient que, exceptée la boue V2.3, la baisse de pH, après 10 jours d'incubation, était plus rapide lorsque la concentration en MES de chaque boue diminuait. Ces résultats confirmaient ceux obtenus en erlenmeyers, sur du soufre en poudre, par Sreekrishnan *et al.* (1993). Après 11 jours d'incubation, cette baisse de pH était sensiblement la même pour les boues (V2.1 et V2.2), plus importante pour V2.3, mais plus faible pour la quatrième (V2.4). Le fait que l'acidification de la boue V2.3 était plus rapide que celle de V2.1 et V2.2 (moins concentrées en MES) contredisait nos prévisions et aussi les résultats obtenus par Sreekrishnan *et al.* (1993). Nous pensons que ceci peut être dû au fait que lors du lavage de soufre, avant le début de l'expérience, ce dernier n'a pas été entièrement débarrassé du biofilm qui l'entourait, ce qui aurait pu donner une activité plus importante dans ce bioréacteur V2.3. Après 10 jours d'incubation, les valeurs de pH obtenues pour les quatre boues V2.1, V2.2, V2.3, V2.4, étaient respectivement: 3.37, 4.27, 3.24, et 6.51. Au 17ème jour, ces valeurs étaient pratiquement égales pour les trois premières boues (2.08, 2.03, 2.07), et légèrement supérieure pour la boue V2.4 (2.31). C'est donc en début d'expérience que la concentration en solides des boues joue un rôle quant à l'acidification des boues, puisque, en fin d'expérience, toutes les valeurs du pH étaient voisines.

Dans tous les cas, une augmentation du pH des boues (vraisemblablement due au phénomène d'ammonification) était observée en début d'expérience, pour se situer autour de 7.0. Ce phénomène d'ammonification était généralement légèrement plus important pour les boues ayant des concentrations en MES plus élevées. Dans le cas des boues contrôles V2.5, V2.6, V2.7 et V2.8 (stabilisation aérobie conventionnelle), une baisse du pH est observée à partir des 10ème et 11ème jours, pour arriver, après 17 jours, à respectivement, 6.12, 5.84, 6.02 et 6.48. Cette baisse de pH serait due au phénomène de nitrification biologique (ce point sera discuté au paragraphe 8.9).

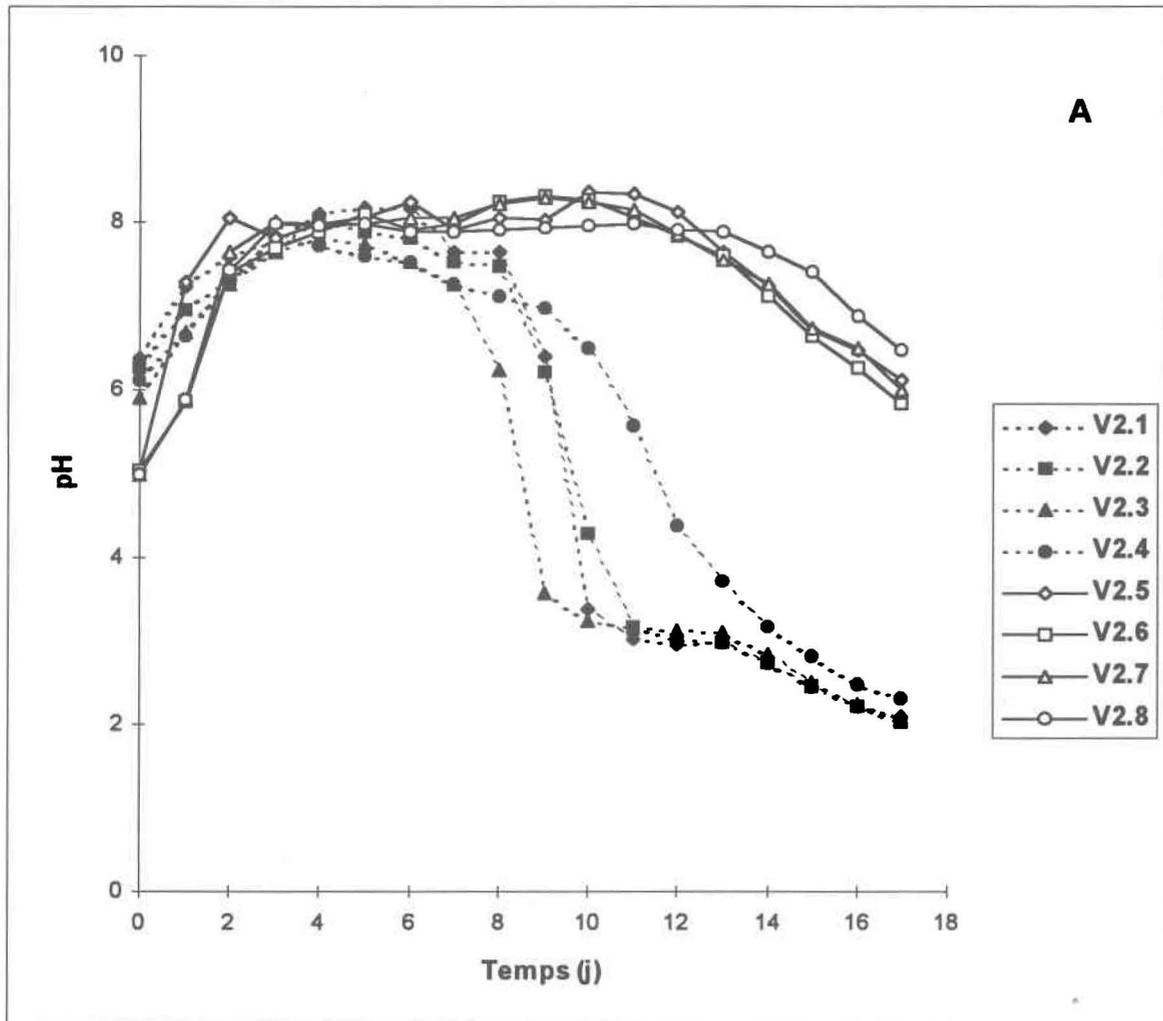
Une augmentation du POR (fig. 8.1B) ainsi qu'une production de sulfates (fig. 8.1C), directement liées à la baisse du pH, étaient aussi observées. Les valeurs de POR obtenues pour V2.1, V2.2, V2.3 et V2.4, étaient comprises entre 530 et 560 mV. La boue

V2.1 donnait la valeur de POR la plus importante, V2.4 la plus faible, alors que celles de V2.2 et V2.3 étaient pratiquement voisines. Dans ce cas aussi, plus la concentration en solides des boues augmentait, plus la valeur de POR obtenu était faible. Concernant les boues contrôles, les valeurs de POR étaient respectivement pour V2.5, V2.6, V2.7 et V2.8, de 526, 420, 428 et 400 mV, légèrement plus faibles, mais du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les boues lixiviées. La valeur la plus importante était obtenue pour V2.5, où la concentration en solides des boues était la plus faible, alors que la boue V2.8, la plus concentrée en MES, donnait le POR le plus bas, et les boues V2.6 et V2.7 donnaient des valeurs pratiquement voisines. Par ailleurs, la concentration de sulfates produits était proportionnelle à la concentration en solides des boues (fig. 8.1C). Ce phénomène était en accord avec les observations concernant la baisse de pH des boues V2.1, V2.2 et V2.4, mais pas pour la boue V2.3 dont la baisse de pH était la plus importante (entre le 7<sup>ème</sup> et le 9<sup>ème</sup> jours), mais qui ne donnait pas la production de sulfates la plus élevée.

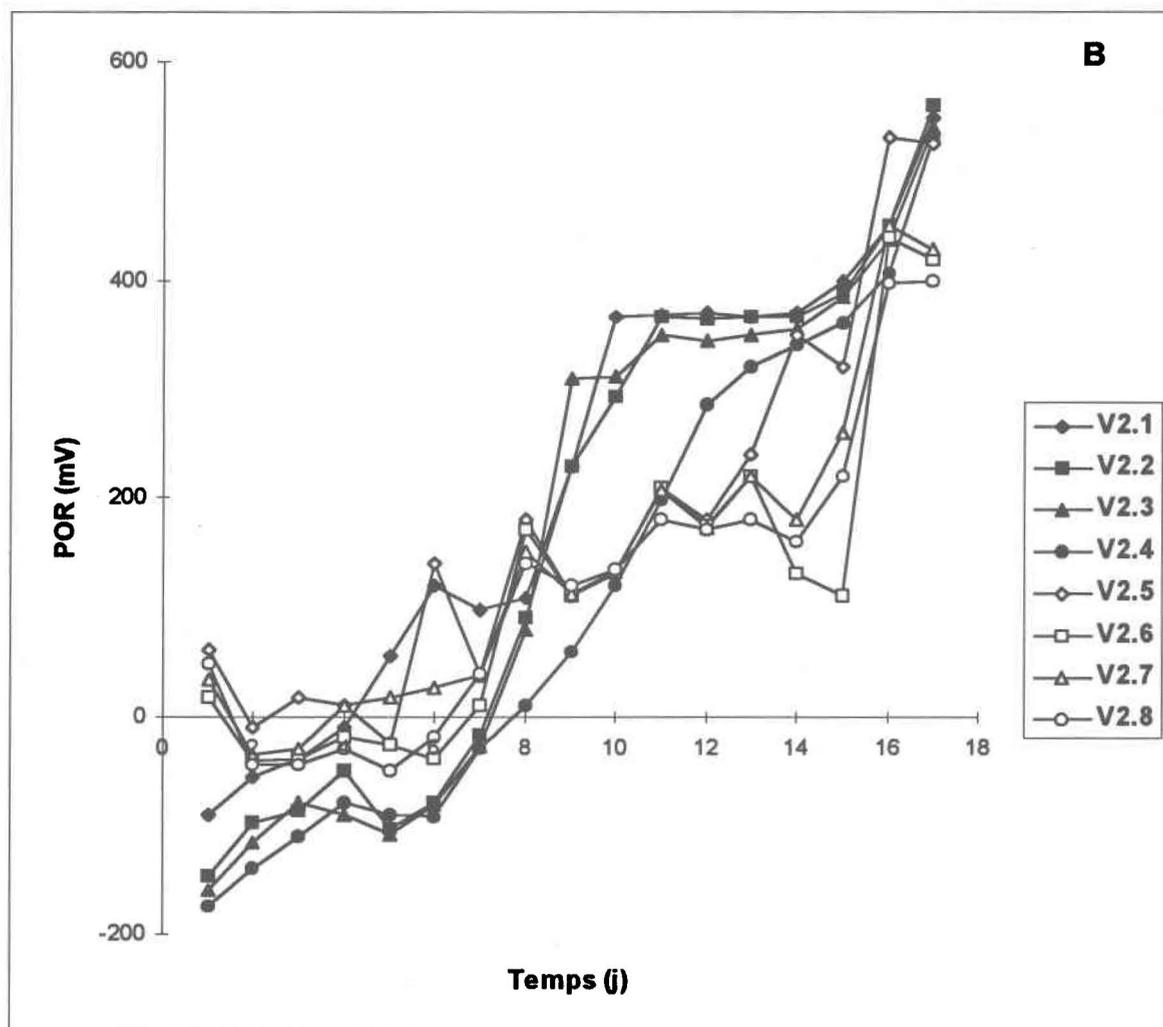
### 8.2.2 Deuxième série d'essais

Dans ce cas, la baisse du pH des boues inoculées a commencé dès le deuxième jour (fig. 8.2A), et était, pour chaque boue, plus importante que celle obtenue pour la boue correspondante lors du premier essai, vraisemblablement à cause du biofilm plus important sur le soufre, lequel n'avait pas été lavé avant le début de l'expérience. Dans le cas des trois premières boues, ces baisses du pH étaient sensiblement supérieures à celle obtenue dans la boue V'2.4 où la concentration en solides totaux était de 28 g/L. La baisse du pH (après 6 jours d'incubation) était la plus forte pour V'2.1 (la moins concentrée en MES), et la plus faible pour V'2.4 (la plus concentrée en MES), mais pratiquement identique pour V'2.2 et V'2.3.

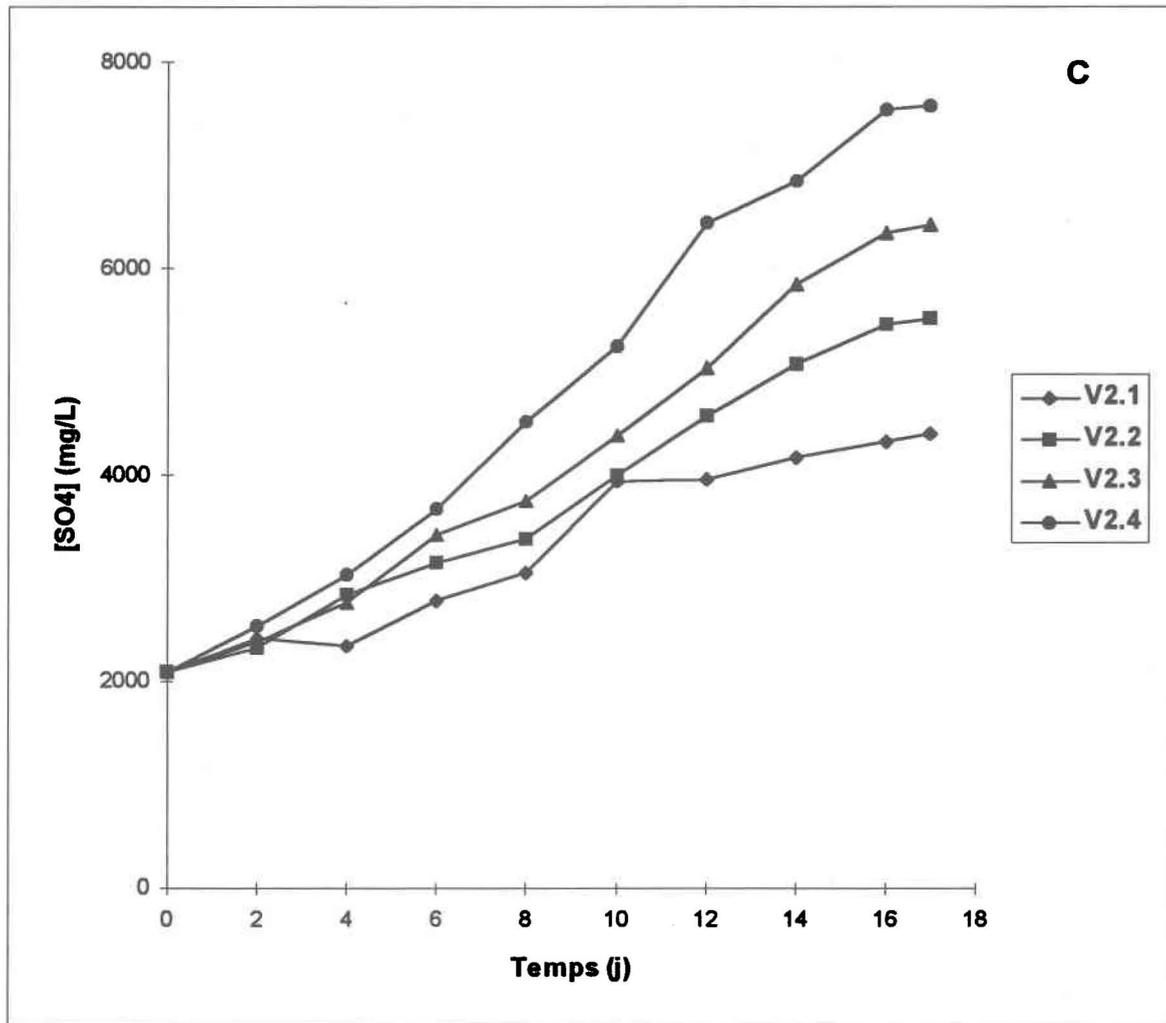
Après 10 jours d'incubation, les valeurs de pH obtenues pour V'2.1, V'2.2, V'2.3, et V'2.4 étaient respectivement: 2.02; 2.20; 2.11 et 3.12. Ces valeurs sont restées assez élevées dans les boues V'2.5, V'2.6, V'2.7 et V'2.8 (7.94, 8.26, 8.42 et 8.36). Au 15<sup>ème</sup> jour d'incubation, les valeurs de pH obtenues pour V'2.1 à V'2.8 étaient respectivement: 1.72, 1.88, 1.78, 2.24, 6.32, 6.84, 6.88 et 6.92. La baisse de pH des boues contrôles (due au phénomène de nitrification) était observée à partir des 10<sup>ème</sup> et 11<sup>ème</sup> jours.



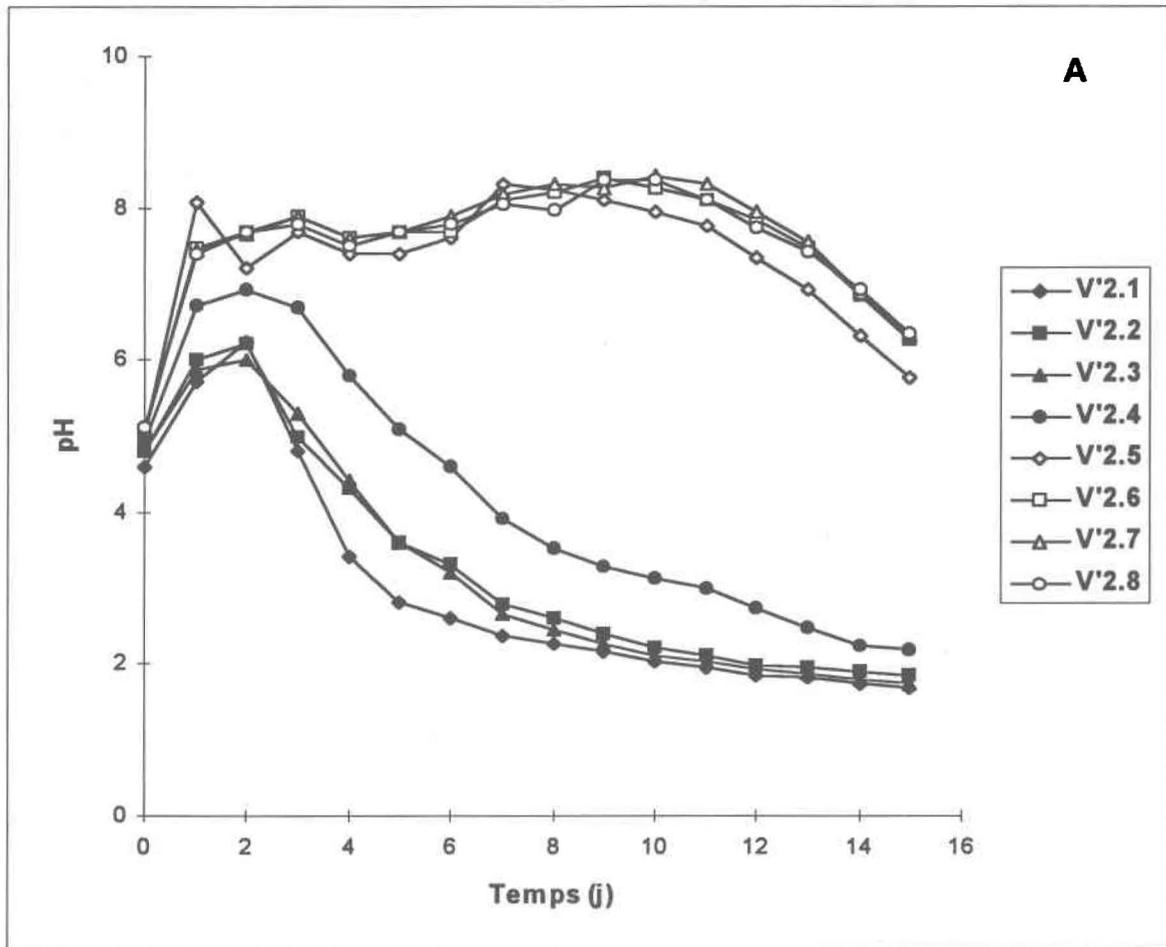
**Figure 8.1A** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution du pH lors de la biolixiviation-stabilisation et de la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (première série d'essais).



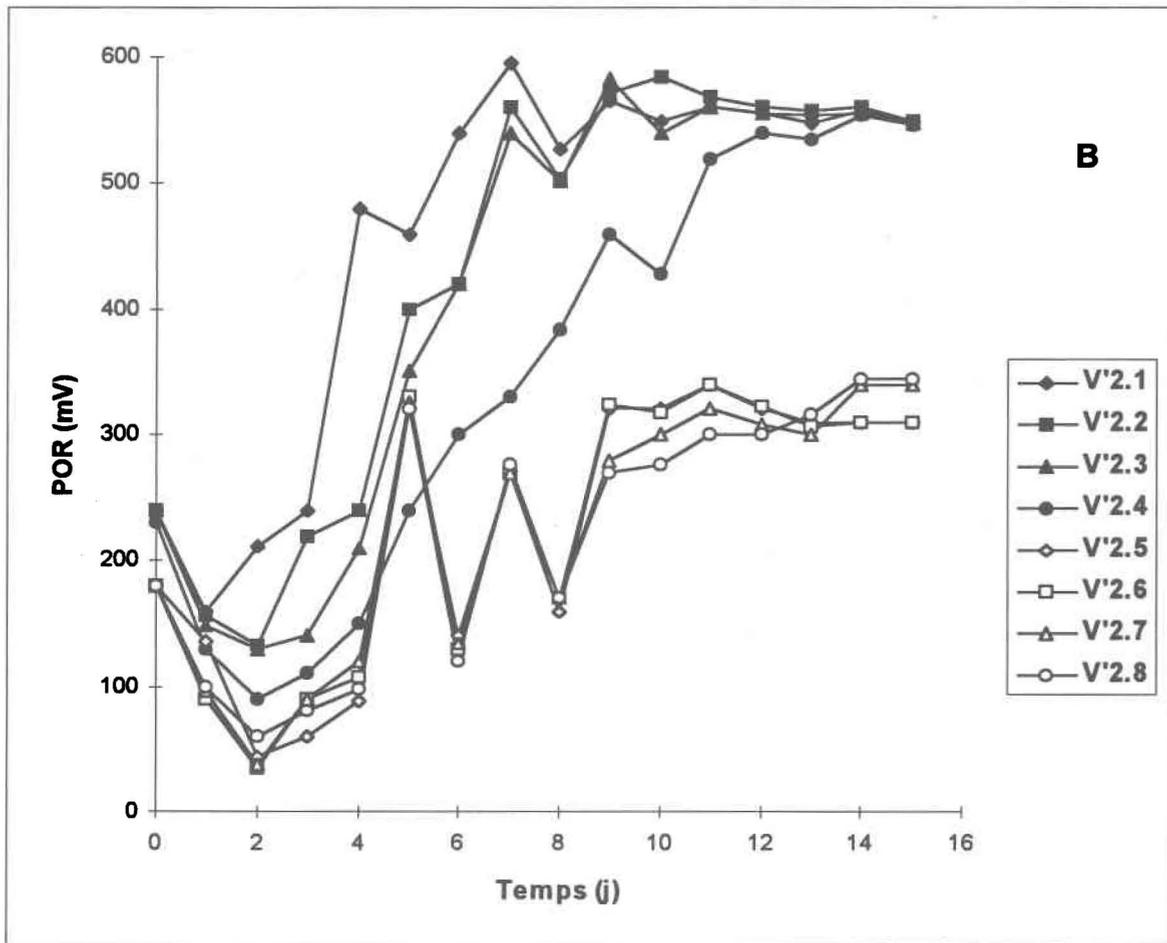
**Figure 8.1B** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution du POR lors de la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (première série d'essais).



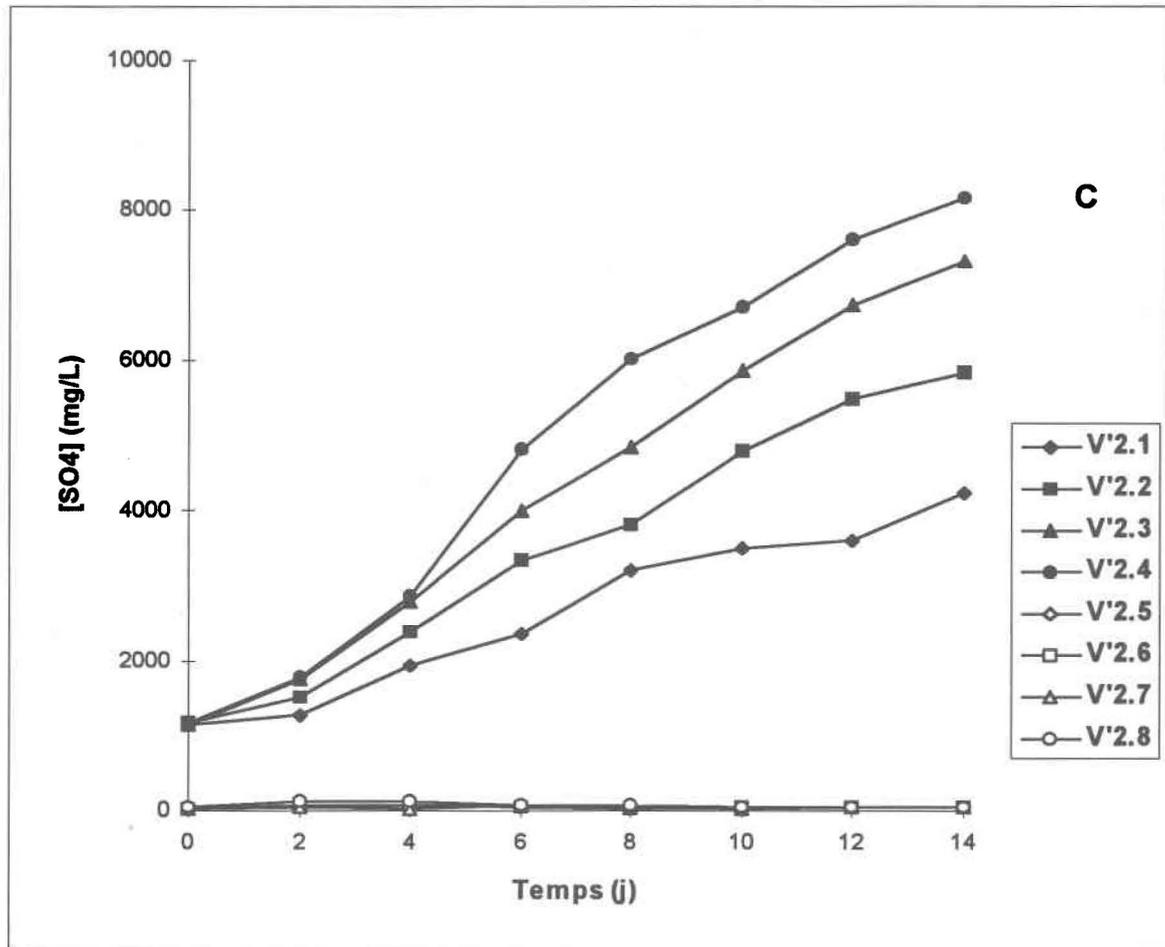
**Figure 8.1C** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution de la concentration en sulfates lors de la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (première série d'essais).



**Figure 8.2A** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution du pH lors de la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).



**Figure 8.2B** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution du POR lors de la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).



**Figure 8.2C** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution de la concentration en sulfates lors de la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).

Une augmentation du POR (fig. 8.2B), ainsi qu'une production de sulfates (fig. 8.2C), directement liée à la baisse du pH étaient toujours observées. Cette augmentation du POR était plus rapide, et plus importante que celle obtenue lors de la première série d'essais. Les valeurs obtenues pour le POR étaient respectivement pour V'2.1 à V'2.8, de 550, 550, 548, 546, 310, 310, 340 et 344 mV. Les valeurs de POR obtenues à la fin de la biolixiviation-stabilisation étaient nettement supérieures à celles obtenues dans les cas des boues contrôles, mais toujours du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de la biolixiviation-stabilisation de la première série d'essais. Dans ce cas, la concentration en MES des boues joue un rôle important sur le POR en début d'expérience lorsque le transfert d'oxygène se faisait plus difficilement pour les concentrations élevées en MES. En effet le POR est étroitement liée à la baisse du pH, ainsi qu'à la concentration en oxygène dissous, comme l'ont confirmé les résultats obtenus par Lie et Welander (1994) qui montraient que le POR augmentait linéairement avec le logarithme de la concentration en OD.

### 8.3 Oxydation du soufre élémentaire

Lors de la biolixiviation-stabilisation, une production de sulfates par l'oxydation du soufre élémentaire était observée durant les deux séries d'essais (figs 8.1C et 8.2C). La vitesse de production des sulfates (exprimée en mg/L/j) est déterminée pour chaque boue à partir des courbes (figs 8.1C et 8.2C) de production des sulfates au cours du temps (pour toute la durée de l'expérience). Cette vitesse augmente linéairement avec la concentration initiale en MES des boues. L'équation de la droite obtenue pour chaque série d'essais (fig. 8.3) peut être écrite sous la forme:

pour la première série d'essais:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 12.6 (\pm 4.9) [\text{MES}] + 40 (\pm 77) \quad (r^2 = 0.99)$$

et pour la deuxième série d'essais:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 16.6 (\pm 8.0) [\text{MES}] + 70 (\pm 156) \quad (r^2 = 0.98)$$

avec:

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ produits} = (\text{mg} / \text{L} / \text{jour}); [\text{MES}] = (\text{g/L})$$

La vitesse de production des sulfates lors de la deuxième série d'expériences était plus importante que celle obtenue lors de la première. Ceci s'expliquerait par le

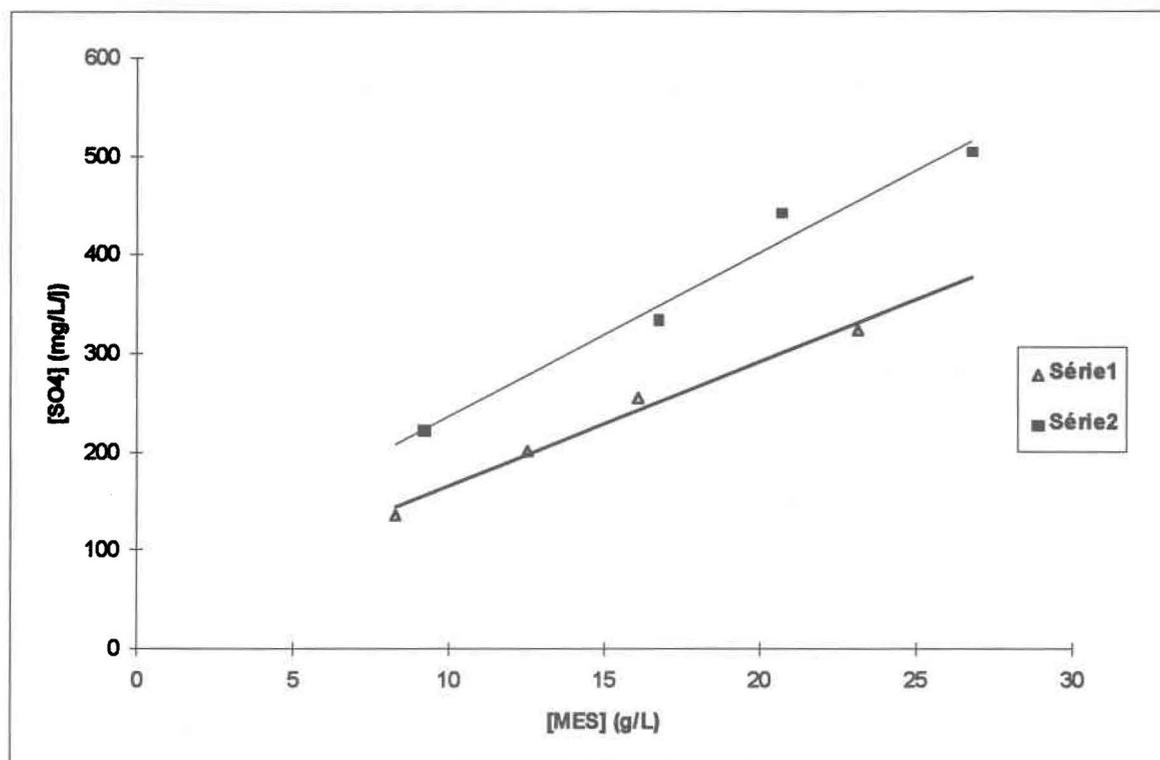
développement d'un biofilm actif autour des blocs de soufre, plus important que celui formé lors de la première série. Remarquons cependant qu'une analyse statistique des régressions, effectuée pour un seuil de confiance de 95%, ne montre aucune différence entre les deux droites dont l'ordonnée à l'origine peut être nulle.

Il est important de noter que la vitesse de production des sulfates augmentait avec la concentration initiale en MES des boues, alors que la baisse de pH était plus lente (entre le 6<sup>ème</sup> et le 14<sup>ème</sup> jours). Ceci témoigne d'un pouvoir tampon plus important dans le cas des boues plus concentrées. Une production accrue d'ammoniaque contribuerait à cette augmentation de la capacité tampon des boues V2.4 et V'2.4. De même, la quantité de groupements fonctionnels basiques, présents aux surfaces des bactéries et des autres solides en suspension, augmenterait en fonction de la concentration initiale en MES. Ces deux phénomènes donneraient aux boues un pouvoir tampon plus important vis-à-vis des ions  $H^+$  (Sreekrishnan *et al.*, 1993).

L'utilisation de soufre en blocs laisse présager à priori que la production de sulfates ne dépende que du biofilm fixé au soufre. Le fait que les vitesses de production de sulfates soient liées à la concentration en MES des boues montre l'intervention d'autres paramètres dans le phénomène. Nous pensons dans ce cas que le transfert d'oxygène se fait plus difficilement lorsque la concentration en solides des boues augmente (paragraphe 8.4). Ceci favoriserait la création de zones anaérobies qui permettraient une dénitrification autotrophe, et donc une production de sulfates plus importantes.

Par ailleurs, selon Gaïd (1981), le soufre se dissout dans le biofilm à vitesse constante pour être disponible. Sa concentration diminue lors de son passage dans le biofilm, mais du fait de son insolubilité dans l'eau, le soufre ne pénètre pas dans l'eau. La production de sulfates ne peut donc avoir lieu que par le biais du biofilm dont l'épaisseur dépendrait directement de la concentration en MES. Il faut cependant admettre qu'il n'est pas évident qu'une telle relation existerait entre [MES] et l'épaisseur du biofilm.

Enfin, les travaux réalisés par Tyagi *et al.* (1994) montrent que l'oxydation du soufre élémentaire dans les boues se fait sans accumulation d'intermédiaires soufrés (thiosulfate, trithionate, tétrathionate). Ces intermédiaires pourraient néanmoins diffuser à travers le biofilm, mais seraient instantanément consommés par les *thiobacilles thiooxidans* présents, et dont la concentration augmente avec celle des MES des boues.



**Figure 8.3** Effet de la concentration initiale en solides sur la variation de la vitesse de production des sulfates en fonction des MES lors de la biolixiviation-stabilisation des boues.

△: première série d'essais.

■: deuxième série d'essais.

#### 8.4 Oxygène dissous (OD)

L'oxygène dissous est un facteur limitant pour la digestion aérobie de la biomasse. Nous avons remarqué, lors d'expériences précédentes préliminaires, qu'une forte aération était nécessaire en début d'expérience (à cause d'une activité bactérienne plus importante), alors qu'en fin d'expérience, la demande en oxygène devenait minime.

Comme les concentrations initiales en solides des boues étaient différentes, et afin d'éviter une déficience en OD dans les bioréacteurs les plus chargés en MES, un excès d'aération était apporté (0.12 vvm) à chaque bioréacteur, pendant les 5 premiers jours de l'expérience; ceci permettait de garder, durant les deux premiers jours, une concentration minimale en OD voisine de 1.0 mg/L dans chacune des boues. Après cinq jours d'incubation, la vitesse d'aération dans chaque bioréacteur était ramenée à 0.09 vvm, et au

8<sup>ème</sup> jour, à 0.06 vvm. Après huit jours d'incubation, la concentration en OD se situait entre 4 et 6 mg/L, dans tous les bioréacteurs (figs 8.4A et 8.4B). Par ailleurs, les résultats obtenus après huit jours d'incubation montraient que plus la concentration en solides des boues était élevée, plus la concentration en OD dans les boues diminuait (figs. 8.5A et 8.5B); ceci confirme bien les résultats obtenus par Ganczarczyk *et al.* (1980). Dans ce cas, les équations des droites obtenues lors de la biolixiviation-stabilisation (fig. 8.5A) ou de la stabilisation aérobie (fig. 8.5B); peuvent être respectivement écrites sous la forme:

$$[\text{OD}] = -0.078 (\pm 0.038) [\text{MES}]_i + 6.05 (\pm 0.67) \quad (r^2 = 0.81)$$

ou,

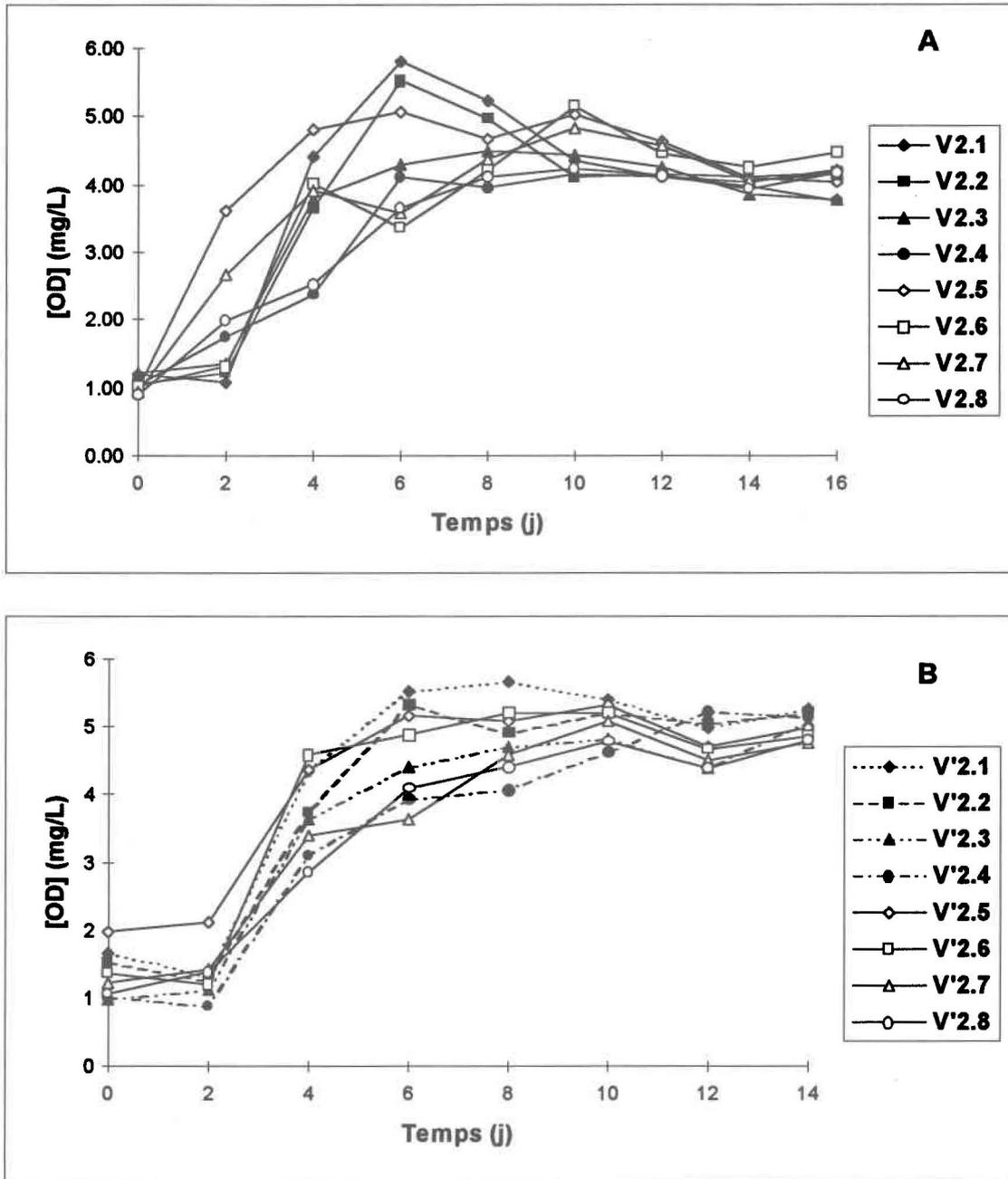
$$[\text{OD}] = -0.034 (\pm 0.046) [\text{MES}]_i + 5.19 (\pm 0.88) \quad (r^2 = 0.35)$$

Il faut cependant préciser qu'une analyse statistique des régressions, effectuée pour un seuil de confiance de 95%, montre que cette regression n'est pas différente de zéro.

Deux raisons évidentes peuvent expliquer le fait que la concentration en OD dépende de la concentration en MES des boues: i) lorsque la concentration en MES augmente, la quantité de biomasse active hétérotrophe augmente aussi, ce qui implique une consommation d'oxygène plus importante; ii) plus la concentration en MES augmente, plus le transfert d'oxygène se fait difficilement (Sreekrishnan *et al.*, 1996).

### 8.5 Carbone organique dissous (COD)

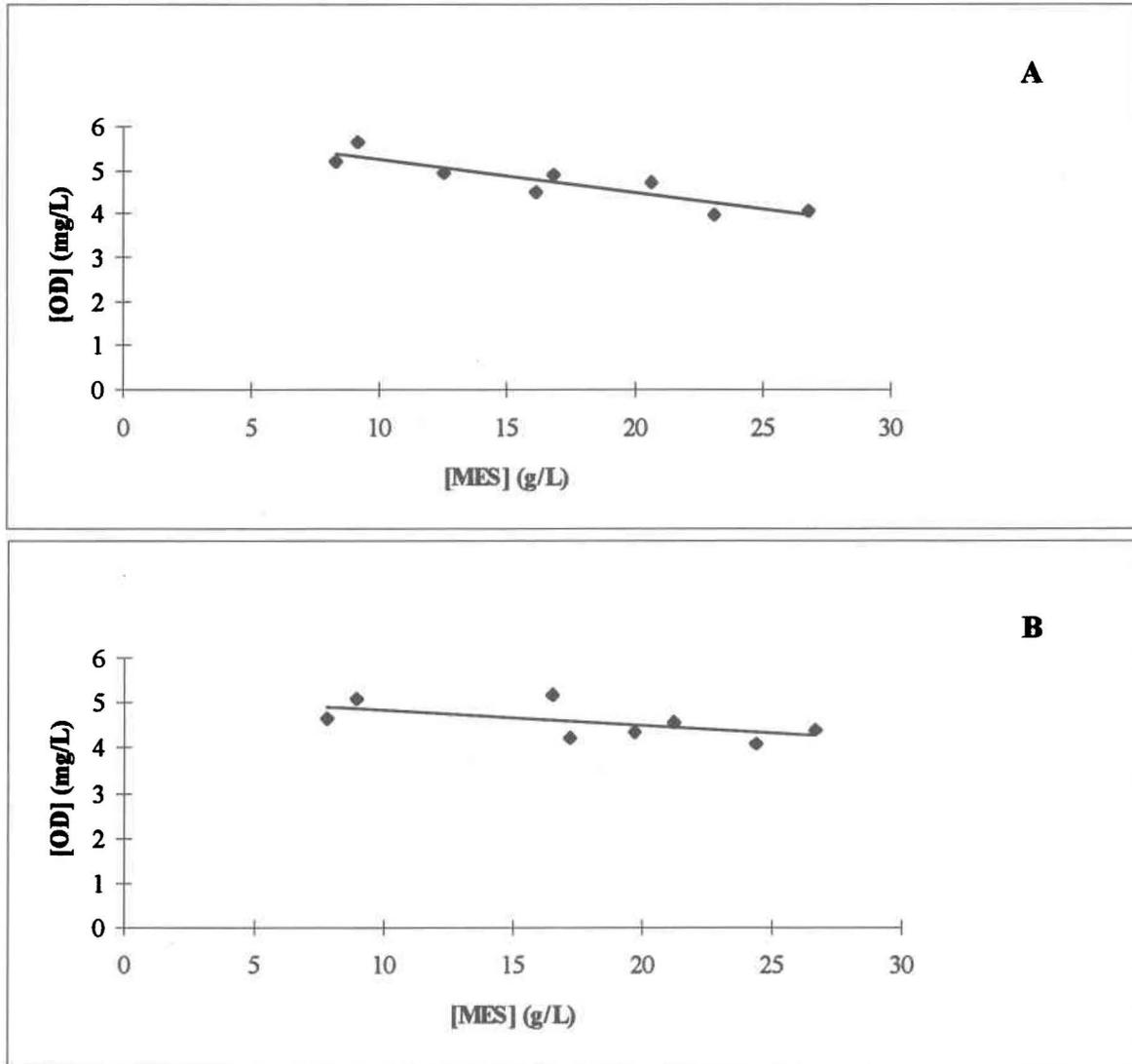
Les boues initiales étant diluées avec de l'eau déminéralisée, les concentrations initiales en COD étaient plus importantes lorsque leurs concentrations en MES augmentaient. Les résultats obtenus montraient pour tous les bioréacteurs une baisse importante et rapide (1 jour) de la concentration en COD, pour se stabiliser ensuite autour de cette valeur obtenue après le premier ou le deuxième jour (figs 8.6A et 8.6B). Durant les deux séries d'essais, la concentration en COD restait plus importante lorsque la concentration en solides des boues était élevée. Nous pensons qu'il y avait une solubilisation continue de la matière organique provenant de la lyse bactérienne. Le fait que la concentration en COD restait plus ou moins constante après le premier ou le deuxième jour, refléterait une biodégradation continue, par la biomasse active présente dans les boues, de la matière organique continuellement solubilisée; c'est à dire que la concentration en COD est déterminée par l'état stationnaire entre sa production et sa biodégradation.



**Figure 8.4** Effet de la concentration initiale en solides sur la variation au cours du temps de la concentration en oxygène dissous.

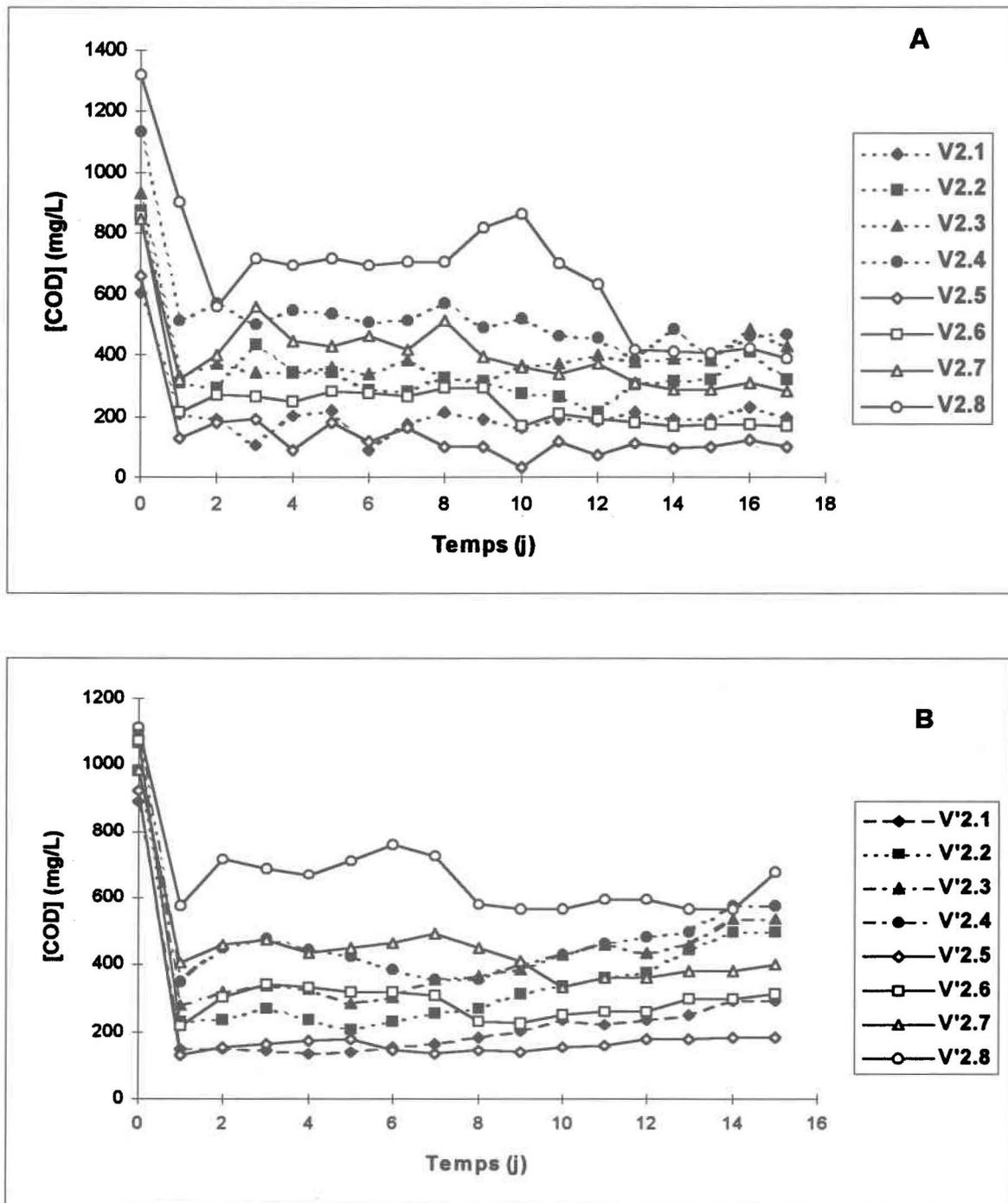
- (A): première série d'essais.

- (B): deuxième série d'essais.



**Figure 8.5** Effet de la concentration initiale en solides sur la concentration en oxygène dissous en fonction de la concentration initiale en MES:

- (A): pendant la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier.
- (B): pendant la stabilisation aérobie des boues de Valcartier.



**Figure 8.6** Effet de la concentration initiale en solides sur la variation au cours du temps de la concentration en carbone organique dissous.

- (A): première série d'essais.

- (B): deuxième série d'essais.

## **8.6 Réduction des solides:**

### **8.6.1 Première série d'essais**

Les réductions des MES et des MVS sont respectivement présentées aux figures 8.7A et 8.7B. Ces taux de réduction, après 17 jours d'incubation, diminuaient lorsque les concentrations en MES des boues augmentaient.

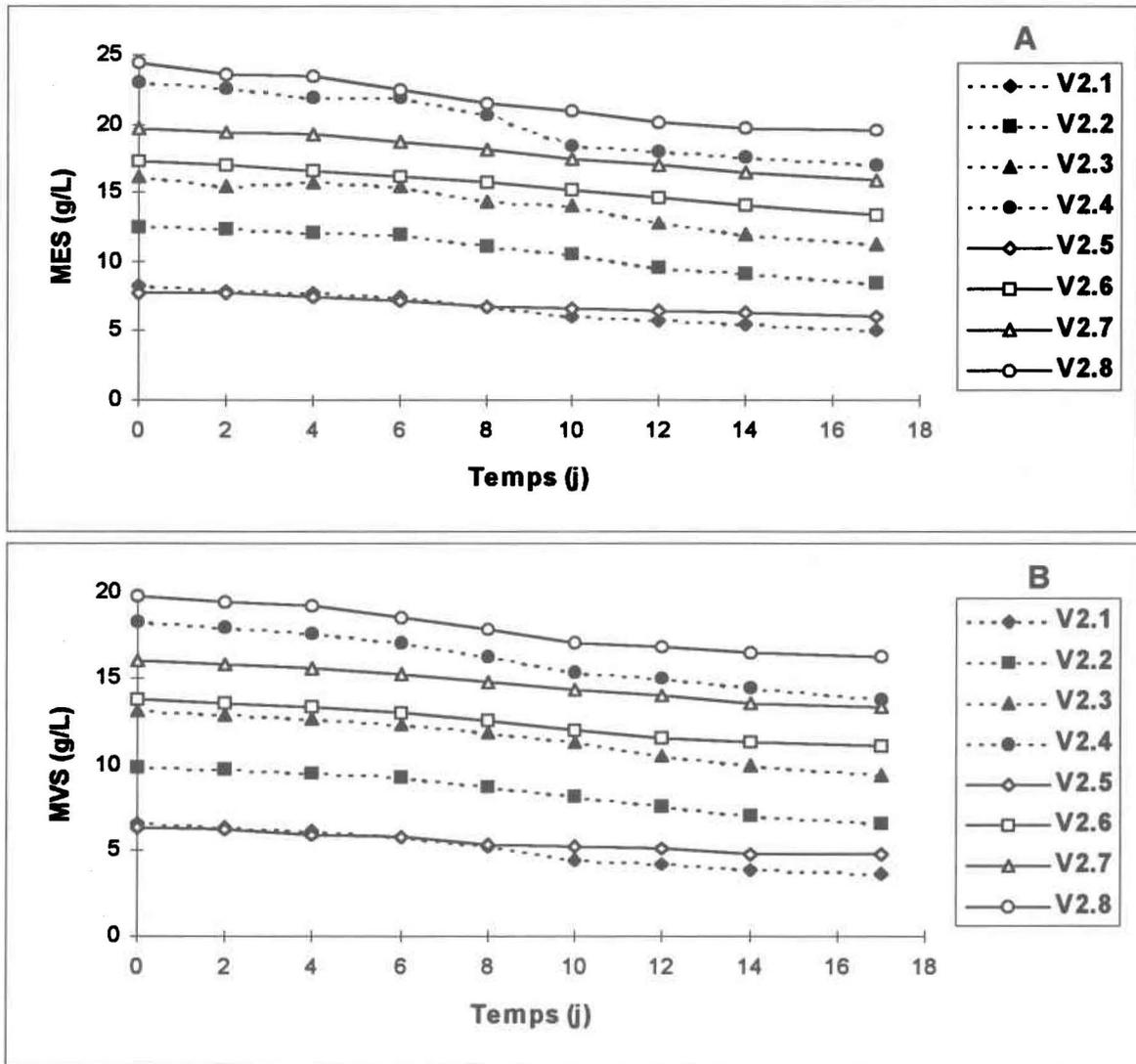
Dans tous les cas, les réductions observées lors de la biolixiviation-stabilisation étaient supérieures à celles observées lors de la stabilisation aérobie conventionnelle des boues correspondantes. Nous pensons que les réductions supplémentaires observées pour les MES (17%; 9%; 12% et 6%) et pour les MVS (20%; 13%; 11% et 7%) étaient principalement dues au phénomène d'acidification du milieu (Benmoussa *et al.*, 1997a).

Après une légère diminution en début d'expérience, les concentrations en ST et en SV sont restées presque constantes à cause de la production de sulfates au cours de la biolixiviation (Benmoussa *et al.*, 1994a, 1994b).

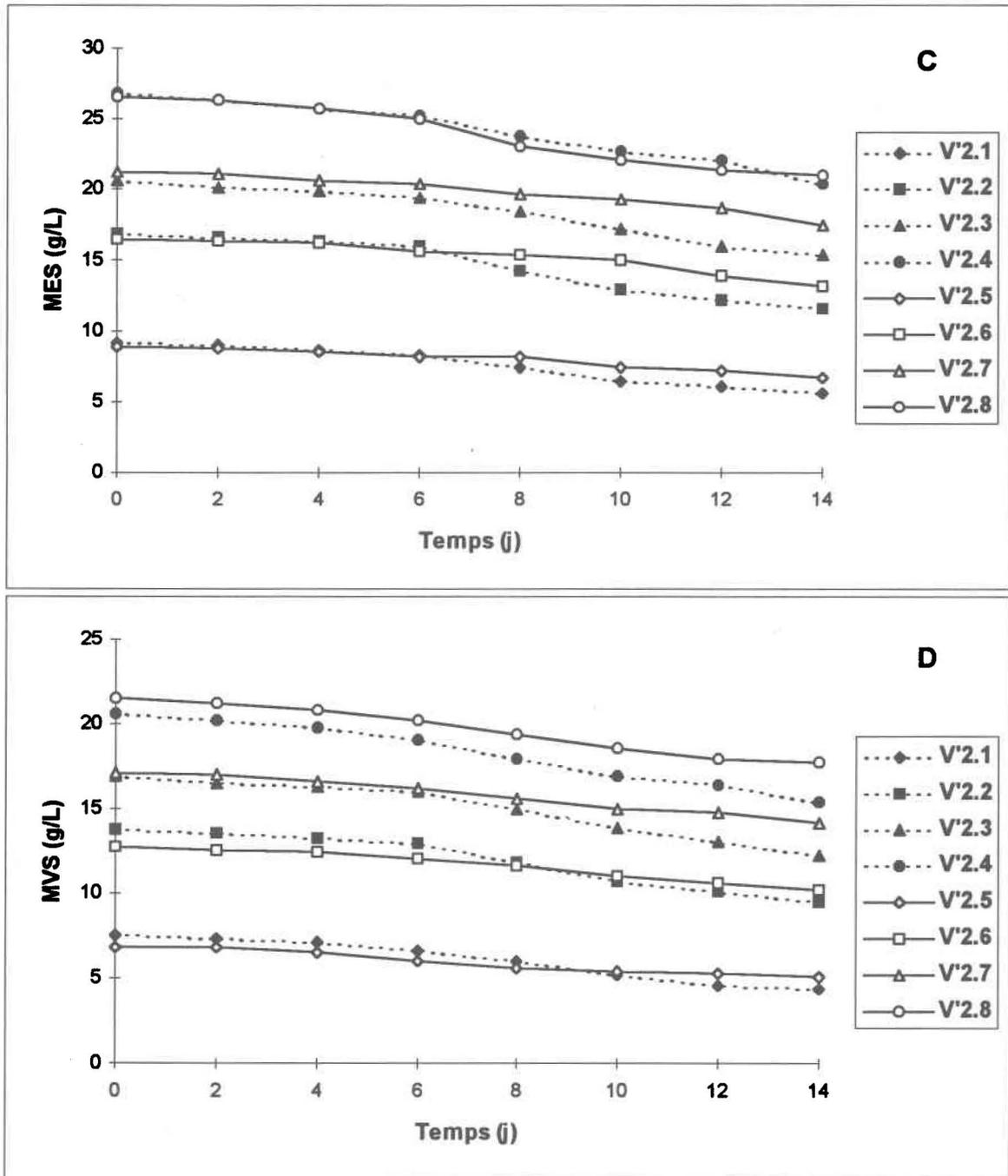
### **8.6.2 Deuxième série d'essais**

Les réductions des MES et des MVS sont présentées aux figures 8.7C et 8.7D. Après 14 jours, ces réductions étaient très voisines de celles obtenues lors de la première série d'essais.

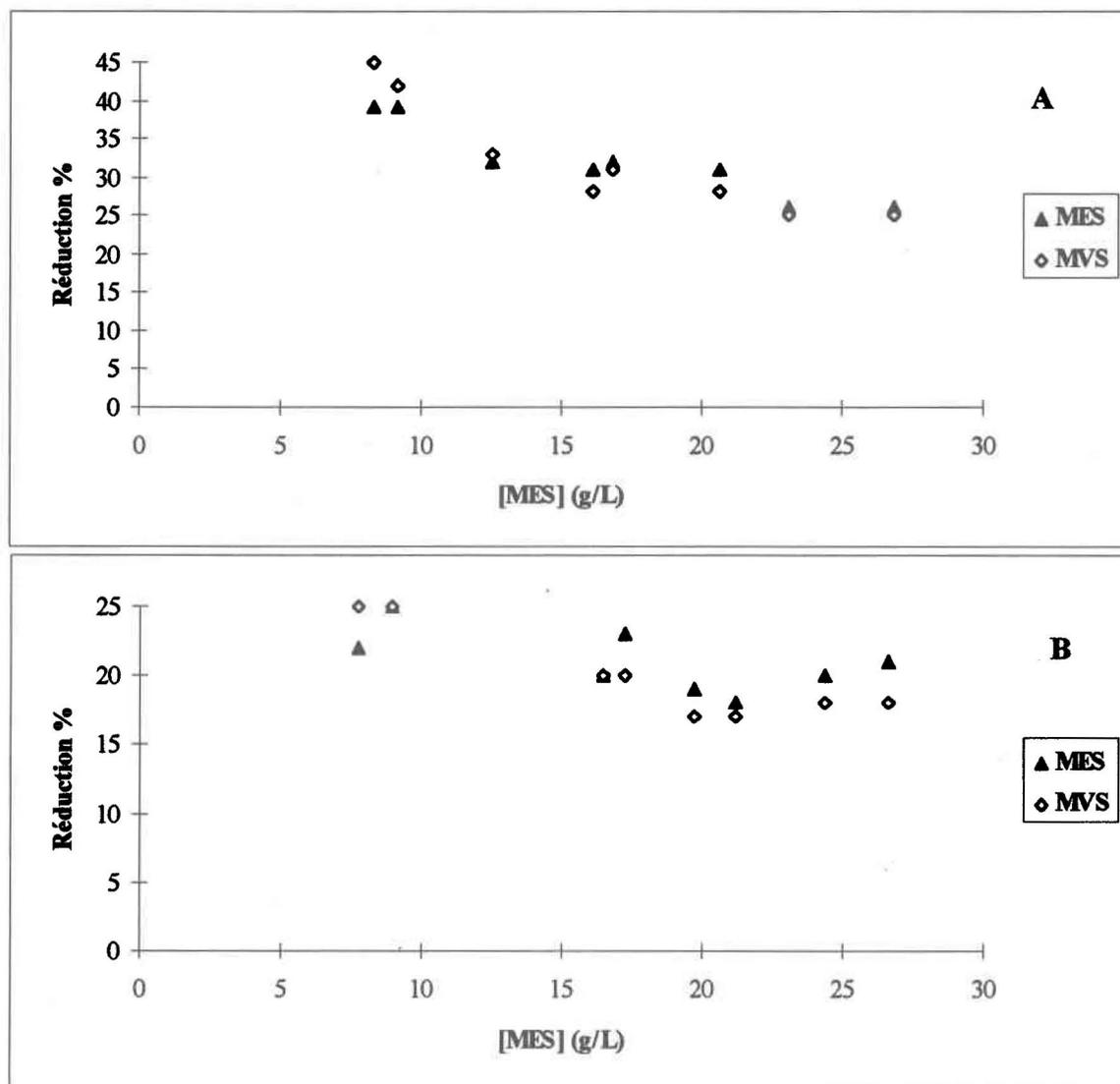
Comme pour la première série, ces essais montraient que les taux de réduction des MES et MVS diminuaient lorsque les concentrations en solides des boues augmentaient (figs. 8.8A et 8.8B). Ils mettent aussi en évidence l'apport supplémentaire dû à l'effet de l'acidification, quant à la réduction des MES et MVS lors de la biolixiviation-stabilisation des boues.



**Figure 8.7A/B** Effet de la concentration initiale en solides sur la réduction des MES (A) et des MVS (B) au cours du temps pendant la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (première série d'essais).



**Figure 8.7C/D** Effet de la concentration initiale en solides sur la réduction des MES (C) et des MVS (D) au cours du temps pendant la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).



**Figure 8.8** Effet de la concentration initiale en solides sur le taux de réduction des MES et MVS en fonction de la concentration initiale en MES:

- (A): pendant la biolithivation-stabilisation des boues de Valcartier.
- (B): pendant la stabilisation aérobie des boues de Valcartier.

### 8.7 Cinétiques de digestion

La cinétique d'oxydation des boues biologiques, évaluée dans notre cas par la réduction des MVSB (biodégradables) (annexe 3.b), correspond approximativement à celle d'une réaction chimique du premier ordre (Eckenfelder, 1956) dont l'intégration entre des limites définies permet l'obtention de l'équation suivante:  $\ln(X_0/X_t) = k_d \cdot t$ . Les valeurs de  $k_d$  obtenues pour chacune des boues lors des deux séries décroissaient lorsque les concentrations en MES augmentaient. Pour les boues biolixiviées, ces valeurs étaient respectivement pour V2.1, V2.2, V2.3 et V2.4, de 0.097, 0.065, 0.062 et 0.051  $j^{-1}$  (première série), et pour V'2.1, V'2.2, V'2.3 et V'2.4 de 0.085, 0.061, 0.055 et 0.054  $j^{-1}$  (deuxième série). Par contre, pour les boues digérées aérobies elles étaient respectivement pour V2.5, V2.6, V2.7 et V2.8 de 0.080, 0.065, 0.053 et 0.052  $j^{-1}$ , et pour V'2.5, V'2.6, V'2.7 et V'2.8 de 0.077, 0.056, 0.051 et 0.050  $j^{-1}$ . Dans tous les cas, les constantes de dégradation des boues lixiviées étaient supérieures à celles des boues digérées aérobie correspondantes, qui se rapprochent de celles rencontrées dans la littérature. En effet, selon certains auteurs (D'Antonio, 1983; Ganczarczyk *et al.*, 1980; Reynolds, 1982) les cinétiques de réduction des solides lors de digestions aérobies de boues primaires ou de mélange de boues primaires et secondaires donnent, à 20 °C, des valeurs de  $k_d$  comprises entre 0.05 et 0.08  $j^{-1}$ .

Si nous considérons les quantités biodégradées (MVSB), elles étaient plus importantes lors de la biolixiviation-stabilisation que lors de la stabilisation aérobie. Dans ce cas, les valeurs de MVSB étaient respectivement pour V2.1, V2.2, V2.3 et V2.4 de 3.8, 4.6, 5.3 et 7.7 g/L, et pour V'2.1, V'2.2, V'2.3 et V'2.4 de 4.7, 7.8, 8.7 et 9.9 g/L. Dans le cas de la stabilisation aérobie, ces valeurs étaient respectivement pour V2.5, V2.6, V2.7 et V2.8 de 2.2, 4.4, 4.9 et 6.8 g/L, et pour V'2.5, V'2.6, V'2.7 et V'2.8 de 2.8, 4.7, 5.9 et 8.0 g/L. La différence proviendrait en fait de l'effet de l'acidification du milieu qui provoquerait la lyse bactérienne, donc une solubilisation et un apport supplémentaires de la matière organique biodégradable.

Par ailleurs, pour comparer les valeurs de  $k_d$ , il faut prendre en considération plusieurs facteurs: pH du milieu, type de boue, valeur initiale des solides totaux volatils, valeur initiale des MVSB, et valeur du rapport  $MVSB_0/MVS_0$ . Ce rapport était supérieur dans le cas des boues lixiviées à celui des boues digérées aérobies correspondantes.

Les valeurs de  $k_d$  obtenues décroissaient linéairement lorsque la concentration de MES augmente (figs 8.9A et 8.9B). Dans le cas de la biolixiviation-stabilisation, deux

droites distinctes étaient obtenues (fig. 8.9A):

- i) pour les concentrations en MES inférieures à 10-12 g/L:

$$k_d = - 0.0072 [\text{MES}] + 0.1542 \quad (r^2 = 0.97)$$

- ii) pour les concentrations en MES supérieures à 10-12 g/L:

$$k_d = - 0.0009 [\text{MES}] + 0.0763 \quad (r^2 = 0.83)$$

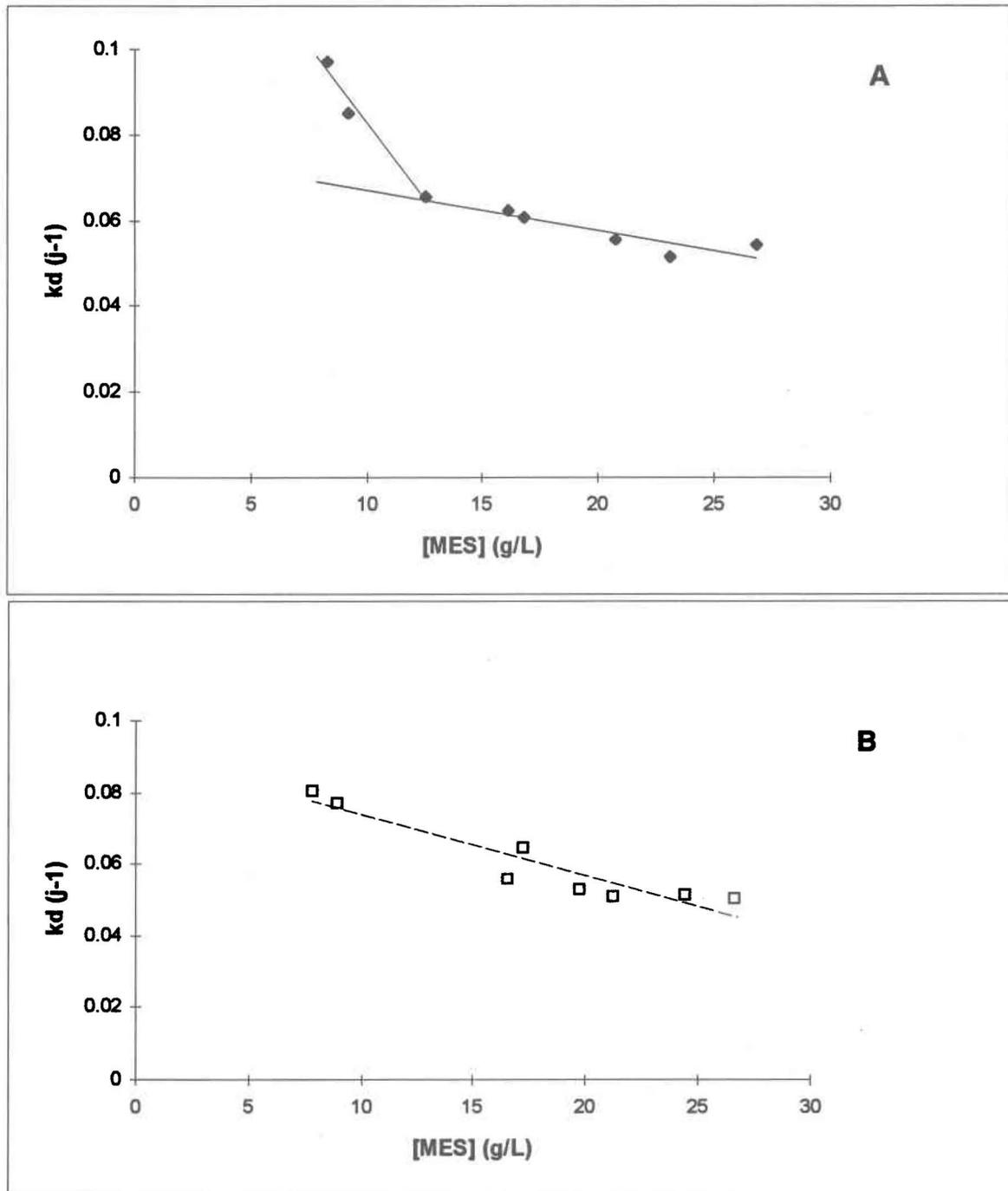
Dans le cas de la stabilisation aérobie une seule droite était obtenue (fig. 8.9B), dont l'équation pouvait être écrite sous la forme:

$$k_d = - 0.0017 [\text{MES}] + 0.0906 \quad (r^2 = 0.88)$$

avec:

$$k_d = (\text{j}^{-1}); [\text{MES}] = (\text{g/L}).$$

D'après la figure 8.9A, il apparaît que lors de la biolixiviation-stabilisation, la pente obtenue pour les faibles concentrations en MES (inférieures à 10-12 g/L) est plus importante que celle obtenue pour les concentrations plus élevées. Ceci serait dû, comme l'ont suggéré Ganczarczyk *et al.* (1980), au faible transfert d'oxygène lorsque les concentrations en solides des boues étaient élevées, et aussi à la forte acidité du milieu, lorsqu'il s'agit de biolixiviation-stabilisation. Deux paramètres semblent donc influencer sur les constantes de dégradation des boues: le transfert d'oxygène seul (digestion aérobie), ou le transfert d'oxygène associé à la baisse du pH du milieu (biolixiviation-stabilisation). Une étude réalisée par Sreekrishnan *et al.* (1996) montre que la constante de dégradation des boues est influencée par le pH, la disponibilité d'oxygène et la concentrations en MES des boues.



**Figure 8.9** Effet de la concentration initiale en solides sur la constante de dégradation  $k_d$  en fonction des MES des boues:

- (A): lors de la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier,
- (B) lors de la stabilisation aérobie des boues de Valcartier.

**8.8 Solubilisation des métaux:**

La forte chute de pH observée dans les différents bioréacteurs a entraîné une solubilisation importante des différents éléments dont les taux varient d'un métal à l'autre: Cd, 43 à 79%; Cr, 22 à 38%; Cu, 75 à 97%; Fe, 40 à 54%; Mn, 88 à 98%; Ni, 25 à 40%; Pb, 37 à 89%; Zn, 76 à 100%; P, 30 à 34%; K, 47 à 60%. Les taux de solubilisation des différents éléments diminuaient lorsque les concentrations en solides des boues augmentaient, alors que les concentrations finales en éléments solubilisés n'étaient pas affectées (tableau 8.3).

Ces taux de solubilisation sont relativement faibles pour le Ni (25 à 40%), et plutôt élevés pour le Pb (37 à 89%). En effet, pour des pH voisins de 2.0, les taux de solubilisation sont généralement de 60 à 84% pour le Ni et de 20 à 50% pour le Pb (chapitres précédents: Benmoussa *et al.*, 1994a, 1994b, 1997a). Dans le cas présent, il est possible qu'une sur-évaluation du Ni et une sous-évaluation du Pb au départ dans les boues ayant servi à ces essais (ce qui mènerait à des pourcentages de solubilisation respectivement très bas et très élevés) expliquerait ces résultats.

**Tableau 8.3A** Effet de la concentration initiale en solides sur la solubilisation et la concentration finale des métaux pendant la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier (première série d'essais).

<i>ST</i>		<i>Métaux</i>						
<i>(g/L)</i>	<i>Unité</i>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
11.7	%	65.6	28.3	90.6	87.6	28.6	78.7	100.0
(V2.1)	<i>(mg/L)</i>	0.02	0.1	6.6	5.0	0.1	1.0	4.8
15.0	%	59.8	26.1	84.4	96.9	27.8	57.2	99.4
(V2.2)	<i>(mg/L)</i>	0.03	0.2	9.8	6.5	0.1	1.2	7.4
19.4	%	48.2	24.1	84.9	94.4	26.4	41.4	98.7
(V2.3)	<i>(mg/L)</i>	0.03	0.2	11.5	6.9	0.1	1.1	8.5
26.6	%	42.7	22.0	80.1	90.3	25.0	39.7	92.4
(V2.4)	<i>(mg/L)</i>	0.03	0.2	13.2	7.3	0.1	1.2	9.7

ST = solides totaux

**Tableau 8.3B** Effet de la concentration initiale en solides sur la solubilisation et la concentration finale des métaux pendant la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).

<i>ST</i>		<i>Métaux</i>						
<i>(g/L)</i>	<i>Unité</i>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>11.2</b>	<b>%</b>	78.9	38.4	96.9	90.9	40.3	89.0	99.9
<b>(V'2.1)</b>	<i>(mg/L)</i>	0.02	0.2	7.0	5.2	0.1	1.1	4.8
<b>18.5</b>	<b>%</b>	64.2	34.5	88.7	98.0	32.8	72.3	98.9
<b>(V'2.2)</b>	<i>(mg/L)</i>	0.03	0.3	10.3	6.6	0.1	1.5	7.4
<b>22.5</b>	<b>%</b>	60.0	30.3	82.5	97.3	31.3	70.4	97.1
<b>(V'2.3)</b>	<i>(mg/L)</i>	0.04	0.3	11.1	7.1	0.1	1.8	8.4
<b>28.6</b>	<b>%</b>	51.7	22.2	74.8	87.9	28.0	37.3	76.3
<b>(V'2.4)</b>	<i>(mg/L)</i>	0.04	0.22	12.4	7.1	0.1	1.1	8.0

**ST = solides totaux**

### 8.9 Évolution de l'azote

Les résultats obtenus lors des deux séries d'essais montraient que l'azote Kjeldahl (NTK) en solution était surtout sous forme ammoniacal (N-NH<sub>4</sub>), que l'azote organique se trouvait en faibles quantités, et que la grande partie de NTK restait dans la phase solide des boues. Par ailleurs, l'azote Kjeldahl et l'ion ammonium (N-NH<sub>4</sub>) passaient en solution lors des processus de biolixiviation-stabilisation et de stabilisation aérobie (tableaux 8.4A et 8.4B). Cette solubilisation, plus importante dans le cas de la biolixiviation-stabilisation, serait attribuable à la baisse importante du pH du milieu (voisin de 2.0), et aussi à la production endogène d'ammoniaque par les bactéries hétérotrophes, à partir du catabolisme des acides aminés.

Durant les deux séries d'essais de biolixiviation-stabilisation, la libération de l'azote ammoniacal a augmenté dans les quatre boues V2.1, V2.2, V2.3 et V2.4 (figs 8.10A et 8.10B), alors que la concentration en nitrates et en nitrites y est demeurée nulle (figs 8.11A et 8.11B). Dans ce cas il est donc difficile de quantifier le phénomène de nitrification-dénitrification dans le milieu. Dans le cas de la stabilisation aérobie, la concentration en azote ammoniacal en solution a commencé à diminuer à partir des 10<sup>ème</sup> et 11<sup>ème</sup> jours (figs 8.10A et 8.10B). Par ailleurs, une production croissante de nitrates était observée alors que les nitrites n'étaient pas détectables (figs 8.11A et 8.11B). La légère baisse de l'ion ammonium et la production simultanée de nitrates témoignent du phénomène de nitrification qui s'est produit lors de la stabilisation aérobie. Cependant, la diminution de l'azote ammoniacal était toujours inférieure à la production de l'azote des nitrates dans les boues V2.5, V2.6, V2.7, V2.8, V'2.5, V'2.6, V'2.7 et V'2.8. Celles ci étaient respectivement de 67, -17, 88, 76, 98, 58, 89, 137 mg/L (pour la diminution de l'azote ammoniacal) et de 144, 198, 204, 186, 112, 124, 108 et 148 mg/L (pour la production de l'azote des nitrates). Cette différence refléterait un phénomène d'ammonification soutenue, difficile à quantifier.

L'absence de nitrates et de nitrites dans les boues biolixiviées serait due à l'inhibition de la nitrification biologique par le pH acide (Benmoussa, 1983), à un phénomène de dénitrification biologique impliquant en conditions anoxiques des bactéries dénitrifiantes hétérotrophes (Hao et Kim 1990; Jenkins et Mavinic 1989a, b), ou encore à la dénitrification par des bactéries autotrophes dénitrifiantes (*Thiobacillus denitrificans*) qui utilisent le soufre élémentaire comme substrat (Benmoussa *et al.*, 1997a, 1997b; Payne et Grant, 1981; Blécon *et al.* 1983). En effet, dans le cas de la biolixiviation-stabilisation, on a noté l'apparition rapide de zones noires correspondant sans doute à des sites anaérobies, au fond des bioréacteurs. Le phénomène de dénitrification en conditions anoxiques conduit à l'absence totale des nitrates et nitrites dans le lixiviat, et peut aussi contribuer à augmenter le taux de réduction des MVS des boues (Benmoussa *et al.*, 1997a), ce qui permettrait une économie importante sur les coûts associés à l'aération nécessaire à la digestion des boues. Grâce à ces conditions anoxiques, et pour une même efficacité de stabilisation, les coûts associés à l'aération peuvent être sensiblement moins élevés que ceux nécessaires pour une stabilisation aérobie seule.

Malgré leur libération au cours de la biolixiviation, les concentrations finales en azote (NTK et N-NH<sub>4</sub>) retrouvées dans le lixiviat peuvent demeurer acceptables si un contrôle est exercé sur le pH et le temps de biolixiviation. En effet, une fois le pH

nécessaire à la biolixiviation atteint (voisin de 2.0), le traitement doit être arrêté afin que la phase solide des boues conserve son azote.

**Tableau 8.4A** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution de l'azote, du phosphore, du potassium et du carbone organique dissous pendant la biolixiviation-stabilisation et de stabilisation aérobie des boues de Valcartier (première série d'essais).

<i>Conc. (mg/L)</i>	<i>Concentration (mg/L)<sup>1</sup></i>															
	V2.1		V2.2		V2.3		V2.4		V2.5		V2.6		V2.7		V2.8	
	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.
NTK boue	526	486	778	692	1010	872	1420	1160	486	342	1070	804	1150	958	1480	1170
NTK surn.	174	283	192	360	259	362	341	392	149	78	189	184	196	226	264	376
N-NH4 surn.	152	261	160	332	205	308	275	354	120	41	153	157	168	208	204	248
N-(NO2+NO3)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	144	0	198	0	204	0	186
P boue	145	*	213	*	243	*	273	*	140	*	188	*	257	*	321	*
K boue	51	*	74	*	84	*	97	*	57	*	65	*	81	*	100	*
P surn.	7.2	44	11	70	16	81	15	85	23	16	31	15	28	22	32	21
K surn.	30	27	45	35	49	40	52	46	25	13	31	8	36	14	43	13
COD surn.	603	198	875	323	934	428	1140	470	659	102	860	170	849	284	1320	392

	<i>Concentration (mg/g. ms)<sup>2</sup></i>															
	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.
NTK boue	45	97	52	81	52	78	53	68	58	56	59	60	56	60	57	60
P boue	12	29	14	25	13	22	10	16	17	23	10	14	12	16	12	16
K boue	4	10	5	9	4	7	4	6	7	9	4	5	4	5	4	5
NTK solides	42	41	47	39	47	46	47	45	43	43	51	47	48	46	50	41
P solides	17	20	16	17	14	14	11	11	15	20	9	13	12	15	12	15
K solides	3	5	2	5	2	4	2	3	4	7	2	4	2	4	2	4

**In** = initiale

**Fin** = finale

\* = Le P et le K, n'étant pas volatils, n'ont été mesurés qu'au début de l'expérience.

<sup>1,2</sup> = Mêmes calculs que ceux effectués aux tableaux 7.5A et 7.5B.

**Tableau 8.4B** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution de l'azote, du phosphore, du potassium et du carbone organique dissous pendant la biolixiviation-stabilisation et de stabilisation aérobie des boues de Valcartier (deuxième série d'essais).

<i>Concentration (mg/L)<sup>1</sup></i>																
	V'2.1		V'2.2		V'2.3		V'2.4		V'2.5		V'2.6		V'2.7		V'2.8	
	In.	Fin.														
<b>NTK boue</b>	578	538	1040	931	1290	1170	1640	1360	556	460	1030	836	1250	1070	1620	1250
<b>NTK surn.</b>	201	342	231	382	270	458	387	492	95	160	179	251	270	272	342	321
<b>N-NH<sub>4</sub> surn.</b>	175	328	189	352	222	428	321	458	83	141	158	228	232	249	282	286
<b>N-(NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>)</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	104	0	142	0	159	0	98
<b>P boue</b>	145	*	213	*	243	*	273	*	140	*	188	*	257	*	321	*
<b>K boue</b>	51	*	74	*	84	*	97	*	57	*	65	*	81	*	100	*
<b>P surn</b>	18	50	18	73	15	80	14	89	27	3.6	24	7.4	28	21	30	26
<b>K surn</b>	34	31	43	40	44	44	50	50	34	7.1	33	6.2	34	15	34	12
<b>COD surn</b>	892	296	984	498	1070	535	1100	577	926	182	1070	301	986	382	1110	567

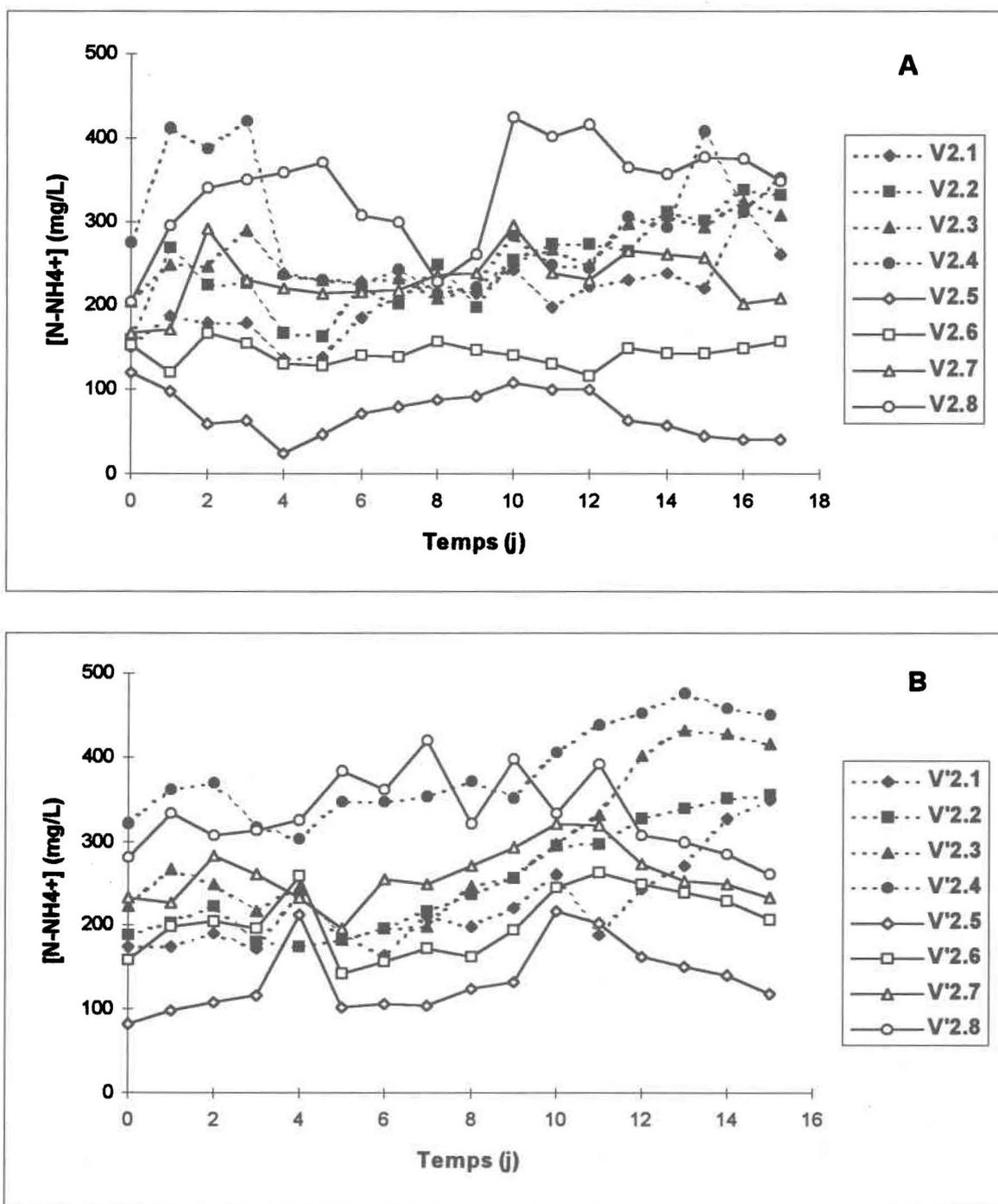
<i>Concentration (mg/g. ms)<sup>2</sup></i>																
<b>NTK boue</b>	52	96	56	80	58	76	58	67	56	69	58	63	56	61	58	59
<b>P boue</b>	13	26	12	18	11	16	10	13	14	21	11	14	12	15	12	15
<b>K boue</b>	5	9	4	6	4	5	3	5	6	9	4	5	4	5	4	5
<b>NTK solides</b>	41	35	48	47	49	46	47	42	52	45	51	44	46	46	48	44
<b>P solides</b>	14	17	12	12	11	11	10	9	13	20	10	14	11	14	11	14
<b>K solides</b>	2	4	2	3	2	3	2	2	3	8	2	4	2	4	2	4

**In** = initiale

**Fin** = finale

\* = Le P et le K, n'étant pas volatils, n'ont été mesurés qu'au début de l'expérience.

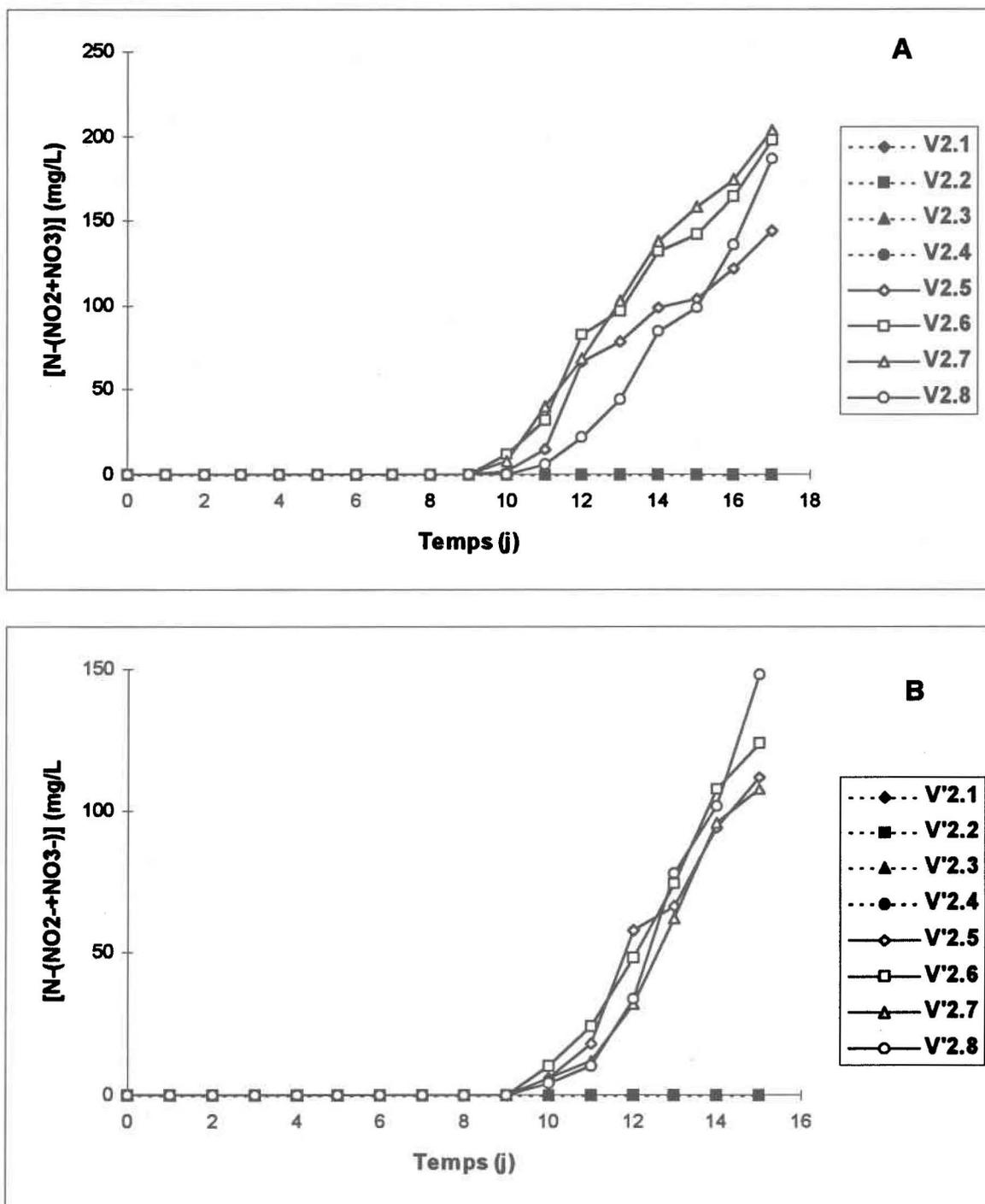
<sup>1,2</sup> = Mêmes calculs que ceux effectués aux tableaux 7.5A et 7.5B.



**Figure 8.10** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution de l'azote ammoniacal pendant la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier:

- (A): première série d'essais.

- (B): deuxième série d'essais.



**Figure 8.11** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution de l'azote des (nitrates + nitrites) pendant la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier:

- (A): première série d'essais.
- (B): deuxième série d'essais.

### 8.10 Évolution du potassium et du phosphore

Les résultats obtenus lors des deux séries d'essais montraient que le taux de solubilisation du potassium était de 47 à 60%, indiquant qu'il n'y avait pas de lyse totale des bactéries. Par ailleurs, les concentrations initiales en potassium soluble étaient généralement plus importantes lorsque les concentrations initiales en solides des boues étaient plus élevées. Ces concentrations en potassium soluble diminuaient pendant les quatre premiers jours de biolixiviation-stabilisation ou de stabilisation aérobie (assimilation), puis augmentaient (lyse bactérienne et relargage de K) pour rester voisines de leurs valeurs initiales (figs 8.12A et 8.12B). Si dans le cas d'une biolixiviation-stabilisation les concentrations finales en potassium soluble augmentaient avec les concentrations initiales en solides des boues, dans le cas d'une stabilisation aérobie cet effet de la concentration initiale en solides des boues n'a pas été observé. En effet, dans ce dernier cas (stabilisation aérobie), les concentrations en potassium soluble étaient nettement inférieures aux concentrations initiales et se situaient entre 6 mg/L et 15 mg/L.

Par ailleurs, la concentration en phosphore qui avait généralement baissé durant les premiers jours de biolixiviation-stabilisation, a augmenté sensiblement par la suite dans le lixiviat pour atteindre des concentrations autour de 100 mg/L (figs 8.13A et 8.13B), et un taux de solubilisation de 30 à 34%. Cette solubilisation n'était pas observée dans le cas de la stabilisation aérobie. Dans tous les cas, les concentrations finales en phosphore solubilisé étaient directement liées aux concentrations initiales en MES: plus la concentration initiale en MES était grande, plus la concentration en phosphore solubilisé devenait importante. La légère baisse de concentration en phosphore, en début d'expérience, s'expliquerait par son éventuelle précipitation avec le fer, après oxydation lors de l'aération des boues.

Le phosphore et le potassium sont sensibles à la baisse du pH et passent en solution lors du processus de biolixiviation ( $\text{pH} < 2.0$ ). La durée de la biolixiviation était également importante; plus la boue restait en milieu très acide, plus son phosphore était solubilisé sous forme  $\text{P-PO}_4$ . Les concentrations finales retrouvées dans le lixiviat (tableaux 8.4A et 8.4B) peuvent demeurer acceptables si un contrôle est exercé au niveau du pH du milieu (qui doit être voisin de 2.0) et aussi du temps de lixiviation qui ne doit pas être trop long (10 à 12 jours).

### 8.11 Valeur fertilisante des boues produites

Les concentrations initiales en éléments nutritifs (N, P, K) retrouvées dans la boue totale sont représentées dans les tableaux 8.4A et 8.4B. Malgré la solubilisation (importante dans certains cas) de ces éléments nutritifs lors de la biolixiviation-stabilisation, la valeur fertilisante des boues est conservée, quelle que soit leur concentration initiale en solides. En effet, en comparant les concentrations en NTK, P, K, il apparaît qu'en fin d'expérience, le NTK diminuait très légèrement dans la phase solide des boues, alors que le P et le K augmentaient. Ceci serait dû à la réduction des MES des boues au cours du temps.

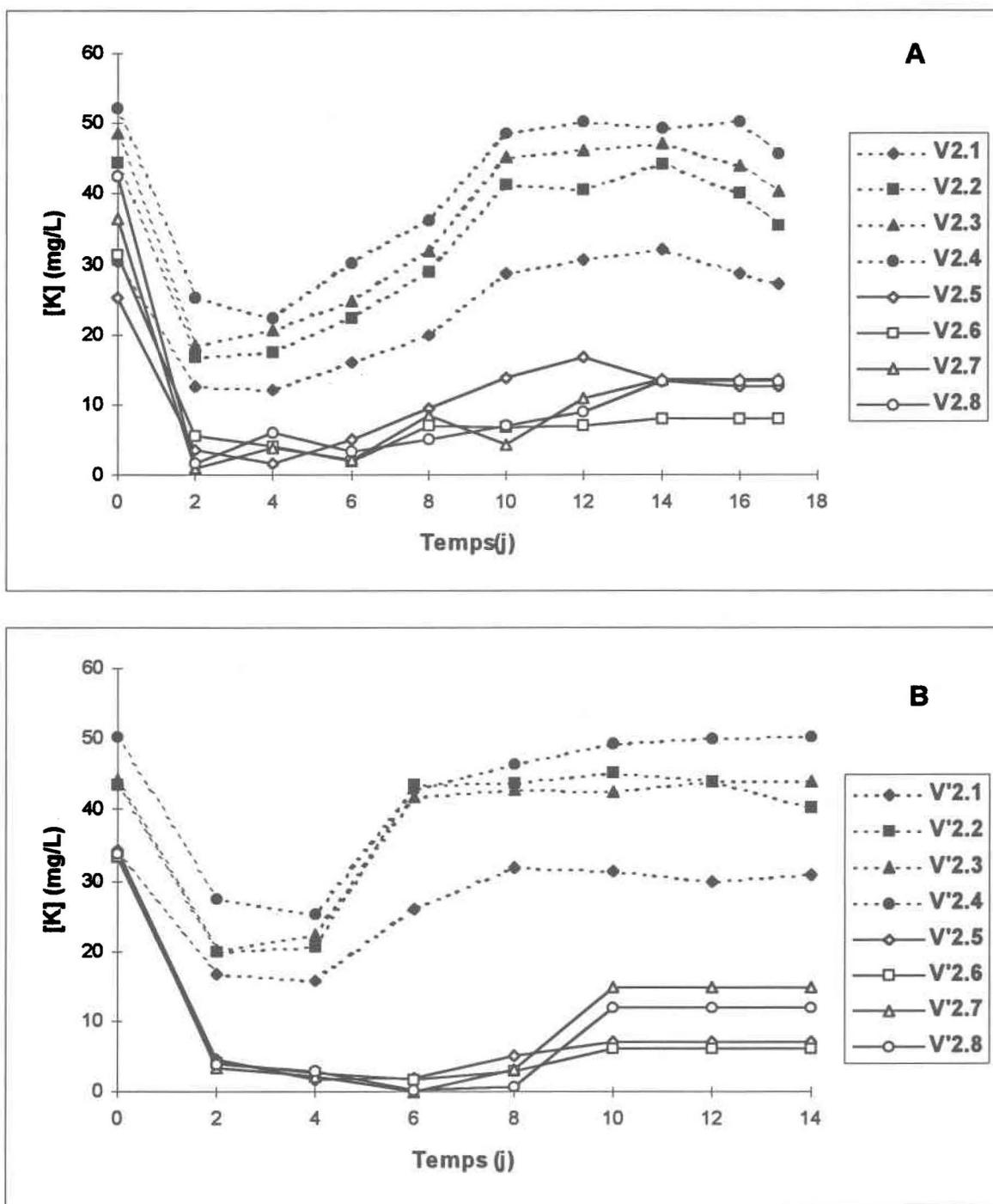
En représentant les concentrations en NTK en fonction des MES finales des boues, il apparaît que, quelle que soit la concentration en MES finales des boues, la concentration finale en NTK dans la phase solide des boues (biolixiviées ou stabilisées aérobiquement) restait comprise entre 35 et 47 kg/t.m.s (figs. 8.14A, 8.14B). Lors de la biolixiviation-stabilisation les concentrations finales en P et K diminuaient linéairement lorsque les concentrations en MES augmentaient (fig. 8.14A), alors que pendant de la stabilisation aérobie, les concentrations finales en P et K diminuaient pour les valeurs en MES inférieures à 16 g/L, pour se stabiliser lorsque les valeurs en MES étaient supérieures à 16 g/L. Les concentrations finales élevées en P et K dans la phase solide de la boue V2.5 seraient dues à la forte réduction des MES de cette dernière dont les concentrations initiales en P et K étaient élevées. Dans tous les cas, les concentrations finales en P dans la phase solide des boues variaient de 9 à 20 kg/t.m.s, celles en K, de 2.3 à 7.5 kg/t.m.s, et celles en NTK, de 35 à 47 kg/t.m.s.

Les concentrations en NTK, P, K, dans la phase solide des boues étaient mesurées à la fin de la biolixiviation-stabilisation, alors que le pH avait atteint des valeurs inférieures à 2.0 depuis déjà plusieurs jours. Si les concentrations en NTK, P, K, dans la phase solide des boues étaient mesurées dès que le pH avait atteint 2.0, c'est à dire, respectivement pour les boues V2.1, V2.2, V2.3 et V2.4, au 10ème, 12ème, 12ème et 14ème jour, ces concentrations seraient légèrement plus élevées. Il est donc très important de contrôler le pH final des boues biolixiviées, et d'arrêter la biolixiviation lorsque ce dernier se rapproche de 2.0, dans un temps de biolixiviation-stabilisation raisonnable (de 10 à 12 jours, selon le taux de digestion des boues). Dans cette même optique, une stratégie de contrôle de pH est explorée et mise en place pour arrêter au bon moment le procédé de biolixiviation des métaux (Du *et al.*, 1995), permettant ainsi de réduire les temps d'opération de la biolixiviation.

### 8.12 Conclusion

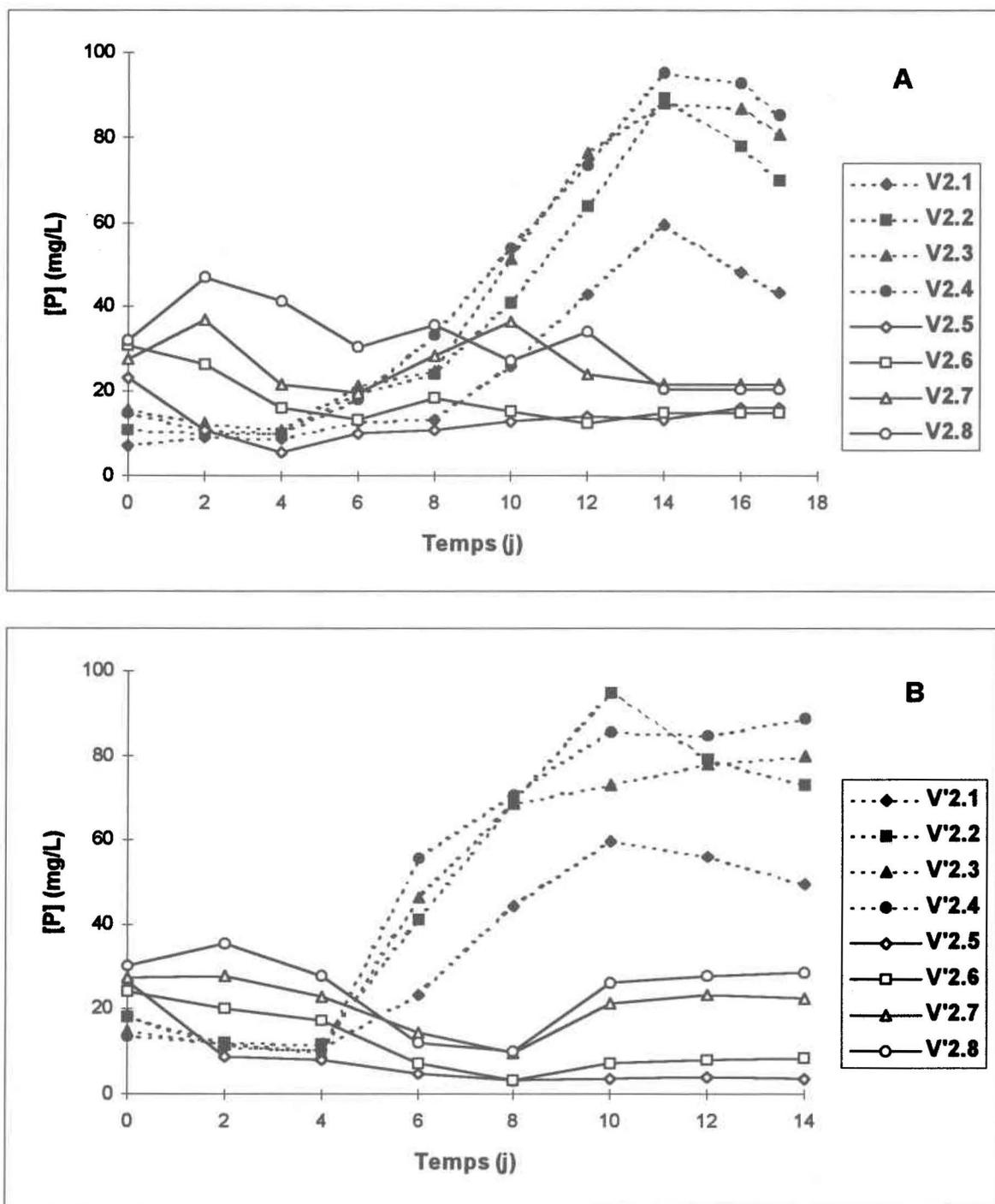
En conclusion à cette partie de l'étude, on peut dire que:

- La concentration en sulfates produits lors de la biolixiviation-stabilisation augmente avec la concentration initiale en MES des boues, alors que l'acidification est plus lente.
- Les valeurs des constantes de dégradation des boues décroissent linéairement, et les taux de solubilisation des métaux diminuent lorsque la concentration initiale en MES des boues augmente, alors que les concentrations finales en éléments solubilisés n'étaient pas affectées.



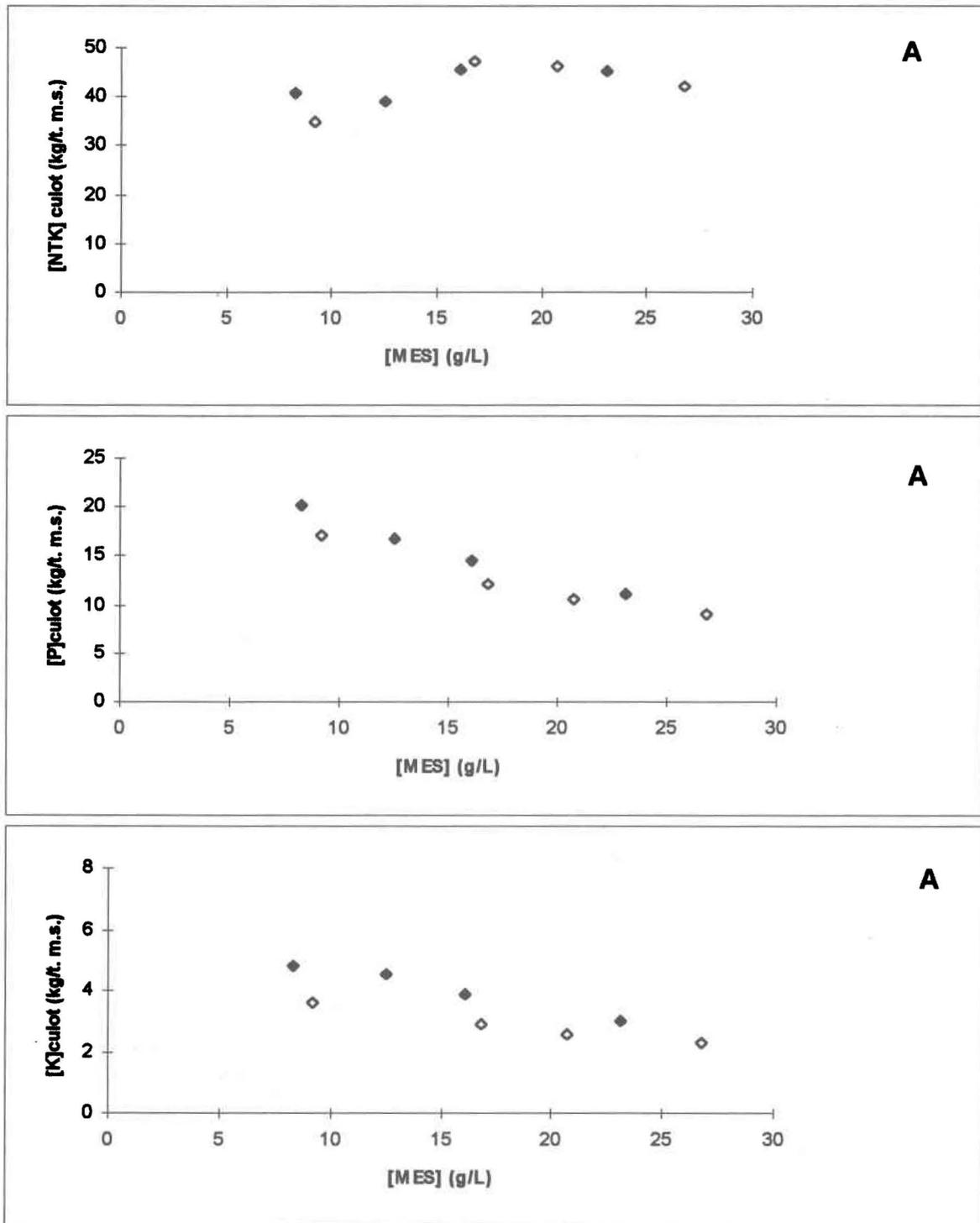
**Figure 8.12** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution du potassium total pendant la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier:

- (A): première série d'essais.
- (B): deuxième série d'essais.



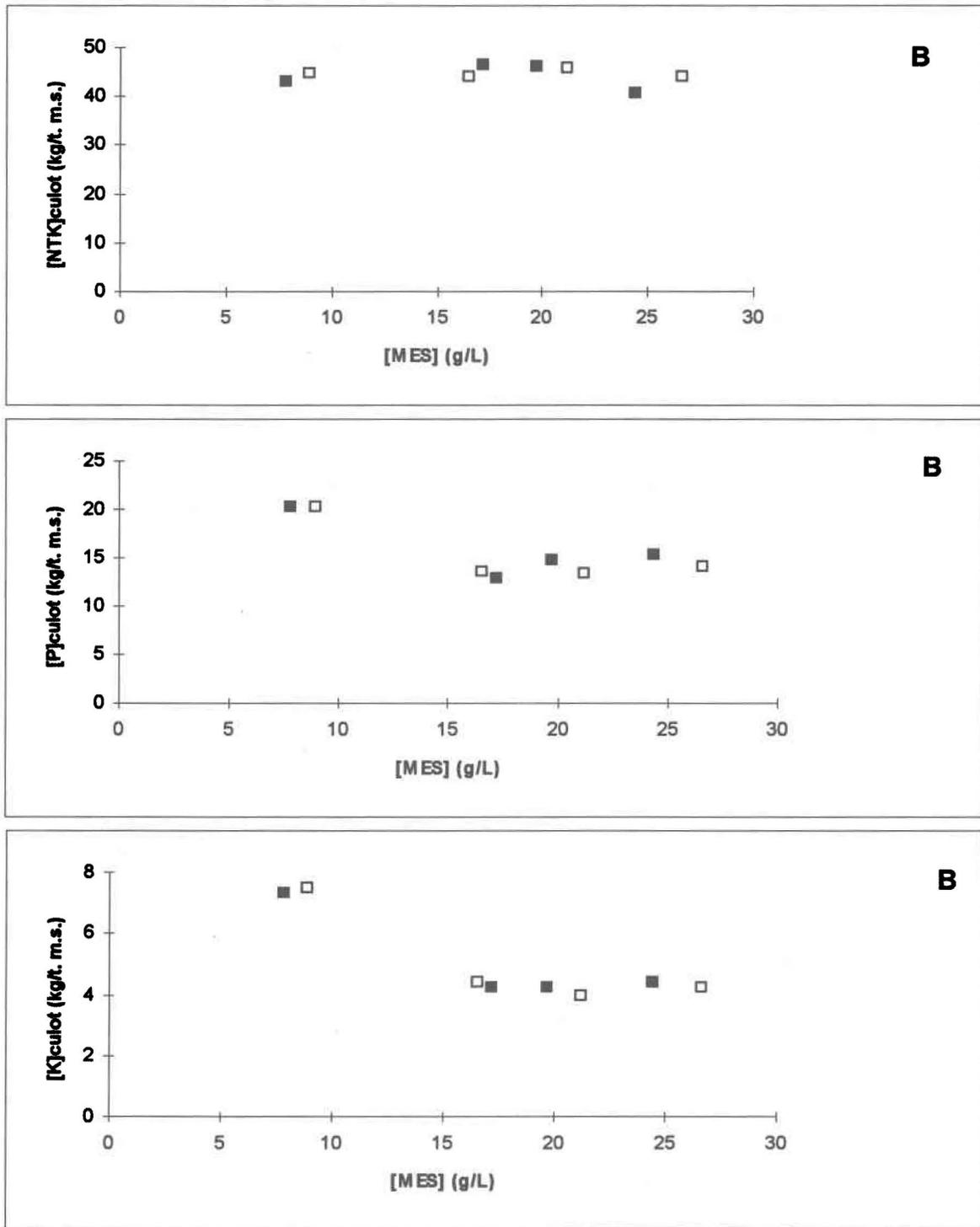
**Figure 8.13** Effet de la concentration initiale en solides sur l'évolution du phosphore total pendant la biolixiviation-stabilisation et la stabilisation aérobie des boues de Valcartier:

- (A): première série d'essais.
- (B): deuxième série d'essais.



**Figure 8.14A** Effet de la concentration initiale en solides sur les concentrations finales en NTK, P et K de la phase solide des boues en fonction des MES après la biolixiviation-stabilisation des boues de Valcartier:

- ◆: première série d'essais,
- ◇: deuxième série d'essais.



**Figure 8.14B** Effet de la concentration initiale en solides sur les concentrations finales en NTK, P et K de la phase solide des boues en fonction des MES après la stabilisation aérobie des boues de Valcartier.

- : première série d'essais,
- : deuxième série d'essais.



# **CHAPITRE 9**

## **CONCLUSIONS**

## **9 CONCLUSIONS**

La présente étude visait à développer, en laboratoire, un procédé biologique de décontamination des boues municipales. La présence de métaux lourds dans de telles boues constitue souvent un obstacle très important pour la disposition finale de ces dernières dans l'environnement. De ce fait, l'enlèvement de ces métaux est devenu essentiel pour la gestion adéquate de ces boues. Le procédé suggéré dans la présente étude utilise les microflores indigènes des boues d'épuration, qui sont aisément acclimatées et enrichies pour oxyder le soufre élémentaire qui est utilisé comme substrat. Cette oxydation du soufre provoque une acidification des boues et permet une solubilisation importante des métaux lourds qui y étaient associés.

Afin que le procédé soit rentable, il est essentiel que cette biolixiviation se fasse conjointement (dans un même bioréacteur) avec la stabilisation aérobie des boues. Ensuite, après biolixiviation, les boues ainsi traitées doivent être aisément et entièrement séparées du soufre élémentaire résiduel afin d'éviter leur éventuelle future réacidification. Ceci permet d'en disposer de façon sécuritaire, entre autre, comme fertilisant agricole. Il devient donc impératif de trouver le meilleur moyen de fixer le soufre élémentaire.

Ce procédé, qui ne nécessite pas d'apport initial en acide, était appliqué à différents types de boues, à différentes concentrations initiales en solides, et à des pH initiaux compris entre 6 et 8. Dans ces conditions, la biolixiviation-stabilisation permet, en un temps de rétention relativement court (8 à 12 jours), une solubilisation importante des métaux, une élimination totale des bactéries pathogènes et des virus, une réduction importante des matières volatiles en suspension, et une diminution, voir même une élimination totale, des odeurs associées aux boues non digérées. De plus, les boues ainsi décontaminées répondent aux critères exigés pour l'épandage agricole tout en conservant leur valeur fertilisante. Le procédé contribuerait donc à valoriser cette biomasse considérée le plus souvent comme un déchet embarrassant.

Les essais réalisés en erlenmeyers montrent que le procédé de biolixiviation au soufre permet la solubilisation des métaux lourds et la décontamination des boues. Cette solubilisation des métaux lourds se fait par acidification du milieu, suite à l'oxydation du soufre élémentaire par des microorganismes présents dans les boues, produisant ainsi de l'acide sulfurique, et à l'augmentation du potentiel d'oxydo-réduction. Par ailleurs, la

réduction des matières en suspension (MES) et des matières volatiles en suspension (MVS) dans les boues biolixiviées est légèrement supérieure à celle des boues contrôles n'ayant pas reçu de soufre.

### *Mise en application du procédé à l'échelle de bioréacteurs*

#### *Mode de fixation du soufre élémentaire*

Pour la mise en application du procédé en bioréacteurs, des efforts étaient d'abord axés sur le mode de fixation du soufre élémentaire. Ce dernier était utilisé sous forme de granules de 2.4 à 4.0 mm ou de blocs de 25 mm de diamètre. D'après les résultats de plusieurs essais comparatifs, l'utilisation du soufre en blocs dans des bioréacteurs de type colonne s'est avérée la plus efficace et elle a été retenue pour les expériences subséquentes. La fixation et la séparation du soufre élémentaire des boues peuvent être aisément réalisées lorsque le soufre est utilisé sous forme de blocs, en colonne. Dans ce cas, le soufre peut être constamment réutilisé, et une réacidification de la boue traitée n'est pas observée lorsque le pH de celle-ci est réajusté à 7 avec de la soude (NaOH). Ce résultat laisse entendre l'absence totale de soufre élémentaire résiduel dans la boue biolixiviée. Signalons que les blocs de soufre préparés initialement ont servi pour toute la réalisation de cette étude, sans qu'il y ait une diminution apparente de leur volume, ce qui témoigne de leur longue durée d'utilisation.

#### *Solubilisation des différents éléments*

Le procédé de biolixiviation permet la solubilisation des différents éléments, à des taux qui varient selon leur nature chimique, le pH du milieu, et aussi selon le type et la provenance des boues. En effet, pour l'ensemble des expériences réalisées lors de cette étude, et pour des pH très voisins, le taux de solubilisation obtenu pour chaque élément pouvait varier d'une boue à l'autre. Les caractéristiques spécifiques (type, provenance, concentration initiale en métaux et en solides), ainsi que le temps de séjour de chaque boue en milieu acide pourraient expliquer ces variations. Pour un pH compris entre 1.5 et 2.0, ces taux de solubilisation étaient de: Cd: 83 à 100%, Cr: 30 à 56%, Cu: 83 à 97%, Mn: 91 à 100%, Ni: 31 à 84%, Pb: 42 à 89%, Zn: 92 à 100%, P:30 à 69%, K: 30 à 69%. Malgré ces variations, les concentrations finales en métaux (mg/ g de boue traitée), même pour ceux qui dépassaient initialement les normes de rejet des boues, étaient toujours nettement inférieures aux normes préconisées par le Gouvernement du Québec (1991) pour la disposition des boues en agriculture.

Selon les taux élevés de solubilisation observés pour le Cu, le Cd, le Zn, le Mn et le Ni, ces métaux ne restent que peu adsorbés, associés ou précipités. Par ailleurs, les faibles taux de solubilisation du fer, du phosphore, du chrome et du plomb seraient dus à leur précipitation, suite à l'aération continue des boues, et à la production de sulfates en grandes concentrations. Dans ce cas, les composés susceptibles de se former sont le  $\text{FePO}_4$ , le  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , et le  $\text{PbSO}_4$ , insolubles dans ces conditions. L'utilisation du modèle d'équilibres chimiques (MINEQL+) donne des prévisions acceptables en comparaison avec les observations et offre une explication satisfaisante quant à la faible solubilisation du Fe, du P et du Pb. La situation avec le chrome est moins satisfaisante, mais ceci reflète peut-être des carences dans la banque de données thermodynamiques qui fait partie intégrante du modèle.

### *Stabilisation des boues*

En plus de la solubilisation importante des métaux lourds, ce procédé permet aussi une réduction importante des MES et MVS des boues, et une destruction efficace des bactéries pathogènes. Cette réduction des MVS est très prometteuse eu égard à l'emploi de cette approche pour la stabilisation des boues d'épuration.

Quant à la réduction des MES et MVS, l'acidification inhérente au procédé de biolixiviation-stabilisation entraîne une réduction supplémentaire par rapport à la stabilisation aérobie. Dans ce cas, les valeurs des constantes de dégradation des boues biolixiviées sont supérieures à celles des boues digérées aérobies correspondantes, et décroissent linéairement lorsque les concentrations initiales en MES augmentent. Cette étude montre aussi que la biolixiviation-stabilisation peut être effectuée, à l'échelle du laboratoire, pour différents types de boues provenant de stations d'épuration différentes.

### *Effet de la forme de soufre utilisé*

La forme de soufre utilisé (blocs) et le type de bioréacteur (colonne) permettent la création de zones anaérobies qui favorisent le phénomène de dénitrification dans les bioréacteurs. Cette dénitrification, réalisée en conditions anoxiques par les bactéries à métabolisme respiratoire, et aussi par des bactéries autotrophes dénitrifiantes (*Thiobacillus dénitrificans*) qui utilisent le soufre élémentaire comme substrat, augmente le taux de réduction des MVS. Ainsi, pour une même efficacité de stabilisation, les coûts associés à l'aération seraient sensiblement moins élevés que dans le cas d'une stabilisation aérobie conventionnelle. De plus, les essais réalisés en bioréacteurs de type colonne avec

recirculation interne des boues montrent qu'une aération de l'ordre de 0.06 vvm est suffisante pour mener à bien la biolixiviation-stabilisation des boues.

Quelle que soit la concentration initiale en solides des boues lors de la biolixiviation-stabilisation, le développement de conditions anoxiques conduit à un enlèvement significatif de l'azote total dans la boue biolixiviée, avec des concentrations non détectables en nitrates et en nitrites dans le lixiviat.

#### *Effet de la concentration initiale en solides des boues*

Les essais réalisés en bioréacteurs de type colonne avec recirculation interne montrent l'effet de la concentration initiale en solides sur la biolixiviation-stabilisation des boues. En effet, une augmentation de la concentration initiale en solides des boues mène à une oxydation plus importante du soufre élémentaire. La vitesse de production des sulfates croît linéairement avec la concentration initiale en MES des boues, alors que la baisse de pH est plus lente lorsque la concentration en MES est élevée. La production d'ammoniaque des boues, ainsi que les groupements fonctionnels aux surfaces bactériennes et d'autres solides en suspension (généralement négatives) devenaient plus importantes lorsque la concentration en MES augmentait, ce qui donnait aux boues un pouvoir tampon plus important vis-à-vis des ions  $H^+$  (Sreekrishnan *et al.*, 1993).

La concentration en oxygène dissous des boues diminue lorsque celle des MES augmente, à cause de la quantité de biomasse active hétérotrophe qui consomme plus d'oxygène, et au transfert d'oxygène qui se fait plus difficilement. La concentration en carbone organique dissous restait plus ou moins constante après le premier ou le deuxième jour, ce qui refléterait une biodégradation continue, par la biomasse active présente dans les boues, de la matière organique continuellement solubilisée, suite à la lyse bactérienne. Les constantes de dégradation des boues lixiviées sont supérieures à celles des boues digérées aérobies correspondantes. Ceci serait dû à l'effet de l'acidification du milieu qui provoquerait la lyse bactérienne, et une solubilisation supplémentaires de la matière organique biodégradable. Ces constantes de dégradation décroissent linéairement lorsque les concentrations initiales en MES augmentent.

Les taux de solubilisation des métaux diminuent lorsque la concentration initiale en solides des boues augmente. Quelle que soit la concentration initiale en solides des boues, la valeur fertilisante des boues décontaminées est bien conservée.

*Considérations pratiques: échelle d'une usine d'épuration des eaux*

Les métaux lourds solubilisés lors de l'étape de biolixiviation peuvent être séparés de la biomasse par une étape de déshydratation des boues. Cette séparation solide-liquide est aisément réalisée lors du conditionnement des boues biolixiviées par ajout de coagulant et de floculant appropriés (Benmoussa *et al.*, 1997).

Après déshydratation des boues traitées, le lixiviat ainsi obtenu doit, à son tour, être débarrassé de tous les métaux, du phosphore et du potassium solubles. La méthode la plus économique actuellement est la précipitation chimique à la chaux qui entraîne plusieurs précipitations, dont celle du phosphore qui peut aussi être éliminé par adsorption sur le précipité. La boue métallique serait ensuite récupérée, après déshydratation.

Quant à l'azote ammoniacal restant en solution après précipitation et récupération des métaux, il peut être retourné et dilué en tête de station. En effet, selon les données disponibles sur les stations d'épuration de Beauceville ou Black Lake, le rapport du débit d'eau brute arrivant à la station sur celui recyclé (concentré en N-NH<sub>4</sub>) est généralement au minimum égal à 200. Si, au maximum, la concentration en N-NH<sub>4</sub> dans l'eau recyclée était de 1000 mg/L, la concentration supplémentaire apportée ne serait que de 5 mg/L. Dans le cas présent, la concentration en N-NH<sub>4</sub> dans le lixiviat avoisine les 400 mg/L. D'autres solutions peuvent aussi être envisagées quant à l'enlèvement de l'azote ammoniacal. En effet, après traitement à la chaux, lorsque le pH est compris entre 9.5 et 11.0, le NH<sub>3</sub> peut être éliminé par dégazage (stripping) et récupéré par la suite; la chloration donne de l'azote moléculaire (N<sub>2</sub>), et l'ozonation donne des nitrates (NO<sub>3</sub>) (Martin, 1979).

La présente étude montre clairement que cette biotechnologie peut se substituer au procédé conventionnel de stabilisation aérobie des boues municipales et être effectuée simultanément dans un même bioréacteur que la digestion aérobie des boues. Ceci permettrait une réduction appréciable des coûts de construction et de fonctionnement. Selon U.S. EPA (1979), les coûts assignés à la stabilisation s'élèveraient à \$ 60 U.S. /tonne de boue sèche. Le remplacement de la stabilisation aérobie conventionnelle des boues municipales par une seule étape de biolixiviation-stabilisation constituerait une innovation importante dans le domaine du traitement des eaux usées municipales. Par ailleurs, il est très important de considérer la nécessité d'avoir des bassins résistants aux pH acides (voisins de 1.5 à 2.0). De ce fait il serait très important de mener cette étude à

l'échelle de pilote de 4 à 6 m<sup>3</sup> afin de pouvoir mieux maîtriser la technologie et d'en optimiser les paramètres.

Enfin, cette biotechnologie pourrait également s'avérer intéressante pour le traitement de diverses boues industrielles fortement contaminées en métaux toxiques.

**RÉFÉRENCES**

- ABRAMOV A.V., 1975. Aerobic stabilization of activated sludge. *Handling, treatment and disposal of wastewater sludge*. USA-USSR Symp. of U.S. EPA., Washington, D.C., 88-92.
- ADAMU C.A., P.F. BELL, C. MULCHI, 1989. Residual metal concentrations in soils and leaf accumulations in tobacco, a decade following farmland application of municipal sludge. *Environ. Pollut.*, 56, 113-126.
- AHRING B.K., P. WESTERNMANN, 1983. Toxicity of heavy metals to thermophilic anaerobic digestion. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 17, 365-370.
- ALEEM M.I.H., 1970. Oxidation of inorganic nitrogen compounds. *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 21, 67-90.
- ALLEMAN J.E., E.H. BRYAN, T.A. STUMM, W.W. MARLOW, R.C. HOCEVAR, 1990. Sludge-amended brick production: applicability for metal-laden residues. Dans: Sludge Management Conference, compte rendu, Loyola Marymount University, Los Angeles, U.S.A.
- ANDERSON B.C., D.S. MAVINIC, 1987. Improvement in aerobic sludge digestion through pH control: initial assessment of pilot-scale studies. *Can. J. Civ. Eng.*, 14, 477-484.
- APPLETON A.R.JR., A.D. VENOSA, 1986. Technology evaluation of the dual digestion system. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 58, 764-773.
- APHA, 1989, *Standards Methods for Examination of Water and Wastewaters*. 17<sup>ième</sup> édition, APHA-AWWA-WPCF, Washington, D.C., U.S.A.
- BAALSRUD K., K.S. BAALSRUD, 1954. Studies on *Thiobacillus denitrificans*. *Archiv. Microbiol.*, 20, 34-62.
- BATCHELOR B., A.W. LAWRENCE, 1978. Autotrophic denitrification using elemental sulfur. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 50, 1986-2001.
- BEIJERINK M.W., 1920. Chemosynthesis as denitrification with sulfur as source of energy. *Proceedings Amsterdam Academy of Sciences*, 22, 899-908.
- BENEMANN J.R., R.C. VALENTINE, 1972. The pathway of nitrogen fixation. *Adv. Microbiol. Physiol.*, 8, 59-104.
- BENMOUSSA H., G. MARTIN, Y. RICHARD, A. LEPRINCE, 1986a. Étude de l'inhibition de la nitrification par les cations de métaux lourds. *Wat. Res.*, 20, 1333-1339.

- BENMOUSSA H., G. MARTIN, F. TONNARD, Y. RICHARD, A. LEPRINCE, 1986b. Étude de l'inhibition de la nitrification par les composés organiques. *Wat. Res.*, 20, 1465-1470.
- BENMOUSSA H., 1983. Inhibition de la nitrification. Cas de quelques toxiques minéraux et organiques. Doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle. U.E.R. École Nationale Supérieure de Chimie. Université de Rennes I, France, 131 p.
- BENMOUSSA H., R.D. TYAGI, P.G.C. CAMPBELL, J.F. BLAIS, 1994a. Lixiviation biologique des métaux lourds et stabilisation des boues municipales. *Wat. Pollut. Res. J. Can.*, 29, (1), 39-52.
- BENMOUSSA H., R.D. TYAGI, P.G.C. CAMPBELL, 1994b. Étude conjointe de la lixiviation biologique des métaux lourds et de la stabilisation des boues municipales: effet de la forme du substrat. *Revue des Sciences de l'Eau*, 7, 237-252.
- BENMOUSSA H., R.D. TYAGI, P.G.C. CAMPBELL, 1994c. Simultaneous metal leaching and sludge stabilization: recovery of sulfur and air requirement. The 26th Mid-Atlantic industrial and hazardous waste conference. Clayton Hall, University of Delaware, Newark, Delaware 19716. August 7-10.
- BENMOUSSA H., R.D. TYAGI, P.G.C. CAMPBELL, 1997a. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching: Effect of sludge type. *Wat. Res.* (article en révision).
- BENMOUSSA H., R.D. TYAGI, P.G.C. CAMPBELL, 1997b. Étude conjointe de la biolixiviation-stabilisation des boues municipales en bioréacteurs type colonne: effet de la concentration en solides. *Wat. Res.* (article en révision).
- BENMOUSSA H., J.F. BLAIS, N. MEUNIER, R.D. TYAGI, J.L. SASSEVILLE, 1997. Déshydratation de boues d'épuration décontaminées par biolixiviation-digestion avec soufre élémentaire. *Can. J. Civ. Eng.* (article en révision).
- BERG G., D. BERMAN, 1980. Destruction by anaerobic mesophilic and thermophilic digestion of viruses and indicator bacteria indigenous to domestic sludges. *Appl. Environ. Microbiol.*, 39, 361-368.
- BLAIS J.F., R.D. TYAGI, J.C. AUCLAIR, 1992a. Cooperation between two *Thiobacillus* strains for heavy metals removal from municipal sludge. *Can. J. Microbiol.*, 38, 181-187.
- BLAIS J.F., J.C. AUCLAIR, R.D. TYAGI., 1992b. Bioleaching of metals from sewage sludge by indigenous sulfur-oxidizing bacteria. *J. Environ. Eng (div. ASCE)*, 118, 690-707.
- BLAIS J.F., R.D. TYAGI, J.C. AUCLAIR, 1993, Bioleaching of metals from sewage sludge: Microorganisms and growth kinetics. *Wat. Res.*, 27, 101-110.

- BLÉCON G., M. GILLET, G. MARTIN, J.M. PHILIPOT, 1983. Procédé de dénitrification biologique autotrophe par *Thiobacillus denitrificans* sur soufre-maerl. *Revue Française des Sciences de l'Eau*, 2, 267-279.
- BLÉCON G., 1985. Dénitrification autotrophique par *Thiobacillus denitrificans* sur soufre. Aspects microbiologiques et mise au point technologique. Thèse de Doctorat, UER-ENSCR, Université de Rennes I, France, 152 p.
- BOWDEN A.V., 1987. Survey of European sludge treatment and disposal practices. *Wat. Res. Centre Rep.*, 1656-M.
- BOWEN P.T., J.E. HENDRICK, T.A. WOODWARD, L.S. MITCHELL, M. LAHLOU, 1989. Sludge treatment, utilization, and disposal. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 61, 821-829.
- BROWN M.J., J.N. LESTER, 1979. Metal removal in activated sludge: the role of bacterial extracellular polymers. *Wat. Res.*, 13, 817-837.
- BRUCE A.M., R.D. DAVIS, 1989. Sewage sludge disposal: current and future options. *Wat. Sci. Technol.*, 21, 1113-1128.
- BRYANT P.S., J.N. PETERSEN, J.M. LEE, BROUNS T.M., 1992. Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 34/35, 777-788.
- BUHR H.O., J.F. ANDREWS, 1977. The thermophilic anaerobic digestion process. *Wat. Res.*, 11, 129-143.
- CHANEY R.L., 1990. Twenty years of land application research. *Biocycle* (septembre), 54-59.
- CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES DU CANADA (C.N.R.C.), 1977. Les effets du chrome dans l'environnement canadien. Publication No 15018 du Secrétariat de l'environnement. Service des publications, NRCC/CNRC. Ottawa, Canada, K1A 0R6.
- COUILLARD D., G. MERCIER, 1991a. Optimum residence time (in CSTR and airlift reactor) for bacterial leaching of metals from anaerobic sewage sludge. *Wat. Res.*, 25, 211-218.
- COUILLARD D., G. MERCIER, 1991b. Procédé de solubilisation biologique des métaux dans les boues anaérobies d'épuration: filtrabilité, neutralisation et teneurs en N et P des boues traitées. *Can. J. Chem. Eng.*, 69, 779-787.
- CUNNINGHAM J.D., J.A. RYAN, D.R. KEENEY, 1975. Phytotoxicity and metal uptake from soil treated with metal amended sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, 4, 455-459.
- D'ANTONIO G., F. GIGLIANI, 1984. Influence of process patterns and solids concentration on aerobic digestion of waste activated sludge. Dans: "Processing and use

- of sewage sludge." P. L'Hermite and H. Ott (Éds.), Reidel Publishing Co., London, England, 93-96.
- D'ANTONIO G., 1983. Aerobic digestion of thickened sludge. Reaction rate constant determination and process performance. *Wat. Res.*, 17, 1525-1531.
- DAVIS R.D., C.H. CARLTON-SMITH, 1980. Crops as indicators of the significance of contamination of soil by heavy metals. *Technical Report 140, Water Research Centre, Medmenham, U.K.*
- DAVIS R.D., C.H. CARLTON-SMITH, 1984. An investigation into the phytotoxicity of zinc, copper and nickel using sewage sludge of controlled metal content. *Environ. Pollut.*, B8, 163-185.
- DAVIS R.D., 1987. Use of sewage sludge on land in the United Kingdom. *Wat. Sci. Technol.*, 19, 1-8.
- DAWSON R., K. MURPHY, 1972. The temperature dependency of biological denitrification. *Wat. Res.*, 6, 71-83.
- DEGRÉMONT, 1989. *Mémento technique de l'eau*. Neuvième édition, Rueil-Malmaison tomes 1 et 2, 1459 p.
- DELWICHE C.C., 1970. The nitrogen cycle. *Sci. Amer.*, 223, 137-146.
- DE RENZO D.J., 1978. Nitrogen control and phosphorus removal in sewage treatment. Pollution Technology Review No. 44. Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 704 p.
- DESJARDINS B., P. LESSARD, 1992. Digestion aérobie des boues: principes, modélisation et contrôle. *Sci. Tech. Eau*, 26, 209-226.
- DODD D.J.R., D.H. BONE, 1975. Nitrate reduction by denitrifying bacteria in single and two stage continuous flow reactors. *Wat. Res.*, 9, 323-328.
- DOYLE P.J., J.N. LESTER, R. PERRY, 1978. Survey of literature and experience on the disposal of sewage sludge on land. Final Report to the U.K. Department of the Environment, septembre.
- DU Y.G., R.D. TYAGI, T.R. SREEKRISHNAN, 1995. Operational strategy for metal bioleaching based on pH measurements. *J. Environ. Eng (div. ASCE)*, 121, 527-535.
- DUDLEY D.J., M.N. GUENTZEL, M.J. IBARRA, B.E. MOORE, B.P. SAGIK, 1980. Enumeration of potentially pathogenic bacteria from sewage sludges. *Appl. Environ. Microbiol.*, 39, 118-126.
- ECKENFELDER W.W., 1956. Studies on the oxidation kinetics of biological sludges. *Sewage Ind. Wastes*, 28, 983-990.
- ECKENFELDER W.W., 1967. A design procedure for biological nitrification and denitrification. *Chem. Eng. Progr. Symp.*, 78, 230-233.

- ELLIOT H.A., 1986. Land application of municipal sewage sludge. *J. Soil Wat. Conserv.* 41, 5-10.
- FLYNN F., J.M. JALBERT, J. ROBERT, A. ST-YVES, A. TERREAUULT, G. TRUDEL, 1987. *Valorisation agricole des boues de stations d'épuration des eaux usées municipales. Guide de bonnes pratiques.* Ministère de l'Environnement du Québec, 60 p.
- FUGGLE R.W., R.A. SPENSLEY, 1985. New developments in sludge digestion and pasteurisation. *Wat. Pollut. Control*, 84, 33-43.
- GAID K., 1981. Élimination biologique de l'azote nitrique sur granulats à base de soufre. Thèse de doctorat, UER-ENSCR, Université de Rennes I, France, 375 p.
- GANCZARCZYK J., M.F. HAMODA, H.L. WONG, 1980. Performance of aerobic digestion at different sludge solids levels and operation patterns. *Wat. Res.*, 14, 627-633.
- GOULD M.S., R.F. DRNEVICH, 1978. Autothermal thermophilic aerobic digestion. *J. Environ. Eng. (div. ASCE)*, 104, 259-271.
- GOVERNEMENT DU QUÉBEC, 1991. *Valorisation agricole des boues de stations d'épuration des eaux usées municipales. Guides de bonnes pratiques.* Québec, Canada, Ministère de l'Environnement, Ministère de l'Agriculture des Pêcheries et de l'Alimentation, 60 p.
- GOVERNEMENT DU QUÉBEC: MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT, 1989. *Méthode de digestion des boues d'épuration.* MENVIQ, 89. 12/213- mét. 1.3.
- GOVERNEMENT DU QUÉBEC, 1984. *Rapport sur la qualité des boues de stations d'épuration et autres boues.* Ministère de l'Environnement du Québec, 74 p.
- GRULOIS P., J. AIGUILLON, J.M. AUDIC, C. FAYOUX, 1991. La digestion aérobie thermophile autothermique des boues. Compte rendu du 14ème symposium international sur le traitement des eaux usées. Ministère des Approvisionnements et Services Canada, 221-229.
- HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 76<sup>th</sup> EDITION, 1995-1996. National Institute of Standards and Technology. LIDE D.R. (Éd.), CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A.
- HAO O.J., M.H. KIM, 1990. Continuous pre-anoxic digestion of waste activated sludge. *J. Environ. Eng. (div. ASCE)*, 116, 863-879.
- HARPER S.R., C.C. ROSS, G.E. VALENTINE, 1988. Agricultural wastes. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 16, 876-884.
- HARTMAN R.B., D.G. SMITH, E.R. BENNETT, K.D. LINSTEDT, 1979. Sludge stabilization through aerobic digestion. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 51, 2353-2365.

- HENRY G., D. PRASAD, W. LOHAZA, 1988. Survival of indicator bacteria during leaching. A.S.C.E. Nat. Conf. Env. Eng., compte rendu, 13-15 juillet 1987, Vancouver, Canada, 369-376.
- HENRY G., D. PRASAD, W. LOHAZA, 1991. Fate of indicator organisms in sludge during bacterial leaching of metals. *Can. J. Civ. Eng.*, 18, 237-243.
- HOOVER S.R., N. PORGES, 1952. Assimilation of dairy wastes by activated sludge, II: the equations of synthesis and oxygen utilisation. *Sewage Ind. Wastes*, 24, 306-312.
- HUTCHINS S.R., M.S. DAVIDSON, J.A. BRIERLEY, C.L. BRIERLEY, 1986. Microorganisms in reclamation of metals. *Ann. Rev. Microbiol.*, 40, 311-336.
- JACOBS A, M. SILVER, 1990. From ocean to landfill cover. *Wat. Eng. Manag.*, (mars), 28-31.
- JAIN D.K., R.D. TYAGI, 1992. Leaching of heavy metals from anaerobic sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria. *Enzyme Microb. Technol.*, 14, 376-383.
- JENKINS C.J., D.S. MANIVIC, 1989a. Anoxic-aerobic digestion of waste activated sludge: Part I- Solids reduction and digested sludge characteristics. *Environ. Technol. Lett.*, 10, 355-370.
- JENKINS C.J., D.S. MANIVIC, 1989b. Anoxic-aerobic digestion of waste activated sludge: Part II- Supernatant characteristics, ORP monitoring results and overall rating system. *Environ. Technol. Lett.*, 10, 371-384.
- JEWELL W.J., R.M. KABRICK, 1980. Autoheated aerobic thermophilic digestion with aeration. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 52, 512-523.
- KIM M.H., O.J. HAO, 1990. Comparison of activated sludge stabilization under aerobic or anoxic conditions. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 62, 160-168.
- KOERS D.A., D.S. MAVINIC, 1977. Aerobic digestion of waste activated sludge. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 49, 460-468.
- LAISHLEY E.J., R.D. BRYANT, B.W. KOBRYN., J.B. HYNE, 1986. Microcrystalline structure and surface area of elemental sulphur as factors influencing its oxidation by *Thiobacillus albertis*. *Can. J. Microbiol.*, 32, 237-242.
- LAKE D.L., P.W.W. KIRK, J.N. LESTER, 1989. Heavy metal solids association in sewage sludges. *Wat. Res.*, 23, 285-291.
- LAWSON P.S, R.M. STERRITT, P.W.W. KIRK, 1984. The speciation of metals in sewage and activated sludge effluent. *W.A.S.P.*, 21, 387-402.
- LESTER J.N., R.M. STERRITT, P.W.W. KIRK, 1983. Significance and behaviour of metals in waste water treatment processes. I. Sewage treatment and effluent discharge. *Sci. Tot. Environ.*, 30, 1-44.

- LEVINE M.B., A.T. HALL, G.W. BARRETT, D.H. TAYLOR, 1989. Heavy metal concentrations during ten years of sludge treatment to an old-field community. *J. Environ. Qual.*, 18, 411-418.
- LIE E., T. WELANDER, 1994. Influence of dissolved oxygen and oxidation-reduction potential on the denitrification rate of activated sludge. *Wat. Sci. Tech.*, 30, 91-100.
- MARTIN G., 1979. Le problème de l'azote dans les eaux. *Technique et Documentation, Paris*, 279 p.
- MATSCH L.C., R.F. DRNEVICH, 1977. Autothermal aerobic digestion. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 49, 296-310.
- MATSUBARA T., H. IWASAKI, 1971. Enzymatic steps of dissimilatory nitrate reduction in *Alcaligenes faecalis*. *J. Biochem.*, 69, 859-863.
- McGRATH S.P., A.C. CHANG, A.L. PAGE, E. WITTER, 1994. Land application of sewage sludge: scientific perspectives of heavy metal loading limits in Europe and the United States. *Environ. Rev.*, 2, 108-118.
- METCALF ET EDDY, Inc., 1979. *Wastewater engineering. Treatment, disposal, reuse*. 2ème éd., McGraw-Hill, New-York.
- MEUNIER N., R.D. TYAGI, J.F. BLAIS, 1995. Traitement acide pour la stabilisation des boues d'épuration. *Can. J. Civil Eng.*, 23, 76-85.
- MININNI G., M. SANTORI, 1987. Problems and perspectives of sludge utilization in agriculture. *Ecosystem Environ.*, 18, 291-311.
- PAYNE W.J., M.A. GRANT, 1981. Overview of denitrification. Dans: "Genetic engineering of symbiotic nitrogen fixation and conservation of fixed nitrogen." Lyons S.M., R.C. Valentine, D.A. Phillips et R.C. Buffaker (Éds.).
- PEDDIE C.C., D.S. MAVINIC, 1990. A pilot-scale evaluation of aerobic-anoxic sludge digestion. *Can. J. Civil Eng.*, 17, 68-78.
- PEDDIE C.C., D.S. MAVINIC, C.J. JENKINS, 1990. Use of ORP for monitoring and control of aerobic sludge digestion. *J. Environ. Eng. (div. ASCE)*, 116, 461-476.
- PIKE E.B., E.G. CARRINGTON, S.A. HARMAN, 1988. Destruction of salmonellas, enteroviruses and ova of parasites in wastewater sludge by pasteurisation and anaerobic digestion. *Wat. Sci. Technol.*, 20, 337-343.
- RANAIVOSON J., 1982. Étude chimique et bactériologique de l'évolution des composés azotés (réduction des nitrates) dans des écosystèmes aquatiques eutrophes (lagune méditerranéenne de Prévost et rivière Sorgue de Velleron). Thèse Écologie Générale Appliquée, Montpellier.

- REYNOLDS T.D., 1982. *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*. R. Kingmann (Éd.), B/C Engineering Division, PWS Publishers, Boston, MA, U.S.A., 576 p.
- REYNOLDS T.D., 1973. Aerobic digestion of thickened waste activated sludge. *Proc. 28th Industrial Waste Conf.*, Purdue Univ., Lafayette, Ind., 12-37.
- RUDD T., D.L. LAKE, I. MEHROTRA, R.M. STERRITT, P.W.W. KIRK, J.A. CAMPBELL, J.N. LESTER, 1988. Characterisation of metal forms in sewage sludge by chemical extraction and progressive acidification. *Sci. Total Environ.*, 74, 149-175.
- SCHECHER W.D., D.C. McAVOY, 1994. MINEQL<sup>+</sup>: *A Chemical Equilibrium Program for Personal Computers. Environmental Research Software*. Hallowell, Maine. v. 3.0, 120p.
- SCHELTINGA H.M.J., 1987. Sludge in agriculture: the European approach. *Wat. Sci. Technol.*, 19, 9-18.
- SCHÖNBORN W., H. HARTMANN, 1978. Bacterial leaching of metals from sewage sludge. *Eur. J. Appl. Microbiol.*, 5, 305-313.
- SCOTT D.S., H. HORLINGS, 1975. Removal of phosphates and metals from sewage sludges. *Environ. Sci. Technol.*, 9, 849-855.
- SHERRARD J. H. 1976. Destruction of alkalinity in aerobic biological wastewater treatment. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 48, 1834-1839.
- SKERMANN V., T. MACRAE, 1957. The influence of oxygen availability on the degree of nitrate reduction by *Pseudomonas denitrificans*. *Can. J. Microbiol.*, 3, 505-530.
- SMITH R.W., A.E. MARTELL, (1993). Critical Stability Constants of Metal Complexes Database. NIST Standard Reference Database 46.
- SOMMERS L.E., D.W. NELSON, 1981. Monitoring the response of soils and crops to sludge applications. Dans: "Sludge and its ultimate disposal." Bouchart J.A., W.J. Jones, G.E. Sprague (Éds.), Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, U.S.A., 286 p.
- SORDERLUND R., B.B. SVENSSON, 1976. The global nitrogen cycle. *Bull. Ecol. Res. Comm.*, 22, 23-73.
- SREEKRISHNAN T.R., R.D. TYAGI, J.F. BLAIS, P.G.C. CAMPBELL, 1993. Kinetics of heavy metal bioleaching from sewage sludge-I. Effects of process parameters. *Wat. Res.*, 27, 1641-1651.
- SREEKRISHNAN T.R., R.D. TYAGI, 1996. A comparative study of the cost of leaching out heavy metals from sewage sludges. *Process Biochem.*, 31, 31-41.
- SREEKRISHNAN T.R., R.D. TYAGI, J.F. BLAIS, N. MEUNIER, P.G.C. CAMPBELL, 1996. Modeling bacterial decay coefficient during SSDML process. *J. Environ. Eng. (div. ASCE)*, 122, 995-1002.

- STEPHENSON T., J.N. LESTER, 1987a. Heavy metal removal during the activated sludge process. I. Extent of soluble and insoluble metal removal mechanisms. *Sci. Total Environ.*, 63, 199-214.
- STEPHENSON T., J.N. LESTER, 1987b. Heavy metal removal during the activated sludge process. II. Insoluble metal removal mechanisms. *Sci. Total.*, 63, 215-230.
- STERRIT R.M., J.N. LESTER, 1984. Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes. III. Speciation in waste waters and related complex matrices. *Sci. Total Environ.*, 34, 117-141.
- ST-YVES A., R. BEAULIEU, 1988. Caractérisation des boues de 34 stations d'épuration des eaux usées municipales. Ministère de l'Environnement du Québec, 11 p.
- TAY J.H., 1987. Ultimate disposal of sludge. Dans: "Heavy Metals in the Environment." International Conference. Vol. 1, Lindberg S.E., T.C. Hutchinson (Éds), CEP Consultants Ltd., compte rendu, New Orleans, U.S.A., 91-95.
- TIMONEY J.F., J. PORT, J. GILES, J. SPANIER, 1978. Heavy metal and antibiotic resistance in the bacterial flora of sediments of New York bight. *Appl. Environ. Microbiol.*, 36, 465-472.
- TJELL J.C., 1986. Trace metal regulations for sludge utilisation in agriculture; a critical review. *Communauté Européenne, EUR 1036L*, 348-361.
- TYAGI R.D., D. COUILLARD, 1989. Bacterial leaching of metals from sludge. Dans: "Encyclopedia of Environmental Control Technology, Wastewater Treatment Technology." Vol. 3, Cheremisinoff P.N. (Éd.), Gulf Publishing Co., Houston, Texas, U.S.A., 557-591.
- TYAGI R.D., D. COUILLARD, F.T. TRAN, 1990a. Studies on microbial leaching of heavy metals from municipal sludge. *Wat. Sci. Technol.*, 22, 229-238.
- TYAGI R.D., F.T. TRAN, T.J. AGBEBAVI, 1990b. Mesophilic and thermophilic aerobic digestion of municipal sludge in an airlift U-shape bioreactor. *Biological wastes.*, 31, 251-266.
- TYAGI R.D., F.T. TRAN, 1991. Microbial leaching of metals from digested sewage sludge in continuous system. *Environ. Technol.*, 12, 303-312.
- TYAGI R.D., J.F. BLAIS, L. DESCHENES, P. LAFRANCE, J.P. VILLENEUVE, 1994. Comparison of Microbial Sulfuric Acid Production in Sewage Sludge from Added Sulfur and Thiosulfate. *J. Environ. Qual.*, 23, 1065-1070.
- TYLER G., A.M. BALSBERG PAKLSSON, G. BENGTSSON, E. BAATH, L. TRANVUK, 1989. Heavy metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates. A review. *Wat. Air Soil Pollut.*, 47, 189-215.

- UK DEPARTMENT OF THE ENVIRONMENT, 1993. UK sewage sludge survey. Final Report. Consultants in Environmental Sciences Ltd., Beckenham, Kent.
- U.S. EPA, 1979. *Sludge treatment and disposal. Process design manual*. Center for Environmental Research Information, Cincinnati, U.S.A., EPA-625/1-79-011, 952 p.
- U.S. EPA, 1983. *Land application of municipal sludge. Process design manual*. Center for Environmental Research Information, Cincinnati, U.S.A., EPA-625/1-83-016, 466 p.
- U.S. EPA, 1984. *Environmental regulations and technology. Use and disposal of municipal wastewater sludge*. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-625/10-84-003, 76 p.
- U.S. EPA, 1990. National sewage sludge survey: availability of information and data, and anticipated impacts on proposed rules 40 CFR Parts 503. *U.S. Fed. Register*, 55, 47209-47283.
- U.S. EPA, 1993. Standards for the use and disposal of sewage sludge, 40 CFR Parts 257, 403 and 503, Final Rule. U.S. EPA, Cincinnati Ohio, USA.
- VAN DER HOEK J.P., W.A.M. HIJNEN, C.A. VAN BENNEKOM, B.J. MIJNARENDS, 1992. Optimization of the sulphur-limestone filtration process for nitrate removal from groundwater. *J. Water S.R.T- Aqua*, 41, 209-218.
- VESILIND P.A., 1980. Treatment and disposal of wastewater sludges. Vesilind P.A. (Éd), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Michigan, U.S.A., 323 p.
- WEBBER J., 1972. Effects of toxic metals in sewage sludge on crops. *Wat. Pollut. Control*, 71, 404-413.
- WEBBER M.D., 1986. Épandage des boues d'épuration sur les terres agricoles - une évaluation: Direction générale de la recherche, Agriculture Canada, Ottawa, 42 p.
- WEBBER M.D., 1988. Contrôle de la concentration de métaux lourds dans les sols après épandage de boues d'égout municipales: l'approche canadienne. *Sci. Tech. Eau*, 21, 45-51.
- WOLINSKI W.K., 1985. Aerobic thermophilic sludge stabilization using air. *Wat. Pollut. Control*, 84, 433-445.
- WONG L., J.G. HENRY, 1983. Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge. *Wat. Pollut. Res. J. Can.*, 18, 151-162.
- WONG L., J.G. HENRY, 1984. Decontaminating biological sludge for agricultural use. *Wat. Sci. Technol.*, 17, 575-586.
- WONG L., J.G. HENRY, 1988. Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sludge. Dans: "Biotreatment Systems," Vol. 2, Wise D.L.(Éd.), CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, U.S.A, 125-169.
- WOZNIAK D.J., J.Y.C. HUANG, 1982. Variables affecting metal removal from sludge. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 54, 1574-1580.

---

## GLOSSAIRE

**ST:** solides totaux

**SV:** solides totaux volatils

**MES:** matières en suspension

**MVS:** matières volatiles en suspension

**RBS:** réacteur biologique séquentiel

**RPA:** réacteur parfaitement agité

**OD:** oxygène dissous

**COD:** carbone organique dissous

**$k_d$ :** constante de dégradation de la matière organique

**Boues:**

**BLA:** boues A de Black Lake

**BLB:** boues B de Black Lake

**V:** boues de Valcartier

**SC:** boues partiellement digérées de Sainte-Claire

**BS:** boues secondaires de Beauceville

**BL:** boues secondaires de Black-Lake

**BD:** boues digérées aérobies de Beauceville

**ANNEXES**

ANNEXE 1

Concentrations en métaux lourds obtenues après digestion de sédiments (PACS-1) fournis par le Conseil national de recherches du Canada, CNRC, Ottawa, Ontario. Mesures effectuées par spectrophotométrie à émission atomique (ICP-AES).

	<i>Concentration (mg/kg de matière sèche)</i>								
	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>S</i>
<b>Moyenne ±</b>	118 ± 6	47 ± 4	510 ± 11	910 ± 15	392 ± 6	2.28 ± 0.09	52190 ±	493 ± 15	1.36 ± 0.1
<b>écart type</b>							1234		
<b>(12 mesures)</b>									
<b>Valeurs</b>	113 ± 8	44.1 ± 0.2	452 ± 16	824 ± 22	404 ± 20	2.38 ± 0.20	48700 ±	470 ± 12	1.32 ± 0.08
<b>théoriques</b>							800		

**ANNEXE 2**

**Volatilisation, à 550 °C, de certains sulfates lorsqu'associés à l'ion  $\text{NH}_4^+$ , ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).**

	M.Molaire	P1 pesé	P2 après 550°C	P3 perdu
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	906.18	1.064	0.4018	<b>0.6622</b>
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	391.97	1.134	0.4634	<b>0.6706</b>

	M.Molaire	Poids calculé
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	564.07	<b>0.66231</b>
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	240.06	<b>0.69451</b>

**ANNEXE 3.a**

**Évolution des MVS et MVSB au cours du temps: étude de différents types de boues (chapitre 7).**

<b>JOUR</b>	<b>MVS (g/L)</b>				<b>MVSB (g/L)</b>			
	<b>SC1</b>	<b>BS1</b>	<b>BL1</b>	<b>BD1</b>	<b>SC1</b>	<b>BS1</b>	<b>BL1</b>	<b>BD1</b>
0	17.43	28.71	21.91	20.85	7.43	6.71	7.91	6.05
2	15.94	27.00	19.80	18.80	5.94	5.00	5.80	4.80
4	14.80	25.91	17.80	17.49	4.80	3.91	3.80	3.49
6	13.88	25.12	17.20	17.00	3.88	3.12	3.20	3.00
8	13.00	24.62	16.60	16.60	3.00	2.62	2.60	2.60
10	12.40	24.40	16.00	16.20	2.40	2.40	2.00	2.20
12	11.86	24.20	16.00	16.08	1.86	2.20	2.00	2.08
14	11.60	24.00	15.80	15.90	1.60	2.00	1.80	1.90
16	11.40	23.80	15.60	15.80	1.40	1.80	1.60	1.80

<b>JOUR</b>	<b>MVS (g/L)</b>				<b>MVSB (g/L)</b>			
	<b>SC2</b>	<b>BS2</b>	<b>BL2</b>	<b>BD2</b>	<b>SC2</b>	<b>BS2</b>	<b>BL2</b>	<b>BD2</b>
0	15.04	25.88	18.86	24.77	9.44	11.58	9.86	10.77
2	13.40	24.00	17.60	23.00	7.80	9.70	8.60	9.00
4	11.90	22.60	16.80	22.09	6.30	8.30	7.80	8.09
6	10.50	21.20	15.80	21.00	4.90	6.90	6.80	7.00
8	9.60	20.00	15.00	20.20	4.00	5.70	6.00	6.20
10	8.70	18.80	14.20	19.30	3.10	4.50	5.20	5.30
12	8.00	17.60	13.40	18.57	2.40	3.30	4.40	4.57
14	7.50	16.60	12.80	17.60	1.90	2.30	3.80	3.60
16	7.10	16.20	12.20	17.01	1.50	1.90	3.20	3.01

## ANNEXE 3.b

**Évolution des MVS et MVS<sub>B</sub> au cours du temps: étude de l'effet de la concentration initiale en solides (chapitre 8).**

J	MVS (g/L)				MVS <sub>B</sub> (g/L)			
	V2.1	V2.2	V2.3	V2.4	V2.1	V2.2	V2.3	V2.4
0	6.60	9.80	13.10	18.30	3.80	4.60	5.30	7.70
2	6.30	9.70	12.90	18.00	3.50	4.50	5.10	7.40
4	6.10	9.50	12.70	17.60	3.30	4.30	4.90	7.00
6	5.80	9.30	12.36	17.10	3.00	4.10	4.56	6.50
8	5.20	8.70	11.92	16.30	2.40	3.50	4.12	5.70
10	4.40	8.18	11.30	15.40	1.60	2.98	3.50	4.80
12	4.20	7.60	10.50	15.00	1.40	2.40	2.70	4.40
14	3.80	7.00	10.00	14.50	1.00	1.80	2.20	3.90
17	3.66	6.54	9.40	13.82	0.86	1.34	1.60	3.22

J	MVS (g/L)				MVS <sub>B</sub> (g/L)			
	V2.5	V2.6	V2.7	V2.8	V2.5	V2.6	V2.7	V2.8
0	6.299	13.82	16.10	19.80	2.20	4.42	4.90	6.80
2	6.20	13.60	15.80	19.40	2.10	4.20	4.60	6.40
4	5.90	13.30	15.60	19.20	1.80	3.90	4.40	6.20
6	5.71	13.00	15.20	18.56	1.61	3.60	4.00	5.56
8	5.36	12.58	14.80	17.80	1.26	3.18	3.60	4.80
10	5.17	11.94	14.30	17.10	1.07	2.54	3.10	4.10
12	5.10	11.55	14.00	16.80	1.00	2.15	2.80	3.80
14	4.80	11.25	13.52	16.50	0.70	1.85	2.32	3.50
17	4.72	11.02	13.30	16.30	0.62	1.62	2.10	3.30

*Annexes*

<b>J</b>	<b>MVS (g/L)</b>				<b>MVSB (g/L)</b>			
	<b>V'2.1</b>	<b>V'2.2</b>	<b>V'2.3</b>	<b>V'2.4</b>	<b>V'2.1</b>	<b>V'2.2</b>	<b>V'2.3</b>	<b>V'2.4</b>
0	7.5	13.8	16.9	20.6	4.7	7.8	8.7	9.9
2	7.4	13.6	16.5	20.2	4.6	7.6	8.3	9.5
4	7.1	13.3	16.3	19.8	4.3	7.3	8.1	9.1
6	6.7	13.0	16.0	19.1	3.9	7.0	7.8	8.4
8	6.0	11.8	15.0	18.0	3.2	5.8	6.8	7.3
10	5.2	10.7	13.9	16.9	2.4	4.7	5.7	6.2
12	4.6	10.1	13.0	16.4	1.8	4.1	4.8	5.7
14	4.4	9.5	12.2	15.4	1.6	3.5	4.0	4.7

<b>J</b>	<b>MVS (g/L)</b>				<b>MVSB (g/L)</b>			
	<b>V'2.5</b>	<b>V'2.6</b>	<b>V'2.7</b>	<b>V'2.8</b>	<b>V'2.5</b>	<b>V'2.6</b>	<b>V'2.7</b>	<b>V'2.8</b>
0	6.9	12.7	17.2	21.6	2.8	4.7	5.9	8.0
2	6.8	12.5	17.0	21.2	2.7	4.5	5.7	7.6
4	6.5	12.4	16.6	20.8	2.4	4.4	5.3	7.2
6	6.0	12.0	16.2	20.2	1.9	4.0	4.9	6.6
8	5.6	11.6	15.6	19.4	1.5	3.6	4.3	5.8
10	5.4	11.0	15.0	18.6	1.3	3.0	3.7	5.0
12	5.3	10.6	14.8	18.0	1.2	2.6	3.5	4.4
14	5.1	10.2	14.2	17.8	1.0	2.2	2.9	4.2

## ANNEXE 4

**Caractéristiques d'opération des stations d'épuration des eaux usées de Black-Lake et de Beauceville.**

	<b>Black-Lake</b>	<b>Beauceville</b>
<b>Type de station</b>	Réacteurs biologiques séquentiels (RBS)	Boues activées
<b>Débit moyen (m<sup>3</sup>/j)</b>	20 000	4 420
<b>nombre de bassins</b>	3	2
<b>Volume total des réacteurs (m<sup>3</sup>)</b>	3 x 6370	2 x 610
<b>Temps total d'opération (h)</b>	8.4	
<b>Temps de rétention (h)</b>		10
<b>Age des boues (j)</b>	30	20 à 30
<b>MES (mg/L)</b>	2 500	4 000
<b>MVS (mg/L)</b>	2 500	2 000
<b>Volume moyen de boues extraites (m<sup>3</sup>/j)</b>	175	31.4
<b><i>Digestion aérobie</i></b>		
<b>Volume total (m<sup>3</sup>)</b>		169
<b>Temps de rétention (j)</b>		3.6
<b>Débit moyen à l'entrée (m<sup>3</sup>/j)</b>		32
<b>Bassin de stockage</b>		
<b>Volume (m<sup>3</sup>)</b>	2 x 871	1 x 202
<b>Temps de séjour (jour)</b>	10	4.4

**ANNEXE 5.a**

**Utilisation du modèle d'équilibres chimiques MINEQL+ pour identifier les différentes espèces chimiques susceptibles de se former dans les boues après biolixiviation: les concentrations molaires totales contenues dans les boues entières, avant l'étape de biolixiviation ont été utilisées comme données de base.**

Fri Sep 13 16:01:37 1996

MINEQL+ Header file for hamel01.mdo

\$\$\$ INPUT DATA \$\$\$  
#####  
OPTIONS: IADS= 0 IONIT= 1 IONPH= 0 IPHFY= 0 IPHA= 0  
IPHB= 0 IPITL= 0 IPCP= 0 ICND= 0  
#####

TEMPERATURE = 20.0 CELSIUS

EPS = 1.0E-04

ID	X	LOGX	T	COMPONENTS
2	1.00D-14	-14.00	1.000E-12	H2O
3	1.00D-13	-13.00	1.000E-12	H(+)
8	1.20D-04	-3.92	1.190E-02	Al(3+)
16	5.01D-05	-4.30	5.000E-03	Ca(2+)
17	1.41D-08	-7.85	1.400E-06	Cd(2+)
23	1.00D-05	-5.00	1.000E-03	CO3(2-)
28	2.75D-07	-6.56	2.770E-05	Cr(OH)2(+)
30	4.17D-06	-5.38	4.150E-04	Cu(2+)
33	5.25D-05	-4.28	5.230E-03	Fe(3+)
38	3.02D-05	-4.52	3.000E-03	K(+)
41	3.55D-05	-4.45	3.550E-03	Mg(2+)
42	1.17D-06	-5.93	1.170E-04	Mn(2+)
45	3.80D-05	-4.42	3.780E-03	Na(+)
48	9.33D-08	-7.03	9.400E-06	Ni(2+)
50	1.00D-08	-8.00	1.000E-06	NO3(-)
53	1.70D-07	-6.77	1.700E-05	Pb(2+)
54	1.07D-04	-3.97	1.080E-02	PO4(3-)
68	2.88D-04	-3.54	2.880E-02	SO4(2-)
84	2.40D-06	-5.62	2.420E-04	Zn(2+)

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE I - COMPONENTS
2	H2O	.000	.000	H2O	1.0
3	H(+)	.000	.000	H(+)	1.0
8	Al(3+)	.000	.000	Al(3+)	1.0
16	Ca(2+)	.000	.000	Ca(2+)	1.0
17	Cd(2+)	.000	.000	Cd(2+)	1.0
23	CO3(2-)	.000	.000	CO3(2-)	1.0
28	Cr(OH)2(+)	.000	.000	Cr(OH)2(+)	1.0
30	Cu(2+)	.000	.000	Cu(2+)	1.0
33	Fe(3+)	.000	.000	Fe(3+)	1.0
38	K(+)	.000	.000	K(+)	1.0
41	Mg(2+)	.000	.000	Mg(2+)	1.0
42	Mn(2+)	.000	.000	Mn(2+)	1.0
45	Na(+)	.000	.000	Na(+)	1.0
48	Ni(2+)	.000	.000	Ni(2+)	1.0
50	NO3(-)	.000	.000	NO3(-)	1.0
53	Pb(2+)	.000	.000	Pb(2+)	1.0
54	PO4(3-)	.000	.000	PO4(3-)	1.0
68	SO4(2-)	.000	.000	SO4(2-)	1.0
84	Zn(2+)	.000	.000	Zn(2+)	1.0

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE II - COMPLEXES
3800	OH-	(-1) -13.998	13.345	H2O	1.0 H(+) -1.0
4300	Al(OH)2(+)	(+1) -10.100	.000	H2O	2.0 H(+) -2.0 Al(3+) 1.0
4400	Al(OH)3 AQ	-16.000	.000	H2O	3.0 H(+) -3.0 Al(3+) 1.0
4500	Al(OH)4(-)	(-1) -23.000	44.060	H2O	4.0 H(+) -4.0 Al(3+) 1.0
4600	AlOH(+2)	(+2) -4.990	11.899	H2O	1.0 H(+) -1.0 Al(3+) 1.0
7300	CaOH +	(+1) -12.598	14.535	H2O	1.0 H(+) -1.0 Ca(2+) 1.0
7400	Cd(OH)3 -	(-1) -33.300	.000	H2O	3.0 H(+) -3.0 Cd(2+) 1.0
7500	Cd(OH)4 -2	(-2) -47.350	.000	H2O	4.0 H(+) -4.0 Cd(2+) 1.0
7600	CdOH +	(+1) -10.080	13.100	H2O	1.0 H(+) -1.0 Cd(2+) 1.0
7700	Cd(OH)2 AQ	-20.350	.000	H2O	2.0 H(+) -2.0 Cd(2+) 1.0
7800	Cd2OH +3	(+3) -9.390	10.899	H2O	1.0 H(+) -1.0 Cd(2+) 2.0
11200	Cr+3	(+3) 9.620	-20.140	H2O	-2.0 H(+) 2.0 Cr(OH)2(+ 1.0
11300	Cr(OH)2	(+2) 5.620	.000	H2O	-1.0 H(+) 1.0 Cr(OH)2(+ 1.0
11400	Cr(OH)3 AQ	-7.130	.000	H2O	1.0 H(+) -1.0 Cr(OH)2(+ 1.0
11500	Cr(OH)4 -	(-1) -18.150	.000	H2O	2.0 H(+) -2.0 Cr(OH)2(+ 1.0
12100	CrNO3 +2	(+2) 8.209	-15.640	H2O	-2.0 H(+) 2.0 Cr(OH)2(+ 1.0 NO3(-) 1.0
12200	CrH2PO4 +2	(+2) 31.907	.000	H2O	-2.0 H(+) 4.0 Cr(OH)2(+ 1.0 PO4(3-) 1.0
12300	Cr2OH2SO4(S)	14.528	.000	H2O	-2.0 H(+) 2.0 Cr(OH)2(+ 2.0 SO4(2-) 2.0
12400	Cr2OH2SO4+2	(+2) 16.155	.000	H2O	-2.0 H(+) 2.0 Cr(OH)2(+ 2.0 SO4(2-) 1.0
12500	CrSO4 +	(+1) 10.965	-12.620	H2O	-2.0 H(+) 2.0 Cr(OH)2(+ 1.0 SO4(2-) 1.0
12600	Cr2OH2SO42	17.929	.000	H2O	-2.0 H(+) 2.0 Cr(OH)2(+ 2.0 SO4(2-) 2.0
12700	CrOHSO4 AQ	8.275	.000	H2O	-1.0 H(+) 1.0 Cr(OH)2(+ 1.0 SO4(2-) 1.0
13100	Cu2(OH)2+2	(+2) -10.359	17.539	H2O	2.0 H(+) -2.0 Cu(2+) 2.0
13200	Cu(OH)3 -	(-1) -26.899	.000	H2O	3.0 H(+) -3.0 Cu(2+) 1.0
13300	Cu(OH)4 -2	(-2) -39.600	.000	H2O	4.0 H(+) -4.0 Cu(2+) 1.0
13400	CuOH +	(+1) -8.000	.000	H2O	1.0 H(+) -1.0 Cu(2+) 1.0
13500	Cu(OH)2 AQ	-13.680	.000	H2O	2.0 H(+) -2.0 Cu(2+) 1.0
14300	FeOH +2	(+2) -2.190	10.399	H2O	1.0 H(+) -1.0 Fe(3+) 1.0
14400	FeOH2 +	(+1) -5.670	.000	H2O	2.0 H(+) -2.0 Fe(3+) 1.0
14500	Fe2(OH)2+4	(+4) -2.950	13.500	H2O	2.0 H(+) -2.0 Fe(3+) 2.0
14600	FeOH3 AQ	-13.600	.000	H2O	3.0 H(+) -3.0 Fe(3+) 1.0
14700	FeOH4 -	(-1) -21.600	.000	H2O	4.0 H(+) -4.0 Fe(3+) 1.0
14800	Fe3(OH)4+5	(+5) -6.300	14.300	H2O	4.0 H(+) -4.0 Fe(3+) 3.0
17900	MgOH +	(+1) -11.790	15.935	H2O	1.0 H(+) -1.0 Mg(2+) 1.0

18000 MnOH +	(+1)	-10.590	14.399	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Mn(2+)	1.0
18100 Mn(OH) 3 -1	(-1)	-34.800	.000	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Mn(2+)	1.0
18200 NiOH +	(+1)	-9.860	12.420	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Ni(2+)	1.0
18300 Ni(OH) 2 AQ		-19.000	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Ni(2+)	1.0
18400 Ni(OH) 3 -	(-1)	-30.000	.000	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Ni(2+)	1.0
18700 Pb(OH) 2 AQ		-17.120	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Pb(2+)	1.0
18800 PbOH +	(+1)	-7.710	.000	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Pb(2+)	1.0
18900 Pb2OH +3	(+3)	-6.360	.000	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Pb(2+)	2.0
19000 Pb(OH) 3 -	(-1)	-28.060	.000	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Pb(2+)	1.0
19100 Pb(OH) 4 -2	(-2)	-39.699	.000	H2O	4.0	H(+)	-4.0	Pb(2+)	1.0
19200 Pb3(OH) 4+2	(+2)	-23.880	26.500	H2O	4.0	H(+)	-4.0	Pb(2+)	3.0
24600 Zn(OH) 4 -2	(-2)	-41.199	.000	H2O	4.0	H(+)	-4.0	Zn(2+)	1.0
24700 Zn(OH) 3 -	(-1)	-28.399	.000	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Zn(2+)	1.0
24800 ZnOH +	(+1)	-8.960	13.399	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Zn(2+)	1.0
24900 Zn(OH) 2 AQ		-16.899	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0
28400 CaHCO3 +	(+1)	11.600	1.500	H(+)	1.0	Ca(2+)	1.0	CO3(2-)	1.0
28700 CaHPO4 AQ		15.080	-2.230	H(+)	1.0	Ca(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0
29400 CdHCO3 +	(+1)	13.230	.000	H(+)	1.0	Cd(2+)	1.0	CO3(2-)	1.0
31700 H2CO3 AQ		16.681	-5.690	H(+)	2.0	CO3(2-)	1.0		
31800 HCO3 -	(-1)	10.329	-3.500	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0		
31900 CuHCO3 +	(+1)	12.130	.000	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Cu(2+)	1.0
32000 MgHCO3 +	(+1)	11.340	-2.500	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Mg(2+)	1.0
32100 MnHCO3 +	(+1)	11.600	.000	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Mn(2+)	1.0
32200 NaHCO3 AQ		10.080	-3.604	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Na(+)	1.0
32300 NiHCO3 +	(+1)	12.470	.000	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Ni(2+)	1.0
32400 PbHCO3 +	(+1)	13.200	.000	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Pb(2+)	1.0
32500 ZnHCO3 +	(+1)	12.400	.000	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0
33900 CrO2-	(-1)	-17.746	.000	H(+)	-2.0	Cr(OH)2(+)	1.0		
34300 CuHPO4		16.460	.000	H(+)	1.0	Cu(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0
36000 FeHPO4 +	(+1)	12.480	.000	H(+)	1.0	Fe(3+)	1.0	PO4(3-)	1.0
36700 KHPO4 -	(-1)	13.170	3.200	H(+)	1.0	K(+)	1.0	PO4(3-)	1.0
37500 MgHPO4 AQ		15.220	-2.230	H(+)	1.0	Mg(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0
38000 MnHPO4		16.200	.000	H(+)	1.0	Mn(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0
41000 H2PO4 -	(-1)	19.573	-4.700	H(+)	2.0	PO4(3-)	1.0		
41100 HPO4 -2	(-2)	12.375	-3.800	H(+)	1.0	PO4(3-)	1.0		
41200 H3PO4		21.721	-2.800	H(+)	3.0	PO4(3-)	1.0		
42300 ZnHPO4		15.660	.000	H(+)	1.0	PO4(3-)	1.0	Zn(2+)	1.0
43900 HSO4 -	(-1)	1.987	5.400	H(+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
62700 AlSO4 +	(+1)	3.020	2.150	Al(3+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
62800 Al(SO4) 2 -	(-1)	4.920	2.840	Al(3+)	1.0	SO4(2-)	2.0		
71800 CaCO3 AQ		3.200	4.000	Ca(2+)	1.0	CO3(2-)	1.0		
72300 CaSO4 AQ		2.300	1.600	Ca(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
74800 CdCO3 AQ		4.380	.000	Cd(2+)	1.0	CO3(2-)	1.0		
74900 Cd(CO3) 3-4	(-4)	6.220	.000	Cd(2+)	1.0	CO3(2-)	3.0		
75600 CdNO3 +	(+1)	.500	-5.200	Cd(2+)	1.0	NO3(-)	1.0		
75900 CdPO4	(-1)	3.900	.000	Cd(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0		
76300 Cd(SO4) 2-2	(-2)	3.500	.000	Cd(2+)	1.0	SO4(2-)	2.0		
76400 CdSO4 AQ		2.460	1.080	Cd(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
95100 CuCO3 AQ		6.770	.000	CO3(2-)	1.0	Cu(2+)	1.0		
95200 Cu(CO3) 2-2	(-2)	10.200	.000	CO3(2-)	2.0	Cu(2+)	1.0		
95300 MgCO3 AQ		2.920	3.000	CO3(2-)	1.0	Mg(2+)	1.0		
95400 NaCO3 -	(-1)	1.268	8.911	CO3(2-)	1.0	Na(+)	1.0		
95500 Ni(CO3) 2-2	(-2)	10.110	.000	CO3(2-)	2.0	Ni(2+)	1.0		
95600 NiCO3 AQ		6.870	.000	CO3(2-)	1.0	Ni(2+)	1.0		
95700 PbCO3 AQ		7.240	.000	CO3(2-)	1.0	Pb(2+)	1.0		
95800 Pb(CO3) 2-2	(-2)	10.640	.000	CO3(2-)	2.0	Pb(2+)	1.0		
96200 ZnCO3 AQ		5.300	.000	CO3(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0		
96300 Zn(CO3) 2-2	(-2)	9.630	.000	CO3(2-)	2.0	Zn(2+)	1.0		
104800 CuSO4 AQ		2.340	2.100	Cu(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
120400 FeSO4 +	(+1)	4.040	3.910	Fe(3+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
120500 Fe(SO4) 2 -	(-1)	5.380	4.600	Fe(3+)	1.0	SO4(2-)	2.0		
129700 KSO4 -	(-1)	.850	1.800	K(+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
133400 MgSO4 AQ		2.230	1.400	Mg(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
135800 Mn(NO3) 2AQ		.600	-.396	Mn(2+)	1.0	NO3(-)	2.0		
136200 MnSO4 AQ		2.260	2.170	Mn(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
141100 NaSO4 -	(-1)	.720	.300	Na(+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
142300 NiSO4 AQ		2.290	1.520	Ni(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
142400 Ni(SO4) 2-2	(-2)	1.020	.000	Ni(2+)	1.0	SO4(2-)	2.0		
152000 PbNO3 +	(+1)	1.170	-.600	NO3(-)	1.0	Pb(2+)	1.0		
153200 PbSO4 AQ		2.750	.000	Pb(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
153300 Pb(SO4) 2-2	(-2)	3.470	.000	Pb(2+)	1.0	SO4(2-)	2.0		
160200 Zn(SO4) 2-2	(-2)	3.280	.000	SO4(2-)	2.0	Zn(2+)	1.0		
160300 ZnSO4 AQ		2.370	1.360	SO4(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0		
232900 CaH2PO4	(+1)	20.960	-1.120	H(+)	2.0	Ca(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0
233200 FeH2PO4	(+2)	24.980	.000	H(+)	2.0	Fe(3+)	1.0	PO4(3-)	1.0
233300 MgH2PO4	(+1)	21.070	-1.120	H(+)	2.0	Mg(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0
233400 NaHPO4	(-1)	13.200	.000	H(+)	1.0	Na(+)	1.0	PO4(3-)	1.0
234200 CaPO4	(-1)	6.460	3.100	Ca(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0		
234400 MgPO4	(-1)	6.590	3.100	Mg(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0		
400011 Cd(NO3) 2		.200	.000	Cd(2+)	1.0	NO3(-)	2.0		
400004 Cu(NO3) 2		-.400	.000	Cu(2+)	1.0	NO3(-)	2.0		
400019 CaNO3	(+1)	.500	-1.300	Ca(2+)	1.0	NO3(-)	1.0		
400026 Zn(NO3) 2		-.300	.000	NO3(-)	2.0	Zn(2+)	1.0		
400025 ZnNO3	(+1)	.400	.000	NO3(-)	1.0	Zn(2+)	1.0		
400024 Pb(NO3) 2		1.400	-1.600	NO3(-)	2.0	Pb(2+)	1.0		
400023 NaNO3		-.550	.000	Na(+)	1.0	NO3(-)	1.0		
400022 KNO3		-1.190	-3.000	K(+)	1.0	NO3(-)	1.0		
400021 FeNO3	(+2)	1.000	-9.000	Fe(3+)	1.0	NO3(-)	1.0		
400020 CuNO3	(+1)	.500	-.900	Cu(2+)	1.0	NO3(-)	1.0		
400031 Cd(CO3) 2	(-2)	7.250	.000	Cd(2+)	1.0	CO3(2-)	2.0		

400036	FeH2PO4	(+2)	24.390	.000	H(+)	2.0	Fe(3+)	1.0	PO4(3-)	1.0											
400038	KPO4	(-2)	1.440	.000	K(+)	1.0	PO4(3-)	1.0													
400037	KH2PO4		20.070	.000	H(+)	2.0	K(+)	1.0	PO4(3-)	1.0											
400041	NaHPO4	(-1)	13.230	-4.200	H(+)	1.0	Na(+)	1.0	PO4(3-)	1.0											
400040	MgPO4	(-1)	6.590	3.100	Mg(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0													
400039	MgH2PO4	(+1)	21.070	-1.120	H(+)	2.0	Mg(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0											
400034	CaPO4	(-1)	6.460	3.100	Ca(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0													
400032	CaH2PO4	(+1)	20.960	-1.120	H(+)	2.0	Ca(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0											
400035	CdHPO4		16.170	.000	H(+)	1.0	Cd(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0											

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE III - FIXED SOLIDS																
3801	H2O (Solution)	.000	.000	H2O	1.0																
175300	CO2 (g)	21.660	-.530	H2O	-1.0	H(+)	2.0	CO3(2-)	1.0												
175310	pH	(+1) 2.070	.000	H(+)	1.0																

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE V - DISSOLVED SOLIDS																
181900	DIASPORE	-6.873	24.630	H2O	2.0	H(+)	-3.0	Al(3+)	1.0												
182000	AL2O3	-22.980	.000	H2O	3.0	H(+)	-6.0	Al(3+)	2.0												
182100	BOEHMITE	-8.578	28.130	H2O	2.0	H(+)	-3.0	Al(3+)	1.0												
182200	ALOH3 (A)	-10.380	27.045	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Al(3+)	1.0												
182300	GIBBSITE (C)	-8.770	22.800	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Al(3+)	1.0												
183700	ALUNITE	1.346	-3.918	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Al(3+)	3.0	K(+)	1.0	SO4(2-)	2.0								
183900	SPINEL	-36.333	89.089	H2O	4.0	H(+)	-8.0	Al(3+)	2.0	Mg(2+)	1.0										
184300	PLUMBUMMITE	32.790	.000	H2O	6.0	H(+)	-5.0	Al(3+)	3.0	Pb(2+)	1.0	PO4(3-)	2.0								
184400	HINSDALITE	2.500	.000	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Al(3+)	3.0	Pb(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0	SO4(2-)	1.0						
184800	AL4 (OH) 10SO4	-22.700	.000	H2O	10.0	H(+)	-10.0	Al(3+)	4.0	SO4(2-)	1.0										
184900	ALOHSO4	3.230	.000	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Al(3+)	1.0	SO4(2-)	1.0										
186700	LIME	-32.797	46.265	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Ca(2+)	1.0												
186800	PORTLANDITE	-22.675	30.690	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Ca(2+)	1.0												
187400	CaSOH(PO4) 3	44.200	25.570	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Ca(2+)	5.0	PO4(3-)	3.0										
188300	CD(OH) 2 (C)	-13.650	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Cd(2+)	1.0												
188400	MONTEPOMITE	-15.120	24.760	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Cd(2+)	1.0												
188500	CD(OH) 2 (A)	-13.730	20.770	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Cd(2+)	1.0												
188800	CD4 (OH) 6SO4	-28.400	.000	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Cd(2+)	4.0	SO4(2-)	1.0										
188900	CD3OH2 (SO4) 2	-6.710	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Cd(2+)	3.0	SO4(2-)	2.0										
189000	CD3 (OH) 4SO4	-22.560	.000	H2O	4.0	H(+)	-4.0	Cd(2+)	3.0	SO4(2-)	1.0										
190500	AZURITE	16.920	23.770	H2O	2.0	H(+)	-2.0	CO3(2-)	2.0	Cu(2+)	3.0										
190600	MALACHITE	5.180	15.610	H2O	2.0	H(+)	-2.0	CO3(2-)	1.0	Cu(2+)	2.0										
190800	ARTINITE	-9.600	28.742	H2O	5.0	H(+)	-2.0	CO3(2-)	1.0	Mg(2+)	2.0										
190900	HYDRMAGNESIT	8.766	52.210	H2O	6.0	H(+)	-2.0	CO3(2-)	4.0	Mg(2+)	5.0										
191000	PB3O2CO3	-11.020	26.430	H2O	2.0	H(+)	-4.0	CO3(2-)	1.0	Pb(2+)	3.0										
191100	PB2OCO3	.500	11.460	H2O	1.0	H(+)	-2.0	CO3(2-)	1.0	Pb(2+)	2.0										
191200	HYDCERRUSITE	17.460	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	CO3(2-)	2.0	Pb(2+)	3.0										
191900	CR2O3	3.394	12.125	H2O	-1.0	H(+)	-2.0	Cr(OH) 2(+)	2.0												
192000	CR(OH) 3 (A)	.750	.000	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Cr(OH) 2(+)	1.0												
192100	CR(OH) 3 (C)	-1.700	7.115	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Cr(OH) 2(+)	1.0												
192400	TENORITE	-7.620	15.240	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Cu(2+)	1.0												
192500	CU(OH) 2	-8.640	15.250	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Cu(2+)	1.0												
192600	CUPRIFERIT	-5.880	38.690	H2O	4.0	H(+)	-8.0	Cu(2+)	1.0	Fe(3+)	2.0										
192700	CU2 (OH) 3NO3	-9.240	17.350	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Cu(2+)	2.0	NO3(-)	1.0										
192800	TSUMEBITE	9.790	.000	H2O	6.0	H(+)	-3.0	Cu(2+)	1.0	Pb(2+)	2.0	PO4(3-)	1.0								
193000	ANTLERITE	-8.290	.000	H2O	4.0	H(+)	-4.0	Cu(2+)	3.0	SO4(2-)	1.0										
193100	CUOCUSO4	-11.530	35.575	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Cu(2+)	2.0	SO4(2-)	1.0										
193200	BROCHANTITE	-15.340	.000	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Cu(2+)	4.0	SO4(2-)	1.0										
193300	LANGITE	-16.790	39.610	H2O	7.0	H(+)	-6.0	Cu(2+)	4.0	SO4(2-)	1.0										
194200	LEPIDOCROCIT	-1.371	.000	H2O	2.0	H(+)	-3.0	Fe(3+)	1.0												
194300	GOETHITE	-5.500	14.480	H2O	2.0	H(+)	-3.0	Fe(3+)	1.0												
194500	FERRIHYDRITE	-4.891	.000	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Fe(3+)	1.0												
194600	MAGHEMITE	-6.386	.000	H2O	3.0	H(+)	-6.0	Fe(3+)	2.0												
194700	JAROSITE K	14.800	31.280	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Fe(3+)	3.0	K(+)	1.0	SO4(2-)	2.0								
194800	MAG-FERRITE	-16.765	66.639	H2O	4.0	H(+)	-8.0	Fe(3+)	2.0	Mg(2+)	1.0										
194900	JAROSITE NA	11.200	36.180	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Fe(3+)	3.0	Na(+)	1.0	SO4(2-)	2.0								
195200	JAROSITE H	12.100	55.150	H2O	7.0	H(+)	-5.0	Fe(3+)	3.0	SO4(2-)	2.0										
196600	PERICLASE	-21.510	36.135	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Mg(2+)	1.0												
196700	BRUCITE	-16.792	25.840	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Mg(2+)	1.0												
197600	PYROCROITE	-15.088	22.590	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Mn(2+)	1.0												
198600	BUNSENITE	-12.450	23.920	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Ni(2+)	1.0												
198700	NI(OH) 2	-10.800	-30.450	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Ni(2+)	1.0												
198900	NI4 (OH) 6SO4	-32.000	.000	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Ni(2+)	4.0	SO4(2-)	1.0										
199000	PB2O(OH) 2	-26.200	.000	H2O	3.0	H(+)	-4.0	Pb(2+)	2.0												
199100	PBO, .3H2O	-12.980	.000	H2O	1.3	H(+)	-2.0	Pb(2+)	1.0												
199200	MASSICOT	-12.910	16.780	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Pb(2+)	1.0												
199300	LITHARGE	-12.720	16.380	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Pb(2+)	1.0												
199400	PB(OH) 2 (C)	-8.150	13.990	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Pb(2+)	1.0												
199500	HXYPYROMORPH	62.790	.000	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Pb(2+)	5.0	PO4(3-)	3.0										
199700	PB3O2SO4	-10.400	20.750	H2O	2.0	H(+)	-4.0	Pb(2+)	3.0	SO4(2-)	1.0										
199800	LARNAKITE	.280	6.440	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Pb(2+)	2.0	SO4(2-)	1.0										
199900	PB4O3SO4	-22.100	35.070	H2O	3.0	H(+)	-6.0	Pb(2+)	4.0	SO4(2-)	1.0										
200000	PB4 (OH) 6SO4	-21.100	.000	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Pb(2+)	4.0	SO4(2-)	1.0										
201200	ZN3O (SO4) 2	-19.020	62.000	H2O	1.0	H(+)	-2.0	SO4(2-)	2.0	Zn(2+)	3.0										
201300	ZN4 (OH) 6SO4	-28.400	.000	H2O	6.0	H(+)	-6.0	SO4(2-)	1.0	Zn(2+)	4.0										
201400	ZN2 (OH) 2SO4	-7.500	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	SO4(2-)	1.0	Zn(2+)	2.0										
203000	ZNO (ACTIVE)	-11.310	.000	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0												
203100	ZINCITE	-11.140	21.860	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0												
203200	ZN(OH) 2 (A)	-12.450	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0												
203300	ZN(OH) 2 (G)	-11.710	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0												
203400	ZN(OH) 2 (B)	-11.750	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0												
203500	ZN(OH) 2 (C)	-12.200	.000	H2O	2.0	H(+)															

204700	GYPSUM	4.848	-.261	H2O	2.0	Ca(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0				
205100	CDSO4, 1H2O	1.657	7.520	H2O	1.0	Cd(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0				
205200	CDSO4, 2.7H2O	1.873	4.300	H2O	2.7	Cd(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0				
205800	NESQUEHONITE	5.621	5.789	H2O	3.0	CO3(2-)	1.0	Mg(2+)	1.0				
205900	THERMONATR	-.125	2.802	H2O	1.0	CO3(2-)	1.0	Na(+)	2.0				
206000	NATRON	1.311	-15.745	H2O	10.0	CO3(2-)	1.0	Na(+)	2.0				
206100	ZNCO3, 1H2O	10.260	.000	H2O	1.0	CO3(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0				
206300	CU3(PO4)2, 3W	35.120	.000	H2O	3.0	Cu(2+)	3.0	PO4(3-)	2.0				
206400	CHALCANTHITE	2.640	-1.440	H2O	5.0	Cu(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0				
206700	STRENGITE	26.400	2.030	H2O	2.0	Fe(3+)	1.0	PO4(3-)	1.0				
207100	EPSOMITE	2.140	-2.820	H2O	7.0	Mg(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0				
207200	MIRABILITE	1.114	-18.987	H2O	10.0	Na(+)	2.0	SO4(2-)	1.0				
207300	RETGERSITE	2.040	-1.100	H2O	6.0	Ni(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0				
207400	MORENOSITE	2.360	-2.940	H2O	7.0	Ni(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0				
207800	ZNNO3)2, 6H2O	-3.440	-5.510	H2O	6.0	NO3(-)	2.0	Zn(2+)	1.0				
207900	ZN3(PO4)4, 4W	32.040	.000	H2O	4.0	PO4(3-)	2.0	Zn(2+)	3.0				
208900	ZNSO4, 1H2O	.570	10.640	H2O	1.0	SO4(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0				
209000	GOSLARITE	1.960	-3.300	H2O	7.0	SO4(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0				
209100	BIANCHITE	1.765	.160	H2O	6.0	SO4(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0				
210800	CaHPO4	19.250	.000	H(+)	1.0	Ca(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0				
210900	Ca4H(PO4)3	46.900	.000	H(+)	1.0	Ca(2+)	4.0	PO4(3-)	3.0				
211600	M5CR2O4	-12.080	39.860	H(+)	-4.0	Cr(OH)2(+)	2.0	Mg(2+)	1.0				
213600	MNHPO4(C)	25.400	.000	H(+)	1.0	Mn(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0				
214300	PBHPO4	23.900	.000	H(+)	1.0	Pb(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0				
217400	ALPO4	22.500	.000	Al(3+)	1.0	PO4(3-)	1.0						
218800	ARAGONITE	8.360	2.615	Ca(2+)	1.0	CO3(2-)	1.0						
218900	CALCITE	8.475	2.585	Ca(2+)	1.0	CO3(2-)	1.0						
219100	HUNTITE	29.968	25.760	Ca(2+)	1.0	CO3(2-)	4.0	Mg(2+)	3.0				
219200	DOLOMITE	17.000	8.290	Ca(2+)	1.0	CO3(2-)	2.0	Mg(2+)	1.0				
219900	ANHYDRITE	4.637	3.769	Ca(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0						
220500	OTAVITE	12.000	.580	Cd(2+)	1.0	CO3(2-)	1.0						
220800	CD3(PO4)2	32.600	.000	Cd(2+)	3.0	PO4(3-)	2.0						
220900	CDSO4	.100	14.740	Cd(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0						
224300	CUCO3	9.630	.000	CO3(2-)	1.0	Cu(2+)	1.0						
224700	MAGNESITE	8.029	6.169	CO3(2-)	1.0	Mg(2+)	1.0						
224800	RHODOCHROSIT	10.410	2.079	CO3(2-)	1.0	Mn(2+)	1.0						
224900	NICO3	6.840	9.940	CO3(2-)	1.0	Ni(2+)	1.0						
225000	CERRUSITE	13.130	-4.860	CO3(2-)	1.0	Pb(2+)	1.0						
225400	SMITHSONITE	10.000	4.360	CO3(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0						
226800	CU3(PO4)2	36.850	.000	Cu(2+)	3.0	PO4(3-)	2.0						
227000	CUSO4	-3.010	18.140	Cu(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0						
227600	FePO4	25.800	.000	Fe(3+)	1.0	PO4(3-)	1.0						
227700	FE2(SO4)3	-3.580	59.120	Fe(3+)	2.0	SO4(2-)	3.0						
229300	Mg3(PO4)2	28.400	.000	Mg(2+)	3.0	PO4(3-)	2.0						
229700	MN3(PO4)2	23.827	-2.120	Mn(2+)	3.0	PO4(3-)	2.0						
229800	MNSO4	-2.669	15.480	Mn(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0						
230200	THENARDITE	.179	.572	Na(+)	2.0	SO4(2-)	1.0						
230400	NI3(PO4)2	31.300	.000	Ni(2+)	3.0	PO4(3-)	2.0						
230700	PB3(PO4)2	44.500	.000	Pb(2+)	3.0	PO4(3-)	2.0						
231000	ANGLESITE	7.790	-2.150	Pb(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0						
231500	Zn3(PO4)2	36.700	.000	PO4(3-)	2.0	Zn(2+)	3.0						
232300	ZINCOSITE	-3.010	19.200	SO4(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0						
232700	Ca4(OH)2(PO4)2	42.670	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Ca(2+)	4.0	PO4(3-)	2.0		
232800	Ca2OHPO4	25.350	.000	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Ca(2+)	2.0	PO4(3-)	1.0		
234300	Ca3(PO4)2	28.920	.000	Ca(2+)	3.0	PO4(3-)	2.0						

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE VI - SPECIES NOT CONSIDERED								
194400	HEMATITE	4.008	30.845	H2O	3.0	H(+)	-6.0	Fe(3+)	2.0				

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
54	PO4 (3-)	4.75E-19	0
12200	CrH2PO4 +2 (+2)	2.99E-07	0
28700	CaHPO4 AQ	3.72E-11	0
34300	CuHPO4	1.46E-09	0
36000	FeHPO4 + (+1)	1.08E-06	0
36700	KHPO4 - (-1)	1.75E-11	0
37500	MgHPO4 AQ	7.77E-10	0
38000	MnHPO4	2.4E-10	0
41000	H2PO4 - (-1)	0.000165	1.5
41100	HPO4 -2 (-2)	2.87E-09	0
41200	H3PO4	0.00012	1.1
42300	ZnHPO4	1.24E-10	0
75900	CdPO4 (-1)	2.04E-22	0
232900	CaH2PO4 (+1)	2.46E-07	0
233200	FeH2PO4 (+2)	4.53E-06	0
233300	MgH2PO4 (+1)	4.8E-06	0
233400	NaHPO4 (-1)	2.62E-11	0
234200	CaPO4 (-1)	1.48E-17	0
234400	MgPO4 (-1)	3.01E-16	0
400036	FeH2PO4 (+2)	1.16E-06	0
400038	KPO4 (-2)	1.01E-20	0
400037	KH2PO4	8.38E-07	0
400041	NaHPO4 (-1)	3.17E-11	0
400040	MgPO4 (-1)	3.01E-16	0
400039	MgH2PO4 (+1)	4.8E-06	0
400034	CaPO4 (-1)	1.48E-17	0
400032	CaH2PO4 (+1)	2.46E-07	0
400035	CdHPO4	2.09E-12	0
232800	Ca2OHPO4	0.00238	22
206700	STRENGITE	0.00522	48.3
217400	AlPO4	0.0029	26.9
184300	PLUMBGUMMITE	4.76E-11	#####
184400	HINSDALITE	3.42E-22	#####
187400	Ca5OH(PO4)3	4.65E-33	#####
192800	TSUMEBITE	8.26E-19	#####
199500	HXYPYROMORPH	2.1E-21	#####
206300	CU3(PO4)2,3W	8.06E-16	#####
207900	ZN3(PO4),4W	1.05E-19	#####
210800	CaHPO4	5.46E-07	#####
210900	Ca4H(PO4)3	3.34E-30	#####
213600	MNHPO4(C)	0.381	#####
214300	PBHPO4	0.000863	#####
220800	CD3(PO4)2	5.3E-26	#####
226800	CU3(PO4)2	4.33E-14	#####
227600	FePO4	0.266	#####
229300	Mg3(PO4)2	1.2E-19	#####
229700	MN3(PO4)2	1.18E-28	#####
230400	NI3(PO4)2	1.57E-24	#####
230700	PB3(PO4)2	1.92E-11	#####
231500	Zn3(PO4)2	4.79E-15	#####
232700	Ca4(OH)2(PO4)2	9.33E-09	#####

234300 Ca3(PO4)2

1.14E-22

#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
84	Zn(2+)	0.000145	59.9
24600	Zn(OH)4 -2 (-2)	4.2E-37	0
24700	Zn(OH)3 - (-1)	9.37E-27	0
24800	ZnOH + (+1)	8.18E-12	0
24900	Zn(OH)2 AQ	1.63E-17	0
32500	ZnHCO3 + (+1)	5.94E-12	0
42300	ZnHPO4	1.24E-10	0
96200	ZnCO3 AQ	5.54E-17	0
96300	Zn(CO3)2-2 (-2)	1.31E-29	0
160200	Zn(SO4)2-2 (-2)	1.11E-05	4.6
160300	ZnSO4 AQ	8.61E-05	35.6
400026	Zn(NO3)2	1.94E-17	0
400025	ZnNO3 (+1)	1.51E-10	0
201200	ZN3O(SO4)2	3.01E-33	#####
201300	ZN4(OH)6SO4	3.26E-35	#####
201400	ZN2(OH)2SO4	1.56E-14	#####
203000	ZNO(ACTIVE)	6.32E-12	#####
203100	ZINCITE	4.98E-12	#####
203200	ZN(OH)2 (A)	4.58E-13	#####
203300	ZN(OH)2 (G)	2.51E-12	#####
203400	ZN(OH)2 (B)	2.29E-12	#####
203500	ZN(OH)2 (C)	8.14E-13	#####
203600	ZN(OH)2 (E)	4.08E-12	#####
206100	ZNCO3, 1H2O	5.06E-12	#####
207800	ZNNO3)2, 6H2O	1.64E-20	#####
207900	ZN3(PO4), 4W	1.05E-19	#####
208900	ZNSO4, 1H2O	1.04E-06	#####
209000	GOSLARITE	3.83E-05	#####
209100	BIANCHITE	2.21E-05	#####
225400	SMITHSONITE	2.45E-12	#####
231500	Zn3(PO4)2	4.79E-15	#####
232300	ZINCOSITE	2.15E-10	#####

Species ID <sup>3</sup>		Na e <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
38	K(+)		0.00288	95.9
36700	KHPO4 -	(-1	1.75E-11	0
129700	KSO4 -	(-1	0.000123	4.1
400022	KNO3		1.3E-09	0
400038	KPO4	(-2	1.01E-20	0
400037	KH2PO4		8.38E-07	0
183700	ALUNITE		0.00248	#####
203900	ALUM K		8.09E-06	#####
194700	JAROSITE K		0.0608	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
42	Mn (2+)	8.07E-05	68.9
18000	MnOH + (+1)	1.04E-13	0
18100	Mn (OH) 3 -1 (-1)	2.07E-33	0
32100	MnHCO3 + (+1)	5.24E-13	0
38000	MnHPO4	2.4E-10	0
135800	Mn (NO3) 2AQ	8.67E-17	0
136200	MnSO4 AQ	3.63E-05	31.1
197600	PYROCROITE	3.06E-16	#####
213600	MNHPO4 (C)	0.381	#####
224800	RHODOCHROSIT	3.75E-12	#####
229700	MN3 (PO4) 2	1.18E-28	#####
229800	MNSO4	2.92E-10	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
17	Cd(2+)	7.51E-07	53.6
7400	Cd(OH)3 -	6.1E-34	0
7500	Cd(OH)4 -2	1.54E-45	0
7600	CdOH +	3.25E-15	0
7700	Cd(OH)2 AQ	2.99E-23	0
7800	Cd2OH +3	3.06E-20	0
29400	CdHCO3 +	2.08E-13	0
74800	CdCO3 AQ	3.46E-20	0
74900	Cd(CO3)3-4	1.7E-51	0
75600	CdNO3 +	1.14E-12	0
75900	CdPO4	2.04E-22	0
76300	Cd(SO4)2-2	9.54E-08	6.8
76400	CdSO4 AQ	5.54E-07	39.5
400011	Cd(NO3)2	3.18E-19	0
400031	Cd(CO3)2	2.84E-34	0
400035	CdHPO4	2.09E-12	0
188300	CD(OH)2 (C)	1.5E-16	#####
188400	MONTEPONITE	2.49E-18	#####
188500	CD(OH)2 (A)	6.85E-17	#####
188800	CD4(OH)6SO4	2.36E-44	#####
188900	CD3OH2(SO4)2	5.11E-27	#####
189000	CD3(OH)4SO4	2.44E-36	#####
205100	CDSO4, 1H2O	7.24E-08	#####
205200	CDSO4, 2.7H2O	1.31E-07	#####
220500	OTAVITE	1.42E-12	#####
220800	CD3(PO4)2	5.3E-26	#####
220900	CDSO4	1.63E-09	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
45	Na (+)	0.00366	96.8
32200	NaHCO3 AQ	1.24E-12	0
95400	NaCO3 -	(-1) 2.42E-19	0
141100	NaSO4 -	(-1) 0.000121	3.2
233400	NaHPO4	(-1) 2.62E-11	0
400023	NaNO3	6.63E-10	0
400041	NaHPO4	(-1) 3.17E-11	0
194900	JAROSITE NA	1.69E-05	#####
205900	THERMONATR	2.76E-23	#####
206000	NATRON	1.28E-21	#####
207200	MIRABILITE	1.23E-06	#####
230200	THENARDITE	8.13E-08	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
28	Cr(OH)2(+)	1.33E-11	0
11200	Cr+3 (+3)	2.67E-05	96.5
11300	Cr(OH)+2 (+2)	7.31E-08	0
11400	Cr(OH)3 AQ	1.16E-16	0
11500	Cr(OH)4- (-1)	2.01E-25	0
12100	CrNO3 +2 (+2)	2.44E-13	0
12200	CrH2PO4 +2 (+2)	2.99E-07	1.1
12300	Cr2OH2SO4)S	7.22E-17	0
12400	Cr2OH2SO4+2 (+2)	1.16E-12	0
12500	CrSO4 + (+1)	5.22E-07	1.9
12600	Cr2OH2SO42	1.82E-13	0
12700	CrOHSO4 AQ	8.71E-08	0
33900	CrO2- (-1)	5.11E-25	0
191900	CR2O3	4.26E-15	#####
192000	CR(OH)3 (A)	8.79E-09	#####
192100	CR(OH)3 (C)	2.54E-11	#####
211600	MGCR2O4	1.42E-29	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
30	Cu(2+)	0.000269	64.8
13100	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> + <sub>2</sub>	(+2) 1.7E-14	0
13200	Cu(OH) <sub>3</sub> -	(-1) 5.5E-25	0
13300	Cu(OH) <sub>4</sub> - <sub>2</sub>	(-2) 3.09E-35	0
13400	CuOH+	(+1) 2.04E-10	0
13500	Cu(OH) <sub>2</sub> AQ	5E-14	0
31900	CuHCO <sub>3</sub> +	(+1) 5.92E-12	0
34300	CuHPO <sub>4</sub>	1.46E-09	0
95100	CuCO <sub>3</sub> AQ	3.04E-15	0
95200	Cu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	(-2) 9.06E-29	0
104800	CuSO <sub>4</sub> AQ	0.000146	35.2
400004	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.86E-17	0
400020	CuNO <sub>3</sub>	(+1) 3.62E-10	0
190500	AZURITE	2.68E-26	#####
190600	MALACHITE	1.19E-16	#####
192400	TENORITE	3.7E-08	#####
192500	CU(OH) <sub>2</sub>	3.54E-09	#####
192600	CUPRICFERIT	4.15E-08	#####
192700	CU <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	1.1E-17	#####
192800	TSUMEBITE	8.26E-19	#####
193000	ANTLERITE	2.09E-14	#####
193100	CUOCUSO <sub>4</sub>	1.8E-18	#####
193200	BROCHANTITE	4.45E-21	#####
193300	LANGITE	5.05E-23	#####
206300	CU <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , <sub>3W</sub>	8.06E-16	#####
206400	CHALCANTHITE	0.000323	#####
224300	CUCO <sub>3</sub>	2.2E-12	#####
226800	CU <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4.33E-14	#####
227000	CUSO <sub>4</sub>	4.11E-10	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
48	Ni (2+)	6.3E-06	67
18200	NiOH + (+1)	4.61E-14	0
18300	Ni (OH) 2 AQ	5.61E-21	0
18400	Ni (OH) 3 - (-1)	1.02E-29	0
32300	NiHCO3 + (+1)	3.04E-13	0
95500	Ni (CO3) 2-2 (-2)	1.73E-30	0
95600	NiCO3 AQ	8.96E-17	0
142300	NiSO4 AQ	3.1E-06	33
142400	Ni (SO4) 2-2 (-2)	2.65E-09	0
198600	BUNSENITE	9.99E-15	#####
198700	NI (OH) 2	2.14E-12	#####
198900	NI4 (OH) 6SO4	2.93E-44	#####
207300	RETGERSITE	1.88E-06	#####
207400	MORENOSITE	4.14E-06	#####
224900	NICO3	6.28E-17	#####
230400	NI3 (PO4) 2	1.57E-24	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
50	NO3 (-)	9.97E-07	99.7
12100	CrNO3 +2 (+2)	2.44E-13	0
75600	CdNO3 + (+1)	1.14E-12	0
135800	Mn (NO3) 2AQ	8.67E-17	0
152000	PbNO3 + (+1)	3.61E-11	0
400011	Cd (NO3) 2	3.18E-19	0
400004	Cu (NO3) 2	2.86E-17	0
400019	CaNO3 (+1)	2.23E-10	0
400026	Zn (NO3) 2	1.94E-17	0
400025	ZnNO3 (+1)	1.51E-10	0
400024	Pb (NO3) 2	4.06E-17	0
400023	NaNO3	6.63E-10	0
400022	KNO3	1.3E-09	0
400021	FeNO3 (+2)	1.59E-12	0
400020	CuNO3 (+1)	3.62E-10	0
192700	CU2 (OH) 3NO3	1.1E-17	#####
207800	ZNNO3) 2, 6H2O	1.64E-20	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
41	Mg (2+)	0.00248	69.7
17900	MgOH + (+1)	1.92E-13	0
32000	MgHCO3 + (+1)	9.5E-12	0
37500	MgHPO4 AQ	7.77E-10	0
95300	MgCO3 AQ	3.62E-18	0
133400	MgSO4 AQ	0.00106	30
233300	MgH2PO4 (+1)	4.8E-06	0
234400	MgPO4 (-1)	3.01E-16	0
400040	MgPO4 (-1)	3.01E-16	0
400039	MgH2PO4 (+1)	4.8E-06	0
183900	SPINEL	1.77E-30	#####
190800	ARTINITE	1.15E-29	#####
190900	HYDRMAGNESIT	1.46E-72	#####
194800	MAG-FERRITE	2.23E-18	#####
196600	PERICLASE	2.41E-21	#####
196700	BRUCITE	1.69E-16	#####
205800	NESQUEHONITE	1.68E-15	#####
207100	EPSOMITE	0.000977	#####
211600	MGCR2O4	1.42E-29	#####
219100	HUNTITE	1.49E-53	#####
219200	DOLOMITE	1.17E-25	#####
224700	MAGNESITE	4.25E-13	#####
229300	Mg3 (PO4) 2	1.2E-19	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
53	Pb (2+)	5.78E-06	34
18700	Pb (OH) 2 AQ	3.91E-19	0
18800	PbOH + (+1)	8.54E-12	0
18900	Pb2OH +3 (+3)	2.66E-15	0
19000	Pb (OH) 3 - (-1)	8.17E-28	0
19100	Pb (OH) 4 -2 (-2)	5.3E-37	0
19200	Pb3 (OH) 4+2 (+2)	9.42E-33	0
32400	PbHCO3 + (+1)	1.5E-12	0
95700	PbCO3 AQ	1.93E-16	0
95800	Pb (CO3) 2-2 (-2)	5.37E-30	0
152000	PbNO3 + (+1)	3.61E-11	0
153200	PbSO4 AQ	8.57E-06	50.4
153300	Pb (SO4) 2-2 (-2)	6.85E-07	4
400024	Pb (NO3) 2	4.06E-17	0
231000	ANGLESITE	1.95E-06	11.5
184300	PLUMBGUMMITE	4.76E-11	#####
184400	HINSDALITE	3.42E-22	#####
191000	PB3O2CO3	1.31E-37	#####
191100	PB2OCO3	1.3E-24	#####
191200	HYDCERRUSITE	1.83E-30	#####
192800	TSUMEBITE	8.26E-19	#####
199000	PB2O (OH) 2	1.67E-29	#####
199100	PBO, .3H2O	5.39E-15	#####
199200	MASSICOT	3.91E-15	#####
199300	LITHARGE	6.12E-15	#####
199400	PB (OH) 2 (C)	2.44E-10	#####
199500	HXYPYROMORPH	2.1E-21	#####
199700	PB3O2SO4	8.85E-22	#####
199800	LARNAKITE	1.24E-09	#####
199900	PB4O3SO4	6.02E-35	#####
200000	PB4 (OH) 6SO4	1.65E-33	#####
214300	PBHPO4	0.000863	#####
225000	CERRUSITE	1.72E-10	#####
230700	PB3 (PO4) 2	1.92E-11	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
23	CO3 (2-)	1.11E-17	0
28400	CaHCO3 + (+1)	1.02E-12	0
29400	CdHCO3 + (+1)	2.08E-13	0
31700	H2CO3 AQ	1.22E-05	100
31800	HCO3 - (-1)	9.26E-10	0
31900	CuHCO3 + (+1)	5.92E-12	0
32000	MgHCO3 + (+1)	9.5E-12	0
32100	MnHCO3 + (+1)	5.24E-13	0
32200	NaHCO3 AQ	1.24E-12	0
32300	NiHCO3 + (+1)	3.04E-13	0
32400	PbHCO3 + (+1)	1.5E-12	0
32500	ZnHCO3 + (+1)	5.94E-12	0
71800	CaCO3 AQ	4.43E-19	0
74800	CdCO3 AQ	3.46E-20	0
74900	Cd(CO3)3-4 (-4)	1.7E-51	0
95100	CuCO3 AQ	3.04E-15	0
95200	Cu(CO3)2-2 (-2)	9.06E-29	0
95300	MgCO3 AQ	3.62E-18	0
95400	NaCO3 - (-1)	2.42E-19	0
95500	Ni(CO3)2-2 (-2)	1.73E-30	0
95600	NiCO3 AQ	8.96E-17	0
95700	PbCO3 AQ	1.93E-16	0
95800	Pb(CO3)2-2 (-2)	5.37E-30	0
96200	ZnCO3 AQ	5.54E-17	0
96300	Zn(CO3)2-2 (-2)	1.31E-29	0
400031	Cd(CO3)2 (-2)	2.84E-34	0
175300	CO2 (g)	0.000988	#####
190500	AZURITE	2.68E-26	#####
190600	MALACHITE	1.19E-16	#####
190800	ARTINITE	1.15E-29	#####
190900	HYDRMAGNESIT	1.46E-72	#####
191000	PB3O2CO3	1.31E-37	#####
191100	PB2OCO3	1.3E-24	#####
191200	HYDCERRUSITE	1.83E-30	#####
205800	NESQUEHONITE	1.68E-15	#####
205900	THERMONATR	2.76E-23	#####
206000	NATRON	1.28E-21	#####
206100	ZNCO3, 1H2O	5.06E-12	#####
218800	ARAGONITE	6.66E-14	#####
218900	CALCITE	8.69E-14	#####
219100	HUNTITE	1.49E-53	#####
219200	DOLOMITE	1.17E-25	#####
220500	OTAVITE	1.42E-12	#####
224300	CUCO3	2.2E-12	#####
224700	MAGNESITE	4.25E-13	#####
224800	RHODOCHROSIT	3.75E-12	#####
224900	NICO3	6.28E-17	#####
225000	CERRUSITE	1.72E-10	#####
225400	SMITHSONITE	2.45E-12	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
33	Fe (3+)	4.6E-07	0
14300	FeOH +2 (+2)	1.08E-07	0
14400	FeOH2 + (+1)	3.64E-09	0
14500	Fe2 (OH) 2+4 (+4)	2.22E-12	0
14600	FeOH3 AQ	5.02E-15	0
14700	FeOH4 - (-1)	9.15E-21	0
14800	Fe3 (OH) 4+5 (+5)	9.53E-18	0
36000	FeHPO4 + (+1)	1.08E-06	0
120400	FeSO4 + (+1)	4.94E-06	0
120500	Fe (SO4) 2 - (-1)	6.71E-07	0
233200	FeH2PO4 (+2)	4.53E-06	0
400021	FeNO3 (+2)	1.59E-12	0
400036	FeH2PO4 (+2)	1.16E-06	0
206700	STRENGITE	0.00522	99.8
192600	CUPRICFERIT	4.15E-08	#####
194200	LEPIDOCROCIT	0.00851	#####
194300	GOETHITE	0.0417	#####
194500	FERRIHYDRITE	2.57E-06	#####
194600	MAGHEMITE	1.65E-08	#####
194800	MAG-FERRITE	2.23E-18	#####
194900	JAROSITE NA	1.69E-05	#####
195200	JAROSITE H	0.000181	#####
194700	JAROSITE K	0.0608	#####
227600	FePO4	0.266	#####
227700	FE2 (SO4) 3	4.98E-26	#####
194400	HEMATITE	168	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
16	Ca (2+)	0.000163	3.3
7300	CaOH + (+1)	2.06E-15	0
28400	CaHCO3 + (+1)	1.02E-12	0
28700	CaHPO4 AQ	3.72E-11	0
71800	CaCO3 AQ	4.43E-19	0
72300	CaSO4 AQ	8.21E-05	1.6
232900	CaH2PO4 (+1)	2.46E-07	0
234200	CaPO4 (-1)	1.48E-17	0
400019	CaNO3 (+1)	2.23E-10	0
400034	CaPO4 (-1)	1.48E-17	0
400032	CaH2PO4 (+1)	2.46E-07	0
232800	Ca2OHPO4	0.00238	95.1
186700	LIME	6.13E-34	#####
186800	PORTLANDITE	1.27E-23	#####
187400	Ca5OH (PO4) 3	4.65E-33	#####
204700	GYPSUM	0.0306	#####
210800	CaHPO4	5.46E-07	#####
210900	Ca4H (PO4) 3	3.34E-30	#####
218800	ARAGONITE	6.66E-14	#####
218900	CALCITE	8.69E-14	#####
219100	HUNTITE	1.49E-53	#####
219200	DOLOMITE	1.17E-25	#####
219900	ANHYDRITE	0.0168	#####
232700	Ca4 (OH) 2 (PO4) 2	9.33E-09	#####
234300	Ca3 (PO4) 2	1.14E-22	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
8	Al (3+)	0.00344	28.9
4300	Al (OH) 2 (+)	(+1 1.01E-09	0
4400	Al (OH) 3 AQ	1.5E-13	0
4500	Al (OH) 4 (-)	(-1 7.68E-19	0
4600	ALOH (+2)	(+2 1.22E-06	0
62700	ALSO4 +	(+1 0.00372	31.2
62800	Al (SO4) 2 -	(-1 0.00183	15.4
217400	ALPO4	0.0029	24.4
184900	ALOH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.754	#####
183700	ALUNITE	0.00248	#####
183900	SPINEL	1.77E-30	#####
184300	PLUMBGUMMITE	4.76E-11	#####
184400	HINSDALITE	3.42E-22	#####
184800	AL <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> SO <sub>4</sub>	2.98E-17	#####
182300	GIBBSITE (C)	1.32E-06	#####
182000	AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.35E-17	#####
203900	ALUM K	8.09E-06	#####
182100	BOEHMITE	1.76E-06	#####
182200	ALOH <sub>3</sub> (A)	2.87E-08	#####
181900	DIASPORE	9.88E-05	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
68	SO4 (2-)	0.0152	52.9
12300	Cr2OH2SO4)S	7.22E-17	0
12400	Cr2OH2SO4+2	(+2 1.16E-12	0
12500	CrSO4 +	(+1 5.22E-07	0
12600	Cr2OH2SO42	1.82E-13	0
12700	CrOHSO4 AQ	8.71E-08	0
43900	HSO4 -	(-1 0.00448	15.6
62700	AlSO4 +	(+1 0.00372	12.9
62800	Al (SO4)2 -	(-1 0.00183	12.7
72300	CaSO4 AQ	8.21E-05	0
76300	Cd (SO4)2-2	(-2 9.54E-08	0
76400	CdSO4 AQ	5.54E-07	0
104800	CuSO4 AQ	0.000146	0
120400	FeSO4 +	(+1 4.94E-06	0
120500	Fe (SO4)2 -	(-1 6.71E-07	0
129700	KSO4 -	(-1 0.000123	0
133400	MgSO4 AQ	0.00106	3.7
136200	MnSO4 AQ	3.63E-05	0
141100	NaSO4 -	(-1 0.000121	0
142300	NiSO4 AQ	3.1E-06	0
142400	Ni (SO4)2-2	(-2 2.65E-09	0
153200	PbSO4 AQ	8.57E-06	0
153300	Pb (SO4)2-2	(-2 6.85E-07	0
160200	Zn (SO4)2-2	(-2 1.11E-05	0
160300	ZnSO4 AQ	8.61E-05	0
231000	ANGLESITE	1.95E-06	0
184900	ALOHSO4	0.754	#####
183700	ALUNITE	0.00248	#####
184400	HINSDALITE	3.42E-22	#####
184800	AL4 (OH)10SO4	2.98E-17	#####
188800	CD4 (OH)6SO4	2.36E-44	#####
188900	CD3OH2 (SO4)2	5.11E-27	#####
189000	CD3 (OH)4SO4	2.44E-36	#####
193000	ANTLERITE	2.09E-14	#####
193100	CUOCUSO4	1.8E-18	#####
193200	BROCHANTITE	4.45E-21	#####
193300	LANGITE	5.05E-23	#####
194900	JAROSITE NA	1.69E-05	#####
195200	JAROSITE H	0.000181	#####
198900	NI4 (OH)6SO4	2.93E-44	#####
199700	PB3O2SO4	8.85E-22	#####
199800	LARNAKITE	1.24E-09	#####
199900	PB4O3SO4	6.02E-35	#####
200000	PB4 (OH)6SO4	1.65E-33	#####
201200	ZN3O(SO4)2	3.01E-33	#####
201300	ZN4 (OH)6SO4	3.26E-35	#####
201400	ZN2 (OH)2SO4	1.56E-14	#####
203900	ALUM K	8.09E-06	#####
204700	GYPSUM	0.0306	#####
205100	CDSO4, 1H2O	7.24E-08	#####
205200	CDSO4, 2.7H2O	1.31E-07	#####

206400	CHALCANTHITE	0.000323	#####
207100	EPSOMITE	0.000977	#####
207200	MIRABILITE	1.23E-06	#####
207300	RETGERSITE	1.88E-06	#####
207400	MORENOSITE	4.14E-06	#####
208900	ZNSO <sub>4</sub> , 1H <sub>2</sub> O	1.04E-06	#####
209000	GOSLARITE	3.83E-05	#####
209100	BIANCHITE	2.21E-05	#####
194700	JAROSITE K	0.0608	#####
219900	ANHYDRITE	0.0168	#####
220900	CDSO <sub>4</sub>	1.63E-09	#####
227000	CUSO <sub>4</sub>	4.11E-10	#####
227700	FE <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4.98E-26	#####
229800	MNSO <sub>4</sub>	2.92E-10	#####
230200	THENARDITE	8.13E-08	#####
232300	ZINCOSITE	2.15E-10	#####

## **ANNEXE 5.b**

**Utilisation du modèle d'équilibres chimiques MINEQL+ pour identifier les différentes espèces chimiques susceptibles de se former dans les boues après biolixiviation: les concentrations molaires totales mesurées dans la phase liquide à la fin de la biolixiviation ont été utilisées comme données de base.**

Fri Sep 13 15:55:24 1996

MINEQL+ Header file for hamel02.mdo

\$\$\$ INPUT DATA \$\$\$  
#####  
OPTIONS: IADS= 0 IONIT= 1 IONPH= 0 IPHF= 0 IPHA= 0  
IPHB= 0 ITITL= 0 IPCP= 0 ICND= 0  
#####  
TEMPERATURE = 20.0 CELSIUS

EPS = 1.0E-04

ID	X	LOGX	T	COMPONENTS
2	1.00D-14	-14.00	1.000E-12	H2O
3	1.00D-13	-13.00	1.000E-12	H(+)
8	2.29D-04	-3.64	2.300E-02	Al(3+)
16	5.37D-04	-3.27	5.340E-02	Ca(2+)
17	1.66D-07	-6.78	1.670E-05	Cd(2+)
23	1.00D-05	-5.00	1.000E-03	CO3(2-)
28	4.37D-07	-6.36	4.340E-05	Cr(OH)2(+)
30	5.75D-04	-3.24	5.740E-02	Cu(2+)
33	4.68D-05	-4.33	4.690E-03	Fe(3+)
38	8.91D-05	-4.05	8.870E-03	K(+)
41	1.10D-04	-3.96	1.100E-02	Mg(2+)
42	1.41D-05	-4.85	1.400E-03	Mn(2+)
45	1.41D-04	-3.85	1.400E-02	Na(+)
48	6.31D-07	-6.20	6.300E-05	Ni(2+)
50	1.00D-08	-8.00	1.000E-06	NO3(-)
53	2.45D-06	-5.61	2.430E-04	Pb(2+)
54	2.09D-04	-3.68	2.100E-02	PO4(3-)
68	3.55D-03	-2.45	3.550E-01	SO4(2-)
84	3.39D-05	-4.47	3.400E-03	Zn(2+)

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE I - COMPONENTS
2	H2O	.000	.000	H2O	1.0
3	H(+)	.000	.000	H(+)	1.0
8	Al(3+)	.000	.000	Al(3+)	1.0
16	Ca(2+)	.000	.000	Ca(2+)	1.0
17	Cd(2+)	.000	.000	Cd(2+)	1.0
23	CO3(2-)	.000	.000	CO3(2-)	1.0
28	Cr(OH)2(+)	.000	.000	Cr(OH)2(+)	1.0
30	Cu(2+)	.000	.000	Cu(2+)	1.0
33	Fe(3+)	.000	.000	Fe(3+)	1.0
38	K(+)	.000	.000	K(+)	1.0
41	Mg(2+)	.000	.000	Mg(2+)	1.0
42	Mn(2+)	.000	.000	Mn(2+)	1.0
45	Na(+)	.000	.000	Na(+)	1.0
48	Ni(2+)	.000	.000	Ni(2+)	1.0
50	NO3(-)	.000	.000	NO3(-)	1.0
53	Pb(2+)	.000	.000	Pb(2+)	1.0
54	PO4(3-)	.000	.000	PO4(3-)	1.0
68	SO4(2-)	.000	.000	SO4(2-)	1.0
84	Zn(2+)	.000	.000	Zn(2+)	1.0

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE II - COMPLEXES
3800	OH-	(-1) -13.998	13.345	H2O	1.0 H(+) -1.0
4300	Al(OH)2(+)	(+1) -10.100	.000	H2O	2.0 H(+) -2.0 Al(3+) 1.0
4400	Al(OH)3 AQ	(+1) -16.000	.000	H2O	3.0 H(+) -3.0 Al(3+) 1.0
4500	Al(OH)4(-)	(-1) -23.000	44.060	H2O	4.0 H(+) -4.0 Al(3+) 1.0
4600	AlOH(+2)	(+2) -4.990	11.899	H2O	1.0 H(+) -1.0 Al(3+) 1.0
7300	CaOH +	(+1) -12.598	14.535	H2O	1.0 H(+) -1.0 Ca(2+) 1.0
7400	Cd(OH)3 -	(-1) -33.300	.000	H2O	3.0 H(+) -3.0 Cd(2+) 1.0
7500	Cd(OH)4 -2	(-2) -47.350	.000	H2O	4.0 H(+) -4.0 Cd(2+) 1.0
7600	CdOH +	(+1) -10.080	13.100	H2O	1.0 H(+) -1.0 Cd(2+) 1.0
7700	Cd(OH)2 AQ	(+2) -20.350	.000	H2O	2.0 H(+) -2.0 Cd(2+) 1.0
7800	Cd2OH +3	(+3) -9.390	10.899	H2O	1.0 H(+) -1.0 Cd(2+) 2.0
11200	Cr+3	(+3) 9.620	-20.140	H2O	-2.0 H(+) 2.0 Cr(OH)2(+)
11300	Cr(OH)2(+)	(+2) 5.620	.000	H2O	-1.0 H(+) 1.0 Cr(OH)2(+)
11400	Cr(OH)3 AQ	(+3) -7.130	.000	H2O	1.0 H(+) -1.0 Cr(OH)2(+)
11500	Cr(OH)4 -	(-1) -18.150	.000	H2O	2.0 H(+) -2.0 Cr(OH)2(+)
12100	CrNO3 +2	(+2) 8.209	-15.640	H2O	-2.0 H(+) 2.0 Cr(OH)2(+)
12200	CrH2PO4 +2	(+2) 31.907	.000	H2O	-2.0 H(+) 4.0 Cr(OH)2(+)
12300	Cr2OH2SO4(S)	(+2) 14.528	.000	H2O	-2.0 H(+) 2.0 Cr(OH)2(+)
12400	Cr2OH2SO4+2	(+2) 16.155	.000	H2O	-2.0 H(+) 2.0 Cr(OH)2(+)
12500	CrSO4 +	(+1) 10.965	-12.620	H2O	-2.0 H(+) 2.0 Cr(OH)2(+)
12600	Cr2OH2SO42	(+2) 17.929	.000	H2O	-2.0 H(+) 2.0 Cr(OH)2(+)
12700	CrOHSO4 AQ	(+1) 8.275	.000	H2O	-1.0 H(+) 1.0 Cr(OH)2(+)
13100	Cu2(OH)2+2	(+2) -10.359	17.539	H2O	2.0 H(+) -2.0 Cu(2+) 2.0
13200	Cu(OH)3 -	(-1) -26.899	.000	H2O	3.0 H(+) -3.0 Cu(2+) 1.0
13300	Cu(OH)4 -2	(-2) -39.600	.000	H2O	4.0 H(+) -4.0 Cu(2+) 1.0
13400	CuOH +	(+1) -8.000	.000	H2O	1.0 H(+) -1.0 Cu(2+) 1.0
13500	Cu(OH)2 AQ	(+2) -13.680	.000	H2O	2.0 H(+) -2.0 Cu(2+) 1.0
14300	FeOH +2	(+2) -2.190	10.399	H2O	1.0 H(+) -1.0 Fe(3+) 1.0
14400	FeOH2 +	(+1) -5.670	.000	H2O	2.0 H(+) -2.0 Fe(3+) 1.0
14500	Fe2(OH)2+4	(+4) -2.950	13.500	H2O	2.0 H(+) -2.0 Fe(3+) 2.0
14600	FeOH3 AQ	(+3) -13.600	.000	H2O	3.0 H(+) -3.0 Fe(3+) 1.0
14700	FeOH4 -	(-1) -21.600	.000	H2O	4.0 H(+) -4.0 Fe(3+) 1.0
14800	Fe3(OH)4+5	(+5) -6.300	14.300	H2O	4.0 H(+) -4.0 Fe(3+) 3.0
17900	MgOH +	(+1) -11.790	15.935	H2O	1.0 H(+) -1.0 Mg(2+) 1.0
18000	MnOH +	(+1) -10.590	14.399	H2O	1.0 H(+) -1.0 Mn(2+) 1.0
18100	Mn(OH)3 -1	(-1) -34.800	.000	H2O	3.0 H(+) -3.0 Mn(2+) 1.0
18200	NiOH +	(+1) -9.860	12.420	H2O	1.0 H(+) -1.0 Ni(2+) 1.0

18300 Ni(OH) 2 AQ		-19.000	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Ni(2+)	1.0
18400 Ni(OH) 3 -	(-1)	-30.000	.000	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Ni(2+)	1.0
18700 Pb(OH) 2 AQ		-17.120	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Pb(2+)	1.0
18800 PbOH +	(+1)	-7.710	.000	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Pb(2+)	1.0
18900 Pb2OH +3	(+3)	-6.360	.000	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Pb(2+)	2.0
19000 Pb(OH) 3 -	(-1)	-28.060	.000	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Pb(2+)	1.0
19100 Pb(OH) 4 -2	(-2)	-39.699	.000	H2O	4.0	H(+)	-4.0	Pb(2+)	1.0
19200 Pb3(OH) 4+2	(+2)	-23.880	26.500	H2O	4.0	H(+)	-4.0	Pb(2+)	3.0
24600 Zn(OH) 4 -2	(-2)	-41.199	.000	H2O	4.0	H(+)	-4.0	Zn(2+)	1.0
24700 Zn(OH) 3 -	(-1)	-28.399	.000	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Zn(2+)	1.0
24800 ZnOH +	(+1)	-8.960	13.399	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Zn(2+)	1.0
24900 Zn(OH) 2 AQ		-16.899	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0
28400 CaHCO3 +	(+1)	11.600	1.500	H(+)	1.0	Ca(2+)	1.0	CO3(2-)	1.0
28700 CaHPO4 AQ		15.080	-.230	H(+)	1.0	Ca(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0
29400 CdHCO3 +	(+1)	13.230	.000	H(+)	1.0	Cd(2+)	1.0	CO3(2-)	1.0
31700 H2CO3 AQ		16.681	-5.690	H(+)	2.0	CO3(2-)	1.0		
31800 HCO3 -	(-1)	10.329	-3.500	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0		
31900 CuHCO3 +	(+1)	12.130	.000	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Cu(2+)	1.0
32000 MgHCO3 +	(+1)	11.340	-2.500	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Mg(2+)	1.0
32100 MnHCO3 +	(+1)	11.600	.000	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Mn(2+)	1.0
32200 NaHCO3 AQ		10.080	-3.604	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Na(+)	1.0
32300 NiHCO3 +	(+1)	12.470	.000	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Ni(2+)	1.0
32400 PbHCO3 +	(+1)	13.200	.000	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Pb(2+)	1.0
32500 ZnHCO3 +	(+1)	12.400	.000	H(+)	1.0	CO3(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0
33900 CrO2-	(-1)	-17.746	.000	H(+)	-2.0	Cr(OH) 2(+)	1.0		
34300 CuHPO4		16.460	.000	H(+)	1.0	Cu(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0
36000 FeHPO4 +	(+1)	22.480	.000	H(+)	1.0	Fe(3+)	1.0	PO4(3-)	1.0
36700 KHPO4 -	(-1)	13.170	3.200	H(+)	1.0	K(+)	1.0	PO4(3-)	1.0
37500 MgHPO4 AQ		15.220	-.230	H(+)	1.0	Mg(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0
38000 MnHPO4		16.200	.000	H(+)	1.0	Mn(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0
41000 H2PO4 -	(-1)	19.573	-4.700	H(+)	2.0	PO4(3-)	1.0		
41100 HPO4 -2	(-2)	12.375	-3.800	H(+)	1.0	PO4(3-)	1.0		
41200 H3PO4		21.721	-2.800	H(+)	3.0	PO4(3-)	1.0		
42300 ZnHPO4		15.660	.000	H(+)	1.0	PO4(3-)	1.0	Zn(2+)	1.0
43900 HSO4 -	(-1)	1.987	5.400	H(+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
62700 AlSO4 +	(+1)	3.020	2.150	Al(3+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
62800 Al(SO4) 2 -	(-1)	4.920	2.840	Al(3+)	1.0	SO4(2-)	2.0		
71800 CaCO3 AQ		3.200	4.000	Ca(2+)	1.0	CO3(2-)	1.0		
72300 CaSO4 AQ		2.300	1.600	Ca(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
74800 CdCO3 AQ		4.380	.000	Cd(2+)	1.0	CO3(2-)	1.0		
74900 Cd(CO3) 3-4	(-4)	6.220	.000	Cd(2+)	1.0	CO3(2-)	3.0		
75600 CdNO3 +	(+1)	.500	-5.200	Cd(2+)	1.0	NO3(-)	1.0		
75900 CdPO4	(-1)	3.900	.000	Cd(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0		
76300 Cd(SO4) 2-2	(-2)	3.500	.000	Cd(2+)	1.0	SO4(2-)	2.0		
76400 CdSO4 AQ		2.460	1.080	Cd(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
95100 CuCO3 AQ		6.770	.000	CO3(2-)	1.0	Cu(2+)	1.0		
95200 Cu(CO3) 2-2	(-2)	10.200	.000	CO3(2-)	2.0	Cu(2+)	1.0		
95300 MgCO3 AQ		2.920	3.000	CO3(2-)	1.0	Mg(2+)	1.0		
95400 NaCO3 -	(-1)	1.268	8.911	CO3(2-)	1.0	Na(+)	1.0		
95500 Ni(CO3) 2-2	(-2)	10.110	.000	CO3(2-)	2.0	Ni(2+)	1.0		
95600 NiCO3 AQ		6.870	.000	CO3(2-)	1.0	Ni(2+)	1.0		
95700 PbCO3 AQ		7.240	.000	CO3(2-)	1.0	Pb(2+)	1.0		
95800 Pb(CO3) 2-2	(-2)	10.640	.000	CO3(2-)	2.0	Pb(2+)	1.0		
96200 ZnCO3 AQ		5.300	.000	CO3(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0		
96300 Zn(CO3) 2-2	(-2)	9.630	.000	CO3(2-)	2.0	Zn(2+)	1.0		
104800 CuSO4 AQ		2.340	2.100	Cu(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
120400 FeSO4 +	(+1)	4.040	3.910	Fe(3+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
120500 Fe(SO4) 2 -	(-1)	5.380	4.600	Fe(3+)	1.0	SO4(2-)	2.0		
129700 KSO4 -	(-1)	.850	1.800	K(+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
133400 MgSO4 AQ		2.230	1.400	Mg(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
135800 Mn(NO3) 2AQ		.600	-.396	Mn(2+)	1.0	NO3(-)	2.0		
136200 MnSO4 AQ		2.260	2.170	Mn(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
141100 NaSO4 -	(-1)	.720	.300	Na(+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
142300 NiSO4 AQ		2.290	1.520	Ni(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
142400 Ni(SO4) 2-2	(-2)	1.020	.000	Ni(2+)	1.0	SO4(2-)	2.0		
152000 PbNO3 +	(+1)	1.170	-.600	NO3(-)	1.0	Pb(2+)	1.0		
153200 PbSO4 AQ		2.750	.000	Pb(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0		
153300 Pb(SO4) 2-2	(-2)	3.470	.000	Pb(2+)	1.0	SO4(2-)	2.0		
160200 Zn(SO4) 2-2	(-2)	3.280	.000	SO4(2-)	2.0	Zn(2+)	1.0		
160300 ZnSO4 AQ		2.370	1.360	SO4(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0		
232900 CaH2PO4	(+1)	20.960	-1.120	H(+)	2.0	Ca(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0
233200 FeH2PO4	(+2)	24.980	.000	H(+)	2.0	Fe(3+)	1.0	PO4(3-)	1.0
233300 MgH2PO4	(+1)	21.070	-1.120	H(+)	2.0	Mg(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0
233400 NaHPO4	(-1)	13.200	.000	H(+)	1.0	Na(+)	1.0	PO4(3-)	1.0
234200 CaPO4	(-1)	6.460	3.100	Ca(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0		
234400 MgPO4	(-1)	6.590	3.100	Mg(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0		
400011 Cd(NO3) 2		.200	.000	Cd(2+)	1.0	NO3(-)	2.0		
400004 Cu(NO3) 2		-.400	.000	Cu(2+)	1.0	NO3(-)	2.0		
400019 CaNO3	(+1)	.500	-1.300	Ca(2+)	1.0	NO3(-)	1.0		
400026 Zn(NO3) 2		-.300	.000	NO3(-)	2.0	Zn(2+)	1.0		
400025 ZnNO3	(+1)	.400	.000	NO3(-)	1.0	Zn(2+)	1.0		
400024 Pb(NO3) 2		1.400	-1.600	NO3(-)	2.0	Pb(2+)	1.0		
400023 NaNO3		-.550	.000	Na(+)	1.0	NO3(-)	1.0		
400022 KNO3		-.190	-3.000	K(+)	1.0	NO3(-)	1.0		
400021 FeNO3	(+2)	1.000	-9.000	Fe(3+)	1.0	NO3(-)	1.0		
400020 CuNO3	(+1)	.500	-.900	Cu(2+)	1.0	NO3(-)	1.0		
400031 Cd(CO3) 2	(-2)	7.250	.000	Cd(2+)	1.0	CO3(2-)	2.0		
400036 FeH2PO4	(+2)	24.390	.000	H(+)	2.0	Fe(3+)	1.0	PO4(3-)	1.0
400038 KPO4	(-2)	1.440	.000	K(+)	1.0	PO4(3-)	1.0		
400037 KH2PO4		20.070	.000	H(+)	2.0	K(+)	1.0	PO4(3-)	1.0
400041 NaHPO4	(-1)	13.230	-4.200	H(+)	1.0	Na(+)	1.0	PO4(3-)	1.0
400040 MgPO4	(-1)	6.590	3.100	Mg(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0		
400039 MgH2PO4	(+1)	21.070	-1.120	H(+)	2.0	Mg(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0

400034	CaPO4	(-1)	6.460	3.100	Ca(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0						
400032	CaH2PO4	(+1)	20.960	-1.120	H(+)	2.0	Ca(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0				
400035	CdHPO4		16.170	.000	H(+)	1.0	Cd(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0				

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE III - FIXED SOLIDS									
3801	H2O (Solution)	.000	.000	H2O	1.0									
175300	CO2 (g)	21.660	-5.530	H2O	-1.0	H(+)	2.0	CO3(2-)	1.0					
175310	pH	(+1) 2.070	.000	H(+)	1.0									

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE V - DISSOLVED SOLIDS									
181900	DIASPORE	-6.873	24.630	H2O	2.0	H(+)	-3.0	Al(3+)	1.0					
182000	Al2O3	-22.980	.000	H2O	3.0	H(+)	-6.0	Al(3+)	2.0					
182100	BOEHMITE	-8.578	28.130	H2O	2.0	H(+)	-3.0	Al(3+)	1.0					
182200	ALOH3 (A)	-10.380	27.045	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Al(3+)	1.0					
182300	GIBBSITE (C)	-8.770	22.800	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Al(3+)	1.0					
183700	ALUNITE	1.346	-3.918	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Al(3+)	3.0	K(+)	1.0	SO4(2-)	2.0	
183900	SPINEL	-36.333	89.089	H2O	4.0	H(+)	-8.0	Al(3+)	2.0	Mg(2+)	1.0			
184300	PLUMBAGUMITE	32.790	.000	H2O	6.0	H(+)	-5.0	Al(3+)	3.0	Pb(2+)	1.0	PO4(3-)	2.0	
184400	HINSDALITE	2.500	.000	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Al(3+)	3.0	Pb(2+)	1.0	PO4(3-)	1.0	SO4(2-) 1.0
184800	AL4(OH)10SO4	-22.700	.000	H2O	10.0	H(+)	-10.0	Al(3+)	4.0	SO4(2-)	1.0			
184900	ALOH3O4	3.230	.000	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Al(3+)	1.0	SO4(2-)	1.0			
186700	LIME	-32.797	46.265	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Ca(2+)	1.0					
186800	PORTLANDITE	-22.675	30.690	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Ca(2+)	1.0					
187400	Ca5OH(PO4)3	44.200	25.570	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Ca(2+)	5.0	PO4(3-)	3.0			
188300	CD(OH)2 (C)	-13.650	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Cd(2+)	1.0					
188400	MONTEPONITE	-15.120	24.760	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Cd(2+)	1.0					
188500	CD(OH)2 (A)	-13.730	20.770	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Cd(2+)	1.0					
188800	CD4(OH)6SO4	-28.400	.000	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Cd(2+)	4.0	SO4(2-)	1.0			
188900	CD3OH2(SO4)2	-6.710	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Cd(2+)	3.0	SO4(2-)	2.0			
189000	CD3(OH)4SO4	-22.560	.000	H2O	4.0	H(+)	-4.0	Cd(2+)	3.0	SO4(2-)	1.0			
190500	AZURITE	16.920	23.770	H2O	2.0	H(+)	-2.0	CO3(2-)	2.0	Cu(2+)	3.0			
190600	MALACHITE	5.180	15.610	H2O	2.0	H(+)	-2.0	CO3(2-)	1.0	Cu(2+)	2.0			
190800	ARTINITE	-9.600	28.742	H2O	5.0	H(+)	-2.0	CO3(2-)	1.0	Mg(2+)	2.0			
190900	HYDRMAGNESIT	8.766	52.210	H2O	6.0	H(+)	-2.0	CO3(2-)	4.0	Mg(2+)	5.0			
191000	PB3O2CO3	-11.020	26.430	H2O	2.0	H(+)	-4.0	CO3(2-)	1.0	Pb(2+)	3.0			
191100	PB2OCO3	.500	11.460	H2O	1.0	H(+)	-2.0	CO3(2-)	1.0	Pb(2+)	2.0			
191200	HYDCERRUSITE	17.460	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	CO3(2-)	2.0	Pb(2+)	3.0			
191900	CR2O3	3.394	12.125	H2O	-1.0	H(+)	-2.0	Cr(OH)2(+)	2.0					
192000	CR(OH)3 (A)	.750	.000	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Cr(OH)2(+)	1.0					
192100	CR(OH)3 (C)	-1.700	7.115	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Cr(OH)2(+)	1.0					
192400	TENORITE	-7.620	15.240	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Cu(2+)	1.0					
192500	CU(OH)2	-8.640	15.250	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Cu(2+)	1.0					
192600	CUPRICFERIT	-5.880	38.690	H2O	4.0	H(+)	-8.0	Cu(2+)	1.0	Fe(3+)	2.0			
192700	CU2(OH)3NO3	-9.240	17.350	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Cu(2+)	2.0	NO3(-)	1.0			
192800	TSUMEBITE	9.790	.000	H2O	6.0	H(+)	-3.0	Cu(2+)	1.0	Pb(2+)	2.0	PO4(3-)	1.0	
193000	ANTLERITE	-8.290	.000	H2O	4.0	H(+)	-4.0	Cu(2+)	3.0	SO4(2-)	1.0			
193100	CUOCUSO4	-11.530	35.575	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Cu(2+)	2.0	SO4(2-)	1.0			
193200	BROCHANTITE	-15.340	.000	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Cu(2+)	4.0	SO4(2-)	1.0			
193300	LANGITE	-16.790	39.610	H2O	7.0	H(+)	-6.0	Cu(2+)	4.0	SO4(2-)	1.0			
194200	LEPIDOCROCIT	-1.371	.000	H2O	2.0	H(+)	-3.0	Fe(3+)	1.0					
194300	GOETHITE	-5.500	14.480	H2O	2.0	H(+)	-3.0	Fe(3+)	1.0					
194500	FERRIHYDRITE	-4.891	.000	H2O	3.0	H(+)	-3.0	Fe(3+)	1.0					
194600	MAGHEMITE	-6.386	.000	H2O	3.0	H(+)	-6.0	Fe(3+)	2.0					
194700	JAROSITE K	14.800	31.280	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Fe(3+)	3.0	K(+)	1.0	SO4(2-)	2.0	
194800	MAG-FERRITE	-16.765	66.639	H2O	4.0	H(+)	-8.0	Fe(3+)	2.0	Mg(2+)	1.0			
194900	JAROSITE NA	11.200	36.180	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Fe(3+)	3.0	Na(+)	1.0	SO4(2-)	2.0	
195200	JAROSITE H	12.100	55.150	H2O	7.0	H(+)	-5.0	Fe(3+)	3.0	SO4(2-)	2.0			
196600	PERICLASE	-21.510	36.135	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Mg(2+)	1.0					
196700	BRUCITE	-16.792	25.840	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Mg(2+)	1.0					
197600	PYROCROITE	-15.088	22.590	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Mn(2+)	1.0					
198600	BUNSENITE	-12.450	23.920	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Ni(2+)	1.0					
198700	NI(OH)2	-10.800	-30.450	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Ni(2+)	1.0					
198900	NI4(OH)6SO4	-32.000	.000	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Ni(2+)	4.0	SO4(2-)	1.0			
199000	PB2O(OH)2	-26.200	.000	H2O	3.0	H(+)	-4.0	Pb(2+)	2.0					
199100	PB0.33H2O	-12.980	.000	H2O	1.3	H(+)	-2.0	Pb(2+)	1.0					
199200	MASSICOT	-12.910	16.780	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Pb(2+)	1.0					
199300	LITHARGE	-12.720	16.380	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Pb(2+)	1.0					
199400	PB(OH)2 (C)	-8.150	13.990	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Pb(2+)	1.0					
199500	HXYEYROMORPH	62.790	.000	H2O	1.0	H(+)	-1.0	Pb(2+)	5.0	PO4(3-)	3.0			
199700	PB3O2SO4	-10.400	20.750	H2O	2.0	H(+)	-4.0	Pb(2+)	3.0	SO4(2-)	1.0			
199800	LARNAXITE	.280	6.440	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Pb(2+)	2.0	SO4(2-)	1.0			
199900	PB4O3SO4	-22.100	35.070	H2O	3.0	H(+)	-6.0	Pb(2+)	4.0	SO4(2-)	1.0			
200000	PB4(OH)6SO4	-21.100	.000	H2O	6.0	H(+)	-6.0	Pb(2+)	4.0	SO4(2-)	1.0			
201200	ZN3O(SO4)2	-19.020	62.000	H2O	1.0	H(+)	-2.0	SO4(2-)	2.0	Zn(2+)	3.0			
201300	ZN4(OH)6SO4	-28.400	.000	H2O	6.0	H(+)	-6.0	SO4(2-)	1.0	Zn(2+)	4.0			
201400	ZN2(OH)2SO4	-7.500	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	SO4(2-)	1.0	Zn(2+)	2.0			
203000	ZNO(ACTIVE)	-11.310	.000	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0					
203100	ZINCITE	-11.140	21.860	H2O	1.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0					
203200	ZN(OH)2 (A)	-12.450	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0					
203300	ZN(OH)2 (G)	-11.710	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0					
203400	ZN(OH)2 (B)	-11.750	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0					
203500	ZN(OH)2 (C)	-12.200	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0					
203600	ZN(OH)2 (E)	-11.500	.000	H2O	2.0	H(+)	-2.0	Zn(2+)	1.0					
203900	ALUM K	5.170	-7.220	H2O	12.0	Al(3+)	1.0	K(+)	1.0	SO4(2-)	2.0			
204700	GYPHUM	4.848	-2.261	H2O	2.0	Ca(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0					
205100	CDSO4, 1H2O	1.657	7.520	H2O	1.0	Cd(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0					
205200	CDSO4, 2.7H2O	1.873	4.300	H2O	2.7	Cd(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0					
205800	NESQUEHONITE	5.621	5.789	H2O	3.0	CO3(2-)	1.0	Mg(2+)	1.0					
205900	THERMONATR	-1.125	2.802	H2O	1.0	CO3(2-)	1.0	Na(+)	2.0					
206000	NATRON	1.311	-15.745	H2O	10.0	CO3(2-)	1.0	Na(+)	2.0					
206100	ZNCO3, 1H2O	10.260	.000	H2O	1.0	CO3(2-)	1.0	Zn(2+)	1.0					
206300	CU3(PO4)2, 3W	35.120	.000	H2O	3.0	Cu(2+)	3.0	PO4(3-)	2.0					
206400	CHALCANTHITE	2.640	-1.440	H2O	5.0	Cu(2+)	1.0	SO4(2-)	1.0					



Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
54	PO4 (3-)	8.07E-20	0
12200	CrH2PO4 +2 (+2)	1.05E-08	0
28700	CaHPO4 AQ	7.26E-12	0
34300	CuHPO4	2.5E-09	0
36000	FeHPO4 + (+1)	2.48E-08	0
36700	KHPO4 - (-1)	1.62E-12	0
37500	MgHPO4 AQ	3.27E-11	0
38000	MnHPO4	3.82E-11	0
41000	H2PO4 - (-1)	8.06E-06	0
41100	HPO4 -2 (-2)	2.31E-10	0
41200	H3PO4	4.59E-06	0
42300	ZnHPO4	9.56E-12	0
75900	CdPO4 (-1)	1.31E-23	0
232900	CaH2PO4 (+1)	4.81E-08	0
233200	FeH2PO4 (+2)	1.32E-07	0
233300	MgH2PO4 (+1)	2.02E-07	0
233400	NaHPO4 (-1)	3.86E-12	0
234200	CaPO4 (-1)	3.7E-18	0
234400	MgPO4 (-1)	1.63E-17	0
400036	FeH2PO4 (+2)	3.41E-08	0
400038	KPO4 (-2)	1.53E-21	0
400037	KH2PO4	6.03E-08	0
400041	NaHPO4 (-1)	4.67E-12	0
400040	MgPO4 (-1)	1.63E-17	0
400039	MgH2PO4 (+1)	2.02E-07	0
400034	CaPO4 (-1)	3.7E-18	0
400032	CaH2PO4 (+1)	4.81E-08	0
400035	CdHPO4	1.05E-13	0
232800	Ca2OHPO4	0.021	99.9
184300	PLUMBGUMMITE	6.45E-17	#####
184400	HINSDALITE	7.77E-26	#####
187400	Ca5OH (PO4) 3	9.09E-34	#####
192800	TSUMEBITE	3.47E-20	#####
199500	HXYPYROMORPH	1.1E-29	#####
206300	CU3 (PO4) 2, 3W	1.06E-13	#####
207900	ZN3 (PO4) , 4W	1.24E-21	#####
210800	CaHPO4	1.07E-07	#####
210900	Ca4H (PO4) 3	1.28E-31	#####
213600	MNHPO4 (C)	0.0606	#####
214300	PBHPO4	5.16E-06	#####
217400	AlPO4	0.00691	#####
220800	CD3 (PO4) 2	1.75E-28	#####
226800	CU3 (PO4) 2	5.72E-12	#####
227600	FePO4	0.00608	#####
229300	Mg3 (PO4) 2	2.34E-22	#####
229700	MN3 (PO4) 2	1.24E-29	#####
230400	NI3 (PO4) 2	2.57E-26	#####
230700	PB3 (PO4) 2	1.07E-16	#####
231500	Zn3 (PO4) 2	5.69E-17	#####
232700	Ca4 (OH) 2 (PO4) 2	9.33E-09	#####
234300	Ca3 (PO4) 2	2.23E-23	#####

H201

206700 STRENGITE

0.0228

####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
84	Zn(2+)	0.000374	11
24600	Zn(OH)4 -2	1.78E-36	0
24700	Zn(OH)3 -	2.42E-26	0
24800	ZnOH +	1.65E-11	0
24900	Zn(OH)2 AQ	3.28E-17	0
32500	ZnHCO3 +	1.2E-11	0
42300	ZnHPO4	9.56E-12	0
96200	ZnCO3 AQ	1.12E-16	0
96300	Zn(CO3)2-2	5.58E-29	0
160200	Zn(SO4)2-2	0.00192	56.5
160300	ZnSO4 AQ	0.00111	32.5
400026	Zn(NO3)2	2.3E-17	0
400025	ZnNO3	2.34E-10	0
201200	ZN3O(SO4)2	1E-30	#####
201300	ZN4(OH)6SO4	3.42E-33	#####
201400	ZN2(OH)2SO4	4.03E-13	#####
203000	ZNO(ACTIVE)	1.27E-11	#####
203100	ZINCITE	1E-11	#####
203200	ZN(OH)2 (A)	9.21E-13	#####
203300	ZN(OH)2 (G)	5.06E-12	#####
203400	ZN(OH)2 (B)	4.62E-12	#####
203500	ZN(OH)2 (C)	1.64E-12	#####
203600	ZN(OH)2 (E)	8.21E-12	#####
206100	ZNCO3, 1H2O	1.02E-11	#####
207800	ZNNO3)2, 6H2O	1.96E-20	#####
207900	ZN3(PO4), 4W	1.24E-21	#####
208900	ZNSO4, 1H2O	1.34E-05	#####
209000	GOSLARITE	0.000492	#####
209100	BIANCHITE	0.000284	#####
225400	SMITHSONITE	4.93E-12	#####
231500	Zn3(PO4)2	5.69E-17	#####
232300	ZINCOSITE	2.76E-09	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
8	Al (3+)	0.00132	5.7
4300	Al (OH) 2 (+)	1.84E-10	0
4400	Al (OH) 3 AQ	2.71E-14	0
4500	Al (OH) 4 (-)	1.78E-19	0
4600	ALOH (+2)	2.84E-07	0
62700	ALSO4 +	0.0043	18.7
62800	Al (SO4) 2 -	0.0174	75.6
182300	GIBBSITE (C)	2.39E-07	#####
183700	ALUNITE	0.00113	#####
183900	SPINEL	6.4E-32	#####
184300	PLUMBGUMMITE	6.45E-17	#####
184400	HINSDALITE	7.77E-26	#####
184800	AL4 (OH) 10SO4	2.05E-19	#####
184900	ALOH SO4	0.872	#####
182000	AL2O3	7.72E-19	#####
203900	ALUM K	0.000113	#####
182200	ALOH3 (A)	5.2E-09	#####
217400	ALPO4	0.00691	#####
182100	BOEHMITE	3.19E-07	#####
181900	DIASPORE	1.79E-05	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
45	Na(+)	0.011	78.7
32200	NaHCO3 AQ	3.72E-12	0
95400	NaCO3 -	9.35E-19	0
141100	NaSO4 -	0.00298	21.3
233400	NaHPO4	3.86E-12	0
400023	NaN03	1.54E-09	0
400041	NaHPO4	4.67E-12	0
194900	JAROSITE NA	0.000443	#####
205900	THERMONATR	2.5E-22	#####
206000	NATRON	1.16E-20	#####
207200	MIRABILITE	7.12E-05	#####
230200	THENARDITE	4.71E-06	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
17	Cd(2+)	1.27E-06	7.6
7400	Cd(OH)3 -	1.03E-33	0
7500	Cd(OH)4 -2	4.26E-45	0
7600	CdOH +	4.27E-15	0
7700	Cd(OH)2 AQ	3.93E-23	0
7800	Cd2OH +3	1.11E-19	0
29400	CdHCO3 +	2.74E-13	0
74800	CdCO3 AQ	4.54E-20	0
74900	Cd(CO3)3-4	2.68E-50	0
75600	CdNO3 +	1.16E-12	0
75900	CdPO4	1.31E-23	0
76300	Cd(SO4)2-2	1.08E-05	64.6
76400	CdSO4 AQ	4.65E-06	27.8
400011	Cd(NO3)2	2.47E-19	0
400031	Cd(CO3)2	7.87E-34	0
400035	CdHPO4	1.05E-13	0
188300	CD(OH)2 (C)	1.97E-16	#####
188400	MONTEPONITE	3.27E-18	#####
188500	CD(OH)2 (A)	9E-17	#####
188800	CD4(OH)6SO4	4.49E-43	#####
188900	CD3OH2(SO4)2	4.74E-25	#####
189000	CD3(OH)4SO4	3.54E-35	#####
205100	CDSO4, 1H2O	6.08E-07	#####
205200	CDSO4, 2.7H2O	1.1E-06	#####
220500	OTAVITE	1.86E-12	#####
220800	CD3(PO4)2	1.75E-28	#####
220900	CDSO4	1.37E-08	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
48	Ni(2+)	1.81E-05	28.7
18200	NiOH + (+1)	1.03E-13	0
18300	Ni(OH)2 AQ	1.26E-20	0
18400	Ni(OH)3 - (-1)	2.94E-29	0
32300	NiHCO3 + (+1)	6.8E-13	0
95500	Ni(CO3)2-2 (-2)	8.16E-30	0
95600	NiCO3 AQ	2.01E-16	0
142300	NiSO4 AQ	4.44E-05	70.4
142400	Ni(SO4)2-2 (-2)	5.11E-07	0
198600	BUNSENITE	2.24E-14	#####
198700	NI(OH)2	4.79E-12	#####
198900	NI4(OH)6SO4	4.73E-42	#####
207300	RETGERSITE	2.69E-05	#####
207400	MORENOSITE	5.93E-05	#####
224900	NICO3	1.41E-16	#####
230400	NI3(PO4)2	2.57E-26	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
28	Cr(OH)2(+)	9.56E-12	0
11200	Cr+3 (+3)	4.05E-05	93.4
11300	Cr(OH)+2 (+2)	6.74E-08	0
11400	Cr(OH)3 AQ	8.33E-17	0
11500	Cr(OH)4- (-1)	1.86E-25	0
12100	CrNO3 +2 (+2)	1.73E-13	0
12200	CrH2PO4 +2 (+2)	1.05E-08	0
12300	Cr2OH2SO4)S	1.52E-15	0
12400	Cr2OH2SO4+2 (+2)	4.91E-12	0
12500	CrSO4 + (+1)	2.4E-06	5.5
12600	Cr2OH2SO42	3.83E-12	0
12700	CrOHSO4 AQ	4E-07	0
33900	CrO2- (-1)	4.71E-25	0
191900	CR2O3	2.2E-15	#####
192000	CR(OH)3 (A)	6.32E-09	#####
192100	CR(OH)3 (C)	1.83E-11	#####
211600	MGCR2O4	8.1E-30	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
30	Cu(2+)	0.0155	27
13100	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> +2	4.4E-11	0
13200	Cu(OH) <sub>3</sub> -	3.17E-23	0
13300	Cu(OH) <sub>4</sub> -2	2.93E-33	0
13400	CuOH+	9.16E-09	0
13500	Cu(OH) <sub>2</sub> AQ	2.25E-12	0
31900	CuHCO <sub>3</sub> +	2.66E-10	0
34300	CuHPO <sub>4</sub>	2.5E-09	0
95100	CuCO <sub>3</sub> AQ	1.37E-13	0
95200	Cu(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2	8.59E-27	0
104800	CuSO <sub>4</sub> AQ	0.0419	73
400004	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.58E-16	0
400020	CuNO <sub>3</sub>	1.25E-08	0
190500	AZURITE	2.43E-21	#####
190600	MALACHITE	2.41E-13	#####
192400	TENORITE	1.66E-06	#####
192500	CU(OH) <sub>2</sub>	1.59E-07	#####
192600	CUPRICFERIT	6.66E-07	#####
192700	CU <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	1.7E-14	#####
192800	TSUMEBITE	3.47E-20	#####
193000	ANTLERITE	1.21E-08	#####
193100	CUOCUSO <sub>4</sub>	2.32E-14	#####
193200	BROCHANTITE	1.16E-13	#####
193300	LANGITE	1.31E-15	#####
206300	CU <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,3W	1.06E-13	#####
206400	CHALCANTHITE	0.0926	#####
224300	CUCO <sub>3</sub>	9.89E-11	#####
226800	CU <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5.72E-12	#####
227000	CUSO <sub>4</sub>	1.18E-07	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
33	Fe (3+)	5.8E-07	0
14300	FeOH +2 (+2)	8.24E-08	0
14400	FeOH2 + (+1)	2.18E-09	0
14500	Fe2 (OH) 2+4 (+4)	3.53E-12	0
14600	FeOH3 AQ	3E-15	0
14700	FeOH4 - (-1)	7.02E-21	0
14800	Fe3 (OH) 4+5 (+5)	2.45E-17	0
36000	FeHPO4 + (+1)	2.48E-08	0
120400	FeSO4 + (+1)	1.89E-05	0
120500	Fe (SO4) 2 - (-1)	2.1E-05	0
233200	FeH2PO4 (+2)	1.32E-07	0
400021	FeNO3 (+2)	9.39E-13	0
400036	FeH2PO4 (+2)	3.41E-08	0
194700	JAROSITE K	0.00155	99.1
192600	CUPRICFERIT	6.66E-07	#####
194200	LEPIDOCROCIT	0.00509	#####
194300	GOETHITE	0.0249	#####
194500	FERRIHYDRITE	1.54E-06	#####
194600	MAGHEMITE	5.88E-09	#####
194800	MAG-FERRITE	8.77E-19	#####
194900	JAROSITE NA	0.000443	#####
195200	JAROSITE H	0.00157	#####
227600	FePO4	0.00608	#####
227700	FE2 (SO4) 3	4.64E-24	#####
206700	STRENGITE	0.0228	#####
194400	HEMATITE	59.9	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
50	NO3 (-)	9.83E-07	98.3
12100	CrNO3 +2 (+2)	1.73E-13	0
75600	CdNO3 + (+1)	1.16E-12	0
135800	Mn (NO3) 2AQ	2.14E-16	0
152000	PbNO3 + (+1)	4.34E-12	0
400011	Cd (NO3) 2	2.47E-19	0
400004	Cu (NO3) 2	7.58E-16	0
400019	CaNO3 (+1)	8.76E-10	0
400026	Zn (NO3) 2	2.3E-17	0
400025	ZnNO3 (+1)	2.34E-10	0
400024	Pb (NO3) 2	3.75E-18	0
400023	NaNO3	1.54E-09	0
400022	KNO3	1.89E-09	0
400021	FeNO3 (+2)	9.39E-13	0
400020	CuNO3 (+1)	1.25E-08	1.3
192700	CU2 (OH) 3NO3	1.7E-14	#####
207800	ZNNO3) 2, 6H2O	1.96E-20	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
41	Mg(2+)	0.0035	31.8
17900	MgOH + (+1)	2.12E-13	0
32000	MgHCO3 + (+1)	1.05E-11	0
37500	MgHPO4 AQ	3.27E-11	0
95300	MgCO3 AQ	4E-18	0
133400	MgSO4 AQ	0.0075	68.2
233300	MgH2PO4 (+1)	2.02E-07	0
234400	MgPO4 (-1)	1.63E-17	0
400040	MgPO4 (-1)	1.63E-17	0
400039	MgH2PO4 (+1)	2.02E-07	0
183900	SPINEL	6.4E-32	#####
190800	ARTINITE	1.4E-29	#####
190900	HYDRMAGNESIT	2.37E-72	#####
194800	MAG-FERRITE	8.77E-19	#####
196600	PERICLASE	2.65E-21	#####
196700	BRUCITE	1.87E-16	#####
205800	NESQUEHONITE	1.85E-15	#####
207100	EPSOMITE	0.00688	#####
211600	MGCR2O4	8.1E-30	#####
219100	HUNTITE	1.02E-52	#####
219200	DOLOMITE	6.62E-25	#####
224700	MAGNESITE	4.69E-13	#####
229300	Mg3(PO4)2	2.34E-22	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
42	Mn (2+)	0.000431	30.8
18000	MnOH + (+1)	4.33E-13	0
18100	Mn (OH) 3 -1 (-1)	1.11E-32	0
32100	MnHCO3 + (+1)	2.19E-12	0
38000	MnHPO4	3.82E-11	0
135800	Mn (NO3) 2AQ	2.14E-16	0
136200	MnSO4 AQ	0.000969	69.2
197600	PYROCROITE	1.28E-15	#####
213600	MNHPO4 (C)	0.0606	#####
224800	RHODOCHROSIT	1.56E-11	#####
229700	MN3 (PO4) 2	1.24E-29	#####
229800	MNSO4	7.78E-09	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
53	Pb (2+)	1.16E-06	0
18700	Pb (OH) 2 AQ	6.11E-20	0
18800	PbOH + (+1)	1.34E-12	0
18900	Pb2OH +3 (+3)	1.37E-16	0
19000	Pb (OH) 3 - (-1)	1.64E-28	0
19100	Pb (OH) 4 -2 (-2)	1.75E-37	0
19200	Pb3 (OH) 4+2 (+2)	4.64E-35	0
32400	PbHCO3 + (+1)	2.34E-13	0
95700	PbCO3 AQ	3.02E-17	0
95800	Pb (CO3) 2-2 (-2)	1.77E-30	0
152000	PbNO3 + (+1)	4.34E-12	0
153200	PbSO4 AQ	8.57E-06	3.5
153300	Pb (SO4) 2-2 (-2)	9.23E-06	3.8
400024	Pb (NO3) 2	3.75E-18	0
231000	ANGLESITE	0.000224	92.2
184300	PLUMBGUMMITE	6.45E-17	#####
184400	HINSDALITE	7.77E-26	#####
191000	PB3O2CO3	5.04E-40	#####
191100	PB2OCO3	3.18E-26	#####
191200	HYDCERRUSITE	7.01E-33	#####
192800	TSUMEBITE	3.47E-20	#####
199000	PB2O (OH) 2	4.1E-31	#####
199100	PBO, .3H2O	8.44E-16	#####
199200	MASSICOT	6.12E-16	#####
199300	LITHARGE	9.59E-16	#####
199400	PB (OH) 2 (C)	3.82E-11	#####
199500	HXYPYROMORPH	1.1E-29	#####
199700	PB3O2SO4	2.17E-23	#####
199800	LARNAKITE	1.95E-10	#####
199900	PB4O3SO4	2.31E-37	#####
200000	PB4 (OH) 6SO4	6.34E-36	#####
214300	PBHPO4	5.16E-06	#####
225000	CERRUSITE	2.69E-11	#####
230700	PB3 (PO4) 2	1.07E-16	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
23	CO3 (2-)	2.34E-17	0
28400	CaHCO3 + (+1)	5.21E-12	0
29400	CdHCO3 + (+1)	2.74E-13	0
31700	H2CO3 AQ	1.22E-05	100
31800	HCO3 - (-1)	1.19E-09	0
31900	CuHCO3 + (+1)	2.66E-10	0
32000	MgHCO3 + (+1)	1.05E-11	0
32100	MnHCO3 + (+1)	2.19E-12	0
32200	NaHCO3 AQ	3.72E-12	0
32300	NiHCO3 + (+1)	6.8E-13	0
32400	PbHCO3 + (+1)	2.34E-13	0
32500	ZnHCO3 + (+1)	1.2E-11	0
71800	CaCO3 AQ	2.27E-18	0
74800	CdCO3 AQ	4.54E-20	0
74900	Cd (CO3) 3-4 (-4)	2.68E-50	0
95100	CuCO3 AQ	1.37E-13	0
95200	Cu (CO3) 2-2 (-2)	8.59E-27	0
95300	MgCO3 AQ	4E-18	0
95400	NaCO3 - (-1)	9.35E-19	0
95500	Ni (CO3) 2-2 (-2)	8.16E-30	0
95600	NiCO3 AQ	2.01E-16	0
95700	PbCO3 AQ	3.02E-17	0
95800	Pb (CO3) 2-2 (-2)	1.77E-30	0
96200	ZnCO3 AQ	1.12E-16	0
96300	Zn (CO3) 2-2 (-2)	5.58E-29	0
400031	Cd (CO3) 2 (-2)	7.87E-34	0
175300	CO2 (g)	0.000988	#####
190500	AZURITE	2.43E-21	#####
190600	MALACHITE	2.41E-13	#####
190800	ARTINITE	1.4E-29	#####
190900	HYDRMAGNESIT	2.37E-72	#####
191000	PB3O2CO3	5.04E-40	#####
191100	PB2OCO3	3.18E-26	#####
191200	HYDCERRUSITE	7.01E-33	#####
205800	NESQUEHONITE	1.85E-15	#####
205900	THERMONATR	2.5E-22	#####
206000	NATRON	1.16E-20	#####
206100	ZNCO3, 1H2O	1.02E-11	#####
218800	ARAGONITE	3.41E-13	#####
218900	CALCITE	4.45E-13	#####
219100	HUNTITE	1.02E-52	#####
219200	DOLOMITE	6.62E-25	#####
220500	OTAVITE	1.86E-12	#####
224300	CUCO3	9.89E-11	#####
224700	MAGNESITE	4.69E-13	#####
224800	RHODOCHROSIT	1.56E-11	#####
224900	NICO3	1.41E-16	#####
225000	CERRUSITE	2.69E-11	#####
225400	SMITHSONITE	4.93E-12	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
38	K(+)	0.00543	61.2
36700	KHPO4 -	(-1) 1.62E-12	0
129700	KSO4 -	(-1) 0.00189	21.3
400022	KNO3	1.89E-09	0
400038	KPO4	(-2) 1.53E-21	0
400037	KH2PO4	6.03E-08	0
194700	JAROSITE K	0.00155	17.5
183700	ALUNITE	0.00113	#####
203900	ALUM K	0.000113	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
16	Ca(2+)	0.00107	2
7300	CaOH + (+1)	1.05E-14	0
28400	CaHCO3 + (+1)	5.21E-12	0
28700	CaHPO4 AQ	7.26E-12	0
71800	CaCO3 AQ	2.27E-18	0
72300	CaSO4 AQ	0.00268	5
232900	CaH2PO4 (+1)	4.81E-08	0
234200	CaPO4 (-1)	3.7E-18	0
400019	CaNO3 (+1)	8.76E-10	0
400034	CaPO4 (-1)	3.7E-18	0
400032	CaH2PO4 (+1)	4.81E-08	0
232800	Ca2OHPO4	0.021	78.6
204700	GYPSUM	0.00767	14.4
186700	LIME	3.14E-33	#####
186800	PORTLANDITE	6.51E-23	#####
187400	Ca5OH(PO4)3	9.09E-34	#####
210800	CaHPO4	1.07E-07	#####
210900	Ca4H(PO4)3	1.28E-31	#####
218800	ARAGONITE	3.41E-13	#####
218900	CALCITE	4.45E-13	#####
219100	HUNTITE	1.02E-52	#####
219200	DOLOMITE	6.62E-25	#####
219900	ANHYDRITE	0.548	#####
232700	Ca4(OH)2(PO4)2	9.33E-09	#####
234300	Ca3(PO4)2	2.23E-23	#####

Species ID <sup>3</sup>	Name <sup>3</sup>	Conc. <sup>3</sup>	%Total <sup>3</sup>
68	SO4 (2-)	0.205	57.8
12300	Cr2OH2SO4)S	1.52E-15	0
12400	Cr2OH2SO4+2 (+2)	4.91E-12	0
12500	CrSO4 + (+1)	2.4E-06	0
12600	Cr2OH2SO42	3.83E-12	0
12700	CrOHSO4 AQ	4E-07	0
43900	HSO4 - (-1)	0.0367	10.3
62700	AlSO4 + (+1)	0.0043	1.2
62800	Al (SO4)2 - (-1)	0.0174	9.8
72300	CaSO4 AQ	0.00268	0
76300	Cd (SO4)2-2 (-2)	1.08E-05	0
76400	CdSO4 AQ	4.65E-06	0
104800	CuSO4 AQ	0.0419	11.8
120400	FeSO4 + (+1)	1.89E-05	0
120500	Fe (SO4)2 - (-1)	2.1E-05	0
129700	KSO4 - (-1)	0.00189	0
133400	MgSO4 AQ	0.0075	2.1
136200	MnSO4 AQ	0.000969	0
141100	NaSO4 - (-1)	0.00298	0
142300	NiSO4 AQ	4.44E-05	0
142400	Ni (SO4)2-2 (-2)	5.11E-07	0
153200	PbSO4 AQ	8.57E-06	0
153300	Pb (SO4)2-2 (-2)	9.23E-06	0
160200	Zn (SO4)2-2 (-2)	0.00192	1.1
160300	ZnSO4 AQ	0.00111	0
194700	JAROSITE K	0.00155	0
231000	ANGLESITE	0.000224	0
204700	GYPSUM	0.00767	2.2
183700	ALUNITE	0.00113	#####
184400	HINSDALITE	7.77E-26	#####
184800	AL4 (OH)10SO4	2.05E-19	#####
184900	ALOHSO4	0.872	#####
188800	CD4 (OH)6SO4	4.49E-43	#####
188900	CD3OH2 (SO4)2	4.74E-25	#####
189000	CD3 (OH)4SO4	3.54E-35	#####
193000	ANTLERITE	1.21E-08	#####
193100	CUOCUSO4	2.32E-14	#####
193200	BROCHANTITE	1.16E-13	#####
193300	LANGITE	1.31E-15	#####
194900	JAROSITE NA	0.000443	#####
195200	JAROSITE H	0.00157	#####
198900	NI4 (OH)6SO4	4.73E-42	#####
199700	PB3O2SO4	2.17E-23	#####
199800	LARNAKITE	1.95E-10	#####
199900	PB4O3SO4	2.31E-37	#####
200000	PB4 (OH)6SO4	6.34E-36	#####
201200	ZN3O (SO4)2	1E-30	#####
201300	ZN4 (OH)6SO4	3.42E-33	#####
201400	ZN2 (OH)2SO4	4.03E-13	#####
203900	ALUM K	0.000113	#####
205100	CDSO4, 1H2O	6.08E-07	#####

205200	CDSO4, 2.7H2O	1.1E-06	#####
206400	CHALCANTHITE	0.0926	#####
207100	EPSOMITE	0.00688	#####
207200	MIRABILITE	7.12E-05	#####
207300	RETGERSITE	2.69E-05	#####
207400	MORENOSITE	5.93E-05	#####
208900	ZNSO4, 1H2O	1.34E-05	#####
209000	GOSLARITE	0.000492	#####
209100	BIANCHITE	0.000284	#####
219900	ANHYDRITE	0.548	#####
220900	CDSO4	1.37E-08	#####
227000	CUSO4	1.18E-07	#####
227700	FE2(SO4)3	4.64E-24	#####
229800	MNSO4	7.78E-09	#####
230200	THENARDITE	4.71E-06	#####
232300	ZINCOSITE	2.76E-09	#####