

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 résiduelles	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 résiduaire 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