

Université du Québec

Mémoire

présenté à

l'Institut National de la Recherche Scientifique

(INRS-Eau)

comme exigence partielle

de la

maîtrise ès Sciences de l'Eau

par

Guy Mercier

L'extraction biologique des métaux lourds

des boues anaérobies d'épuration

Juillet 1988

REMERCIEMENTS

Je tiens ici à remercier les gens qui m'ont aidé tout au long de l'élaboration de ce mémoire. De façon plus particulière, je tiens à témoigner ma gratitude à mon directeur de mémoire M. Denis Couillard, qui a su être encourageant et dynamique tout au long de ce travail tout en étant un très bon directeur scientifique. Je remercie aussi M. R.D. Tyagi pour ses nombreux conseils.

Pour les nombreuses heures de travail de dactylographie, je remercie Mme Suzanne Dussault qui a été une aide précieuse. Finalement, je suis reconnaissant au Conseil de Recherches en Sciences naturelles et Génie du Canada pour son soutien financier.

RÉSUMÉ

La disposition des boues résiduelles de l'épuration des eaux municipales cause un problème de taille. Une des solutions est d'en faire l'épandage agricole, car les boues constituent un excellent engrais et amendeur de sol. Cependant une revue de la littérature montre que plus de 50% des boues résiduelles contiennent trop de métaux lourds pour l'épandage agricole. L'extraction chimique étant coûteuse, le procédé de solubilisation biologique à l'aide des thiobacilles a été envisagée.

Le procédé biologique est étudié dans deux types de réacteur; un réacteur en continu sans recyclage et un avec recyclage. Le réacteur avec recyclage s'est révélé être moins efficace que le simple réacteur en continu car la séparation solide-liquide est trop lente et inefficace ce qui amène la reprecipitation ou recomplexation du cuivre et dans une moindre mesure celle du zinc. Un mode de séparation plus rapide et efficace est proposé. Dans cette étude le meilleur pourcentage de solubilisation pour le Cu est obtenu à un temps de séjour de 3 jours avec 3 g L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans le réacteur continu. En effet, 62.2% du cuivre et 77.4% du zinc sont respectivement solubilisés. La meilleure solubilisation du zinc (97.2%) est obtenue dans le réacteur avec recyclage pour un temps de résidence de 4 jours. Le temps est donc le facteur important pour le zinc alors que la quantité de substrat et le potentiel d'oxydo-réduction régissent la solubilisation du cuivre.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	3
CHAPITRE 1 - PROBLÉMATIQUE	
CHAPITRE 2 - REVUE DE LITTÉRATURE SUR L'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX DES BOUES D'ÉPURATION	
2.1 Composition métallique des boues résiduares	23
2.2 Spéciation des métaux dans les boues anaérobies	23
2.3 Processus chimique versus processus biologique pour solubiliser les métaux	29
2.4 Les micro-organismes de la solubilisation bactérienne des métaux	30
2.4.1 Mécanismes de la solubilisation bactérienne des métaux	35
2.5 Les facteurs affectant la croissance de ces micro-organismes	39
2.5.1 Type de substrat	39
2.5.2 Le dioxyde de carbone	42
2.5.3 Oxygène et potentiel d'oxydo-réduction (POR)	43
2.5.4 Pourcentage de solides et diamètre des particules de substrat	44
2.5.5 Température et pH optimum	45
2.5.6 Agitation et coefficient volumétrique de transfert d'oxygène	47
2.5.7 Nutriments requis	49
2.6 Expériences antérieures d'extraction bactérienne des métaux dans les boues digérées en anaérobiose	49
2.7 Types de réacteurs	56
CHAPITRE 3 - PHASE EXPÉRIMENTALE	
3.1 Justification des choix expérimentaux	65
3.2 Objectifs	67
3.3 Design expérimental	68
3.4 Matériel	69
3.4.1 Souche bactérienne utilisée	69
3.4.2 Boues utilisées	69
3.4.3 Description du montage et des appareils	70

TABLE DES MATIÈRES (suite)

	Page
3.5 Méthodes	80
3.5.1 Échantillonnage	80
3.5.2 Techniques d'analyses	81
3.5.2.1 POR et pH	81
3.5.2.2 Aération et concentration d'oxygène	81
3.5.2.3 Population bactérienne acidophile	82
3.5.2.4 Solides totaux, volatiles et inertes	82
3.5.2.5 Métaux lourds	83
3.5.2.6 Coefficient volumétrique du transfert d'oxygène ($K_L a$) et taux de consommation d'oxygène (TCO)	83
3.5.2.7 Volume des boues décantées (VBC) et indice du volume des boues (IVB)	84
3.6 Résultats bruts	84
3.6.1 Teneurs en solides dans les réacteurs	84
3.6.2 Évolution des principaux paramètres et de la solubilisation des métaux lourds	86
3.6.3 Mesure du coefficient volumétrique de transfert d'oxygène ($K_L a$) et du taux de consommation d'oxygène (TCO)	86
3.6.4 Volume des boues décantées (VBC) et indice du volume des boues (IVB)	86
CHAPITRE 4 - ANALYSE DES RÉSULTATS	
4.1 Périodes correspondantes au régime permanent pour les divers temps de séjour	89
4.2 Influence des principaux paramètres sur la solubilisation du cuivre et du zinc	89
4.2.1 Relation entre la solubilisation du cuivre et du zinc et le POR dans les réacteurs	111
4.2.2 Relation entre la solubilisation du cuivre et du zinc et le pH	117
4.2.3 Relation entre la solubilisation du cuivre et du zinc et la population bactérienne	118
4.2.4 Relation entre la solubilisation du cuivre et du zinc et le pourcentage de saturation en O_2 et le taux d'aération	120
4.3 Efficacité technologique des divers types de traitements proposés et consommation d'acide	122
4.3.1 Influence du temps de séjour	124
4.3.2 Solubilisation du nickel, cadmium, chrome et plomb	127
4.3.3 Solubilisation dans le bassin d'alimentation	130
4.3.4 Influence de la concentration de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	130

TABLE DES MATIÈRES (suite)

	Page
4.3.5 Étude comparative des deux réacteurs	132
4.3.6 Décantabilité de la boue traitée	136
4.3.7 Réduction des solides volatiles	138
4.4 Coefficients biocinétiques	140
 CHAPITRE 5 - DISCUSSION	
5.1 Réacteurs appropriés	145
5.2 Comparaisons économiques	147
5.2.1 L'épandage agricole versus les autres modes de disposition	147
5.2.2 Coûts des produits chimiques et comparaison entre les procédés chimiques et biologiques	150
5.2.3 Intégration des coûts aux modes de disposition des boues résiduaire et comparaison avec la valeur fertilisante	152
5.3 Normes québécoise d'épandage des boues résiduaire	154
5.3.1 Utilité de la décontamination d'une boue qui est à la limite permise pour sa teneur en métaux (Zn et Cd)	160
5.4 Étude des divers modes d'application de l'extraction des métaux avec la digestion aérobie mésophile	161
5.4.1 Extraction post-digestion et discussion de l'utilisation de la nitrification comme agent acidifiant	163
5.4.1.1 Digestion aérobie menée jusqu'à nitrification puis extraction des métaux	164
5.4.1.2 Digestion aérobie conventionnelle sans nitrifi- cation suivie de l'extraction des métaux	168
5.4.2 Digestion aérobie combinée à l'extraction des métaux	168
5.4.3 Le cas des boues de déphosphatation	172
Conclusions et recommandations	175
Références	181
Annexes	213

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1 : Concentrations maximales permmissibles de métaux lourds (mg kg^{-1} boue sèche) dans les boues considérées acceptables pour épandage sur les terres agricoles	10
Tableau 1.2 : Normes de la CEE relatives aux teneurs de métaux tolérées pour l'épandage agricole	13
Tableau 1.3 : Charges maximales admissibles en métaux lourds (en kg/ha) pour les terres agricoles	14
Tableau 1.4 : Contenu en métaux lourds dans les boues résiduaires purement domestiques en mg kg^{-1} sec	17
Tableau 1.5 : Contenu en solides totaux (ST) et en nutriments dans les boues de 34 villes du Québec	18
Tableau 1.6 : Contenu en composés potentiellement toxiques dans les boues résiduaires de 34 villes du Québec	19
Tableau 2.1 : Concentrations de divers métaux dans les boues résiduaires aux États-Unis et au Québec	24
Tableau 2.2 : Spéciation des principaux métaux lourds dans les boues anaérobies selon divers auteurs	28
Tableau 2.3 : Micro-organismes acidophiles ayant un potentiel pour la solubilisation bactérienne des métaux	36
Tableau 2.4 : Paramètres cinétiques de <u>Thiobacillus ferrooxidans</u> sur divers substrats	40
Tableau 2.5 : Normes ontariennes pour l'épandage agricole des boues ..	53
Tableau 3.1 : Analyse d'un échantillon de boues exécutée par le ministère de l'Environnement du Québec prélevé le 17 juin 1987 à l'usine d'épuration de Ville de Deux-Montagnes	71
Tableau 3.2 : Contenu moyen en métaux des boues d'alimentation pour les divers temps de séjour	72
Tableau 3.3 : Pourcentage moyen de solides totaux (ST), solides volatiles (SV) et solides inertes (SI) pour les divers temps de séjour dans les réacteurs	85
Tableau 4.1 : Période servant au calcul des taux et des % de solubilisation, au calcul des POR moyens, du % moyen de saturation en O_2 , du pH moyen ainsi qu'à l'évaluation de $K_L a$ et de TCO	90

LISTE DES TABLEAUX (suite)

	Page
Tableau 4.2 : Valeurs moyennes du taux de solubilisation, du POR, du pH et % de saturation en O ₂	113
Tableau 4.3 : Moyennes des populations bactériennes acidophiles	119
Tableau 4.4 : Teneurs en solides totaux (% ST) dans les réacteurs, le surnageant du décanteur et le recyclage et indice du volume des boues (IVB)	123
Tableau 4.5 : Comparaison entre les taux de solubilisation obtenus et ceux tirés de travaux antérieurs	126
Tableau 4.6 : Solubilisation du cadmium et du nickel	128
Tableau 4.7 : Solubilisation des métaux dans le bassin d'alimentation au temps de séjour de 3 jours avec une teneur de substrat de 3 g L ⁻¹ FeSO ₄ ·7H ₂ O	131
Tableau 4.8 : Comparaison des paramètres pour les 2 réacteurs opérés avec 3 g L ⁻¹ de FeSO ₄ ·7H ₂ O au temps de séjour de 3 jours	134
Tableau 4.9 : Réduction des solides volatils dans le réacteur en continu	139
Tableau 5.1 : Solubilisation du Cu et du Zn et le POR moyen dans les réacteurs pour les divers temps de séjour	146
Tableau 5.2 : Comparaison économique des procédés chimiques et biologiques	151
Tableau 5.3 : Coûts comparatifs ajustés en \$ CAN 1987 tm ⁻¹ boues sèches	155
Tableau 5.4 : Coût de la décontamination des boues pour la société par tonne sèche	156
Tableau 5.5 : Scénarios d'épandage des boues résiduaires	158
Tableau 5.6 : Seuils des concentrations de métaux solubles qui inhibent le procédé de nitrification	167
Tableau 5.7 : Gammes de pH tolérés pour divers types de micro-organismes qui peuvent être présents dans les boues d'épuration	170

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 2.1 : Diagramme d'équilibre pour divers métaux dans les boues anaérobies	27
Figure 2.2 : Effet de la concentration en solides des boues sur le pourcentage de solubilisation des métaux	46
Figure 2.3 : Effet de la température sur la solubilisation du cadmium dans les boues de Toronto	46
Figure 2.4 : Solubilisation du zinc dans les boues digérées anaérobies	55
Figure 2.5 : Taux de solubilisation en fonction des temps en journée	57
Figure 2.6 : Schéma du procédé choisi pour la désulfuration du charbon	57
Figure 2.7 : Réacteur à recyclage interne pneumatique	61
Figure 3.1 : Schéma global du procédé de solubilisation des métaux dans les boues anaérobies	73
Figure 3.2 : Schéma détaillé de l'alimentation et des deux réacteurs	77
Figure 4.1a : Pourcentage de solubilisation du cuivre et du zinc, POR et pH dans le réacteur en continu au temps de séjour de 1 jour	91
Figure 4.1b : Population bactérienne acidophile et % de saturation en oxygène pour le réacteur en continu au temps de séjour de 1 jour	92
Figure 4.1c : Pourcentage de solubilisation du cuivre et surnageant du zinc, POR et pH dans le réacteur avec recyclage et le décanteur au temps de séjour de 1 jour	93
Figure 4.1d : Population bactérienne acidophile et % de saturation en oxygène dans le réacteur avec recyclage au temps de séjour de 1 jour	94
Figure 4.2a : Pourcentage de solubilisation du cuivre et du zinc, POR et pH dans le réacteur en continu au temps de séjour de 2 jours	95
Figure 4.2b : Population bactérienne acidophile et % de saturation en oxygène pour le réacteur en continu au temps de séjour de 2 jours	96

LISTE DES FIGURES (suite)

	Page
Figure 4.2c : Pourcentage de solubilisation du cuivre et du zinc, POR et pH dans le réacteur avec recyclage et le sur-nageant du décanteur au temps de séjour de 2 jours	97
Figure 4.2d : Population bactérienne acidophile et % de saturation en oxygène dans le réacteur avec recyclage au temps de séjour de 2 jours	98
Figure 4.3a : Pourcentage de solubilisation du cuivre et du zinc, POR et pH dans le réacteur en continu au temps de séjour de 3 jours avec 1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par litre de boue	99
Figure 4.3b : Population bactérienne acidophile et % de saturation en oxygène dans le réacteur en continu au temps de séjour de 3 jours avec 1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par litre de boue	100
Figure 4.3c : Pourcentage de solubilisation du cuivre et du zinc, POR et pH dans le réacteur avec recyclage et le sur-nageant du décanteur au temps de séjour de 3 jours avec 1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par litre de boue	101
Figure 4.3d : Population bactérienne acidophile et % de saturation en oxygène dans le réacteur avec recyclage au temps de séjour de 3 jours avec 1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par litre de boue	102
Figure 4.4a : Pourcentage de solubilisation du cuivre et du zinc, POR et pH dans le réacteur en continu au temps de séjour de 4 jours	103
Figure 4.4b : Population bactérienne acidophile et % de saturation en oxygène dans le réacteur en continu au temps de séjour de 4 jours	104
Figure 4.4c : Pourcentage de solubilisation du cuivre et du zinc, POR et pH dans le réacteur avec recyclage et le sur-nageant du décanteur au temps de séjour de 4 jours	105
Figure 4.4d : Population bactérienne acidophile et % de saturation en oxygène dans le réacteur avec recyclage au temps de séjour de 4 jours	106
Figure 4.5a : Pourcentage de solubilisation du cuivre et du zinc, POR et pH dans le réacteur en continu au temps de séjour de 3 jours avec 3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par litre de boue	107

LISTE DES FIGURES (suite)

	Page
Figure 4.5b : Population bactérienne acidophile et % de saturation en oxygène dans le réacteur en continu au temps de séjour de 3 jours avec 3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par litre de boue	108
Figure 4.5c : Pourcentage de solubilisation du cuivre et du zinc, POR et pH dans le réacteur avec recyclage et la boue <u>recyclée</u> au temps de séjour de 3 jours avec 3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par litre de boue	109
Figure 4.5d : Population bactérienne acidophile et % de saturation en oxygène dans le réacteur avec recyclage au temps de séjour de 3 jours avec 3 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par litre de boue	110
Figure 4.6 : Effet du temps de séjour sur les valeurs moyennes de pH et de POR dans les deux types de réacteurs	114
Figure 4.7 : Effet du temps de séjour sur la solubilisation du cuivre et du zinc dans les deux types de réacteurs	115
Figure 4.8 : Effet du temps de séjour sur les taux de solubilisation du cuivre et du zinc dans les deux types de réacteurs	116
Figure 4.9 : Influence de la concentration de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sur la solubilisation du cuivre et du zinc dans les réacteurs à $\tau = 3$ jours	133
Figure 5.1 : Coûts typiques pour l'épandage agricole (boue liquide), l'enfouissement (boues 20% solides totaux), la disposition en mer (20% solides totaux) et l'incinération (20% solides totaux) selon l'EPA (1984)	148
Figure 5.2 : Effet de la température sur le changement de pH principalement dû à la nitrification lors de la digestion aérobie	165

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'épandage des boues résiduelles d'épuration des eaux municipales est un mode de gestion économique. Cependant, la teneur en métaux lourds de ces boues empêche souvent leur épandage pour des raisons de toxicité. L'enlèvement de ces métaux par solubilisation chimique s'est révélé trop coûteux.

Depuis près de 10 ans maintenant divers chercheurs travaillent sur la solubilisation biologique de ces métaux à l'aide des thiobacilles. Les travaux de ces chercheurs ont permis d'entrevoir un potentiel intéressant. Malheureusement toutes les études ont été faites dans des erlenmeyers ou dans des réacteurs en fournée. Ces mêmes recherches ont été faites avec des boues anaérobies sans ajout de substrat supplémentaire car les sulfures de métaux sont abondants dans ce genre de boues et servent de substrat aux thiobacilles.

Une recherche plus élaborée sur les divers types de réacteur s'avère nécessaire si l'application commerciale est sérieusement envisagée. Cette étude vise donc à essayer deux types de réacteur fonctionnant en continu. Le premier est un simple réacteur en continu sans aucun recyclage. Le deuxième est un réacteur en continu avec recyclage. C'est donc dire que ce réacteur se déverse dans un décanteur où les phases quasi solides et liquides sont séparées et que la boue épaisse (fond) est en partie retournée dans le réacteur d'où le terme recyclage. Une autre innovation de cette étude est l'emploi d'un résidu industriel peu coûteux le sulfate ferreux heptahydrate. Son emploi s'avère nécessaire car les boues digérées en anaérobiose de Ville De Deux-Montagnes ne sont pas aptes à supporter la croissance des thiobacilles. Il s'agit ici d'une étude comparative entre les deux réacteurs qui seront opérés à 4 temps de

séjour différents dans les mêmes conditions. Il sera ainsi possible d'établir pour chaque réacteur les courbes du taux et du pourcentage de solubilisation en fonction du temps de séjour. Des mesures fréquentes de potentiel rédox et de pH nous permettront, de plus, de voir l'influence de ces paramètres sur la solubilisation des métaux.

Au premier chapitre, le lecteur se familiarise avec la problématique des métaux dans les boues. Au chapitre 2, la revue de la littérature présente de façon plus détaillée les micro-organismes et les boues d'épuration ainsi que les facteurs importants pour l'activité bactérienne des thiobacilles. La phase expérimentale est présentée en troisième lieu et est suivie de l'analyse des résultats au chapitre 4. Finalement, cette étude se situant dans le cadre des sciences appliquées, le chapitre 5 discute des conclusions générales des réacteurs, des facteurs économiques, ainsi que des normes québécoises sur l'épandage agricole qui ont un impact majeur sur l'épandage des boues et sur ce procédé. En dernier lieu, l'auteur discute des possibilités d'application de ce procédé dans le cas des boues ayant subi une digestion aérobie. En effet, la très grande majorité des boues du Québec subissent une digestion aérobie, il est donc intéressant d'étudier les possibilités de solubilisation biologique des métaux dans les boues aérobies.

CHAPITRE 1

Problématique

Dans une usine municipale d'épuration des eaux usées, les principaux métaux lourds cadmium, cuivre, zinc, plomb, mercure, chrome et nickel se concentrent dans les boues des décanteurs primaires et secondaires (Stephenson et Lester, 1987a; 1987b; Nelson, 1986; Stoveland et al., 1979; Cheng et al., 1975; Oliver et Coscove, 1974). Les métaux insolubles précipitent partiellement lors de la décantation primaire (Sterrit et Lester, 1984) alors que dans les systèmes à boues activées, l'interaction des métaux solubles et insolubles avec le floc biologique mène à l'adsorption passive des métaux sur les cellules (Stephenson et Lester, 1987a; 1987b). Il y a aussi formation de complexes avec les polymères extracellulaires (Brown et Lester, 1979). L'emprisonnement physique des métaux dans le biofloc peut aussi se produire (Stephenson et Lester, 1987b).

Selon Stephenson et Lester (1987a), les métaux les moins solubles se retrouvent en plus grandes quantités dans les boues, soient le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb et le zinc. Plus de 75% de ces métaux présents dans l'eau à traiter se concentrent dans les boues. Le cobalt, le molybdène et le nickel étant beaucoup plus solubles, ils sont retirés de l'eau à traiter, avec un pourcentage inférieur à 40%.

Le traitement et la disposition finale des boues d'épuration représentent un coût majeur du traitement des eaux usées. Selon certains auteurs, ce coût peut représenter jusqu'à 50% du coût total de la dépollution des eaux (Couillard, 1988; Davis, 1986; Lester et al., 1983). Le volume des boues représente approximativement 1% du volume des eaux usées traitées (Davis, 1986). De plus, les boues contiennent entre 1 et 7% de solides (Lester et al., 1983).

Les modes de disposition des boues sont peu nombreux et présentent de gros inconvénients. L'incinération est coûteuse (Davis, 1987) et pollue l'air (Scheltinga, 1987). Avec ce mode de disposition, les métaux se retrouvent dans les cendres qu'il faut enfouir sécuritairement. L'enfouissement sanitaire est de plus en plus difficile à cause du manque de sites appropriés tandis que le rejet en mer cause de sérieux problèmes environnementaux (Lester et al., 1983). Finalement, l'épandage sur les terres agricoles des boues digérées s'avère souvent la solution la plus économique (Davis, 1987; 1986), et l'intérêt pour ceci est toujours d'actualité (Nicholson; 1988). Au Québec, l'épandage n'est autorisé que si les boues ont été stabilisées par digestion aérobie, anaérobie ou par la chaux, ou si l'âge des boues est au moins de 20 jours (Flynn et al., 1987; 1986).

La pollution de l'environnement par les métaux est de plus en plus préoccupante, surtout pour ce qui est du Pb, Cd, Hg et As (Nriagu, 1988). La plupart des métaux lourds sont toxiques et c'est pourquoi ils sont une source d'inquiétude s'ils sont présents en trop grande concentration dans les boues résiduelles (Scheltinga, 1987; Tjell, 1986, Sommers et Nelson 1981). Le cuivre, le nickel, le zinc sont phytotoxiques (Webber, 1986; Davis et Carlton-Smith, 1984; Beckett et Davis, 1982; Bingham et al., 1979). Ils ont donc pour effet de diminuer la croissance et le rendement des plantes au delà d'une concentration donnée. Webber et al. (1984) concluent que le cuivre et le nickel ont respectivement 2 et 8 fois la toxicité du zinc. Le cadmium est zootoxique pour les mammifères et l'humain car lorsqu'il est régulièrement ingéré, il s'accumule dans les reins et les endommage (Nriagu, 1988; Environnement Canada, 1985; Lester et al., 1983; Ryan et al., 1982; Naylor et Loehr, 1981). Il s'accumule dans les végétaux et dans la chaîne alimentaire. Ce phénomène se produit à des concentrations de cadmium dans le sol qui sont

beaucoup plus faibles que celles causant la phytotoxicité du cadmium (Environnement Canada, 1985; Bingham et al., 1979). Pour ces raisons, le cadmium est le métal le plus redouté. Ce qui est visible dans les faibles valeurs de cadmium tolérées dans les boues pour épandage agricole (Tableau 1.1). Les canadiens ingèrent déjà par leur nourriture de 50 à 90 µg de Cd par jour, alors que la limite suggérée par l'organisation mondiale de la santé (OMS) est de 71 µg de Cd par jour (Webber, 1986). Les autorités canadiennes doivent donc être très vigilantes pour ce qui est de l'accumulation de ce métal dans les sols via les boues résiduelles. Webber et al. (1984) concluent que le cadmium doit servir de base à l'élaboration des normes concernant la concentration maximale de métaux acceptables dans les boues servant à l'épandage sur des sols agricoles. En 1986, Webber, dans un rapport synthèse, suggère d'augmenter la norme canadienne au niveau de celle des Etats-Unis pour le cadmium (4 kg Cd ha⁻¹ (Cdn) vs 5 à 20 Kg Cd ha⁻¹ selon la capacité d'échange cationique du sol). Ceci semble peu justifiable étant donné la forte ingestion de cadmium que subissent déjà les canadiens. Surtout que les américains ont diminué la charge de cadmium qui était de 5 à 20 kg Cd ha⁻¹ selon la capacité d'échange cationique du sol à des valeurs de 2 à 4.5 kg Cd ha⁻¹ pour les états du nord-est (Tjell, 1986).

L'accumulation du manganèse, du fer, du zinc et du cadmium par les plantes a déjà été prouvé (Scheltinga, 1987). Selon Davis (1984), le mercure, le plomb et le chrome sont moins disponibles pour l'assimilation par les plantes étant donné qu'ils sont présents sous formes insolubles. À l'opposé, le cadmium, le nickel, le zinc et le cuivre sont plus dangereux, étant plus solubles et donc plus disponibles pour l'assimilation par les plantes. Cette solubilité inquiète scientifiques et gestionnaires (Davis, 1986; Tjell, 1986; Lester et al., 1983, Sposito, 1981), car elle rend probable la contamination des nappes

Tableau 1.1: Concentrations maximales tolérables de métaux lourds (mg kg^{-1} boue sèche) dans les boues étant considérées acceptables pour épandage sur les terres agricoles (Tiré de Webber et al., 1984 et modifié)

Elément	de l'ouest										Tous les pays	CEE Directive			
	Québec***	Belgique	Canada	Danemark	Finlande	France	Allemagne	Pays-Bas	Norvège	Suède			Suisse	Gamme	Mediane
As	20	10	75					10				10-75	10		
Cd	15	10	20	8	30	20	20	5	10	15	30	8-30	7	20	40
Co	100	20	150		100				20	50	100	20-150	75		
Cr	1000	500			1000	1000	1200	500	200	1000	1000	200-1200	1000		
Cu	1000	500			3000	1000	1200	600	1500	3000	1000	500-3000	1100	1000	1750
Hg	10	10	5	6	25	10	25	5	7	8	10	5-25	10	16	25
Mn	1500	500			3000				500			500-3000	500		
Mo	25		20							20			20		
Ni	180	100	180	30	500	200	200	100	100	500	200	30-500	200	300	400
Pb	500	300	500	400	1200	800	1200	300	300	300	1000	300-1200	500	750	1200
Se	25	25	14			100						14-100	25		
Zn	2500	2000	1850		3000	3000	3000	3000	3000	10000	1000	1000-10000	3000	2500	4000

* R : recommandé selon Davis (1987)

** M : maximale selon Davis (1987)

*** : selon Flynn et al. (1987)

d'eau souterraines dans les cas d'épandage agricole ou d'enfouissement sanitaire.

Avec les problèmes associés aux métaux contenus dans les boues, on pourrait se demander: pourquoi envisager leur épandage sur des terres destinées à l'agriculture. La réponse est que les boues constituent un excellent engrais à cause des propriétés suivantes (Davis, 1987):

- la composition typique des boues d'épuration est 4.1% d'azote, 1.4% de phosphore et 0.3% de potassium sur la base du pourcentage de solides secs;
- les boues aident à maintenir les éléments nutritifs dans le sol;
- elles contribuent à des apports en matière organique et en éléments nutritifs; surtout si elles sont très concentrées en solides;
- elles améliorent la structure et la consistance du sol;
- elles augmentent la capacité de rétention d'eau du sol;

Les boues constituent donc autant un amendeur de sol qu'un engrais pour celui-ci.

Au Royaume-Uni 39% des boues municipales sont utilisées en agriculture (Davis, 1987); (44% selon Lake et al., 1984), la concentration moyenne en cadmium de toutes les boues est de 29.9 mg Cd Kg⁻¹ boues sèches. Aux États-Unis la concentration médiane en cadmium est de 16 mg Cd Kg⁻¹ (moyenne = 110 mg Cd Kg⁻¹

selon Sommers, 1977) boues sèches (Davis, 1986). La norme aux Pays-Bas est de 5 mg Cd Kg⁻¹ boues sèches; aux États-Unis, elle est de 25 mg Cd Kg⁻¹ boues sèches (Tjell, 1986), alors qu'au Royaume-Uni elle est de 20 mg Cd Kg⁻¹ boues sèches (Davis, 1987).

Ces quelques chiffres montrent une très grande variabilité dans les normes. Cette situation est corroborée par le tableau 1.1 qui présente les normes de différents pays du monde (Webber et al., 1984), alors que le tableau 1.2 nous résume les normes qui ont été votées pour être appliquées dans la CEE en 1989; elle serviront de base minimale pour les pays de la Communauté Économique Européenne (CEE) (Davis, 1987). La concentration maximale de métaux tolérable dans le sol peut être contrôlée par la charge annuelle maximale acceptable pour le sol ou par la concentration maximale acceptable dans les boues. La norme pour le chrome n'est pas encore déterminée mais devrait l'être sous peu. Selon Davis (1987), ces normes sont compatibles avec les normes actuelles de Grande Bretagne. Mais si l'on regarde la norme des Pays-Bas (tableau 1.1), on s'aperçoit que la norme de base pour la CEE est beaucoup moins sévère.

Aux États-Unis (EPA, 1984), au Canada (Environnement Canada, 1985), ainsi qu'au Québec, jusqu'en 1986, le pH minimal du sol requis pour faire l'épandage agricole était de 6.5. Au Québec, les sols sont généralement acides (4.5 à 6.0) Flynn et al. (1987). Le ministère de l'Environnement du Québec a donc récemment décidé d'abaisser le seuil minimal pour l'épandage agricole des boues résiduelles à un pH de 6. Ce choix est peut-être un peu risqué puisque la solubilité du Cd augmente avec la diminution du pH (Environnement Canada, 1985) et que selon Hinesly et al. (1977) le pH optimal pour absorption et la translocation du cadmium vers les grains de maïs est de 6.

Tableau 1.2: Normes de la CEE relatives aux teneurs de métaux tolérées pour l'épandage agricole

Métal	Sol (mg kg ⁻¹ sec)	Boue (mg kg ⁻¹ sec)	Quantité annuelle (kg ha ⁻¹ an ⁻¹)
Cadmium	1-3	20-40	0.15
Cuivre	50-140	1000-1750	12
Nickel	30-75	300-400	3
Zinc	150-300	2500-4000	30
Plomb	50-300	750-1200	15
Mercuré	1-1.5	16-25	0.1

Tiré de Davis, 1987

Tableau 1.3

(Tiré de Webber, 1986)

Charges maximales admissibles en métaux lourds (kg/ha) pour les terres agricoles

Autorité	Cd	Zn	Cu	Ni	Pb	Cr	Mn	Mo	Co	As	Se	Hg	B
Alberta	0,8	150	100	12	50	50	-	-	-	-	-	0,2	5
	1,1	200	150	19	75	75	-	-	-	-	-	0,4	7,5
Colombie-Britannique	1,5	300	200	25	100	100	-	-	-	-	-	0,5	10
Ontario	4,0	200	-	36	100	-	4	4	30	15	2,8	1,0	-
Canada	1,6	300	150	32	90	210	4	4	30	14	2,4	0,8	-
Danemark	4,0	370	-	36	100	-	4	4	30	15	2,8	1,0	-
Finlande	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
France	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5,4	750	210	60	210	360	-	-	-	-	-	-	-
Allemagne	8,4	750	210	60	210	210	-	-	-	-	-	2,7	-
Pays-Bas	2,0	400	120	20	100	100	-	-	-	-	-	5,7	-
Norvège	0,2	60	30	2	6	4	10	-	0,4	2	-	2,0	-
Suède	0,075	50	15	2,5	1,5	5	-	-	0,25	-	5	0,14	-
Royaume-Uni	5	560	280	70	1 000	1 000	4	-	-	10	-	0,04	-
États-Unis	5*	250	125	50	500	-	-	-	-	-	-	2,0	4,5
	10	500	250	100	1 000	-	-	-	-	-	-	-	-
	20	1 000	500	200	2 000	-	-	-	-	-	-	-	-
Gamme	0,1	60	30	2	6	4	-	-	0,4	2	2,4	0,14	4,5
	à 20	à 1 000	à 500	à 200	à 2 000	à 1 000	-	-	à 30	à 15	à 5	à 5,7	à 10
Médiane	3	500	210	60	210	210	4	-	-	10	-	2	-
Québec**	4	370	-	36	100	-	4	30	15	2.8	1	-	-

* Pour le Nord-est des États-Unis, la charge maximale a été abaissée de 2 à 4.5 kg/ha selon le type de sol (Tjell, 1986).

** Selon Flynn et al. (1987, 1986)

Une distinction importante doit être faite entre les trois types de normes. Il y a les normes sur le contenu en métaux dans les boues (tableaux 1.1 et 1.2), les normes sur la charge totale (sur plusieurs années) de métaux pouvant être appliquée (tableau 1.3). Finalement, il y a la concentration maximale du métal à ne pas dépasser dans le sol qui est de $3.5 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ de sol au Royaume-Uni, de 1 à 3 pour la CEE de 3 pour la République fédérale allemande (RFA) (Tjell, 1986) et de 2 mg Cd kg^{-1} de sol au Québec (Flynn et al., 1987; 1986).

Au tableau 1.3, on constate que les pays Scandinaves sont beaucoup plus strictes pour la charge de cadmium applicable (0.075 à $0.2 \text{ kg Cd ha}^{-1}$). À l'autre extrémité on retrouve les États-Unis et la RFA.

Lester et al. (1983) évaluent entre 82-85%, le pourcentage des boues qui ne respectent pas la norme pour l'équivalent zinc au Royaume-Uni. En Ontario, Wong & Henry (1984b) estiment que 50% des boues ne respectent pas les normes ontariennes; alors qu'aux États-Unis, Wozniak et Huang (1982) ont évalué que de 50 à 60% des boues dépassent les normes proposées par l'EPA. Finalement, Tjell (1986) conclut que presque tous les intervenants sont d'accord sur le fait qu'il y a de gros problèmes potentiels de toxicité, et que, les normes pour le cadmium tendront à être de plus en plus sévères.

Le contrôle à la source des métaux, a été étudié. Mais il est difficile et coûteux à appliquer, car il nécessite de connaître et de contrôler la pollution générée par chaque pollueur industriel. Tjell (1986) conclut que même s'il est possible de diminuer le contenu en métaux des boues par la surveillance des industries, il demeure qu'une bonne partie des boues est toujours contaminée. Le même auteur conclut qu'il est probablement plus coûteux de procéder au

contrôle à la source des métaux lourds que d'utiliser les modes les plus dispendieux d'élimination des boues résiduaire, ce qui rend peu intéressant le contrôle à la source.

La contribution de métaux lourds des résidences et des eaux de ruissellement a été évaluée par Klein et al. (1974) pour la ville de New-York. Il est étonnant de constater que 49% du Cd, 47% du Cu et 42% du Zn proviennent des résidences. Les eaux de ruissellement urbain contribuent pour 31% du Zn et 14% du Cu alors que 20% de ce dernier élément proviennent du système d'approvisionnement en eau potable. Seul le chrome (52%) et le nickel (65%) proviennent majoritairement des industries. Förstner et Wittmann (1979) réétudièrent les données de Klein et al. (1974) et conclurent de plus que le ruissellement urbain est une source majeure de plomb et de zinc. Wozniak et Huang (1982) estiment qu'une grande partie des métaux provient des résidences et du ruissellement urbain et que la concentration des métaux croît avec la population d'une ville. Ces auteurs indiquent que 80% des boues pourraient ainsi dépasser les normes de l'EPA. Le tableau 1.4 donne la concentration en métaux de boues résiduaire purement domestiques selon Tjell (1986) et Davis (1987).

Même si ces boues respectent la plupart des normes, il n'en demeure pas moins que les systèmes d'égoûts purement domestiques sont rares au Québec. Le tableau 1.5 donne la concentration en éléments nutritifs des boues de 34 villes du Québec en 1988 (St-Yves, 1988b) alors que le tableau 1.6 présente la concentration des divers contaminants (métaux + métalloïdes + BPC) dans les mêmes boues. Même si les résultats ne sont que préliminaires, il est facile d'y voir que 18 villes sur 34 (52.9%) dépassent la norme obligatoire pour au

Tableau 1.4 Contenu en métaux lourds dans les boues résiduaires purement domestiques en mg kg^{-1} sec.

	Tjell (1986)	Davis (1987)
Cd	3	5
Cu	200	380
Ni	25	30
Zn	700	515
Cr	50	50
Pb	100	120

Tableau 1.5: Contenu en solides totaux (ST) et en nutriments dans les boues de 34 villes du Québec (Source: St-Yves, 1988b)

MUNICIPALITÉ	ST mg/L	NIK mg/kg m.s.	NH ₄ mg/kg m.s.	NO ₂ + NO ₃ mg/kg m.s.	P tot mg/kg m.s.	K mg/kg m.s.	Ca mg/kg m.s.	Mg mg/kg m.s.
Ascot Corner. (BD)	49 000	72 400	17 900	2.1	1 455	572	3 190	1 515
Aubert-Gallion (BA RBS)	19 100	26 600	3 270	429	15 460	2 762	10 910	2 311
Ayer's Cliff (BA)	33 000	58 300	12 700	2.6	980	1 493	1 223	1 180
Beauceville (BA Fo)	24 100	34 630	8 130	353	18 210	3 956	11 880	4 345
Beauharnois (BA Fo)	6 600	51 061	1 515	127.3	13 435	7 400	20 800	8 200
Black-Lake (BA RbS)	12 000	40 140	12 000	840	16 980	7 478	10 330	17 200
Campbell's Bay (BD)	10 600	27 736	849	101.9	3 563	1 500	18 100	5 500
Chapeau (BD)	24 400	29 385	2 869	109.8	4 266	1 400	8 500	2 500
Communauté régionale outaouais (BA)	7 000	82 000	24 286	154.3	28 953	7 600	38 600	6 100
Cowansville (BA Fo)	41 000	27 500	19 300	4.6	5 265	2 650	1 120	1 565
Farnham (BA Fo)	61 000	14 500	8 800	4.5	2 265	2 855	2 199	1 125
Granby (BA)	31 000	47 600	15 100	16.1	3 585	7 741	1 250	1 685
Jonquière (BA Fo)	20 800	40 270	9 760	567	24 630	8 654	13 280	4 240
Lac-Mégantic (BA AP)	19 500	56 960	14 370	785	18 840	15 550	12 820	6 827
Magog (BA Fo)	52 000	45 200	25 000	12.1	3 755	3 120	351	1 314
Mont-Rolland (BA)	11 400	17 895	728	126.3	15 470	8 500	14 900	6 500
Mont-Tremblant (BD)	27 800	19 353	1 727	79.9	16 363	1 600	14 500	1 500
Notre Dame des Pins (BD)	24 700	26 450	2 840	96.4	12 850	1 023	14 200	2 597
Notre-Dame-du-Lac (BA)	22 800	28 530	4 280	260	16 310	2 073	13 270	4 942
Rock Forest (BA)	44 000	76 700	16 500	6.9	4 750	4 332	610	1 602
Rock Island (BA)	19 000	121 000	13 200	2.1	4 897	2 159	450	836
Salaberry de Valleyfield (BA)	19 000	104 947	3 158	31.6	14 265	8 400	29 100	9 500
Ste-Agathe-des-Monts (BA)	12 500	44 320	3 200	33.6	16 529	9 200	13 200	4 800
Ste-Helene-de-Bagot (BD)	32 000	67 200	46 900	9.8	1 163	1 630	1 477	996
Ste-Madeleine (BA)	5 000	105 000	32 400	80	5 764	7 679	1 964	3 089
Ste-Mélanie (BA)	3 600	53 360	15 570	943	11 980	6 641	16 490	3 731
St-Bernard (BA AP)	6 200	35 000	3 470	2 415	34 300	5 485	42 310	5 771
St-Gabriel-de- Brandon (BA Fo)	18 000	47 980	15 770	237	13 750	5 240	12 230	3 012
St-Hyacinthe (BA)	38 000	63 800	42 800	8.5	4 847	4 471	1 935	1 917
St-Jean-Baptiste-de- Rouville (BA Fo)	10 800	40 185	1 204	50	16 127	7 800	16 800	4 900
St-Jovite (BA)	4 100	139 268	2 927	141.5	18 465	5 800	18 500	4 00
St-Placide (BD)	18 600	21 237	2 688	318.3	4 731	1 600	23 600	4 800
Val-D'or (BA Fo)	28 700	47 000	12 370	476	17 960	5 407	16 240	3 869
Victoriaville (BA)	39 700	45 890	11 600	379	23 680	7 516	21 140	3 726

Types de traitement

- BA : Boues activées
- BD : Bio-disques
- BA AP : Boues activées Aération prolongée
- BA Fo : Boues activées Fosses d'oxydation
- BA RBS: Boues activées Réacteur biologique séquentiel

Note: Prise d'un seul échantillon dans chaque cas

M.S. = matière sèche

Tableau 1.6: Contenu en composés potentiellement toxiques dans les boues résiduaires de 34 villes du Québec (Source St-Yves, 1988b)

MANICIPALITÉ	As mg/kg m.s.	B mg/kg m.s.	Cd mg/kg m.s.	Co mg/kg m.s.	Cr mg/kg m.s.	Cu mg/kg m.s.	Mn mg/kg m.s.	Hg mg/kg m.s.	Pb mg/kg m.s.	Ni mg/kg m.s.	Mo mg/kg m.s.	Se mg/kg m.s.	Zn mg/kg m.s.	BFC mg/kg m.s.
Ascot Corner (RD)	20	29	5.11	2.92	17	421	239	0.068	52	12	19.5	<0.1	1 195	<0.05
Aubert-Gallion (BA RRS)	4.9	114	4.7	4.6	50.2	468	192	0.64	102	16.2	9.8	0.1	555	<0.002
*Ayer's Cliff (BA)	1.6	28	0.85	6.44	9.4	708	2 820	0.12	0.94	19.7	5.31	<0.1	390	<0.05
*Beauveville (BA Fo)	4.9	244	5.2	9.1	52.8	371	793	2.24	108	22.7	6.6	0.2	1 765	<0.002
*Beauport (BA Fo)	1.4	32	3.7	8.8	29.9	299	3 645	12.2	136	29.9	25	3.1	583	<0.5
*Black-Lake (BA RRS)	4.6	255	5.9	11.1	214	1 518	318	1.89	172	80	12.9	0.1	493	<0.004
*Campbell's Bay (RD)	0.8	<2	3.3	<5	21.7	950	158	4.2	191	22.4	<25	0.98	1 042	<0.02
Chapeau (RD)	0.3	<2	2.3	<5	21.7	747	231	0.5	130	17.1	<25	1.5	517	<0.1
Communauté régionale Outaouais (BA)	1.1	<2	<2	6.9	22.5	411	940	1.4	127	27.4	<25	1.4	470	<0.5
*Cowansville (BA Fo)	0.99	33	1.8	11.3	58	1 020	5 510	0.257	70	25.4	10	<0.1	445	<0.05
*Farnham (BA Fo)	0.55	40	1.76	413	161	1 036	3 116	0.343	3.52	10.6	5.60	<0.1	464	<0.05
*Granby (BA)	1.72	32	0.88	6.14	34.4	816	1 780	0.2	5.9	15.7	15.4	<0.1	178	<0.05
*Jonquière (BA Fo)	1.8	225	5	8.7	55.4	352	121	3.8	153	19.7	8.4	0.1	393	<0.002
*Mac-Vigantic (BA AP)	3.5	280	2.2	6.3	26.3	704	1 302	1.25	68.3	19.6	5.88	<0.1	262	<0.002
Magog (BA Fo)	1.41	34	1.41	3.12	17.7	323	229	0.565	12.5	19.3	5	<0.2	173	<0.05
Mont-Holland (BA)	0.3	<2	<2	<5	20.5	693	398	0.8	107	19.2	<25	0.6	385	<0.05
Mont-Tremblant (RD)	0.3	<2	3.2	<5	20.4	1 654	102	3.4	107	15.9	<25	1.1	840	<0.1
*Notre Dame des Pins (RD)	14.5	134	5	12.1	28.6	461	2 566	1.31	61.9	20.6	9	1.8	778	<0.002
Noire-Dame-du-Lac (BA)	3.8	184	5.1	12	56	424	339	2.88	107	30.5	9.8	0.3	693	<0.002
Rock Forest (BA)	2.02	31	5.07	2.21	13.1	836	256	0.905	2.35	22.5	10	<0.1	1 197	<0.05
*Rock Island (BA)	0.61	31	1.4	8.33	107	1 478	347	0.854	13.4	17	94	<0.2	444	<0.05
*Salaberry de Valleyfield (BA)	0.4	<2	3.9	7.8	41.9	1 107	1 230	1.5	123	25.1	<25	3.3	548	<0.2
*Ste-Agathe-des-Monts (BA)	0.28	<2	<2	<5	12.3	1 134	382	1.5	394	14.8	<25	0.4	628	<0.2
Ste-Hélène-de-Bagot (RD)	0.47	35	1.64	1.03	6.56	328	70	0.102	0.94	8.44	10	<0.1	506	<0.05
Ste-Madeleine (BA)	0.01	59	2.91	3	12.4	455	839	0.165	28.2	15.3	18.8	<0.2	413	<0.05
Ste-Mélanie (BA)	2	91.7	5.9	5.6	47.2	521	73.4	1.25	150	12.3	13.8	0.1	369	<0.008
*St-Bernard (BA AP)	6.6	189	5.5	13.2	32.1	454	2 996	1.86	103	19	28.9	0.2	882	<0.006
St-Gabriel-de- Brandon (BA Fo)	0.8	185	3.0	4	147	182	353	1.98	91.3	11.8	10.8	0.1	336	<0.002
St-Hyacinthe (BA)	0.59	31	1.62	3.58	19.6	314	348	0.075	31.4	10.3	16.3	<0.1	339	<0.05
St-Jean-Baptiste-de- Rouville (BA Fo)	0.3	<2	<2	<5	15.8	298	368	0.8	31.6	16.4	<25	1.2	447	<0.2
*St-Jovite (BA)	0.5	<2	<2	<5	24.7	1 089	2 046	1.1	155	19.8	45	0.8	627	<0.5
*St-Placide (RD)	1.5	<2	4.5	<5	20.3	773	149	1.7	208	21.3	45	2.4	1 021	<0.2
Val-D'Or (BA Fo)	3.3	74.2	5.6	12.9	52.5	766	1 315	1.81	144	27	107.2	0.4	642	<0.003
*Victoriaville (BA)	3.8	77.2	11.2	4.7	33.7	650	2 251	1.32	148	17.3	12.2	0.4	718	<0.001

Types de traitement
 BA : Boues activées
 RD : Rio-disques
 BA AP : Boues activées Aération prolongée
 BA Fo : Boues activées Fosses d'oxydation
 BA RRS : Boues activées Réacteur biologique séquentiel

Notes
 Surligné = Dépasse la norme obligatoire
 Prise d'un seul échantillon dans chaque cas
 18 villes sur 34 dépassent les normes obligatoires pour un toxique au moins

* Municipalité qui dépassent la norme obligatoire pour un ou plusieurs toxiques

moins un des contaminants, ces boues ne sont donc pas aptes à être épandues sur les sols agricoles. Les BPC ne semblent pas poser de problèmes. Le cuivre est l'élément le plus problématique dans ce tableau, le manganèse et le bore suivent en ordre d'importance. Un cas problème de mercure et un autre de molybdène sont observables. Finalement les boues de Victoriaville contiennent du cadmium en quantité appréciable en dépassant la norme recommandée tout en respectant la norme obligatoire pour cet élément zootoxique. La seule option pour les boues qui dépassent la concentration maximale tolérable pour l'épandage agricole des boues d'épuration est la décontamination à la station d'épuration.

CHAPITRE 2

Revue de littérature sur l'enlèvement des métaux des boues d'épuration

2.1 COMPOSITION MÉTALLIQUE DES BOUES RÉSIDUAIRES

Sommers (1977) a évalué la concentration en métaux de 250 échantillons de boues venant de 150 stations différentes. St-Yves (1985) a effectué le même genre de travail au Québec ce qui est résumé dans le mémoire de Giroux (1986).

Après un premier examen du tableau 2.1, on constate que les valeurs pour le Québec sont beaucoup plus faibles, ceci est dû au fait que la plupart des stations traitent des effluents de municipalités rurales (Giroux, 1986). (Le tableau 1.6 démontre que 52.9% des boues dépassent les normes obligatoires pour un élément toxique au moins). Cependant avec l'ajout de municipalités plus importantes (St-Yves, 1988b), il y a augmentation des concentrations moyennes pour le cuivre et le zinc. Le manganèse semble aussi être présent en grande quantité.

Aux États-Unis, la gamme des concentrations est très large. Les moyennes sont beaucoup plus fortes que les médianes, spécialement pour le cadmium. En fait, environ 47% des boues aux États-unis dépassaient la valeur médiane de 16 mg Cd kg⁻¹ (Sommers, 1977) alors que la norme américaine pour le Cd est de 25 mg kg⁻¹ (Tjell, 1986).

2.2 SPÉCIATION DES MÉTAUX DANS LES BOUES ANAÉROBIES

Avant de discuter du procédé de solubilisation bactérienne des métaux, il est important d'étudier les formes sous lesquelles ceux-ci existent dans les boues anaérobies. En général les ions métalliques libres sont assez rares dans les

Tableau 2.1: Concentrations de divers métaux dans les boues résiduairees aux États-Unis et au Québec

	E.U.* mg/kg sec			Québec	
	Gamme	Médiane	Moyenne	Moyenne	
				Giroux 1986	St-Yves 1988b
Pb	13 - 19 700	500	1 360	180.4	98.2
Zn	101 - 27 800	1 740	2 790	526.9	594.5
Cu	84 - 10 400	850	1 210	551.8	698.7
Ni	2 - 3 520	82	320	35.6	20.7
Cd	3 - 3 410	16	110	9.9	4.2
Cr	10 - 99 000	890	2 620	913.0**	44.53
Mn					1 111.2

* Sommers, 1977

** Concentration probablement due à une contamination industrielle

boues (Sterrit et Lester, 1984), les formes inorganiques insolubles et les complexes avec la matière organique représentent les formes dominantes.

Les conditions réductrices qui prévalent lors de la digestion anaérobie des boues forment des sulfurés métalliques (Hayes et Theis, 1978; Mosey, 1976) qui sont extrêmement insolubles (Lester et al., 1983). La seule exception est celle du chrome qui forme plutôt un hydroxyde insoluble (Theis et Hayes, 1980). Tous semblent d'accord pour prédire que le cuivre est présent sous forme de sulfure cuivreux (Cu_2S) (Legret et al., 1983; Theis et Hayes, 1980; Stover et al., 1976). Globalement Hayes et Theis (1978) concluent que Cu, Zn, Pb, Cd et Ni sont à peu près à 70% sous forme de sulfure et à environ 30% sous forme intracellulaire. Alors que 40% du Cr se retrouve sous forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et plus de 60% sous forme intracellulaire.

Plus récemment Alibhai et al. (1985) ont conclu que la formation de complexes avec la surface des cellules (probablement les groupement - SH des protéines) entre en compétition avec la précipitation sous forme de sulfure pour Cu, Zn, Pb, Cd, Ni et Hg et sous forme d'hydroxyde pour Cr. Ainsi il semble que le zinc est principalement lié à la matière organique (Gould et Genetelli, 1978; Stover et al., 1976). Pour le cadmium le consensus n'est pas établi puisque Stover et al. (1976) et Legret et al. (1983) ont trouvé la classe carbonatée plus importante que la classe des sulfures pour cet élément.

Le nickel suscite moins de controverses et il est le seul à pouvoir être présent sous formes solubles en quantités appréciables (Legret et al., 1983; Hayes et Theis, 1978). Le plomb cause encore moins d'incertitude car il est très peu soluble et bien fixé dans les boues par des mécanismes de

précipitation (PbS) et de complexation avec la matière organique. Finalement le fer se retrouve sous forme de précipités de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ou de FeS, ou encore, lié à la matière organique.

La figure 2.1 représente les conditions d'équilibre calculées par Theis et Hayes (1980) pour un type de boues anaérobies. On peut y remarquer la zone d'équilibre de ce type de boues anaérobies et on voit bien selon cette figure sous quelles formes existent les divers métaux. La figure 2.1 démontre que la solubilité d'un métal dépend autant du potentiel rédox (Eh) que du pH. À remarquer que le cuivre nécessite un potentiel rédox plus élevé que les autres métaux pour être soluble (Cu^{+2}). Le tableau 2.2 résume les diverses opinions des scientifiques sur la spéciation des métaux dans les boues anaérobies.

Il ne faut surtout pas oublier que dans les boues anaérobies (solides totaux aux environs de 3%), la matière organique est très abondante et que la stabilité des complexes organométalliques selon la série d'Irving-Williams (Irving et Williams, 1948) suit l'ordre suivant:



On devra donc s'attendre à avoir plus de difficultés à solubiliser le plomb et le cuivre. En étudiant les résultats des essais qui ont été faits par acidification chimique, on s'aperçoit vite que ces deux métaux sont en fait pratiquement non solubilisés. Finalement, Legret et al. (1987) concluent que dans le milieu naturel, mis à part le plomb, tous les métaux lourds sont potentiellement relargables, le cadmium et surtout le nickel étant les plus mobiles.

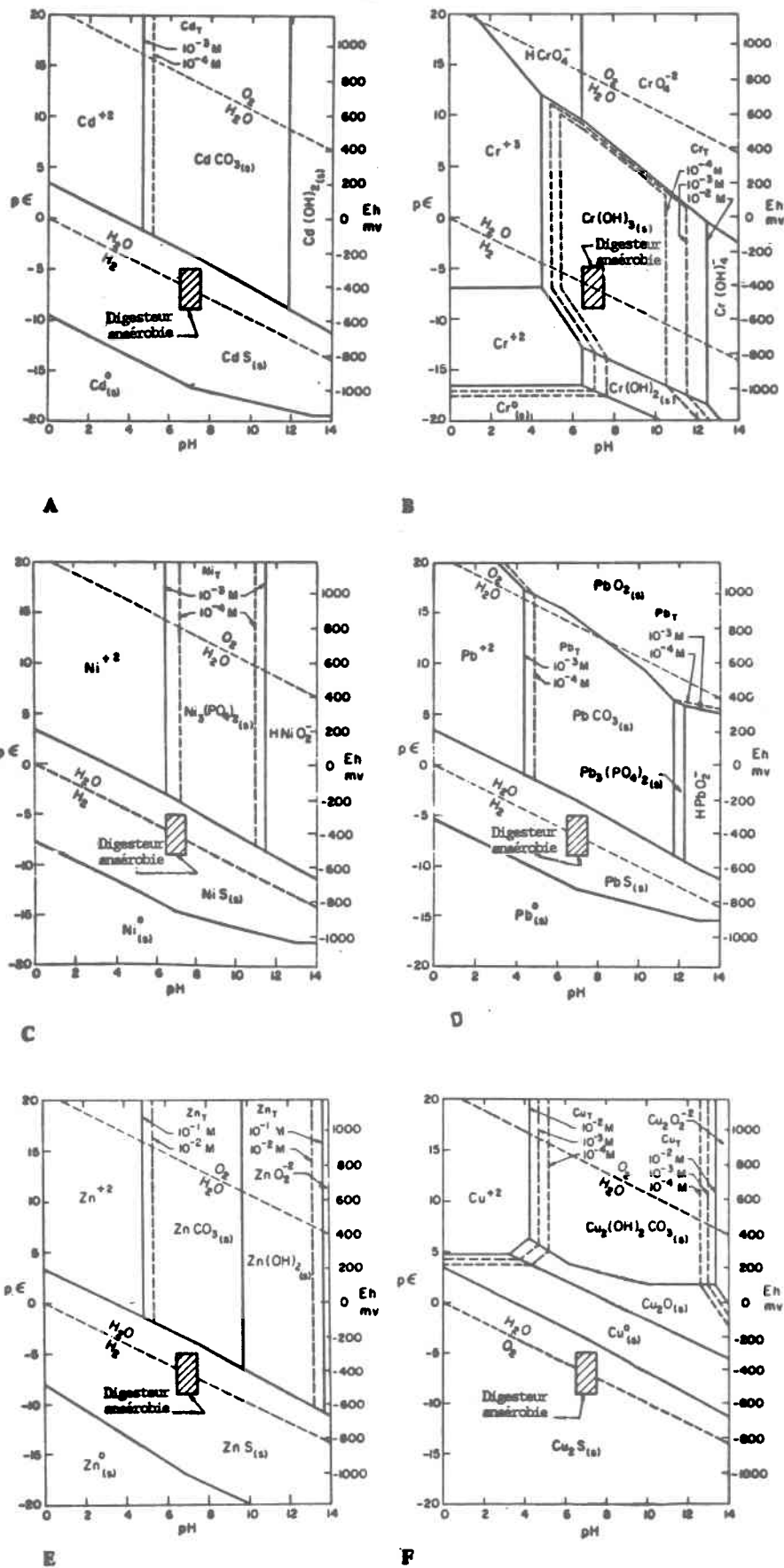


Figure 2.1: Diagrammes d'équilibre pour divers métaux dans les boues anaérobies. Les ligands sont $C_T = P_T = S_T = 10^{-2}M$ (A) Cd, (B) Cr, (C) Ni, (D) Pb, (E) Zn, (F) Cu (De Theis & Hayes, 1980)

Tableau 2.2: Spéciation des principaux métaux lourds dans les boues anaérobies selon divers auteurs.

ELEMENT	HAYES & THEIS 1978	STOVER <u>ET AL.</u> 1976	LEGRET <u>ET AL.</u> 1983
Cu	Cu ₂ S > INTRACEL.	Cu ₂ S > CARBONATE	Cu ₂ S > CARBONATE + Cu-org.
Ni	NiS > INTRACEL.	CARB.> ORG.> EX .	Ni-ORG.+ NiS
Zn	ZnS > INTRACEL.	Zn-org > CARB.	CARB.> OXY. + HYD
Pb	PbS > INTRACEL.	CARB.> ORG.> PbS	PbS IMMOBILE
Cd	CdS > INTRACEL.	CARB.> CdS > ORG.	CARB. > CdO
Cr	Cr(OH) ₃ > INTRACEL.	-----	-----

LÉGENDE: INTRACEL.: INTRACELLULAIRE
 CARB.: CARBONATE
 ORG.: LIÉ A LA MATIÈRE ORGANIQUE
 EX.: ÉCHANGEABLE
 OXY.: OXYDE
 HYD : HYDROXYDE

2.3 PROCESSUS CHIMIQUE VERSUS PROCESSUS BIOLOGIQUE POUR SOLUBILISER LES MÉTAUX

Plusieurs tentatives de solubilisation chimique des métaux ont été étudiées (Kiff et al., 1983; Wozniak et Huang, 1982; Jenkins et al., 1981; Cornwell et al., 1980; Oliver et Carey, 1976; Bloomfield et Pruden, 1975; Olver et al., 1975; Scott et Horlings, 1975). La plupart du temps, ces méthodes sont inefficaces pour solubiliser le plomb et le cuivre; ce dernier est problématique pour ce qui a trait à la toxicité des boues, sa teneur étant souvent au-dessus des normes fixées. De plus, ce sont des méthodes coûteuses car elles requièrent de grandes quantités d'acide, soit de 0.5 à 0.8 g H₂SO₄/g boues sèches (Tyagi et Couillard, 1987a; Wong et Henry, 1983; Schöborn et Hartmann, 1978; Oliver et Carey, 1976). Ces méthodes nécessitent souvent la dilution des boues pour obtenir de bons rendements et en plus, elles exigent de grandes quantités de chaux à la fin du traitement, afin de neutraliser l'acide pour précipiter les métaux.

Des résultats plus probants ont été obtenus par Hayes et al. (1980) qui atteignent de bons rendements de solubilisation pour les métaux. (Cd = 95, Cu: 61%, Ni=81%, Zn=99%, Pb=55%, Cr=29%). Par contre, leur méthode nécessite que la boue soit préalablement digérée à 55°C ("Aerobic Autoheated Thermophilic Digester") et que l'acidification soit faite à la même température ce qui donne au procédé un avantage au niveau de la solubilité des sels mais peut par contre coûter fort cher à réaliser. De plus, dans ce cas, le coût de l'acide (HCl) est important. Ce point sera étudié à la fin de ce mémoire lors des comparaisons économiques des divers procédés.

La tentative la plus récente est celle de Logan et Feltz (1985) qui ont procédé à l'extraction des métaux avec HCl (pH = 2) sur des boues anaérobies qui étaient préalablement aérées pendant 2 semaines. Ce procédé solubilise 76% du Cd et plus de 70% du Zn, Ni, Ca et Mn, mais n'enlève que 25% du cuivre et moins de 5% du Pb. Même si les quantités d'acide requises sont diminuées dues à la longue aération, la quantité de chaux requise est élevée. Les principaux désavantages de cette approche sont le long temps requis pour l'aération et la faible extraction du cuivre et du plomb. Les aspects économiques de cette approche seront étudiés à la fin de ce mémoire.

2.4 LES MICRO-ORGANISMES DE LA SOLUBILISATION BACTÉRIENNE DES MÉTAUX

Le micro-organisme le plus utilisé dans la solubilisation des métaux par les bactéries est sans contredit Thiobacillus ferrooxidans, découvert par Colmer et ses associés (Colmer et al., 1950; Colmer et Hinkle, 1947).

Cette bactérie qui appartient au genre Thiobacille, est un organisme chemoautotrophe, c'est-à-dire qu'elle tire son énergie métabolique de substances chimiques. Dans le cas du Thiobacillus ferrooxidans, ce sont les formes réduites du soufre inorganique et le fer ferreux qui sont utilisées (Harrison, 1984; Ingledew, 1982; Lundgren et Silver, 1980, Guay et al., 1976). Une boue anaérobie peut donc, en théorie, supporter la vie de ce micro-organisme car le fer est sous forme ferreux et les sulfures y sont abondants.

Le fait d'être apte à tirer son énergie vitale de la simple oxydation de Fe (II) à Fe (III) est un phénomène très rare. Ingledew (1982) commente en ces termes cette capacité étonnante:

"The latter life style, growth on Fe (II) oxidation represents one of the narrowest thermodynamic limits for which growth is known to occur..."

Harrison (1982) a recensé 23 souches différentes de cette bactérie qu'il qualifie d'aérobie et d'acidophile strictes (Harrison, 1984; Ingledew, 1982). Thiobacillus ferrooxidans est une bactérie mésophile à gram négatif (Vishniac, 1974), qui se présente sous forme de bâtonnet de dimension 0.5 à 0.8 µm X 1.0 - 2.0 µm (Bosecker et Kursten, 1978).

Selon certains auteurs (Corbett et Ingledew, 1987; Sugio et al., 1985; Goodman et al., 1983) elle peut aussi vivre en milieu anaérobie. Il est à noter que les bactéries Ferrobacillus ferrooxidans et Ferrobacillus sulfooxidans ont été reconnues en 1972, comme étant de la même espèce, étant des souches différentes de Thiobacillus ferrooxidans, (Kelly et Tuovinen, 1972).

La seule source de carbone de cette bactérie est le dioxyde de carbone (Harrison, 1984; Guay et al., 1976). Elle assimile l'azote sous forme d'ions ammonium (Harrison, 1982). Mackintosh (1978) a démontré qu'elle était apte à fixer l'azote atmosphérique (N₂).

Quelques auteurs (Ingledew, 1982; Le Roux et al., 1978) croient que T. ferrooxidans peut se nourrir de matière organique; mais ceci est contredit par Harrison (1984). En effet, ce dernier attribue cette hétérotrophisme à la

contamination de la souche pseudo pure par des hétérotrophes acidophiles tels Thiobacillus acidophilus ou Acidiphillum cryptum.

Les nutriments essentiels à cette bactérie sont l'azote, le phosphate, le sulfate à 2 g L⁻¹ (Tuovinen et al., 1971a) et le magnésium (II). Le nitrate est inhibiteurs à 0.05%, le chlorure, le fructose, le lactose, l'extrait de viande, le peptone et le tryptone, le sont à 0.5% (Tuovinen et al., 1971a). L'argent ionique à 10⁻⁹M est inhibiteur lorsque T. ferrooxidans croît sur FeSO₄ (Norris et Kelly, 1978b). Le cinnabre (HgS) est inhibiteur lorsqu'il est présent à plus de 10% mais a peu d'effet à une concentration de 1% (Baldi et Olson, 1987). Néanmoins, dans la plupart des cas, des souches résistantes se développent. Certains anions, surtout sous leurs formes protonées, tels le HCl, le HNO₃ et les acides organiques sont toxiques s'ils sont en quantités appréciables. En effet, ces molécules traversent alors la membrane et vont acidifier le cytosol qui est normalement à pH 7 (Alexander et al., 1987; Ingledew, 1982).

Dans certains cas, un substrat (Fe(II), S₂O₃²⁻) peut devenir inhibiteur à la croissance, lorsque le substrat principal est différent. C'est ainsi que 10 mM de thiosulfate ou autre forme réduite du soufre inhibe la croissance de T. ferrooxidans sur le sulfate ferreux à pH 1.5 (Hurtado et al., 1987). À l'opposé Hazeu et al. (1986) ont observé que 75 mM de Fe(II) ou Fe(III), diminuait la croissance de T. ferrooxidans sur le thiosulfate d'environ 30%.

La résistance de cette bactérie aux métaux lourds est grande; il lui est, en effet, possible d'oxyder le fer en présence d'une concentration inférieure à 0.15 M de zinc, 0.17 M de nickel, 0.16 M de cuivre, 0.17 M de cobalt, 0.18 M de

manganèse et 0.37 M d'aluminium (Hutchins et al., 1986). Le plus toxique des éléments est l'ion molybdate qui est léthal à 5 mg/l pour T. ferrooxidans. L'ion molybdate a une structure très semblable à l'ion sulfate, il le remplace donc dans les mécanismes enzymatiques de la bactérie, ce qui l'empoisonne (Tuovinen et Kelly, 1974b). L'uranium, les anions d'arsenic, de sélénium et de tellure sont inhibiteurs dans des gammes de concentrations de 0.8 à 3 mM. Finalement, la croissance sur le thiosulfate est beaucoup plus sensible à l'inhibition par les métaux (Tuovinen et al., 1971b).

Le potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox (POR) du système ferreux-ferrique est de + 747 mV à 25°C (Lundgren et Silver, 1980). Cependant, les valeurs expérimentales oscillent entre + 220 mV et 540 mV (Brierley, 1978), lorsque les sulfures métalliques servent comme substrat. Dans les boues, le potentiel rédox doit se situer aux environs de ces valeurs pour qu'il y ait solubilisation des métaux.

Il est faux de prétendre à l'utilisation de cultures pures lors de la solubilisation bactérienne des métaux dans les boues municipales. Lors de la désulfuration du charbon, il y a présence de Thiobacillus thiooxidans pouvant aussi oxyder les composés réduits des minéraux du soufre, mais pas le fer.

Thiobacillus acidophilus oxyde la matière organique et les formes réduites du soufre (Harrison, 1984). Acidiphillum cryptum oxyde la matière organique seulement. Ces deux dernières espèces de bactéries qui sont hétérotrophes sont nécessaires à T. ferrooxidans, car elles se nourrissent des pyruvates qui sont ses déchets métaboliques et qui peuvent inhiber sa propre croissance (Harrison, 1984).

Thiobacillus acidophilus a la forme d'un court bâtonnet, est gram négatif, non sporulante et est souvent visible sous forme de paire non détachée (Guay et Silver, 1975a). Elle croit à des pH de 1.5 à 6.0 avec un optimum de croissance à pH 3.0. Le chlorure de sodium à plus de 0.5% inhibe sa croissance (Guay et Silver, 1975a). Acidiphillum cryptum se distingue par son étrange mobilité car elle tourne en rond sur elle-même tout en restant au même point (Harrison, 1984).

Une autre bactérie importante est Leptospirillum ferrooxidans qui a une morphologie particulière, soit une forme en L ou de court serpent avec un long flagelle qui lui donne une très grande mobilité (Hutchins et al., 1986). Cette bactérie oxyde le fer (II) mais non le soufre (Norris, 1983; Norris et Kelly, 1978a; Balashova et al., 1974). Elle est aussi gram négatif, acidophile et mésophile en plus de se développer par chemoautotrophisme. En 1982, des recherches ont démontré qu'elle oxyde la pyrite en culture pure (Norris, 1983) et qu'elle peut indirectement solubiliser d'autres sulfures métalliques contenant des concentrations minimales de fer.

La plupart de ces bactéries sont probablement présentes lors de la solubilisation des métaux par les bactéries et ce, même si l'inoculum contient seulement T. ferrooxidans. Hutchins et al. (1986) parlent de présence dans le sol de ces diverses bactéries, il y a donc de grandes chances de les retrouver dans les boues municipales.

Récemment, des recherches ont été entreprises avec des bactéries thermophiles tel Sulfolobus acidocaldarius que Kargi et Robinson (1982a, 1982b) utilisent

expérimentalement à 75°C pour la désulfuration du charbon. Murr et Mehta (1982) ont aussi travaillé avec une espèce de bactérie thermophile à 55°C.

Quelques méthodes de recensement de Thiobacillus ferrooxidans ont été développées jusqu'à maintenant. Harrison (1984) a développé une méthode sur gel de silice et sulfate ferreux. Encore plus récemment, Butler et Kempton (1987) ont réussi à améliorer grandement la méthode, réduisant les difficultés ainsi que la période d'incubation, qui est maintenant de 7 à 14 jours. Néanmoins, les premiers travaux de ce genre ont été entrepris par Tuovinen et Kelly (1973) sur gel d'agar. D'autres méthodes directes de compte avec un hématymètre ou une chambre de compte Petroff-Hausser sont aussi efficacement utilisées (Sugio et al., 1986; Lacey et Lawson, 1970). Ceci étant possible car seul les bactéries acidophiles résistent aux pH où croissent ces bactéries. Le compte est cependant un compte total d'acidophiles.

Le tableau 2.3 présente un résumé des diverses bactéries et de leurs caractéristiques.

2.4.1 Mécanismes de la solubilisation bactérienne des métaux:

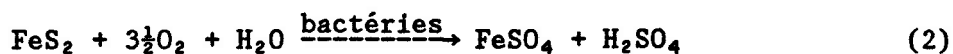
Dans la littérature, il est généralement accepté que la solubilisation bactérienne des métaux s'opère à l'aide de deux mécanismes. Le premier, le mécanisme direct solubilise les sulfures de métaux (MS) et la pyrite en sulfate tel que décrit dans les équations 1 et 2 (Huntchins et al., 1986; Torma, 1986; Lundgren et Silver, 1980):



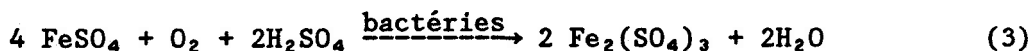
Tableau 2.3: Micro-organismes acidophiles ayant un potentiel pour la solubilisation bactérienne des métaux.

Espèce	Substrats utilisables	Caractéristiques générales	pH de croissance pH optimum	Température de croissance (°C) croissance et optimale
<u>Thiobacillus ferrooxidans</u>	Sulfures de métaux Sulfate ferreux Pyrite Thiosulfate Tétrathionate Soufre élémentaire	Aérobie Bâtonnet 0.5 à 0.8µm x 1.0 à 2.0µm Gram négatif Non sporulante Mobile En paire ou simple Chemoautotrophe	1.0 à 5.0 optimum ≈ 2.3	10 à 40 optimum ≈ 32°C
<u>Thiobacillus thiooxidans</u>	Sulfures de métaux Soufre élémentaire Thiosulfate Tétrathionate	Aérobie stricte Bâtonnet 0.5µm x 1.0 à 2.0µm Gram négatif Parfois mobile Simple, en paire ou courte chaîne Chemoautotrophe	0.5 à 6.0 optimum 2.0 à 3.5	10 à 37 optimum 28 à 30
<u>Leptospirillum ferrooxidans</u>	Sulfate ferreux Pyrite Sulfures de métaux	Aérobie Bâtonnet en L Avec flagelle Gram négatif Très mobile Chemoautotrophe	≈ 2.0	Mésophile
<u>Thiobacillus acidophilus</u>	Thiosulfate Tétrathionate Soufre élémentaire Matière organique	Aérobie Bâtonnet 0.5 à 0.8µm x 1.0 à 1.5 µm Mobile Souvent en paire Autotrophe facultatif	1.5 à 6.0 optimum ≈ 3.0	Mésophile optimum 25 à 30
<u>Acidiphillum cryptum</u>	Glucose Extrait de levure Matière organique	Aérobie Bâtonnet Chemoorganotrophe	2.0 à 6.0	Mésophile
<u>Sulfolobus acidocaldarius*</u>	Sulfate ferreux Pyrite Soufre élémentaire Thiosulfate Tétrathionate Hydrogène sulfureux Sulfures de métaux Composés organiques soufrés simple	Aérobie Sphère lobée de dia. 0.8 à 1.0µm de dia. Gram négatif Non sporulante Autotrophe facultatif	0.9 à 5.8 optimum sur S° 2 à 3	55 à 85 optimum 70 à 75

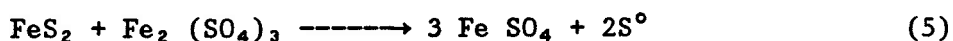
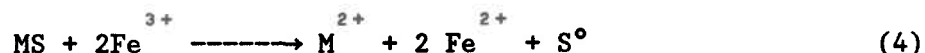
* pas présente dans les boues



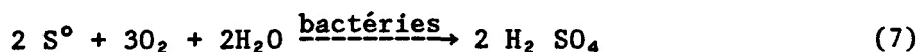
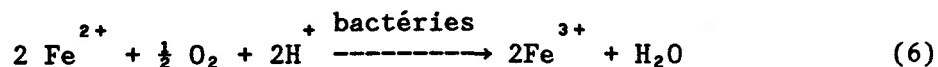
Bosecker et Kürsten (1978) indiquent qu'il a été démontré que ce mécanisme peut solubiliser les sulfures de nickel (NiS), de cobalt (CoS), de zinc (ZnS), de molybdène (MoS), de plomb (PbS), d'antimoine (Sb₂S₃) et de cuivre (Cu₂S et CuS). Si le sulfate ferreux est utilisé comme substrat, il est aussi directement oxydé selon l'équation 3 (Bosecker et Kursten, 1978):



Dans le second mécanisme, qui est qualifié d'indirect, les ions ferriques générés par l'oxydation du fer ferreux, réagissent avec les sulfures de métaux pour produire du Fe(II) et du soufre élémentaire. Ces réactions, étant purement chimiques, n'impliquent pas directement les micro-organismes. Les équations 4 et 5 nous décrivent ces mécanismes:

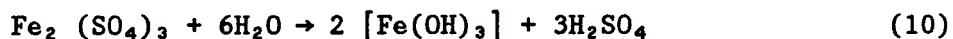
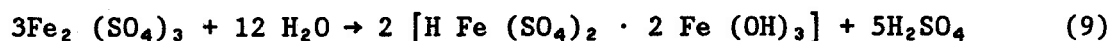
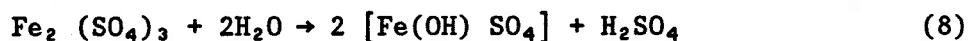


Puis dans une étape subséquente, les ions ferriques sont régénérés par l'oxydation microbienne du Fe(II) et le soufre élémentaire est aussi oxydé en sulfate, selon les équations 6 et 7:

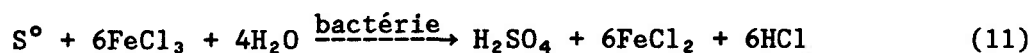


Le fer ferrique est donc prêt à poursuivre le cycle de l'oxydation des sulfures métalliques selon les équations 4 et 5. L'acide sulfurique produit dans les équations 2 et 7 contribue à abaisser le pH et donc, à solubiliser les métaux.

La concentration optimale de fer est de 0.004 à 0.010 M. Au-delà de cette concentration, il y a formation de la jarosite, un précipité jaune aussi appelé "yellow boy". Ce précipité est formé par l'hydrolyse du sulfate ferrique (Guay et Silver, 1981; Guay et al., 1976) selon les réactions 8, 9 et 10:



Sugio et al. (1985) suggèrent les réactions 11 et 12 pour expliquer l'oxydation anaérobie du soufre:



Ceci résume les principales réactions d'oxydo-réduction de la solubilisation bactérienne des métaux.

2.5 LES FACTEURS AFFECTANT LA CROISSANCE DE CES MICRO-ORGANISMES

2.5.1 Type de substrat

Plusieurs produits peuvent servir de substrat pour les diverses espèces de micro-organismes capables de solubiliser les métaux, le tableau 1.4 les identifie et présente les paramètres cinétiques de croissance estimés par de nombreux auteurs. Wong et Henry (1984b) n'ont pas ajouté de substrat additionnel lors de la solubilisation bactérienne des métaux dans les boues anaérobies d'une usine de Toronto. Cependant, ces boues contenaient de très fortes teneurs en métaux, surtout en fer (31 150 mg/Kg boues sèches). Dans les boues anaérobies, le fer est principalement sous forme de sulfures (Legret et al., 1983; Hayes et Theis, 1978) et de carbonate ferreux (Legret et al., 1983; Stover et al., 1976) qui servent de substrat aux micro-organismes. Cependant, de si fortes concentrations de métaux sont exceptionnelles. Dans notre cas, il faut ajouter un substrat artificiel pour obtenir une solubilisation rapide des métaux, qui est dépendante de la croissance importante des micro-organismes.

Le tableau 2.4 reproduit les paramètres cinétiques de Thiobacillus ferrooxidans sur divers substrats. Les taux spécifiques de croissances ont été calculés par le modèle de Monod (1949):

$$\mu = \frac{\mu_m S}{K_s + S} \quad (13)$$

$$\text{où } \mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} \quad (14)$$

Tableau 2.4: Paramètres cinétiques de Thiobacillus ferrooxidans sur divers substrats.

Substrat	Référence	Taux spécifique de croissance μ en h ⁻¹	Taux maximum de croissance spécifique μ_m en h ⁻¹	Constante de demi-saturation K_s en mM	Rendement bactérien Y_{SX} en Kg bactérie / Kg substrat
FeSO ₄ FeSO ₄ FeSO ₄ ·7H ₂ O FeSO ₄ FeSO ₄ FeSO ₄ FeSO ₄ ·7H ₂ O	Lacey et Lawson (1970)	-	0.20 à 30°C	36	0.002(CSTR)*
	Tuovinen et Kelly (1974a)	-	-	-	-
	Chang et Myerson (1982)	-	0.1085 à 28°C	2.5	0.017(RRIP)**
	Godard et al. (1987)	-	0.1580 à 30°C	-	0.002(CSTR)
	Kelly et Jones (1978)	-	0.143	-	- (CSTR)
Takamori et al. (1983)	0.16 à 0.31	-	-	-	0.048(ELECTROLYTIC)
Yunker et Radovich (1986)	-	-	-	-	-
FeS ₂	Myerson et Kline (1984)	0.023 - 0.073	-	-	- (CSTR)
	Huber et al. (1984b)	0.060	-	-	0.044 et 0.066 (F)***
	Hoffman et al. (1981)	-	0.22	2.41	0.075 (F)
	Chang et Myerson (1982)	-	0.07 à 0.22	-	0.070 (F)
CuFeS ₂	Mishra et al. (1986)	0.08	-	-	-
	Gormely et al. (1975)	-	-	-	-
ZnS ZnS	Sanmugasunderam et al. (1980)	-	>0.1038	-	0.070 (CSTR)
	-	-	0.015 à 0.025	-	-
PbS	Tomisuka et Yagisawa (1978)	-	0.10	-	-
	-	-	-	-	-
Na ₂ S ₂ O ₃	Tuovinen et Kelly (1974a)	0.018 à 0.043	0.043	-	0.037 (F)
	Bounds et Colmer (1972)	-	-	20 à 50	-
	Eccleston et Kelly (1978)	-	-	1.2 à 25	0.047 (F)
	Hazeu et al. (1986)	-	-	0.005 à 0.025	0.034 (CSTR)
S ⁰	Espejo et Romero (1987)	0.021	-	-	-
	-	-	-	-	-
K ₂ S ₄ O ₆	Tuovinen et Kelly (1974a)	-	0.050	-	0.032 (F)
	Eccleston et Kelly (1978)	0.092	-	0.13 à 8.33	0.041 (F)
	Hazeu et al. (1986)	-	-	0.004 à 0.025	0.034 (F)

* CSTR = Réacteur en continu bien mélangé

** Réacteur à recyclage interne pneumatique ("AIRLIFT")

*** F = Fournée

avec μ = taux spécifique de croissance en h^{-1}

μ_m = taux spécifique maximum de croissance en h^{-1}

S = concentration de substrat en mM

K_s = concentration du substrat qui correspond à un μ égal à la moitié de μ_m

X = concentration des micro-organismes en g/l ou ind/ml

t = temps en h^{-1}

L'équation du rendement bactérien est:

$$Y_{SX} = \frac{dX}{dS} \quad (15)$$

L'étude du tableau 2.4 montre que les meilleurs taux maximum de croissance ont été obtenus en utilisant le sulfate ferreux et la pyrite. On obtient 0.1085 à 0.22 h^{-1} contrairement à une gamme de 0.018 à 0.092 pour les diverses formes du soufre. Le rendement (Y_{SX}) est cependant beaucoup plus important lorsque la pyrite est utilisée comparativement au sulfate ferreux, et ce même si la pyrite est insoluble, donc moins accessible pour les micro-organismes. Le désavantage que la pyrite soit insoluble, est compensé par le fait que dans celle-ci, T. ferrooxidans, utilise encore plus le sulfure que le fer, dû à sa très grande affinité pour les sulfures (Hazeu et al., 1986). Le sulfate dans $FeSO_4$ n'est pas un substrat car le soufre y est déjà à son état d'oxydation le plus élevé.

Les formes minérales réduites du soufre comme le thiosulfate, le tétrathionate ont des taux spécifiques de croissance beaucoup plus faibles. Ceci est probablement dû au fait que ces produits sont peu stables en milieu acide et

qu'ils se décomposent. Ces produits de décomposition sont des polythionates (HS_xO_3), des radicaux de soufre (SO_5^{\ominus} , SO_3^{\ominus}), des superoxydes (O_2^{\ominus}) et hydroperoxyde tel que HO_2^{\ominus} (Hurtado et al., 1987). Ce sont donc tous des agents chimiques très agressifs et ils endommagent les membranes bactériennes. En fait, la croissance de T. ferrooxidans ne peut être démarrée à un pH inférieur à 3.5 sur ce substrat. Par contre, le rendement bactérien sur ces produits du soufre est supérieur à celui sur le sulfate ferreux et 2 fois moindre que sur la pyrite.

La pyrite et le sulfate ferreux sont ceux qui semblent le plus prometteur car ils occasionnent un fort taux de croissance, ce qui permet de diminuer le temps de réaction et le volume des réacteurs. Le coût de chacun des différents substrats sera sans doute le facteur déterminant. De ce point de vue, la pyrite semble grandement favorisée, car elle est un résidu fréquent dans les mines. L'étude des divers substrats fait l'objet de recherche à l'INRS-Eau, (Piché, 1988). En dernier lieu, il est intéressant de noter les hauts rendements que Yunker et Radovich (1986) ont obtenus en réduisant électrolytiquement les ions ferriques produits par les bactéries en solution.

2.5.2 Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est la seule source de carbone que T. ferrooxidans utilise. Plusieurs auteurs (Goodman et al., 1983; Takamori et al., 1983; Kařgi, 1982; Hoffmann et al., 1981; Torma et al., 1972) ont démontré qu'en aérant avec de l'air enrichi en CO_2 le rendement de la solubilisation était augmenté. Cependant, toutes ces expériences ont été faites avec des minerais géologiques ou avec des produits minéraux, donc pauvres en matière organique.

2.5.3 Oxygène et potentiel d'oxydo-réduction (POR)

Très peu de chercheurs se sont penchés sur l'importance exacte de ce paramètre. Guay et al. (1975b) ont conclu que l'efficacité de la solubilisation de l'uranium par T. ferrooxidans dépendait de la disponibilité de l'oxygène et que dans la phase exponentielle de croissance, la concentration de O_2 s'abaissait de 7 ppm à 3 ppm. Ceci suggère que ce serait le facteur limitant lors de cette phase de croissance. La concentration d'oxygène est aussi fortement corrélée au potentiel d'oxydo-réduction que l'on doit maintenir à des valeurs plus élevées que +250 mV pour solubiliser significativement le cuivre (Wong et Henry, 1983).

Sur la figure 2.1a (Theis et Hayes, 1980; Hayes et Theis, 1978), on constate que le POR des boues anaérobies se situe entre -500 et -200 mV. Lorsqu'on élève le POR à +100 mV (par aération ou autres procédés chimiques) et que l'on abaisse le pH à moins de 4, le cadmium se solubilise sous forme Cd^{+2} , alors que si le POR demeure dans les valeurs négatives à pH 4, on ne peut le solubiliser car il est sous forme $CdS(s)$. Une bonne stratégie pour solubiliser les métaux requiert donc un bon ajustement du pH et du POR. Ceci peut être fait par oxydation chimique ou biologique. Chimiquement, on peut utiliser l'air ou un autre agent oxydant. L'aération à elle seule est trop lente. Les oxydants chimiques sont coûteux et oxydent la matière organique, ce qui change les caractéristiques des boues et réduit ses propriétés fertilisantes et d'amendement pour les sols. L'augmentation du potentiel rédox est beaucoup plus rapide et économique avec le procédé biologique (Tyagi et Couillard, 1987a).

Dans le cas de la désulfuration du charbon avec T. ferrooxidans, Bos et al. (1986) ont conclu que cette bactérie a une très grande affinité pour l'oxygène. En fait, un pourcentage de saturation en oxygène de 2.5% est suffisant pour ces micro-organismes dans la phase stationnaire. Cependant, il semble plus raisonnable d'avoir au moins 35% de saturation en oxygène pour éviter que celui-ci limite la croissance. Finalement, l'importance du POR est clairement visible dans les diagrammes d'équilibre des boues anaérobies types; ceux-ci ont été calculés par Theis et Hayes (1980) et sont présentés à la figure 2.1.

2.5.4 Pourcentage de solides et diamètre des particules de substrat

Le diamètre des particules du substrat a été identifié par plusieurs chercheurs comme un paramètre important. En le diminuant, ce qui augmente la surface de contact, on augmente le taux de solubilisation bactérienne des métaux (Myerson et Kline, 1984; Andrews et Maczuga, 1982; Hoffman et al., 1981; Guay et al., 1976). Guay et al. (1976) ont trouvé qu'un diamètre de 0.030 mm était optimal lors de la solubilisation de l'uranium. Il est évident qu'il n'est pas question de diamètre des particules lorsque le substrat est soluble comme dans le cas du sulfate ferreux (FeSO_4), du thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ou du tétrathionate ($\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$).

Cependant, le pourcentage de solides totaux est de grande importance dans la solubilisation bactérienne des métaux dans les boues. Tyagi et Couillard (1987a; -1987b) ont su démontrer lors d'expériences en fournée que la solubilisation des métaux étudiés diminuait avec l'augmentation du contenu en solides des boues. Ceci peut être dû à une diminution du transfert du substrat, des gaz (O_2 , CO_2) et des métabolites qui diminuerait l'activité

bactérienne. Une augmentation du % de solides a aussi pour effet d'augmenter l'adsorption et la complexation des métaux sur la surface des particules (Tyagi et Couillard, 1987a). La figure 2.2 démontre bien cette diminution du % de solubilisation en fonction de l'augmentation du % de solides.

2.5.5 Température et pH optimum

Le tableau 2.3 mentionne que l'optimum de température pour T. ferrooxidans se situe entre 32 et 35°C, alors que l'optimum de pH est aux environs de 2.3. Selon Torma (1986), la température minimale devrait être d'environ 15°C étant donné que T. ferrooxidans est mésophile.

En fait, Wong et Henry (1984b) ont obtenu de bons rendements de solubilisation pour Cd, Ni et Zn, à 10°C, ils ont cependant observé une hausse de l'efficacité lorsque la température passait de 10 à 25°C; la figure 2.3 présente ce résultat pour le Cd. Le coefficient de température Q_{10} peut être calculé selon l'équation (Guay et al., 1975b):

$$Q_{10} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\left(\frac{10}{T_2 - T_1}\right)} \quad (16)$$

V_1 et V_2 sont les vitesses d'oxydation des métaux en mg de métal par litre par jour à des températures T_1 et T_2 en °K.

Tyagi et Couillard (1988a) ont calculé un Q_{10} de 2.24 dans le cas de la croissance de T. ferrooxidans dans les boues anaérobies.

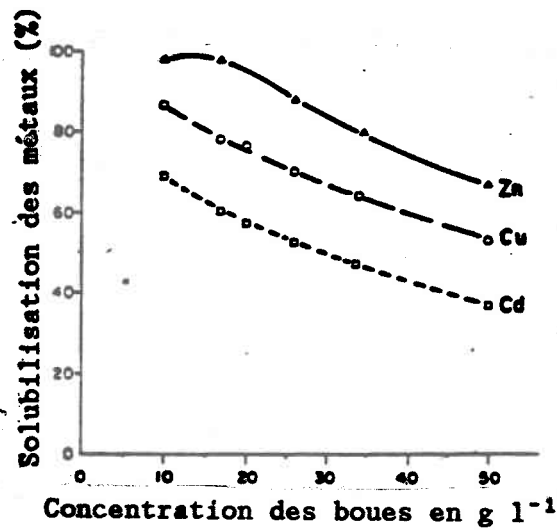


Figure 2.2: Effet de la concentration en solides des boues sur le pourcentage de solubilisation des métaux (Tiré de Tyagi et Couillard, 1987a)

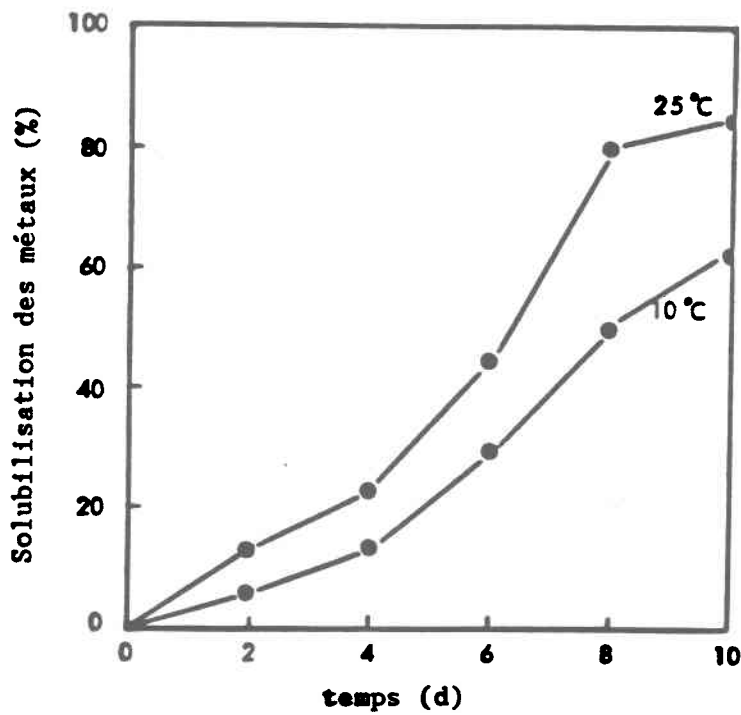


Figure 2.3: Effet de la température sur la solubilisation du cadmium dans les boues de Toronto (Tiré de Wong et Henry 1984b)

Dans une plus haute gamme de température, Guay et al. (1975b) ont calculé des taux de solubilisation de 7.45 mole $l^{-1}h^{-1}$ et 12.60 moles $l^{-1}h^{-1}$ à des températures de 23 et 32°C. Ceci résulte donc en un coefficient de température Q_{10} de 1.8, ce qui signifie qu'une augmentation de 10°C augmente la solubilisation par un facteur de 1.8 entre ces deux températures. Un autre auteur (Torma et al., 1970) a calculé un Q_{10} de 2.05, lors d'une augmentation de température de 25 à 35°C, durant la solubilisation du minerai de sulfure de zinc.

Dans les expériences de biohydrométallurgie, le pH est généralement maintenu à 2.3 à l'aide d'ajouts d'acide ou de base (Guay et al., 1975b; Torma et al., 1972). Dans le cas de la solubilisation des métaux dans les boues, toute l'économie du procédé est basée sur la quantité minimale d'acide requise. Donc pour être économiquement efficace, on abaisse le moins possible le pH à l'aide d'acide sulfurique, puis les bactéries oxydant le fer et les sulfures de métaux l'abaissent davantage. À date, le pH le plus haut qui semble acceptable pour une croissance efficace des bactéries semble être autour de pH 4 (Wong et Henry, 1984b). Après cet ajustement de pH, le temps de résidence des boues dans le réacteur est ajusté de façon à obtenir le bon pH et une solubilisation efficace des métaux. Cette façon de fonctionner permet une consommation minimale d'acide sulfurique.

2.5.6 Agitation et coefficient volumétrique de transfert d'oxygène

Le rôle de l'agitation et celui du coefficient volumétrique de transfert d'oxygène ont été peu étudiés avec Thiobacillus ferrooxidans. Guay et Silver (1977) ont expérimenté des vitesses d'agitation de 300 à 800 rpm. Ils

observèrent que le taux de solubilisation de l'uranium augmentait avec l'augmentation de l'agitation. À l'opposé Wong et Henry (1984a) ont conclu qu'une agitation légère était plus efficace qu'une agitation trop violente. Par contre, l'agitation en plus de l'aération améliorait le rendement par rapport à celui obtenu avec une simple aération.

Le coefficient volumétrique de transfert d'oxygène ($K_L a$) est plus adéquat à décrire l'importance réelle de l'aération combinée à l'agitation. Il est en fait la mesure directe de l'oxygène qui entre en solution; s'il est élevé, il assure donc que les bactéries aient amplement d'oxygène à leur disposition. Il se définit comme suit (Pirt, 1975):

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) \quad (17)$$

où: C_s = concentration d'oxygène à saturation mg L^{-1}

C = concentration d'oxygène dans le réacteur mg L^{-1}

$K_L a$ = coefficient volumétrique de transfert d'oxygène h^{-1}

t = temps en heures

À remarquer que $K_L a$ n'est pas fonction que des micro-organismes. Il est plutôt relié aux conditions physiques du système, soit l'aération, l'agitation et la géométrie du réacteur. Guay et al. (1975b; 1977) ont observé une augmentation du taux de solubilisation (9.60 et $12.60 \text{ mM uranium L}^{-1} \text{ h}^{-1}$) lors d'une augmentation du $K_L a$ de 8.72 h^{-1} à 46.85 h^{-1} qui correspondait à des vitesses d'agitation de 300 rpm et 800 rpm . On voit donc l'importance de maximiser le $K_L a$ à l'aide de l'agitation et de l'aération.

2.5.7 Nutriments requis

La section 2.4 mentionne que Thiobacillus ferrooxidans requiert 2 g L^{-1} de sulfate et entre 2 et 12 mg L^{-1} de magnésium (McCready et al., 1986; Tuovinen et al., 1971a) en plus de l'ion ammonium et du phosphate à 9.6 mg L^{-1} . Les boues résiduaires du Québec (Flynn et al., 1984) contiennent $30.5 \text{ mg Mg L}^{-1}$, $118 \text{ mg PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ et $193 \text{ mg NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$. En comparant ces chiffres de composition des boues avec ceux représentant les nutriments requis, on constate qu'il y a amplement de phosphate, de magnésium et d'ions ammonium.

Le sulfate est ajouté lors de la pré-acidification à l'acide sulfurique. Le sodium, le potassium et le calcium sont jugés en quantités suffisantes dans le charbon par Kos et al. (1983) pour procéder à la désulfuration biologique de celui-ci et il est connu que c'est un milieu faible en minéraux. Ces éléments sont en grandes concentrations dans les boues (Na = 154 mg L^{-1} , K: 48 mg L^{-1} , Ca = 164 mg L^{-1} pour les boues résiduaires du Québec (Flynn et al., 1984), il n'y a donc certainement pas de carence ici.

2.6 EXPÉRIENCES ANTÉRIEURES D'EXTRACTION BACTÉRIENNE DES MÉTAUX DANS LES BOUES DIGÉRÉES EN ANAÉROBIOSE

La solubilisation bactérienne des métaux pour fin d'extraction n'est étudiée que depuis peu de temps en relation avec les boues d'épuration. Ceci implique donc que la littérature sur ce sujet est très limitée. Les premiers à avoir fait des expériences sur les boues anaérobies avec les thiobacilles furent Schönborn et Hartmann (1978). Ils réalisèrent des expériences en erlenmeyers à 30°C , et furent capables de solubiliser les métaux des boues anaérobies

auxquelles on avait ajouté 1% de FeS et 0.5% de CuS, pour des essais avec des boues contenant jusqu'à 4% de solides en suspension avec Thiobacillus ferrooxidans. Ils purent aussi démontrer qu'une culture mixte de T. ferrooxidans et de T. thiooxidans donnait de meilleurs résultats qu'une culture pure, s'ils ajoutaient en plus 1% de soufre. Ce faisant, ils pouvaient aller jusqu'à des concentrations en solides de 5%. Le pH le plus élevé permettant la croissance fut 4.9; au-delà de cette valeur il n'y a pas eu de croissance et le pH augmente après la pré-acidification faite à l'acide sulfurique. Les bactéries ont, comme dans toutes les études sur ce sujet, dues subir une adaptation aux boues avant l'expérimentation. Le temps de réaction nécessaire était alors de 26 à 31 jours pour avoir une solubilisation maximale.

Plus récemment, Wong et Henry (1984a; 1984b; 1983) ont travaillé sur les boues anaérobies de la station d'épuration de Humber Plant à Toronto. Ces boues contiennent de très fortes concentrations de métaux soit 41 880, 10 060, 1 835 et 130 mg Kg⁻¹ pour le Fe, Zn, Cu et Cd et ceci avec 3.84% de solides totaux. Leurs essais étaient faits en fournée après avoir préalablement aéré les boues pour deux jours et les avoir acidifiées à pH 4 avec l'acide sulfurique (HCl et HNO₃ sont toxiques pour T. ferrooxidans). Ils démarraient ainsi avec un POR de -216 mV (après aération). Il est important de bien comprendre que le principal avantage de l'extraction bactérienne vient du fait qu'on économise sur l'acide en amenant le pH à 4 comparé à 2 avec les procédés à l'acide. Ainsi, ils utilisèrent environ 0.15g H₂SO₄/g boues sèches comparé à 0.5 à 0.8g H₂SO₄/g boues sèches pour les procédés à l'acide. Ils obtinrent les résultats de solubilisation suivants en 8 à 10 jours à 20-25°C alors que le pH diminuait jusqu'à pH 3.2

Pb < Cu < Ni < Zn \approx Cd

0% 65% 78% 87% 86%

À remarquer que le cuivre est solubilisé, ce qui n'était pas le cas avec les procédés à l'acide. Un fait noté également par Wong et Henry (1983) est que la stabilité des complexes organométalliques de Irving Williams est exactement l'inverse soit:

Pb > Cu > Ni > Co > Zn > Cd

Cela semble vouloir démontrer que la formation de complexes avec la matière organique est importante et qu'elle est prépondérante pour Pb et Cu (Wong et Henry, 1983) qui sont très difficiles à solubiliser.

Ces mêmes auteurs ont aussi étudié l'effet de la température sur la solubilisation du Cd, en opérant à 10 et 25°C. Ils conclurent à une augmentation de 30% de l'efficacité pour 25°C comparé à 10°C. Ces mêmes auteurs étudièrent aussi l'influence du pH initial pour débiter la solubilisation bactérienne. Ils vinrent à la conclusion qu'un pH de 6 ne permettait pas le début de la croissance et qu'un pH 4 était adéquat (Wong et Henry, 1984b). Ils évaluèrent qu'une aération de 50 cm³ l⁻¹ min⁻¹ était suffisante. Un aspect assez particulier de leur recherche portait sur la diminution du nombre de bactéries hétérotrophes que causait la solubilisation bactérienne. Avant traitement, les boues contenaient 2.2 x 10⁹ bactéries hétérotrophes ml⁻¹; après elles ne comptaient plus que 1.8 x 10⁸ bactéries hétérotrophes ml⁻¹. Ceci est dû au milieu qui devient trop acide pour le

développement des bactéries hétérotrophes. C'est donc dire que ce procédé agit comme inhibiteur des bactéries hétérotrophes, donc de pathogènes potentiels. Le procédé détruit aussi les bactéries nitrifiantes et décomposeurs. Les boues gardent finalement une bonne valeur agricole (Wong et Henry, 1984b). Le procédé réussit à décontaminer des boues lourdement polluées par les métaux lourds, pour qu'elles puissent satisfaire les normes ontariennes pour l'épandage agricole. Le tableau 2.5 donne les résultats de cette expérience que l'on compare à la norme ontarienne.

Calmano et al. (1985) ont travaillé sur la décontamination des boues de dragage des sédiments qui provenaient du port de Hambourg. Ce qui est d'intérêt dans leur travail avec les thiobacilles est le fait qu'ils ont utilisé l'acide sulfureux pour acidifier la boue à pH 5. Une aération subséquente abaissait le pH à 4 car l'acide sulfureux était oxydé en acide sulfurique. Ceci peut représenter une façon d'économiser sur l'achat d'acide. Ces mêmes auteurs estiment que la solubilisation bactérienne ne requiert que 10% de l'acide requis par un procédé chimique pour arriver au même résultat. Ils conclurent que dans leur cas, une inoculation avec Thiobacillus thiooxidans seul était plus efficace. Ceci est en complète opposition avec plusieurs autres auteurs. Dungan et Apel (1978) qui travaillèrent sur la désulfuration du charbon, et Norris et Kelly (1978a), viennent tous deux à la conclusion que des cultures mixtes sont plus efficaces. Tyagi et Couillard (1987b) concluent qu'une culture mixte de Thiobacillus thiooxidans et Thiobacillus ferrooxidans est plus efficace dans la solubilisation bactérienne des métaux des boues anaérobies d'épuration. Néanmoins, Calmano et al. (1985) obtinrent de très bon taux de solubilisation après 16 jours en fournée (Co=98%, Zn=95%, Mn=91%,

Tableau 2.5: Normes ontariennes pour l'épandage agricole des boues

	Rapport minimal* requis pour l'épandage agricole en Ontario	Rapport avant l'extraction bactérienne	Rapport après l'extraction bactérienne
	$\frac{[\text{NH}_4^+ - \text{N} + \text{NO}_3^- - \text{N}]}{[\text{métal}]}$	$\frac{[\text{NH}_4^+ - \text{N} + \text{NO}_3^- - \text{N}]}{[\text{métal}]}$	$\frac{[\text{NH}_4^+ - \text{N} + \text{NO}_3^- - \text{N}]}{[\text{métal}]}$
Cadmium	500	118	940
Cuivre	10	8	31
Nickel	40	30	147
Plomb	15	22	26
Zinc	4	1.5	13

* Un rapport égal ou supérieur est requis pour l'épandage agricole.

Cu=84%, Ni=66%, Cr=45%, Fe=27%, Pb=17%). La solubilisation augmenta avec la diminution du pH et du pourcentage de solides totaux.

Une seule utilisation du thiosulfate comme substrat a été expérimentée et rapportée dans la littérature jusqu'à maintenant. Il s'agit de la tentative de Kreye et al. (1973) qui, faisant face à une eau industrielle fortement chargée en thiosulfate, décidèrent d'utiliser les thiobacilles pour enlever le thiosulfate. Ce n'est pas, spécifiquement, une expérience de solubilisation des métaux. C'est cependant le seul exemple où des boues activées furent complètement transformées en un réacteur où proliféraient les thiobacilles. C'est ainsi qu'en 8 jours, le pH passa de 8.3 à 2.7 et que le thiosulfate fut éliminé. Cependant, la matière organique ne l'était plus car les hétérotrophes disparurent massivement, démontrant une fois encore, le caractère bactéricide des thiobacilles faces aux hétérotrophes.

À l'INRS-Eau, des essais de solubilisation bactérienne des métaux sont en cours depuis quelques années. Jusqu'à maintenant, Tyagi et Couillard (1988b, 1987a, 1987b) ont travaillé sur des boues anaérobies de la station d'épuration de Valcartier. Cette boue présente des concentrations en métaux beaucoup plus faibles que celles de Toronto, mais elle ne respecte toutefois pas les normes québécoises pour l'épandage sur des terres agricoles (Tyagi et Couillard, 1987b) en ce qui concerne le Cu, le Pb et le Ni. Cette boue contenait moins de sulfure et de Fe(II), donc moins de substrat pour les thiobacilles que la boue de-Toronto, on aurait donc pu s'attendre à de moins bons résultats. Malgré cela, les auteurs obtinrent une solubilisation pour Zn, Cu, Pb, Cd, de 96%, 75%, 55% et 50% en 10 à 12 jours (en fournée). La figure 2.4 donne un exemple de résultat pour Zn en fournée. C'est la première fois qu'une si forte

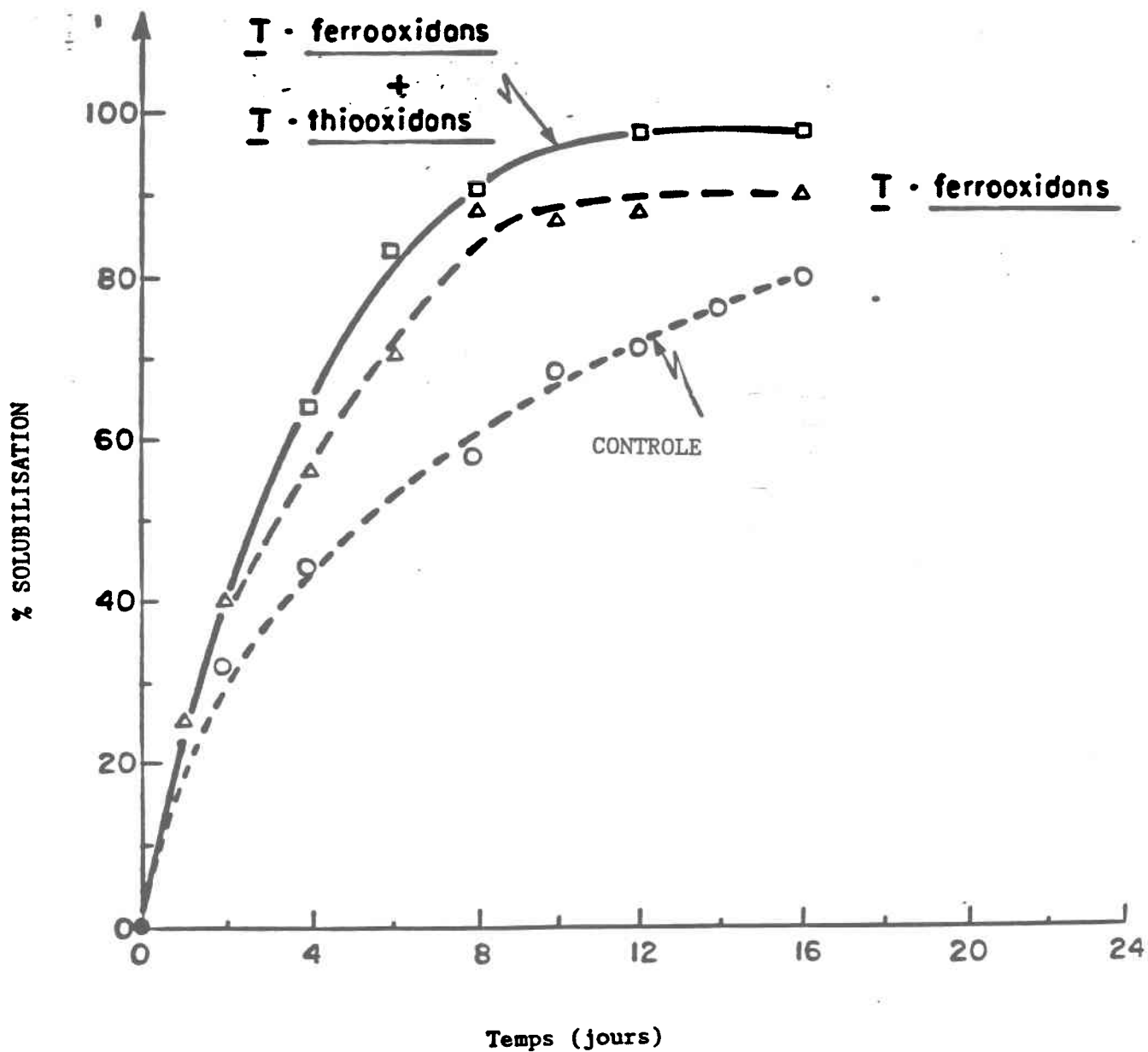


Figure 2.4: Solubilisation du zinc dans les boues digérées anaérobies
(Tiré de Tyagi et Couillard, 1987b)

solubilisation du plomb est obtenue. Les taux de solubilisation s'établissent dans l'ordre suivant: $Cu > Zn > Pb > Cd$ (voir figure 2.5). Comme il a été mentionné précédemment, un plus fort taux de solubilisation fut observé lorsque T. thiooxidans et T. ferrooxidans sont inoculés ensemble comparativement à T. ferrooxidans seul.

En réacteur bien mélangé, en continu, (CSTR = continuous stirred tank reactor), un temps de résidence de la boue dans le réacteur entre 3.3 et 5 jours était optimal pour maximiser le taux de solubilisation du plomb (Tyagi et Couillard, non publié). En continu, une concentration acceptable de Cu dans les boues était atteinte en 5 jours alors qu'en fournée, on n'atteint ce résultat (74% d'enlèvement) qu'en sept jours.

2.7 TYPES DE RÉACTEURS

Dans le but d'obtenir un procédé rapide et économique, il est important d'étudier divers types de réacteurs afin de faire un choix approprié. Un simple réacteur en continu est sensible aux chocs toxiques et/ou hydrauliques de par sa faible inertie face aux changements (Couillard, 1988). Dans ce genre de bioréacteur, le fonctionnement à faibles taux de résidence, peut mener à un manque de biomasse dû à une croissance bactérienne trop faible. Tyagi et Couillard (1987) ont cependant montré que le réacteur en continu est plus efficace au niveau du temps nécessaire pour opérer la réaction qu'un simple réacteur en fournée tel qu'utilisé par Wong et Henry (1983, 1984a, 1984b).

Dans la littérature, très peu d'auteurs étudient les divers types de réacteur utilisables pour la solubilisation des métaux dans les boues de stations

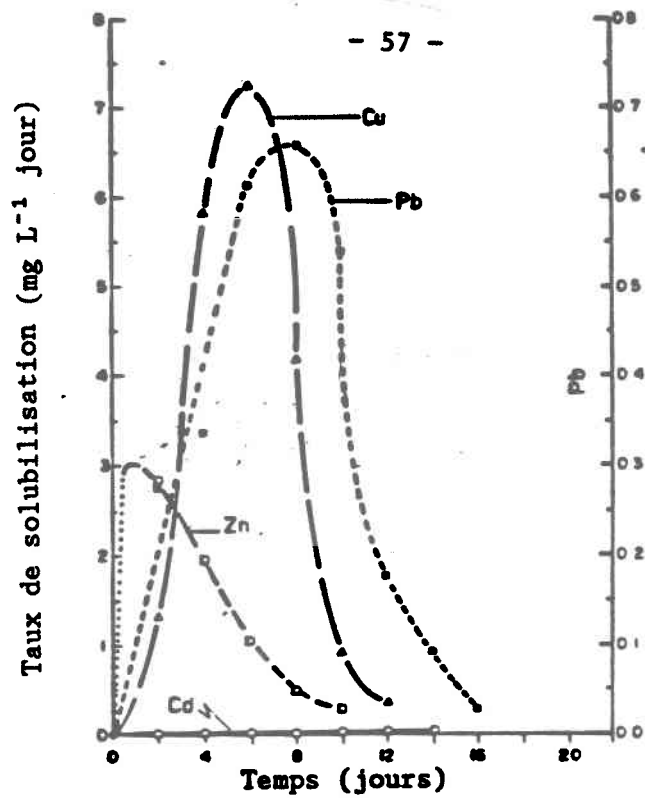


Figure 2.5: Taux de solubilisation en fonction des temps en fournée.
(Tiré de Tyagi et Couillard, 1987b)

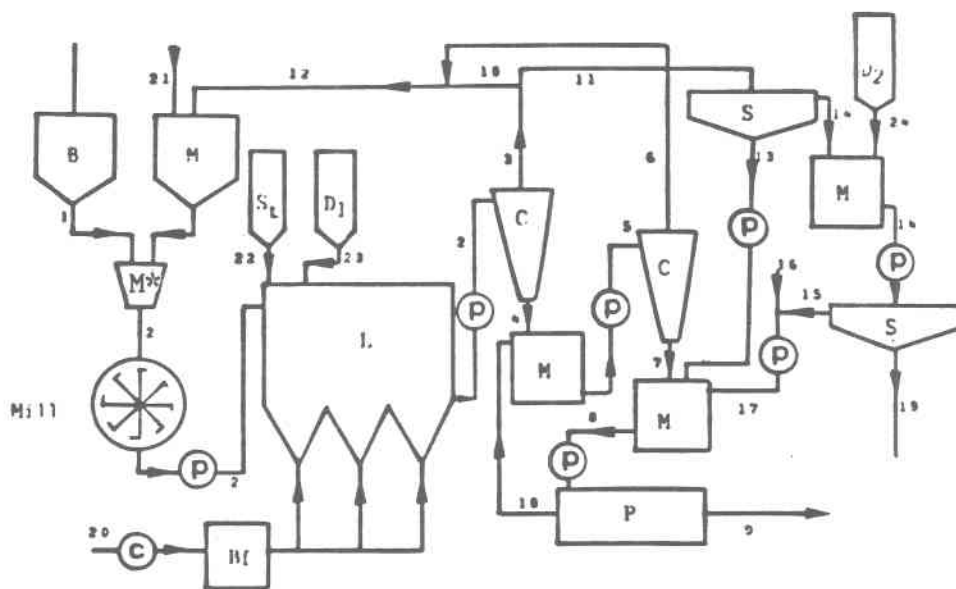


Figure 2.6: Schéma du procédé choisi pour la désulfuration du charbon
(Tiré de Bos et al., 1986)