

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**

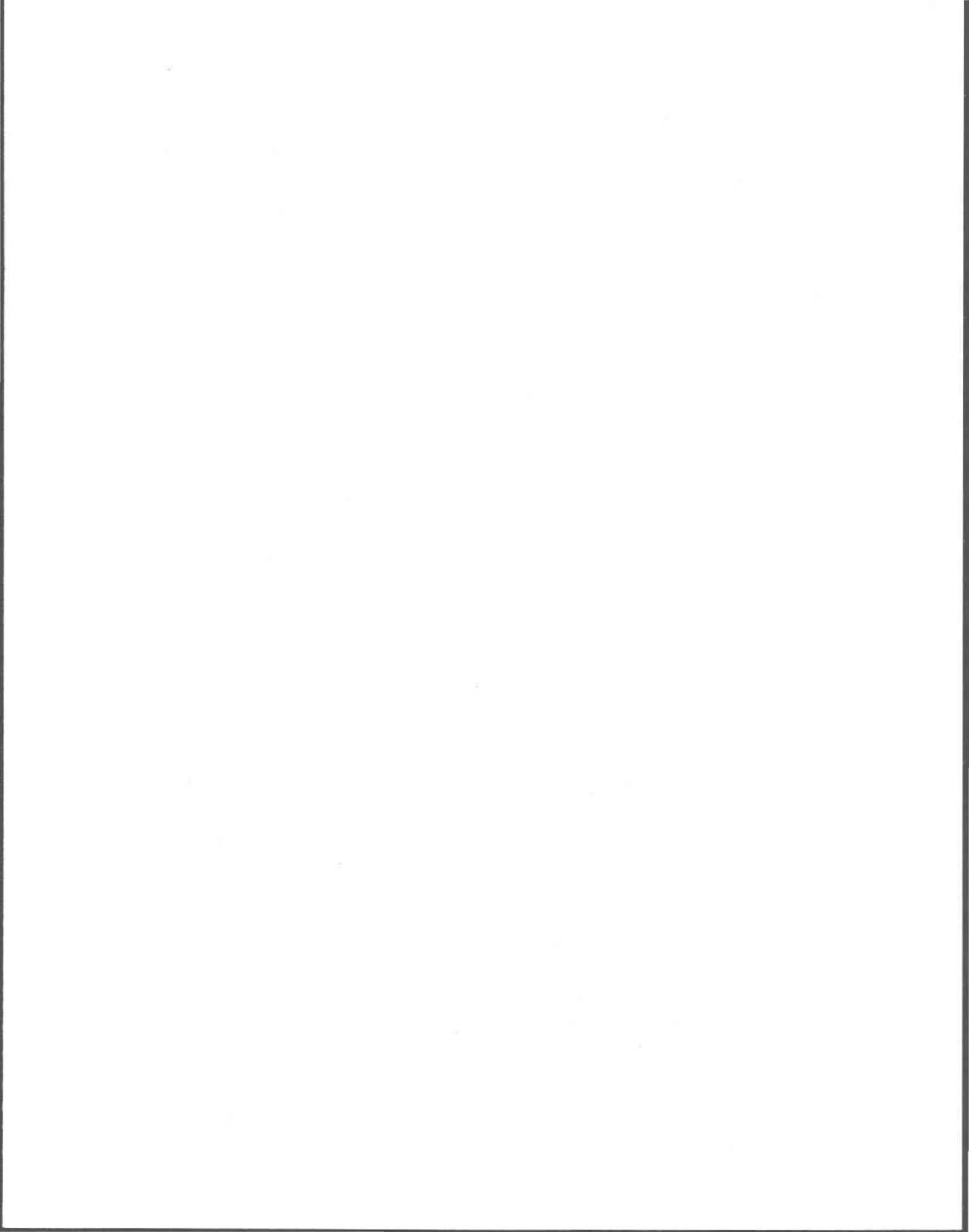
par

**Pascale Vachon
B. Sc. Microbiologie**

**Essai de lixiviation de l'aluminium contenu dans les boues rouges
par voies chimique et biologique**

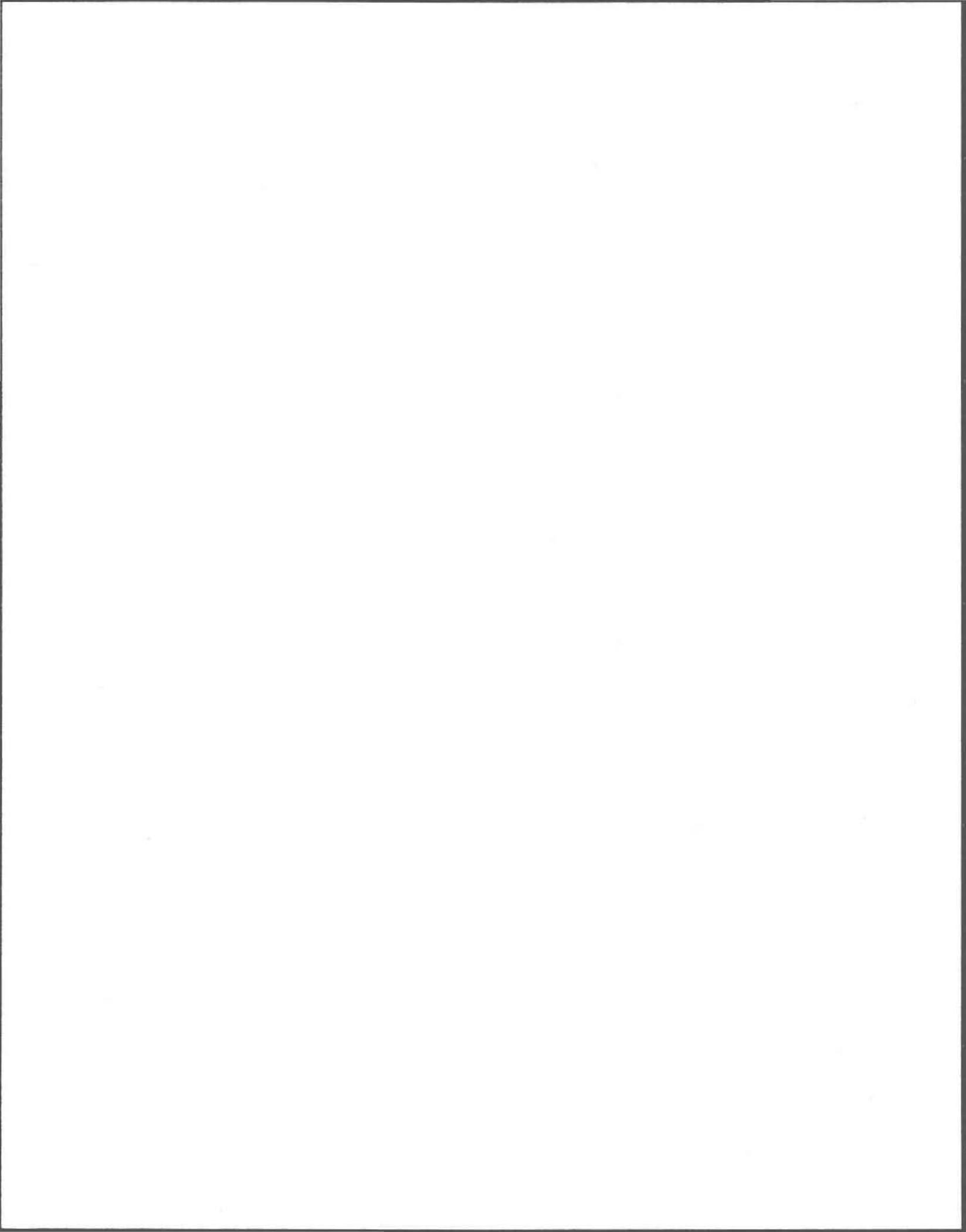
avril 1992

© Droits réservés Pascale Vachon 1992



REMERCIEMENTS

Beaucoup de personnes m'ont aidée dans la réalisation de ce projet de maîtrise, soit par leur support académique, leurs connaissances en informatique, leur expérience de techniques de laboratoire, etc. Afin que tous se sentent aussi importants les uns que les autres, je mentionnerai leurs noms en ordre alphabétique: Dr.Jean-Christian Auclair, Jean-François Blais, Michèle Bordeleau, Dr.Peter Campbell, Albert Craig, Dr.André Tessier, Dr.Kwat Thé et Kevin Wilkinson. Je m'en voudrais de ne pas faire une mention spéciale à mon directeur de maîtrise, Dr.R.D.Tyagi, pour ses idées, son support académique et financier, de même qu'à mon ami Jean-François et à mes parents pour leurs encouragements soutenus. Merci beaucoup à tous.



RESUME

La lixiviation chimique et biologique de l'aluminium (Al) contenu dans les boues rouges a été étudiée. Des solutions d'acides sulfurique (12N), citrique (1.25N) et oxalique (1.25N) ont été utilisées pures ou en mélanges durant les essais chimiques. La plus haute concentration d'Al solubilisée a été de 13530 mg/L (96% de solubilisation) lorsqu'une proportion 2:1 d'acide citrique et d'acide oxalique suivie d'un abaissement du pH à 1.5 avec du H₂SO₄ a été utilisée. Les essais biologiques ont été faits en utilisant des thiobacilles indigènes de différentes boues municipales, des souches pures de champignons et des microorganismes indigènes isolés des dépôts de boues rouges de l'aluminerie Alcan d'Arvida (Québec). Tous les microorganismes ont été testés pour leur capacité à produire des acides et pour leur aptitude à lixivier l'Al en présence de quantités croissantes de boues rouges. Des recyclages des lixiviats ont aussi été faits pour augmenter la concentration de l'Al en solution. Les thiobacilles ont solubilisé 6270 mg/L d'Al en présence de 5% v/v de boues rouges et 1% p/v de soufre en recyclant le lixiviat plusieurs fois. Plusieurs champignons ont été cultivés dans un incubateur-agitateur à 200 rpm et à 28°C en milieu Sabouraud (*A.niger*, *T.viridae* et *P.notatum*) et en milieu PDB (*P.simplicissimum*). *P.simplicissimum* a donné la meilleure solubilisation de l'Al (1880 mg/L ou 56% de solubilisation) à une concentration initiale de 3% v/v de boues rouges. L'Al a aussi été solubilisé jusqu'à une concentration de 10580 mg/L (75% de solubilisation d'une concentration initiale de 10% v/v de boues rouges) en utilisant les acides produits par *P.simplicissimum*, cultivé sur milieu PDB, comme agents lixivants. Des petites particules ferreuses ont été observées à la fin du procédé.

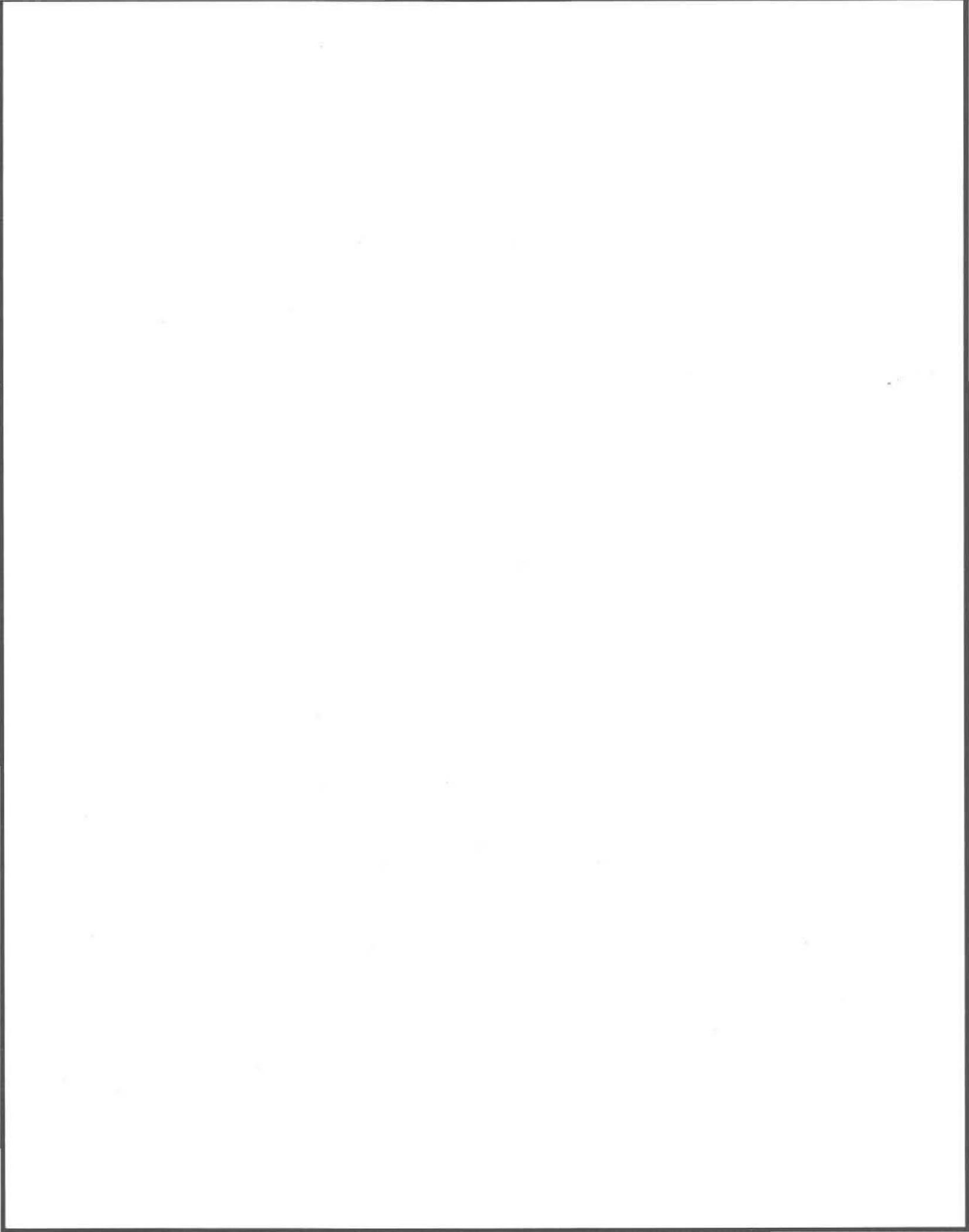
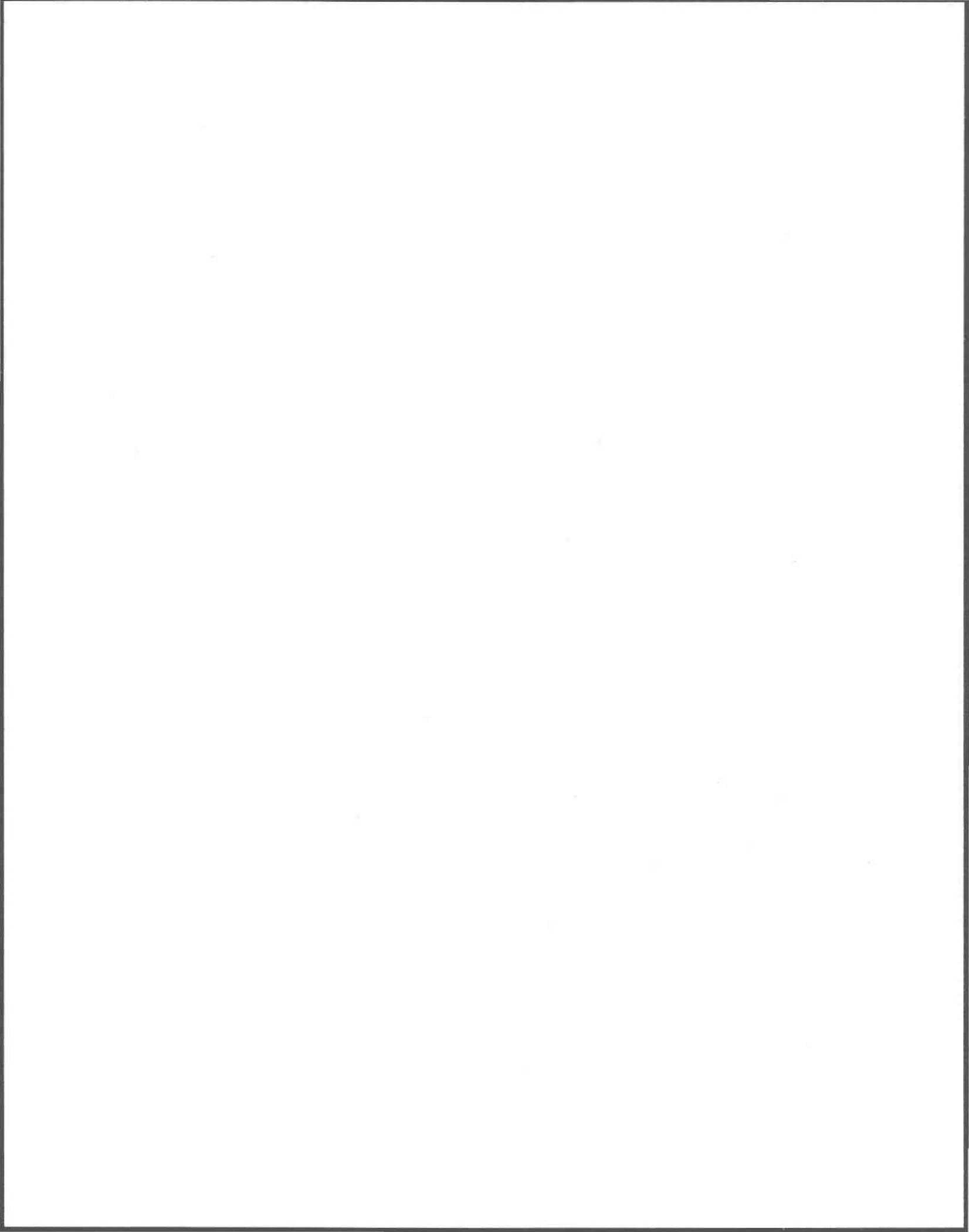


TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
REMERCIEMENTS.....	i
RESUME.....	iii
TABLE DES MATIERES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES FIGURES.....	xiii
CHAPITRE I- INTRODUCTION GENERALE.....	1
1.1 Les boues rouges.....	3
1.1.1 Définition, provenance et caractéristiques	3
1.1.2 Problématique.....	6
1.1.3 Littérature.....	9
1.2 La lixiviation.....	11
1.2.1 La lixiviation biologique.....	12
1.2.1.1 Les thiobacilles.....	12
1.2.1.2 Les microorganismes hétérotrophes.....	16
1.2.2 La lixiviation chimique.....	20
1.3 Objectifs	22

	<u>Page</u>
3.2 Essais biologiques.....	69
3.2.1 Adaptation des microorganismes.....	69
3.2.1.1 Thiobacilles en culture pure.....	69
3.2.1.2 Thiobacilles indigènes.....	69
3.2.1.3 Champignons en cultures pures.....	74
3.2.1.4 Microorganismes indigènes des dépôts de boues rouges.....	76
3.2.2 Rendement de lixiviation de l'aluminium et de quelques autres métaux tels: Si, Ti, Fe, Na et Ca.....	80
3.2.2.1 Thiobacilles indigènes.....	80
3.2.2.2 Champignons en cultures pures.....	85
3.2.2.2.1 Pouvoir lixiviant des acides microbiens	86
3.2.2.3 Microorganismes indigènes des dépôts de boues rouges.....	91
DISCUSSION GENERALE.....	93
CONCLUSIONS.....	99
SUGGESTIONS POUR DES TRAVAUX FUTURS	101
BIBLIOGRAPHIE.....	103
ANNEXES.....	115

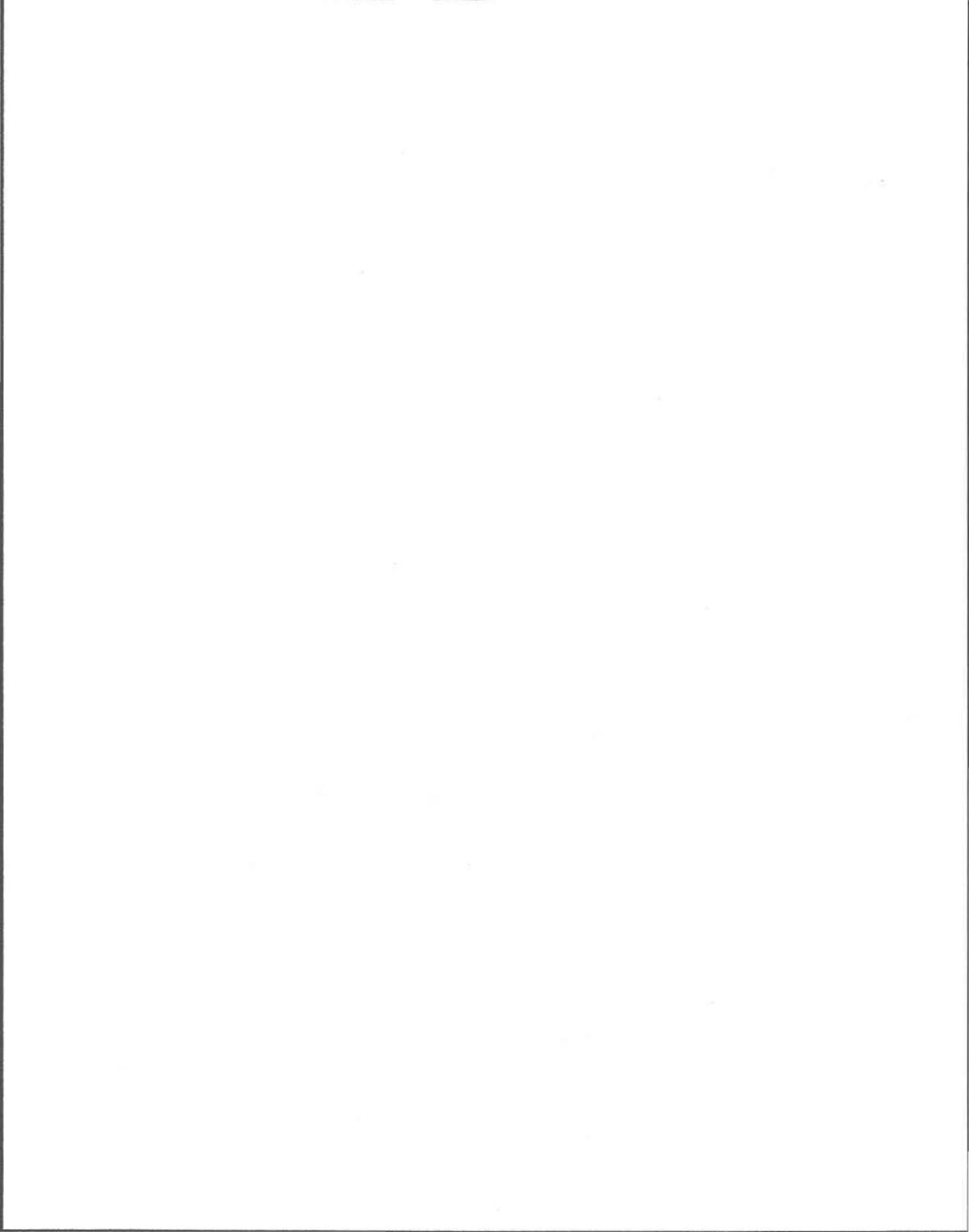


LISTE DES TABLEAUX

	<u>Page</u>
Tableau I	Composition des boues rouges relevée dans la littérature.....5
Tableau II	Caractéristiques physiques des boues rouges.....5
Tableau III	Concentrations maximales d'ions métalliques auxquelles résiste <i>T.ferrooxidans</i>14
Tableau IV	Travaux effectués sur la lixiviation chimique et /ou biologique de l'aluminium.....23
Tableau V	Composition des boues rouges par analyse à fluorescence- X sur perles.....28
Tableau VI	Caractéristiques physiques des boues d'épuration municipales30
Tableau VII	Estimations des coûts en acides pour extraire une tonne d'aluminium à partir de boues rouges avec une efficacité de solubilisation de 75%.....42
Tableau VIII	Modules de silice (M_{Si}) calculés pour quelques acides organiques en présence de H_2SO_4 12N.....44
Tableau IX	Convention d'écriture pour les Figures 8 à 13.....45
Tableau X	Modules de silice calculés lors des recyclages de lixiviat effectués avec l'acide citrique 1.25N et l'acide sulfurique 12N.....49
Tableau XI	Cinétique de solubilisation du fer (mg/L) en fonction pH et des acides62
Tableau XII	Cinétique de solubilisation de la silice (mg/L) en fonction pH et des acides62

	<u>Page</u>
Tableau XIII Cinétique de solubilisation du titane (mg/L) en fonction pH et des acides.....	63
Tableau XIV Cinétique de solubilisation du sodium (mg/L) en fonction pH et des acides	63
Tableau XV Cinétique de solubilisation du calcium (mg/L) en fonction pH et des acides.....	64
Tableau XVI Concentrations de Fe, Si, Ti, Na et Ca (mg/L) solubilisés lors des recyclages des lixiviats. Le pH final est ajusté à 1.5 ± 0.1 dans le cas des acides inorganiques et à 2.2 ± 0.1 pour l'acide citrique.....	68
Tableau XVII Concentrations (mg/L) de Fe, Si, Ti, Na et Ca mis en solution lors de la croissance de thiobacilles indigènes des boues D et G en présence de 5, 10 et 15% v/v de boues rouges.....	82
Tableau XVIII Modules de silice calculés pour les recyclages de lixiviats effectués avec la boue G.....	82
Tableau XIX Concentrations (mg/L) d'Al, Fe, Si, Ti, Na et Ca retrouvés dans les lixiviats des cultures d' <i>A.niger</i> , <i>P.simplicissimum</i> , <i>P.notatum</i> et <i>T.viridae</i> cultivés en présence de divers pourcentages (v/v) de boues rouges.....	88
Tableau XX Concentrations maximales (mg/L) de Fe, Si, Ti, Na et Ca solubilisés lors des essais de lixiviation avec les acides d' <i>A.niger</i> , de <i>P.notatum</i> , de <i>P.simplicissimum</i> et de <i>T.viridae</i> à 28°C, et des recyclages subséquents effec- tués avec <i>P.simplicissimum</i> , où le pH a été ajusté à 2.2 ± 0.1 avec du H ₂ SO ₄ 12N lors des 3 premiers recyclages et avec du HCl 12N lors des deux derniers.....	90

	<u>Page</u>
Tableau XXI Concentrations (mg/L) de Fe, Ti, Si, Na et Ca solubilisés à 60°C avec les acides d' <i>A.niger</i> , de <i>P.notatum</i> , de <i>T.viridae</i> et de <i>P.simplicisimum</i> avec ajustement du pH à 2.2 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....	91
Tableau XXII Concentrations (mg/L) de Fe, Ti, Si, Na et Ca solubilisés par la bactérie indigène isolée du lac-2 en présence de divers % v/v de boues rouges (lix.:lixiviation).....	92



LISTE DES FIGURES

	<u>Page</u>
Figure 1	Diagramme schématique du procédé Bayer.....4
Figure 2	Métabolisme simplifié de la production d'acide citrique par <i>Aspergillus niger</i>19
Figure 3	Structure du complexe acide citrique-aluminium selon Jackson (1982).....19
Figure 4	Comparaison entre les concentrations de métaux solubilisés (mg/L) avec du H ₂ SO ₄ 12N à divers pH.....40
Figure 5	Comparaison entre les concentrations (mg/L) de métaux solubilisés avec de l'acide citrique 1.25N à divers pH.....40
Figure 6	Comparaison entre les concentrations (mg/L) de métaux solubilisés avec de l'acide oxalique 1.25N à divers pH.....41
Figure 7	Concentrations d'aluminium (mg/L) solubilisé en fonction du pH et des acides utilisés: H ₂ SO ₄ 12N, acide citrique 1.25N et acide oxalique 1.25N.....41
Figure 8	Cinétique de solubilisation de l'aluminium (mg/L) avec différentes proportions d'acide oxalique (1.25N) et d'acide citrique (1.25N). Le pH est ajusté à 1.5±0.1 avec du H ₂ SO ₄ 12N.....50
Figure 9	Cinétique de solubilisation du fer (mg/L) avec différentes proportions d'acide oxalique (1.25N) et d'acide citrique (1.25N). Le pH est ajusté à 1.5±0.1 avec du H ₂ SO ₄ 12N.....50

	<u>Page</u>
Figure 10	Cinétique de solubilisation de la silice (mg/L) avec différentes proportions d'acide oxalique (1.25N) et d'acide citrique (1.25N). Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....51
Figure 11	Cinétique de solubilisation du titane (mg/L) avec différentes proportions d'acide oxalique (1.25N) et d'acide citrique (1.25N). Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....51
Figure 12	Cinétique de solubilisation du sodium (mg/L) avec différentes proportions d'acide oxalique (1.25N) et d'acide citrique (1.25N). Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....52
Figure 13	Cinétique de solubilisation du calcium (mg/L) avec différentes proportions d'acide oxalique (1.25N) et d'acide citrique (1.25N). Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....52
Figure 14	Cinétique de solubilisation de Al, Fe, Si, Ti, Na et Ca avec un mélange d'acide citrique et d'acide oxalique dans une proportion de 2:1. Le pH final est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....53
Figure 15	Cinétique de solubilisation de l'aluminium (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide citrique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....53
Figure 16	Cinétique de solubilisation du fer (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide citrique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....54
Figure 17	Cinétique de solubilisation de la silice (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide citrique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....54

	<u>Page</u>
Figure 18	Cinétique de solubilisation du titane (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide citrique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....55
Figure 19	Cinétique de solubilisation du sodium (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide citrique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....55
Figure 20	Cinétique de solubilisation du calcium (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide citrique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....56
Figure 21	Cinétique de solubilisation de l'aluminium (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide oxalique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....56
Figure 22	Cinétique de solubilisation du fer (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide oxalique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....57
Figure 23	Cinétique de solubilisation de la silice (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide oxalique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....57
Figure 24	Cinétique de solubilisation du titane (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide oxalique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....58
Figure 25	Cinétique de solubilisation du sodium (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide oxalique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....58
Figure 26	Cinétique de solubilisation du calcium (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide oxalique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....59

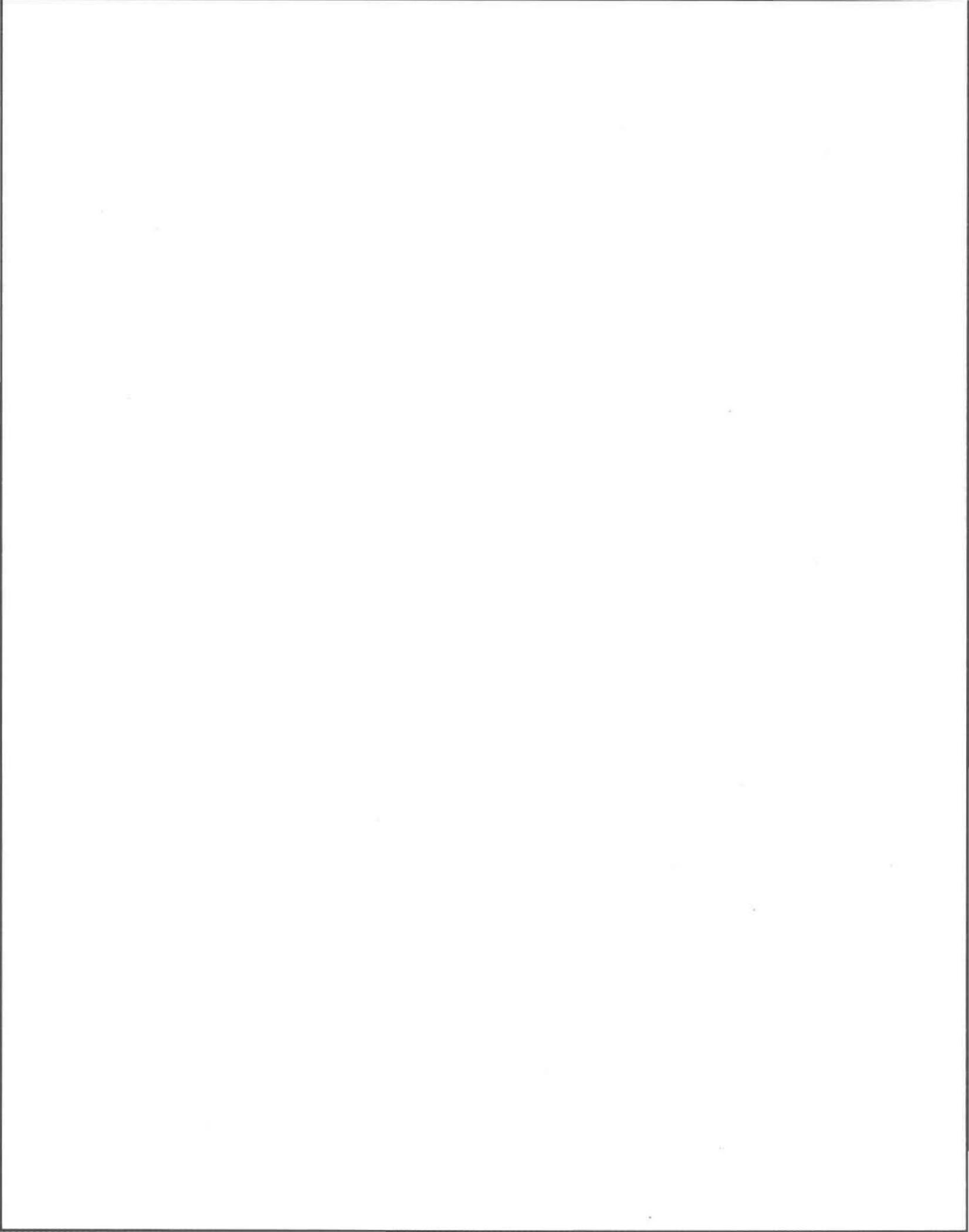
	<u>Page</u>
Figure 27	Comparaison entre les différentes concentrations de métaux (mg/L) retrouvés en solution dans le temps (heures), en présence de 100 mL de acide citrique 1.25N. Le pH final est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....59
Figure 28	Comparaison entre les différentes concentrations de métaux (mg/L) mis en solution dans le temps (heures), en présence de 100 mL d'acide oxalique 1.25N. Le pH final est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....60
Figure 29	Cinétique de solubilisation de l'aluminium (mg/L) à des pH < 4.5, ajustés avec du H_2SO_4 12N.....60
Figure 30	Cinétique de solubilisation de l'aluminium (mg/L) à des pH < 4.5, ajustés avec de l'acide citrique 1.25N.....61
Figure 31	Cinétique de solubilisation de l'aluminium (mg/L) à des pH < 4.5, ajustés avec de l'acide oxalique 1.25N.....61
Figure 32	Pouvoir lixiviant de l'acide citrique 1.25N et concentration de la quantité d'aluminium en solution en recyclant le lixiviat à 28°C. Le pH est ajusté à 2.2 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....64
Figure 33	Pouvoir lixiviant de l'acide sulfurique 12N et concentration de la quantité d'aluminium en solution en recyclant le lixiviat à 28°C. Le pH est ajusté avec à 2.2 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N (lix.:lixiviation).....65
Figure 34	Pouvoir lixiviant de l'acide chlorhydrique 12N et concentration de la quantité d'aluminium en solution en recyclant le lixiviat à 28°C. Le pH est ajusté avec à 2.2 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N (lix.:lixiviation).....65
Figure 35	Tolérance de <i>Thiobacillus thioparus</i> (ATCC 55127) à divers volumes de boues rouges (BR) en milieu 9K.....71

	<u>Page</u>
Figure 36	Adaptation de thiobacilles indigènes provenant de différentes boues municipales à croître en présence de 5% v/v de boues rouges (Tableau V pour la légende des boues municipales utilisées).....71
Figure 37	Adaptation de thiobacilles indigènes provenant de la boue D à croître en présence de 5% v/v de boues rouges.....72
Figure 38	Adaptation de thiobacilles indigènes provenant de la boue G à croître en présence de 5% v/v de boues rouges.....72
Figure 39	Adaptation de thiobacilles indigènes provenant de la boue G à croître en présence de 10% v/v de boues rouges.....73
Figure 40	Adaptation de thiobacilles indigènes de la boue D à croître en présence de 10% v/v de boues rouges.....75
Figure 41	Adaptation de thiobacilles indigènes de la boue D à croître en présence de 15% v/v de boues rouges.....75
Figure 42	Croissance d' <i>Aspergillus niger</i> en milieu Sabouraud en présence de divers pourcentages (v/v) de boues rouges (BR)77
Figure 43	Croissance de <i>Penicillium simplicissimum</i> en milieu PDB en présence de divers pourcentages (v/v) de boues rouges (BR).....77
Figure 44	Croissance de <i>Penicillium notatum</i> en milieu Sabouraud en présence de divers pourcentages (v/v) de boues rouges (BR).....78
Figure 45	Croissance de <i>Trichoderma viridae</i> en milieu Sabouraud en présence de divers pourcentages (v/v) de boues rouges (BR).....78
Figure 46	Test de production d'acides par les microorganismes présents dans les échantillons des lacs de boues rouges79
Figure 47	Croissance d'une bactérie non-identifiée provenant des abords du lac-2 en présence de divers pourcentages (v/v) de boues rouges (BR).....79

	<u>Page</u>
Figure 48	Comparaison entre les quantités d'aluminium solubilisé (mg/L) par les thiobacilles indigènes des boues municipales D et G, en présence de 5, 10 et 15 % v/v de boues rouges.....80
Figure 49	Croissance de thiobacilles indigènes provenant de la boue G lors de recyclages des lixiviats en présence de 5 % v/v de boues rouges (lix.:lixiviation).....84
Figure 50	Concentrations des métaux solubilisés (mg/L) par les thiobacilles indigènes de la boue G lors des recyclages des lixiviats et ce, en présence de 5 % v/v de boues rouges (lix.:lixiviation).....84
Figure 51	Concentrations (mg/L) d'aluminium mis en solution lors du test de vérification et de comparaison des pouvoirs lixivants des acides produits par <i>A.niger</i> , <i>P.notatum</i> , <i>P.simplicissimum</i> et <i>T.viridae</i> à 28°C. Le pH est ajusté à 2.2 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....89
Figure 52	Concentration de la quantité d'aluminium en solution par recyclage des lixiviats à l'aide des acides de <i>P.simplicissimum</i> , avec ajustement du pH à 2.2 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N (lix.:lixiviation).....89
Figure 53	Concentrations d'aluminium solubilisé (mg/L) à 60°C en utilisant les acides d' <i>A.niger</i> , de <i>P.notatum</i> , de <i>T.viridae</i> et de <i>P.simplicissimum</i> pour lixivier les boues rouges, avec ajustement du pH à 2.2 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.....92

CHAPITRE 1

- INTRODUCTION GENERALE -



CHAPITRE 1

INTRODUCTION GENERALE

1.1 Les boues rouges

1.1.1 Définition, provenance et caractéristiques

Le terme "boues rouges" désigne les déchets chimiques rejetés lors du procédé d'extraction alcaline de l'aluminium (procédé Bayer) à partir de la bauxite. Durant ce procédé, on additionne à cette dernière une quantité de soude caustique donnée et on chauffe sous pression le mélange obtenu, pour séparer une solution d'alumine de sodium (NaAlO_2), qui donnera éventuellement de l'aluminium, et un résidu solide appelé boues rouges. La Figure 1 montre plus en détails les diverses étapes du procédé Bayer.

Les compositions chimique et minéralogique des boues rouges varient en fonction de la bauxite utilisée dans le procédé, mais quelques caractéristiques restent sensiblement les mêmes. Parmi celles-ci, le pH très élevé des boues (12 - 13) et les fortes concentrations d'oxydes de métaux (aluminium, fer, silice et titane) en sont certainement les plus importantes. Le Tableau I donne un aperçu des différentes concentrations d'oxydes métalliques citées dans la littérature consultée et le Tableau II présente les principales caractéristiques physiques des boues rouges.

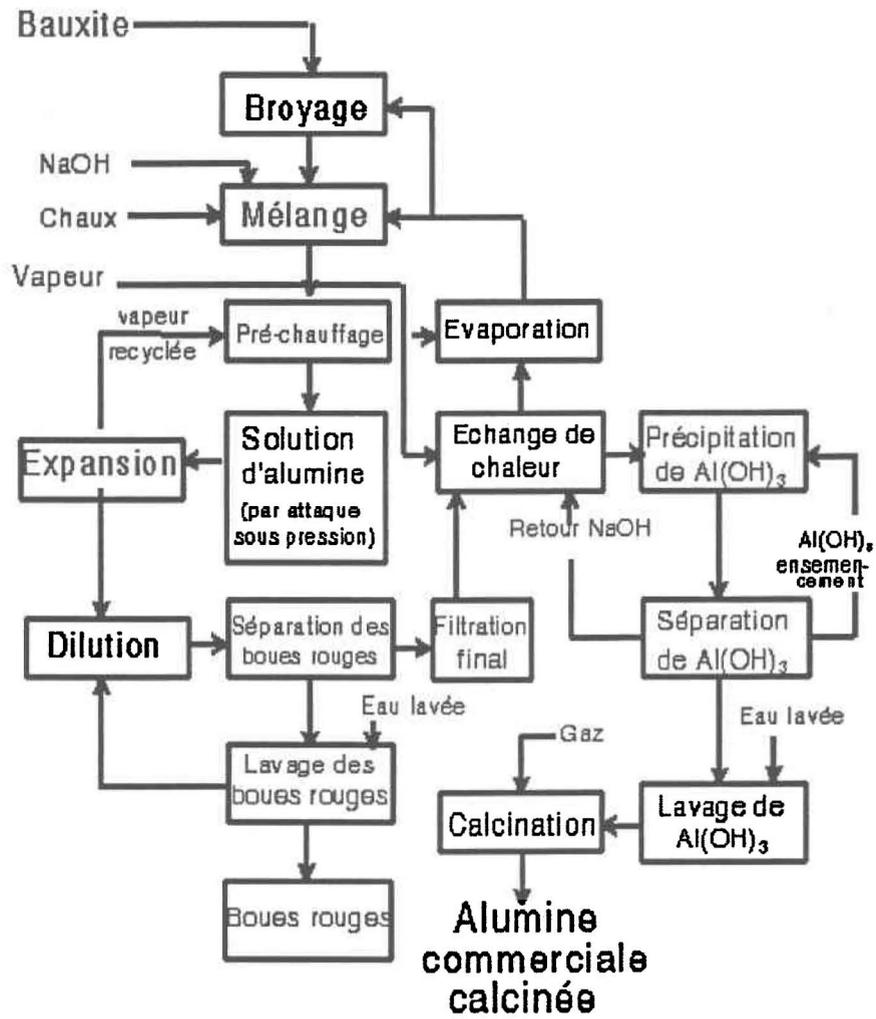


Figure 1 Diagramme schématique du procédé Bayer.

Tableau I Composition des boues rouges relevée dans la littérature.

Oxydes de métaux	Pourcentages (p/p)			
	Alcan Itée ^a 1990	Williams 1982	Patel 1985	Aggarwal 1977
Fe ₂ O ₃	20-38	17	20.7	21.6
Al ₂ O ₃	20-23	29	10.3	30.7
SiO ₂	8-20	19	9.7	7.0
TiO ₂	7-16	3	8.9	23.4
Na ₂ O	5-10	10	4.8	4.4
CaO	1-5	NC ^b	NC	Traces

^a : Fiche analytique obtenue de l'Alcan.

^b : Non-calculé

Tableau II Caractéristiques physiques des boues rouges.

Paramètres	Caractéristiques
pH	12-13
Poids sec	1030 g / L
Diamètre moyen des particules	< 200 microns
Texture	visqueuse
Odeur	caustique
Réactivité	stable

1.1.2 Problématique

Diverses façons de disposer des boues rouges sont pratiquées dans le monde, mais aucune n'est totalement sécuritaire pour l'environnement. Par exemple en France, en Allemagne et au Japon, plusieurs alumineries disposent des boues rouges en les pompant directement dans la mer à l'aide d'un pipeline. Pour être certain qu'elles ne remonteront pas à la surface, les sites choisis sont habituellement d'une profondeur minimale de 350 mètres. Ils sont assez grands pour contenir environ 30 milliards de mètres cubes de boues, c'est-à-dire assez pour être utilisés pendant quatre siècles (Thakur et Sant, 1983b).

Des études ont toutefois démontré qu'une zone de mortalité s'établit dans le centre de la crique, et que seulement les organismes capables d'offrir une résistance aux boues rouges réussissent à survivre près du dépôt. Les algues y seraient ainsi plus nombreuses que les poissons, ces derniers étant plus sensibles aux effets toxiques des boues rouges que les premières (Halsband et Halsband, 1972). De plus, lors d'une expérience de disposition des boues rouges dans la mer du Nord, où 15000 tonnes de ces résidus furent déversés dans la mer, une surface de 250 km² a été recouverte d'une mince couche de boue, les solides en suspension étant passés de 0.8-1.0 à 1.7 mg/L. Au cours d'un autre test avec des cages en filet contenant la morue *Gadus morrhua*, cette dernière a montré des taux de mortalité de 14 et 59% respectivement à 10 et 4 mètres au-dessus du site de déposition de seulement 3 tonnes de boues rouges et ce, dans un rayon de 400 mètres du dépôt, aucune morue n'étant morte au cours des contrôles (Thakur et Sant, 1983b). Paffenhoefer (1974) a montré que le plancton est également sensible aux boues rouges, en particulier à

cause de la présence d'oxydes de fer hydratés. D'après des études effectuées sur le copépode *Calanus helgolandicus* cultivé sur du phytoplancton, où de grandes quantités de boues rouges furent ingérées par ce dernier, il a été calculé qu'en plus de montrer une diminution du taux de croissance, du poids corporel et de la mobilité, la mortalité du copépode augmentait de 5 à 8 fois par rapport aux organismes témoins. D'autres études du même genre (Rosenthal *et al.*, 1972; Cole, 1973; Blackman et Wilson, 1974) ont aussi démontré les effets toxiques des boues rouges sur la flore et la faune marines.

Une autre méthode de disposition des boues rouges, pratiquée principalement aux Indes, au Canada et en Australie, consiste à épandre ces dernières sur un site terrestre, à laisser l'eau s'évaporer, puis à recouvrir le "lac", ainsi créé, de terre. Peu d'informations sont toutefois disponibles sur la pollution causée par cette pratique, sauf que les alcalis libres suintent à travers le sol et en affectent la fertilité (Thakur et Sant, 1983b). En Australie, Hinz (1979) a réussi à faire pousser des plantes sur des sites de dépôts de boues rouges (27 espèces sur un total de 47, dont seulement 8 avec un système racinaire de plus de 10 cm), mais il a dû au préalable mélanger de la terre aux 10 premiers centimètres de boues. De plus, le sol a dû être amendé avec un mélange de 1200 kg/hectare d'azote, de phosphore, de sodium, de zinc, de métaux traces et 300 kg/hectare de superphosphate. Des sommes d'argent importantes doivent donc être assignées à la réalisation de cette pratique.

De plus, il faut noter qu'aucune analyse sur l'accumulation et/ou la rétention des métaux provenant des boues rouges par les plantes étudiées n'a été effectuée.

Or, on peut supposer que, tout comme dans les milieux marins, la flore terrestre peut accumuler dans son cytoplasme les oxydes de métaux libres présents dans la solution alcaline de boues rouges, et que cette accumulation peut se propager, par le biais de la chaîne alimentaire, dans les divers paliers des écosystèmes présents (Rosseland *et al.*, 1990). Enfin, Williams et Handy (1982) ont trouvé que des bactéries, principalement des genres *Bacillus* et *Lactobacillus*, étaient présentes dans les lacs de boues rouges. Ces dernières, lorsqu'on leur procurait les nutriments nécessaires à leur développement massif, pouvaient non seulement croître dans le résidu, mais en abaisser le pH de 13 à 6 par la production d'acides organiques. La neutralisation des boues serait donc possible, mais nécessiterait des temps de traitement très longs soit: 100 ans par 20 mètres de résidu en profondeur.

Finalement, précisons que la production mondiale annuelle d'aluminium a été de 15.3 millions de tonnes en 1991¹ et que, pour chaque tonne d'aluminium mise en marché, approximativement deux tonnes de résidus (boues rouges) sont produites. Les alumineries sont probablement les seules industries métallurgiques à produire des résidus dont la quantité est deux fois supérieure au produit final, ce qui n'a rien d'enviable évidemment.

En plus des grands espaces requis pour entreposer ces résidus solides et des problèmes de perturbations environnementales associés à cet entreposage massif, des tonnes de métaux de valeur commerciale (Al, Fe, Ti, etc.) sont et seront perdues si les boues rouges demeurent inexploitées et mal gérées. C'est pourquoi il

¹ Le Lingot, vendredi 7 février 1992, page 9.

devient urgent de trouver un moyen de disposer, de recycler et/ou d'exploiter écologiquement ces résidus industriels embarrassants et polluants.

1.1.3 Littérature

Etant donné les énormes quantités de boues rouges dont doivent disposer les alumineries, la pollution qu'elles engendrent et leur grand potentiel d'utilisation, plusieurs tentatives ont été initiées pour développer des procédés de recyclage.

Ainsi, elles sont utilisées comme absorbants pour purifier des gaz polluants à la sortie des usines, spécialement pour l'absorption des oxydes de soufre et du H₂S (Schultz et Berber, 1970); comme constituants de matériel de construction de moindre qualité dont la demande est toujours croissante dans l'industrie tels: les briques (Tauber *et al.*, 1971), les agrégats (Kliemchen, 1969), la céramique (Aggarwal *et al.*, 1977), le ciment (Youh, 1974), le béton (Hayashi et Kato, 1974) et le pavage de routes (Beeching et Leslie, 1974); et comme catalyseur dans l'hydrogénation du charbon (Thakur et Sant, 1983a).

On pense aussi les utiliser comme coagulants dans le traitement de l'eau afin d'en extraire les phosphates (Couillard et Tyagi, 1986); en colonne pour enlever les bactéries et les virus des effluents secondaires (Goen *et al.*, 1991); comme agents anti-corrosifs dans la fabrication des peintures utilisées pour les bateaux (Thakur et Sant, 1983b) et comme agents neutralisants des déchets acides comme les résidus de gypse ou ceux du raffinage du dioxyde de titane (Glenister et Thornber, 1985).

Enfin, plusieurs chercheurs ont aussi essayé d'extraire des boues rouges des métaux divers, des pigments ou d'autres constituants utiles. Ainsi, Nishimoto

(1966) a mis au point un procédé de traitement des boues rouges pour en séparer les constituants comme du Fe_2O_3 , du TiO_2 , du SiO_2 et de l' Al_2O_3 , en utilisant du SO_2 gazeux à différentes concentrations pour traiter les boues. Autran (1967) a déposé un brevet d'invention dans lequel il décrit un procédé du même genre pour tirer des boues rouges la totalité des composants et en utiliser les produits retirés tels des oxydes de fer et de titane, un gel de silice, de l'alumine, du plâtre et un pigment blanc analogue au lithopone et ce, en traitant les boues avec du H_2SO_4 , du carbonate de soude, de la chaux, etc.

La majorité des études qui traitent des boues rouges sont rédigées en japonais, en chinois, en allemand, en russe ou en hongrois et il est difficile de faire un tour d'horizon complet des recherches qui ont été effectuées sur celles-ci. Toutefois, Moodie et Hansen (1975) et Thakur et Sant (1983a,b) ont effectué des synthèses des usages des boues rouges (dont quelques-uns ont déjà été cités précédemment) et des procédés d'extraction du fer, de la silice, du titane, de l'aluminium, du vanadium et d'autres métaux contenus dans ces résidus industriels. Citons les procédés D.L.M., U.S., Guilini, Russe, Japonais, Lightbourne/Baetz, etc. A partir de ces révisions et des conclusions qu'ils en ont tirées, on peut dire que les procédés proposés jusqu'à maintenant apparaissent majoritairement assez efficaces, mais que leurs coûts d'opération sont souvent faramineux, et/ou les quantités de boues utilisées sont beaucoup trop petites par rapport aux quantités produites. De plus, les installations requises sont difficilement adaptables à une échelle industrielle, ou même praticables sur le site des alumineries où l'on dispose habituellement des boues rouges. C'est ainsi que les problèmes de disposition,

d'exploitation et de rentabilisation de ces résidus demeurent entiers, et qu'il est impératif de trouver une solution à ces derniers.

Etant donné les faibles coûts de production, la popularité toujours grandissante des biotechnologies et les résultats encourageants obtenus avec les boues municipales dans nos laboratoires (Tyagi, Couillard et Tran, 1988; Tyagi et Couillard, 1987; Tyagi, Couillard et Tran, 1990; Tyagi, 1991; Tyagi et Tran, 1991; Tyagi, Blais et Auclair, 1991a; Tyagi, Blais et Auclair, 1991b), nous anticipons pouvoir récupérer l'aluminium présent dans les boues rouges en lixiviant ces dernières.

1.2 La lixiviation

La lixiviation est la mise en solution des métaux constituant un solide donné (ex.: minerais, résidus industriels, résidus miniers) à l'aide d'acides qui abaissent le pH à moins de 3. Les acides utilisés sont ajoutés directement au solide à traiter (lixiviation chimique) ou ils sont produits par des microorganismes à partir d'un substrat énergétique ou constitutif (lixiviation biologique ou biolixiviation). Selon Brierley (1978), les principaux avantages de la lixiviation seraient:

- 1- Les coûts d'installation et d'opération peu élevés.
- 2- L'équipement de base facile à installer et à opérer.
- 3- Contrairement aux techniques classiques de pyrométallurgie, elle est applicable aux minerais à faible teneur en métaux et aux résidus industriels.
- 4- Elle engendre moins de pollution de l'air et/ou de l'eau que les procédés conventionnels.

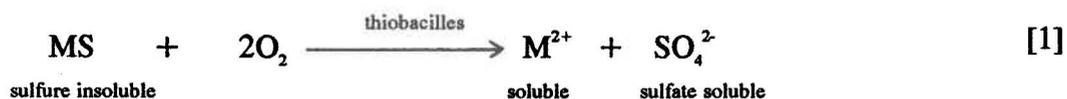
Voyons un peu plus en détails les deux types de lixiviation mentionnés plus haut.

1.2.1 La lixiviation biologique

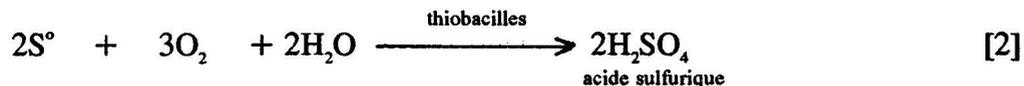
La lixiviation biologique est la dissolution des métaux d'un solide donné par l'utilisation directe d'un substrat constitutif comme source d'énergie. Toutefois, l'action des microorganismes peut aussi être indirecte. C'est alors l'action d'un ou de plusieurs produits métaboliques des microorganismes utilisés (ex.: les acides produits) qui permet la mise en solution des métaux. Deux types de microorganismes sont couramment employés pour effectuer la lixiviation biologique: les bactéries du genre *Thiobacillus* et les hétérotrophes producteurs d'acides organiques.

1.2.1.1 Les thiobacilles

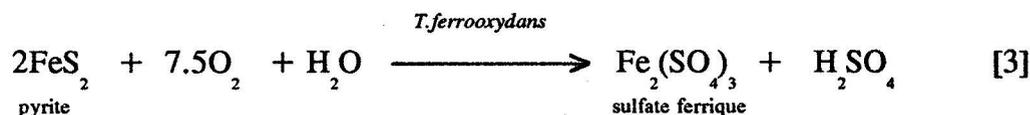
Ces bactéries chimiolithotrophes Gram négatives sont aérobies. Leur source énergétique principale provient de l'oxydation d'un ou de plusieurs composés réduits du soufre, incluant les sulfures, le thiosulfate, les polythionates, les thiocyanates et le soufre élémentaire. Les sulfates sont les produits finaux de l'oxydation de ces composés. La réaction peut être simplifiée par l'Equation 1 lorsqu'il s'agit d'une lixiviation directe:



par l'Equation 2:



ou les Equations 3 et 4 lorsqu'il s'agit d'une lixiviation indirecte :



La réaction de l'Equation 2 peut être induite par des espèces telles: *T.thioparus*, *T.intermedius*, *T.thiooxidans* et *T.ferrooxidans*. Tandis que les trois autres réactions décrites sont possibles grâce à l'action de *Thiobacillus ferrooxidans*. Notons que le sulfate ferrique est un oxydant puissant qui est capable d'oxyder une grande variété de sulfures de métaux, et c'est pourquoi cette bactérie est largement utilisée pour la lixiviation.

Le pH optimum de croissance des thiobacilles se situe entre 2 et 8, et la température optimum entre 20 et 43°C. On les retrouve principalement dans le sol, aux endroits où les composés soufrés oxydables sont abondants. Notons aussi que les thiobacilles sont souvent résistants aux ions métalliques, ce qui leur donne des taux d'efficacité et d'adaptation très intéressants. Le Tableau III donne les

concentrations maximales d'ions métalliques auxquelles peut résister *Thiobacillus ferrooxidans* .

Tableau III Concentrations maximales d'ions métalliques auxquelles résiste *Thiobacillus ferrooxidans* .

Métaux	Concentrations maximales (g / L)
Zinc (Torma <i>et al.</i> , 1972)	120
Aluminium (Brierley, 1978)	10
Cobalt (Torma, 1975)	30
Cuivre (Groudev et Groudeva, 1981)	60
Manganèse (Brierley, 1978)	10
Nickel (Torma, 1975)	70

Ces microorganismes ont ainsi été utilisés pour extraire du zinc et du cuivre de divers résidus industriels (Ebner, 1977); pour solubiliser du zinc de la sphalérite (Ballester, 1990); du vanadium de minerais d'uranium (Ehrlich, 1990); du nickel à partir de millérite (Duncan, 1964) et du cuivre, du chrome, du zinc et du vanadium de résidus de presses (Bosecker, 1986). On les a aussi récemment utilisés pour débarrasser les boues municipales des métaux lourds qui les contaminaient et empêchaient leur épandage sur des sols agricoles (Tyagi, Couillard et Tran, 1988; Tyagi et Couillard, 1987; Tyagi, Couillard et Tran, 1990; Tyagi et Tran, 1991; Tyagi, Blais et Auclair, 1991a; Tyagi, Blais et Auclair, 1991b).

Il a été démontré que des thiobacilles indigènes sont présents dans les boues municipales et qu'un apport en soufre élémentaire permet, via la production d'acide sulfurique (Equation 2), la mise en solution de plusieurs métaux qui excèdent fréquemment les normes environnementales de disposition. Ces thiobacilles indigènes sont présents en deux populations distinctes: la première comprend surtout des thiobacilles non-acidophiles principalement de l'espèce *T.thioparus* qui abaisse le pH de 9 à 4, tandis que la deuxième population est surtout constituée de *T.thiooxidans*, une souche dite acidophile qui succède à la première et contribue à la diminution du pH jusqu'à moins de 1.5. C'est cet abaissement du pH qui permet la mise en solution des métaux contenus dans les boues municipales, par production de sulfates de métaux solubles et/ou d'ions métalliques libres.

Etant donné que les boues rouges ne contiennent à peu près pas d'éléments nutritionnels qui permettraient la croissance de microorganismes, nous avons pensé utiliser les boues municipales comme source de nutriments (N, P, éléments traces) pour supporter la croissance des thiobacilles indigènes. En apportant du S° au milieu ainsi créé, on induit la production de H₂SO₄ par les thiobacilles (Equation 2), et donc la mise en solution de l'aluminium présent dans les boues rouges. Une augmentation progressive de la concentration de boues rouges permettra d'acclimater les bactéries à celles-ci, et ce jusqu'à l'obtention d'une proportion boues municipales/boues rouges minimale. Des essais avec des thiobacilles en cultures pures ont aussi été effectués en milieu synthétique pour comparer: 1) les degrés d'adaptation et 2) la solubilisation de l'aluminium entre les deux types de thiobacilles.

1.2.1.2 Les microorganismes hétérotrophes

Contrairement aux chimiolithotrophes, ces microorganismes dérivent leur énergie de réactions cataboliques comme l'oxydation des glucides, des acides aminés, des acides gras, etc. Durant la lixiviation, ce sont les produits du métabolisme aérobie (ou anaérobie) de ces composés qui sont responsables de la mise en solution des métaux d'un solide donné. Habituellement, ces produits métaboliques sont des acides organiques comme l'acide citrique, l'acide oxalique ou l'acide 2-cetoglutonique.

Par exemple, chez *Aspergillus niger*, la production d'acide citrique, responsable en majeure partie de la lixiviation des métaux, peut se faire via le cycle de Krebs. Il y a production de cet acide durant les phases de croissance et de reproduction du champignon. Même si cette accumulation d'acide n'est pas tout à fait comprise, on illustre cette dernière à l'aide d'un schéma du type de celui de la Figure 2. L'acide citrique ainsi produit est responsable de l'abaissement du pH du milieu de culture aux environs de 2, ce qui permet la mise en solution des métaux d'un solide. De plus, l'acide citrique agit comme un agent chelateur qui complexe les dits métaux et les maintient en solution. Par exemple, en présence d'acide citrique, l'Al en solution peut se complexer sous trois formes différentes: AlL , $Al(OL)^-$ et $Al(OH)(OL)^{2-}$. Les constantes d'équilibre des réactions impliquées sont exprimées aux Equations 5, 6 et 7, où L signifie le ligand (l'acide citrique dans le cas présent):

$$k_1 = \frac{[AlL] [H^+]}{[Al^{3+}] [H_3L]} = 10^{-4.7} \text{ moles/L} \quad [5]$$

$$k_2 = \frac{[AlL]}{[Al(OL)^-][H^+]} = 10^{3.5} \text{ moles/L} \quad [6]$$

$$k_3 = \frac{[Al(OL)^-]}{[Al(OH)(OL)^{2-}][H^+]} = 10^{6.8} \text{ moles/L} \quad [7]$$

Pour des concentrations fixes d'Al et d'acide citrique en solution, le pH (ou la concentration d'ions H^+) déterminera donc le complexe prédominant en solution. Bien sûr, s'il y a d'autres métaux présents dans le milieu, ceux-ci pourront influencer la complexation de l'Al avec l'acide citrique. Les concentrations de chacune des espèces en solution et les calculs des constantes d'équilibre associées à toutes les réactions impliquées donneront la distribution des espèces en solution. Dans cette recherche, le programme de simulation d'équilibres chimiques MINEQL (Westall *et al.*, 1976) a été utilisé à quelques reprises afin de connaître la distribution théorique des espèces en solution dans les lixiviats obtenus.

Notons enfin que la complexation de l'acide citrique et de l'aluminium est maximale à un pH de 2.2 pour un ratio de 1:2 (Jackson, 1982) de ces deux composés. La structure du complexe ainsi formé, selon ce même auteur, est illustrée à la Figure 3.

D'autres produits secondaires du métabolisme des hétérotrophes sont rejetés dans le milieu et peuvent prendre part au processus de lixiviation (ex.: des

polysaccharides), mais l'étude de ces derniers a été négligée jusqu'à maintenant et peu d'information est disponible à ce sujet (Schinner et Burgstaller, 1989).

Tout comme les thiobacilles, certains hétérotrophes sont capables de résister aux ions métalliques en solution. Bosecker (1989) a trouvé que des souches de *Penicillium simplicissimum* n'étaient pas affectées par des concentrations de l'ordre de 1000 à 1500 mg/L de divers métaux. Après une période d'adaptation, quelques-unes de ces dernières résistaient à des teneurs de 10000 mg/L de Ni^{2+} , 6000 mg/L de Cr^{6+} et 6000 mg/L d' Al^{3+} . Même si le nickel a été rapporté comme étant un des éléments les plus toxiques pour *Aspergillus niger* (Avakyan, 1974), deux souches ont été adaptées à croître en présence de 1000 mg/L.

Les deux champignons mentionnés plus haut ont été les plus étudiés pour la lixiviation biologique à l'aide de microorganismes hétérotrophes. On les a ainsi utilisés pour solubiliser de la silice, du fer et du magnésium à partir de roches basaltiques avec *P. simplicissimum* (Silverman et Munoz, 1970); du titanium de différentes roches (ex.: du granite) avec *P. simplicissimum* (Silverman, 1971); des sulfures de métaux lourds avec *A. niger* (Wainwright et Grayston, 1986); du nickel, du fer et du manganèse de la serpentinite à l'aide de *P. simplicissimum* (Bosecker, 1989); du zinc de résidus de mines de cuivre avec *P. simplicissimum* (Schinner et Burgstaller, 1989) et du manganèse de MnO_2 avec *A. niger* (Paponetti *et al.*, 1989).

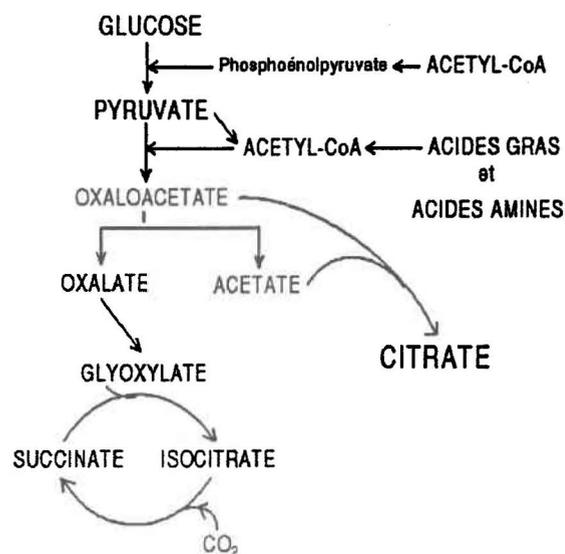


Figure 2 Diagramme simplifié de la production d'acide citrique par *Aspergillus niger*.

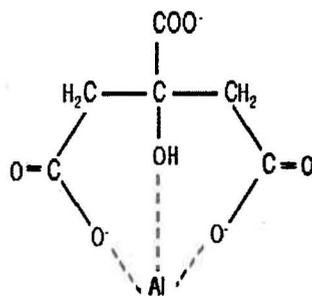


Figure 3 Structure du complexe acide citrique-aluminium selon Jackson (1982).

A partir de ces essais fructueux, nous essaierons de solubiliser l'aluminium contenu dans les boues rouges, en les introduisant en quantités croissantes dans les milieux de culture des champignons. Quatre souches seront ainsi testées: *Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*, *Penicillium notatum* et *Trichoderma viridae*. Afin d'avoir une idée du potentiel solubilisateur de ces dernières, nous avons aussi effectué quelques expériences pour vérifier les capacités lixiviantes des acides fongiques produits. Ainsi, si la culture des champignons en présence de boues rouges s'avère impossible ou pas assez efficace, mais que les acides produits sont reconnus comme de bons agents lixivants, il sera envisageable de cultiver les microorganismes séparément et d'utiliser seulement leurs acides pour solubiliser l'aluminium des boues rouges.

1.2.2 La lixiviation chimique

On procède habituellement à la lixiviation chimique en ajoutant à un solide donné une quantité suffisante d'acide pour abaisser le pH du mélange entre 1 et 3, dépendamment du ou des métaux à solubiliser. Les acides les plus communément utilisés sont l'acide sulfurique, l'acide citrique, l'acide oxalique et l'acide 2-cetoglutonique. Le premier a l'avantage d'être peu dispendieux, mais son action se limite à l'action des ions H^+ (pH) sur le solide à attaquer. Il faut donc de grandes quantités d'acide pour acidifier le milieu à de très bas pH, afin de réussir à produire des sulfates de métaux solubles ou des ions en solution. Les autres acides étant organiques, ils agissent comme des agents chélateurs au même titre que les acides produits par les microorganismes hétérotrophes. Les groupements chélateurs

organiques sont: -OH, -COOH, -C=O, -CH₃, -COOR, -NH₂ et R-NH, et agissent principalement sur les ions métalliques 2⁺ et 3⁺.

Bien qu'il en coûte habituellement plus cher d'effectuer une lixiviation chimique qu'une lixiviation biologique, la première est utile pour étudier les effets spécifiques d'un acide donné, de la température, du pH, etc., et permet souvent de lixivier plus de matériel à la fois, le facteur de la toxicité des métaux n'intervenant plus. C'est pourquoi des essais de lixiviation chimique de l'aluminium contenu dans les boues rouges ont été effectués avec les acides sulfurique, citrique et oxalique.

Différents pH ont été utilisés pour visualiser l'effet de ce dernier sur les degrés de solubilisation des métaux. Puisque selon McKenzie *et al.* (1987), un mélange d'acides organiques et minéraux permet de maximiser les effets du pH et de la chélation sur la lixiviation du nickel à partir de latérites, et du fait permet d'augmenter l'efficacité de la lixiviation, nous avons aussi fait des essais avec des mélanges d'acides citrique et/ou oxalique avec ajustement du pH final avec de l'acide sulfurique. Nous avons pu ainsi vérifier si les mêmes résultats pouvaient être obtenus en lixiviant des boues rouges de cette façon. Pour des expériences similaires, nous avons pu aussi comparer les résultats recueillis avec ceux des acides microbiens, ce qui nous a permis de voir si ces derniers excrètent d'autres produits métaboliques qui augmentent l'efficacité de la lixiviation.

Enfin, pour avoir une idée du temps minimum requis pour optimiser la concentration de l'Al en solution, la majorité des expériences mentionnées ont été contrôlées dans le temps, afin de suivre sa cinétique d'apparition dans les diverses conditions expérimentales testées .

Plusieurs travaux ont aussi été faits en relation avec la solubilisation de l'aluminium autant en lixiviation chimique que biologique. Comme on peut le constater (Tableau IV) un seul auteur, Bosecker (1989), a essayé de lixivier ce métal à partir des boues rouges et ce, avec un traitement chimique uniquement. Il est donc intéressant d'essayer de lixivier les boues rouges avec des microorganismes divers, hétérotrophes et chimiolithotrophes, ceci n'ayant pas été relevé dans la littérature consultée. De plus, des essais plus approfondis avec la lixiviation chimique sont aussi de mise, afin de vérifier si les résultats de Bosecker peuvent être améliorés (5500 mg/L d' Al^{3+} en solution).

Finalement, la composition chimique du lixiviat obtenu à la fin de la lixiviation, composition qui dépend de la sélectivité des acides utilisés à solubiliser les métaux contenus dans les boues rouges, déterminera s'il est possible ou non de recycler celui-ci dans le procédé Bayer pour récupérer l'aluminium solubilisé.

1.3 Objectifs

Deux objectifs principaux ont ainsi été identifiés pour ce projet de maîtrise:

1- Identifier un ou des microorganismes capables de produire des acides en présence ou en absence de boues rouges, dans le but de vérifier s'il serait possible de solubiliser l'aluminium qu'elles contiennent .

2- Faire des essais de lixiviation chimique sur les boues rouges avec des acides organiques, des acides inorganiques et des mélanges des deux, dans le but de vérifier quels seraient les acides les plus efficaces pour lixivier l'aluminium présent

dans les boues rouges et de comparer les résultats obtenus avec ceux des acides microbiens.

Tableau IV Travaux effectués sur la lixiviation chimique et /ou biologique de l'aluminium.

Auteurs	Matériel(s) lixivié(s)	Bactérie(s) utilisée(s)	Acide(s) produits(s) et/ou utilisé(s)	Qté initiale d'Al dans le matériel %p/p (mg/L)	Qté d'Al en solution % p/p (mg/L)
Silverman (1971)	Roches (ex:quartzite)	<i>Penicillium</i> ^b <i>simplicissimum</i>	Acide citrique	6.24 (312 ^a)	11.8 (34.5 ^a)
Groudev (1978)	Bauxite	Pop. mixte de <i>Bacillus</i> <i>circulans</i> ^b	ND	34.1 (ND)	62.2 (ND)
Mehta (1979)	Roches basaltiques	<i>Penicillium</i> <i>simplicissimum</i> ^b	Acide citrique	16.34 (5942 ^a)	19.8 (1176.5 ^a)
Groudev (1983)	Argiles activées	<i>Aspergillus</i> <i>niger</i> ^c	Acide citrique et acide oxalique	35.2 (ND)	37.4 (ND)
			Acide citrique, oxalique et ajout d'acides minéraux	35.2 (ND)	72.1 (ND)
			Acide citrique + ajout d'acide sulfurique	35.2 (17500 ^a)	73.4 (12845 ^d)
	Aucune	Acide citrique, oxalique et acides minéraux synthétiques	35.2 (ND)	49.1 (ND)	
	Argiles non-activées	<i>Aspergillus</i> <i>niger</i> ^c	Acide citrique + ajout d'acide sulfurique	35.2 (17500 ^a)	15.5 (2712.5 ^d)
Karavaïko (1989)	Bauxite	<i>Aspergillus</i> <i>niger</i> ^c	Acide citrique	52.5 (ND)	ND (1862)
Bosecker (1989)	Silicate de Ni	Aucune	Acide citrique	1.06 (1060)	31.4 (332)
	Boues rouges	Aucune	Acide oxalique	13.46 (13460)	40.0 (5500)

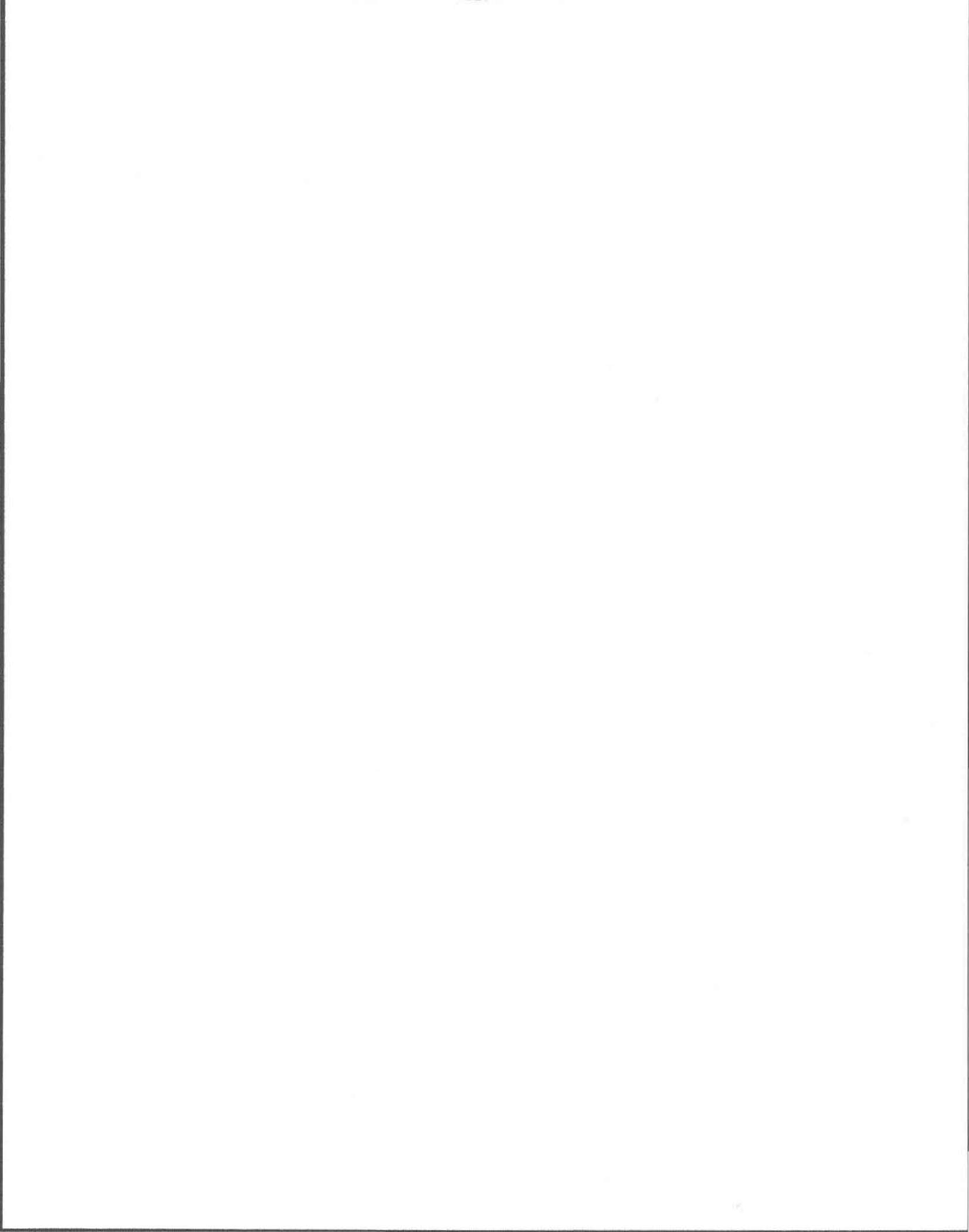
ND: Non-disponible.

a : Calculé à partir des données des articles mentionnés.

b : Présence du matériel lixivié dans le milieu de culture.

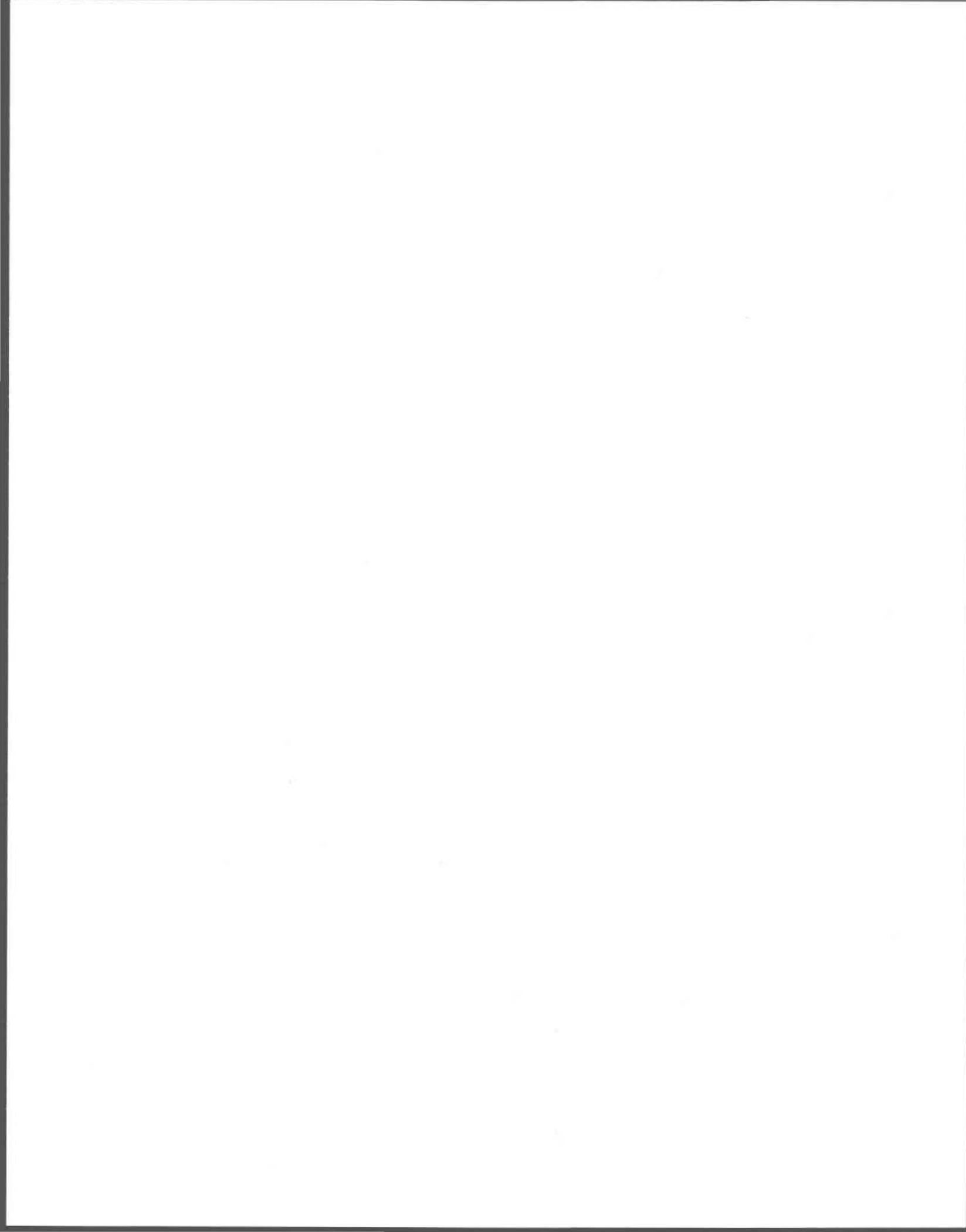
c : Utilisation des solutions acides produites par les microorganismes pour solubiliser le matériel.

d : Moyenne des résultats obtenus par l'auteur pour une gamme de matériel de même famille.



CHAPITRE 2

- MATERIEL ET METHODES -



CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODES

2.1 Analyse des boues rouges

Les boues rouges utilisées lors de ce travail de recherche ont été obtenues de l'aluminerie ALCAN à Arvida. Ce sont des boues de fin de procédé que l'on dit épaissies. L'analyse de leur contenu en éléments majeurs a été effectuée par fluorescence-X sur perles (Baush & Lomb/ARL, modèle 8420 XRF) et a donné les concentrations de métaux (% p/p en oxydes de métaux et en ions métalliques) inscrites dans le Tableau V. Puisque les analyses effectuées ne tenaient compte que des éléments majeurs, les concentrations de zinc, de vanadium, de chrome et de plomb ont été estimées à partir des données de Patel (1985,1986). Elles sont respectivement (en % p/p) de: 0.01, 0.38, 0.08 et 0.01. La mesure du poids sec des boues a été faite selon le protocole de APHA *et al.* (1989).

2.2 Essais de lixiviation chimique

Trois acides ont été testés pour leur pouvoir lixiviant sur les boues rouges, seul ou en combinaison les uns avec les autres: l'acide sulfurique (H_2SO_4 , 12 N), l'acide oxalique (1.25 N) et l'acide citrique (1.25 N).

Les lixiviations chimiques procèdent comme suit pour chacun des acides testés. Des solutions contenant 25 mL de boues rouges et 150 mL d'eau¹ sont

¹ Tous les essais ont été effectués avec de l'eau traitée à l'aide d'un système millipore.

Tableau V Composition des boues rouges par analyse à fluorescence-X sur perles.

Oxydes de métaux	Pourcentages (p / p)	Ions métalliques	Pourcentages (p / p)
Fe ₂ O ₃	31.60	Fe ³⁺	22.09
Al ₂ O ₃	20.61	Al ³⁺	10.91
SiO ₂	8.89	Si ⁴⁺	4.15
Na ₂ O	10.26	Na ²⁺	7.61
TiO ₂	6.23	Ti ⁴⁺	3.74
CaO	1.66	Ca ²⁺	1.18
SO ₃	0.01	S ⁶⁺	2.4 x 10 ⁻⁵
MgO	0.01	Mg ²⁺	6.0 x 10 ⁻⁵
P ₂ O ₅	0.08	P ⁵⁺	3.50 x 10 ⁻⁴
MnO	0.06	Mn ²⁺	4.98 x 10 ⁻⁴
K ₂ O	0.01	K ⁺	7.7 x 10 ⁻⁵
Perte au feu	21.13	-----	-----
Total	99.33	-----	-----

ajustées à des pH compris entre 13 et 1 en utilisant les acides ci-haut mentionnés. Le volume final est ensuite ajusté à 200 mL avec de l'eau. Les Erlenmeyers de 500 mL contenant ces mélanges sont ensuite placés sous agitation à 200 rpm et 28°C (agitateur modèle G24 de New-Brunswick Scientific). Aux pH < 4.5 des échantillons sont prélevés à 0, 3, 6, 9, 12 et 24 h. afin de suivre la cinétique de solubilisation des métaux, tandis qu'aux pH > 4.5, un seul échantillonnage a lieu après 24 heures. Les solutions sont ensuite traitées tel que décrit plus loin (2.4).

Lorsque des mélanges d'acides sont utilisés, des proportions de 2 parties d'acide citrique/1 partie d'acide oxalique, de même que des proportions respectives de 1/2 et 1/1, ou des quantités données d'un seul acide organique (25, 50, 75 et 100

mL) sont ajoutés à 25 mL de boues rouges et 125 mL d'eau. Le pH est ensuite abaissé à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N, et le volume final ajusté à 200 mL par ajout d'eau. Les Erlenmeyers sont incubés durant 24 h. dans les mêmes conditions que précédemment. Des échantillons des solutions sont prélevés à 0, 3, 6, 9, 12 et 24 h. et traités tel que décrit plus loin (2.4).

2.2.1 Pouvoir lixiviant des acides et recyclage des lixiviats

Les acides sulfurique et citrique ont été testés pour leur capacité à lixivier l'aluminium de même que le fer, la silice, le titane, le sodium et le calcium, selon le protocole décrit à la section 2.3.2.2, et ce, afin de comparer leur efficacité à celle des acides citrique et sulfurique produits par l'activité microbienne.

2.3 Essais de lixiviation biologique

2.3.1 Bactéries oxydant le soufre

2.3.1.1 Cultures pures de thiobacilles

Trois souches différentes de thiobacilles: *T.thioparus* (ATCC 55127 et ATCC 8158) et *T.intermedius* (ATCC 15466) ont étéensemencées dans 100 mL de milieu liquide 9K stérile (Silverman et Lundgren, 1959), contenant 1g (1% p\v) de soufre élémentaire en poudre sublimé et tyndallisé, auquel est ajouté 1 mL de boues rouges (1% v\v). L'incubation des cultures s'est faite dans un incubateur à agitation gyrotoire à 28°C et 200 rpm (incubateur modèle G24 de New-Brunswick Scientific) et ce, jusqu'à ce que le pH du milieu ait atteint une valeur comprise entre 2.0 et 3.0 (stabilisation du pH durant 4 jours). Les mesures de pH (± 0.1) ont été effectuées à partir d'échantillons de 3 mL prélevés aux 48 h. Lorsqu'il y a croissance, 10 mL d'inoculum de la culture précédente et 1% v/v de plus de boues

rouges sont introduits dans le milieu 9K (volume final de 100 mL). Une concentration de 1% p/v de S° était ensuite ajoutée, puis l'incubation effectuée dans les conditions décrites préalablement. Les ajouts de boues rouges ont été réalisés jusqu'à ce que la croissance soit devenue impossible, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas d'abaissement du pH après 4 à 5 jours d'incubation. Une solution témoin a été préparée en même temps que chacune des cultures en stérilisant le milieu à 121°C pendant 15 minutes après l'ajout des microorganismes.

2.3.1.2 Bactéries indigènes des boues d'épuration

Diverses boues d'usines d'épuration des eaux usées municipales du Québec ont été utilisées comme sources de thiobacilles indigènes et de quelques nutriments (N, P, éléments traces), le Tableau VI en donne les caractéristiques physiques.

Tableau VI Caractéristiques physiques des boues d'épuration municipale.

Code	Lieu	Type	pH _{initial}	Echantillonnage	Solides totaux (g/L)
A	St-Georges de Beauce	Sec. ^c	6.16	12-03-90	7.1
B	Valcartier	D.A.N. ^b	7.11	22-06-90	15.6
C	Black Lake	D.A. ^a	6.41	23-05-90	24.4
D	Cowansville	D.A.	6.62	12-03-90	30.4
E	Grandby	Sec.	6.62	12-03-90	14.3
F	Grandby	D.A.	6.92	12-03-90	31.3
G	Ste-Claire	D.A.	6.65	29-10-90	31.4

^aD.A.: Digestion aérobie

^bD.A.N.: Digestion anaérobie

^cSec.: Secondaire

Des volumes de 95 mL de chacune de ces boues sont placés dans des Erlenmeyers de 500 mL auxquels sont ajoutés 5 mL de boues rouges (5% v/v) et 1g (1% p/v) de soufre. Un échantillon de chaque boue auquel aucun soufre n'est ajouté est utilisé concomitamment comme culture témoin. L'incubation des boues se fait à 28°C et à une vitesse d'agitation de 200 rpm. Des échantillons de 3 mL sont prélevés aux 48 h. pour en mesurer le pH.

Lorsqu'il y a croissance des thiobacilles indigènes dans une boue municipale donnée en présence de 5% v/v de boues rouges (abaissement du pH de 9.0 à 3.0 environ), une période d'adaptation à ces dernières s'en suit (Blais *et al.*, 1991). Deux volumes de culture de 10 mL chacun sont prélevés. Au premier sont ajoutés: 85 mL des mêmes boues municipales, 5 mL (5% v/v) de boues rouges et 1% p/v de soufre; au second: 80 mL de boues municipales, 10 mL de boues rouges (10% v/v) et 1% p/v de soufre. L'incubation et les mesures de pH se font dans les mêmes conditions. L'adaptation aux boues rouges se fait donc par addition supplémentaire de 5% v/v de boues rouges, et par réplication de la culture précédente, ceci dans le but d'essayer de réduire le temps de lixiviation au minimum et ce, jusqu'à tolérance maximum des microorganismes aux boues rouges (absence d'acidification du milieu de culture).

En présence de croissance de thiobacilles indigènes dans une boue municipale donnée, la quantité minimale de boue nécessaire à la croissance de ces microorganismes (nutriments minimums) a été déterminée. Elle a ensuite été utilisée pour les cultures subséquentes. Pour ce faire, une série de cultures contenant respectivement: 20, 25, 30, 40, 50, 75 et 95% v/v de boues municipales et 5% v/v de boues rouges a été effectuée. Les balances de volumes de culture pour

obtenir un total de 100 mL de celles-ci sont ajustées par addition des volumes requis d'eau. L'incubation et le suivi du pH sont faits comme ci-haut mentionnés, et l'analyse des métaux lixiviés tel que décrit en 2.4. La concentration minimale de boues municipales choisie, c'est-à-dire celle qui a pu soutenir la croissance des thiobacilles indigènes, est celle qui a montré la même efficacité lixivante de l'Al (% de solubilisation) que la concentration maximale utilisée: soit 95% de boues municipales.

Avec la souche montrant la meilleure adaptation et le meilleur taux d'efficacité de solubilisation de l'aluminium, un recyclage du lixiviat a été effectué. Lorsque le pH se stabilise entre 1.3 et 1.5, un volume de 20 mL de la solution est conservé pour servir d'inoculum pour la culture suivante, puis le reste de la culture est centrifugé à 12000xg pendant 10 minutes. Le surnageant est récolté et un volume de 20 mL est traité tel que décrit en 2.4. A 100 mL du même surnageant est ajouté 60 mL (30% v/v) de la boue municipale utilisée, la quantité de boues rouges identifiée comme donnant le maximum d'efficacité, et 2.5 g (1% p/v) de soufre en poudre sublimé. Le volume final est ajusté à 250 mL avec de l'eau. L'incubation et le suivi du pH se font comme expliqués ultérieurement et le recyclage s'effectue jusqu'à l'obtention de la concentration maximale d'aluminium en solution, et/ou jusqu'à l'arrêt de la croissance des microorganismes.

2.3.1.2.1 Test d'adsorption de Al^{3+} sur les boues municipales

La solution complète non-centrifugée obtenue lors du dernier recyclage avec de l'acide citrique a été divisée en deux fractions égales. La première fraction a été centrifugée à 12000xg pendant 10 minutes et le surnageant récolté. A 100 mL de celui-ci et à 100mL de la deuxième fraction (non-centrifugée) furent ajoutés 6000

mg/L d'aluminium (ICP grade standard Al^{3+} dans une matrice HNO_3 à 2%). Les deux fractions ont été agitées à 200 rpm pendant 24 heures, après quoi 20 mL d'échantillon a été pris pour analyser les métaux en solution tel que décrit en 2.4.

2.3.2 Cultures pures de divers champignons

Quatre souches de champignons ont été testées, soient: *Aspergillus niger* (ATCC 10108), *Penicillium notatum* (ATCC 6275), *Trichoderma viridae* (ATCC 32098) et *Penicillium simplicissimum* (ATCC 48705). Des inocula de chacune d'elles sont ajoutés à 150 mL de milieu liquide stérile (Potato Dextrose Broth pour *P. simplicissimum* et Sabouraud liquide pour les autres souches) contenant 1%, 2%, 3% et 4% v/v de boues rouges (% p/v de solide situé entre 2 et 7). Les cultures sont ensuite incubées à 200 rpm et 28°C, jusqu'à abaissement du pH entre 2 et 3 (lecture sur des échantillons de 3 mL prélevés aux 48 h.). Un témoin composé du milieu de culture et de boues rouges (absence de microorganismes) est incubé en même temps. Lorsqu'il y a croissance du champignon, 20 mL de culture sont prélevés: 10 mL sont réintroduits dans 150 mL de milieu frais stérile contenant 1% v/v de boues rouges de plus que précédemment. Les dix autres mL sont filtrés pour l'analyse subséquente des métaux en solution (voir point 2.4). Les réinoculations sont effectuées jusqu'à ce que la croissance soit devenue impossible. Lorsque la concentration de boues rouges à laquelle croissent les champignons dépasse 3% v/v, le reste de la culture est traité comme expliqué au point suivant.

2.3.2.1 Recyclage des lixiviats

La culture restante (sauf 30 mL que l'on conserve à 4°C comme inoculum) est centrifugée (12000xg pendant 10 minutes), 50 mL du surnageant est ajouté à un

Erlenmeyer de 500 mL contenant 90 mL de milieu stérile liquide, 10 mL d'inoculum frais de la souche pure de microorganismes et la même quantité de boues rouges que dans la culture initiale centrifugée. L'incubation se fait encore dans les mêmes conditions jusqu'à ce que les champignons ne soient plus capables de croître.

2.3.2.2 Pouvoir lixiviant des acides produits

Les souches choisies ont aussi été testées pour le pouvoir lixiviant des acides et produits métaboliques qu'elles produisent, selon une adaptation du protocole décrit par Groudev (1983). Des cultures des champignons en milieu liquide incubées à 200 rpm, 28°C et ayant un pH final autour de 2.5, sont centrifugées à 12000xg pour 20 minutes. Le surnageant est récolté (100 mL) et 25 mL de boues rouges y sont ajoutés. Il est ensuite acidifié à un pH de 2.2 ± 0.1 avec une solution de H_2SO_4 12N et mis sous agitation à 200 rpm à une température ambiante de 28°C (ou 60°C pour un seul essai) pour une durée de 4 h. Afin de suivre la cinétique de solubilisation des métaux analysés, des échantillons de 20 mL ont été prélevés à des temps compris entre 0 et 4 h. Le pH est contrôlé et ajusté, si besoin est, tout au long de l'expérience. La solution est ensuite traitée comme mentionné en 2.4, afin d'évaluer les pourcentages de métaux lixiviés.

La souche la plus efficace lors de ces tests fût l'objet d'un recyclage de lixiviat. La solution est centrifugée (12000xg pendant 10 minutes), le surnageant, dont un échantillon a été préalablement pris pour analyse (section 2.4), est récolté (100 mL) et additionné à 100 mL de solution acidifiée à un pH <2.5 d'une culture du même champignon; 25 mL de boues rouges sont ensuite introduits dans la solution obtenue, le pH est ajusté à 2.2 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N et le volume final

ajusté à 250 mL avec de l'eau. Le tout est mis sous agitation, échantillonné et analysé comme décrit ci-haut. Le recyclage se poursuit jusqu'à l'obtention du maximum d'aluminium en solution.

L'acide citrique (1.25N) et l'acide sulfurique (12N) ont subi les mêmes manipulations afin de comparer leurs efficacités à celles des acides produits par les microorganismes testés. Dans ces cas-là, le surnageant des cultures est remplacé par 100 mL d'acide pour l'acide citrique et par le volume requis d'acide pour abaisser le pH à 1.5 ± 0.1 pour l'acide sulfurique. Etant donné les résultats obtenus avec les deux premiers acides choisis (Section 3.1.3), l'acide chlorhydrique (12N) a ensuite été testé de la même façon que l'acide sulfurique seul.

2.3.3 Souches indigènes des lacs de boues rouges

Deux séries d'échantillons ont été prélevées les 21 mai 1990 et 14 juin 1990, sur les terrains de l'industrie d'aluminium ALCAN à Arvida aux endroits où sont rejetées et entreposées les boues rouges (Annexe 1). Etant donné le mode d'enfouissement de ces dernières, les échantillons prélevés sont: des morceaux de terre en bordure de surfaces de boues rouges qui ont ruisselé à travers le sol les recouvrant; des prélèvements de la surface ruissellée elle-même (entre des fissures); des échantillons de l'eau des lacs de boues rouges et des berges des mêmes lacs. Tous les échantillons sont prélevés à l'aide d'une spatule et déposés dans des bocaux stériles de plastique ayant un volume d'un litre.

Au laboratoire, des morceaux d'environ 5 grammes de chacun d'eux sont déposés dans 100 mL de milieu PDB liquide (Potatoe Dextrose Broth) et incubés à 200 rpm et 28°C. La lecture du pH sur des échantillons de 3 mL du milieu de

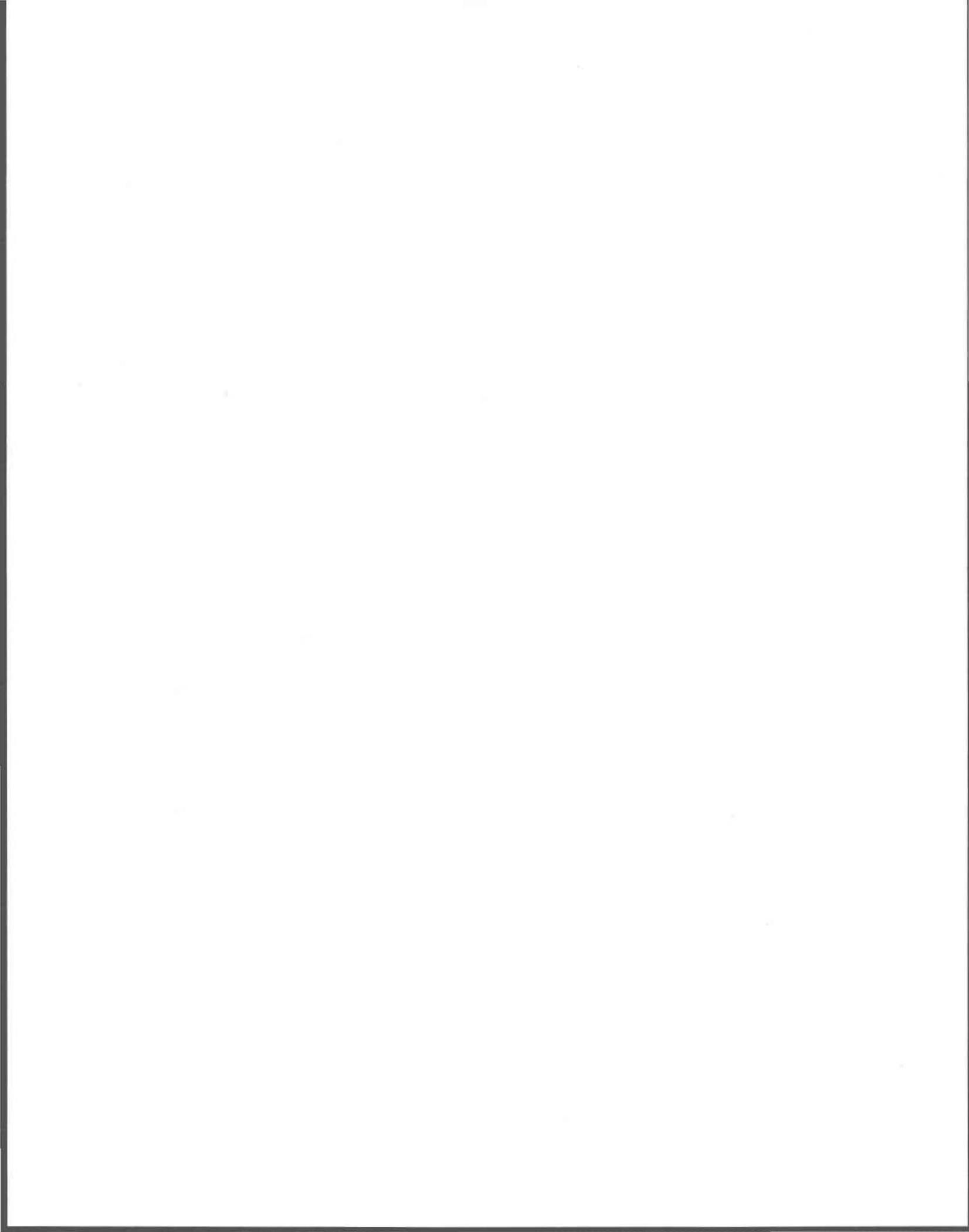
culture permet de détecter les souches productrices d'acides. Lorsque l'une d'elles est ainsi reconnue, les mêmes manipulations qu'en 2.3.2 sont effectuées.

2.4 Analyse du contenu en métaux lixiviés

Sur les cultures contenant des boues rouges et à partir des tests de lixiviation chimique décrits dans les sections précédentes, une analyse de divers métaux en solution a été faite. Les cultures et/ou les solutions acides sont centrifugées à 12000xg pendant 10 minutes. Des sous-échantillons de 10 mL de lixiviat sont récoltés, puis filtrés sur des filtres de 2.00 μm en polycarbonate (Nucléopore). Après un ajout de 0.5 mL d'HCl 12N (5% v/v), ils sont finalement analysés pour leur contenu en métaux au moyen d'un spectromètre à émission de plasma (ICP; modèle Atom Scan 25 de Thermo Jarrell Ash Corporation). Les métaux suivants ont été analysés aux longueurs d'ondes mentionnées: l'aluminium (309.2 nm), le fer (259.9 nm), la silice (251.6 nm), le titane (336.1 nm), le sodium (588.9 nm) et le calcium (393.3 nm) sont analysés en tout temps, tandis que le vanadium (292.4 nm), le magnésium (279.5 nm), le manganèse (257.6 nm), le zinc (213.8 nm), le chrome (267.7 nm), et le plomb (220.3 nm) ne l'ont été que lors de quelques tests seulement, afin de vérifier leur susceptibilité à être solubilisés.

CHAPITRE 3

- RESULTATS ET DISCUSSION -



CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Essais chimiques

3.1.1 Effets de quelques facteurs influençant le rendement de lixiviation

3.1.1.1 Les acides organiques et inorganiques utilisés et le pH

Lorsqu'on effectue une courbe de solubilité de l'aluminium (Al), du fer (Fe), du titane (Ti), de la silice (Si), du sodium (Na) et du calcium (Ca), en fonction du pH et des acides utilisés, on obtient des différences notables entre ces deux paramètres (Fig.4, 5 et 6). Ainsi, le début de la mise en solution des métaux énumérés se fait à un pH beaucoup plus bas avec le H_2SO_4 ($pH < 3.0$) qu'avec l'acide citrique et l'acide oxalique ($pH < 7.0$). La Figure 7 illustre cette différence marquée pour l'aluminium. On observe toutefois pour ce dernier que la quantité maximale solubilisée est à peu près la même aux pH montrant le plus d'efficacité pour chacun des acides soit: 11870 (85% de solubilisation) mg/L à pH 3.0 pour l'acide citrique, 10970 mg/L (78% de solubilisation) à pH 3.0 pour l'acide oxalique et 12130 mg/L (86% de solubilisation) à pH 1.0 pour l'acide sulfurique. Si l'on veut décider quel est l'acide qui nous permettra d'obtenir le coût de solubilisation le plus bas possible, on peut comparer ce qu'il en coûterait pour solubiliser une tonne d'Al à partir des boues rouges avec un taux de solubilisation de 75% en utilisant les trois acides testés. Les chiffres du Tableau VII (le H_2SO_4 et l'acide oxalique basés sur les prix de la compagnie Stanchem et l'acide citrique

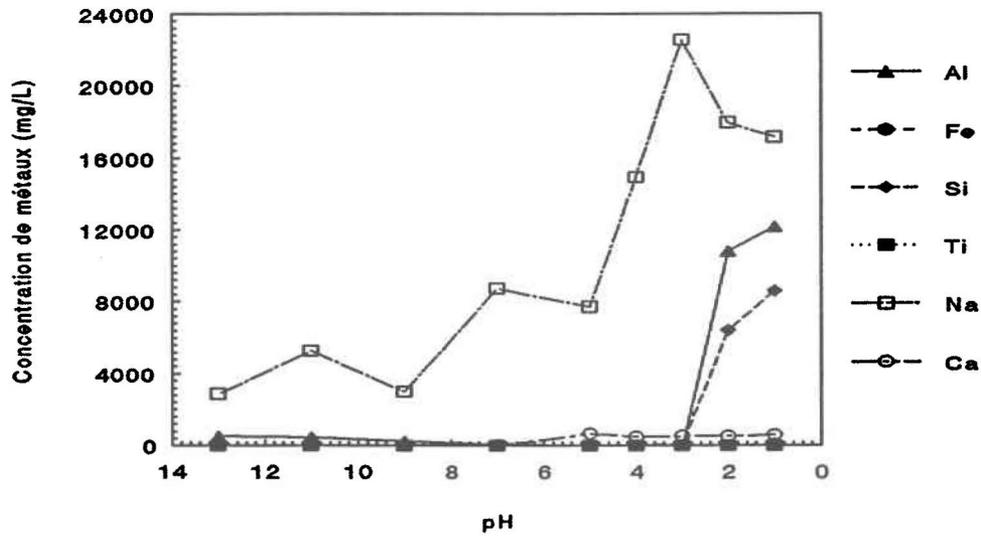


Figure 4 Comparaison entre les concentrations de métaux solubilisés (mg/L) avec du H₂SO₄ 12N en fonction du pH.

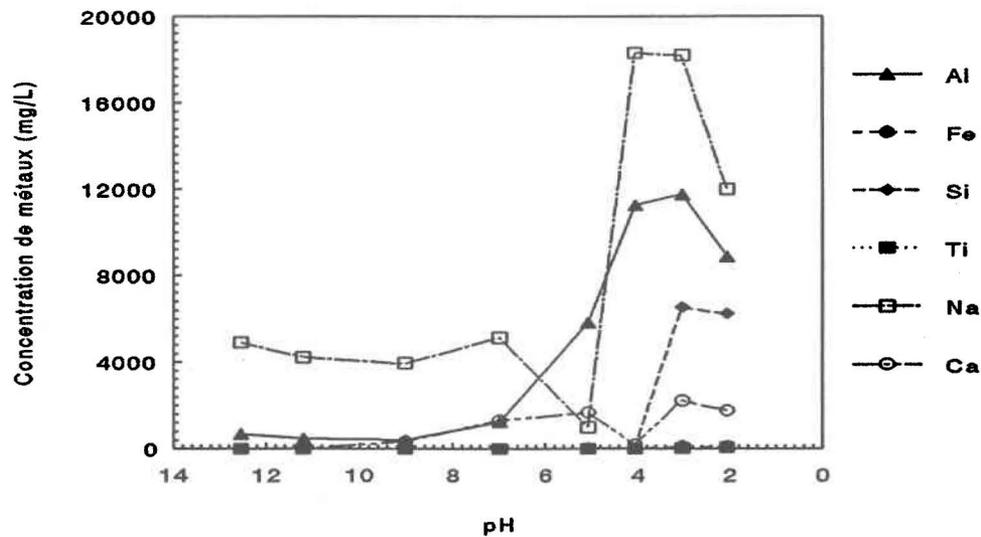


Figure 5 Comparaison entre les concentrations (mg/L) de métaux solubilisés avec de l'acide citrique 1.25N en fonction du pH.

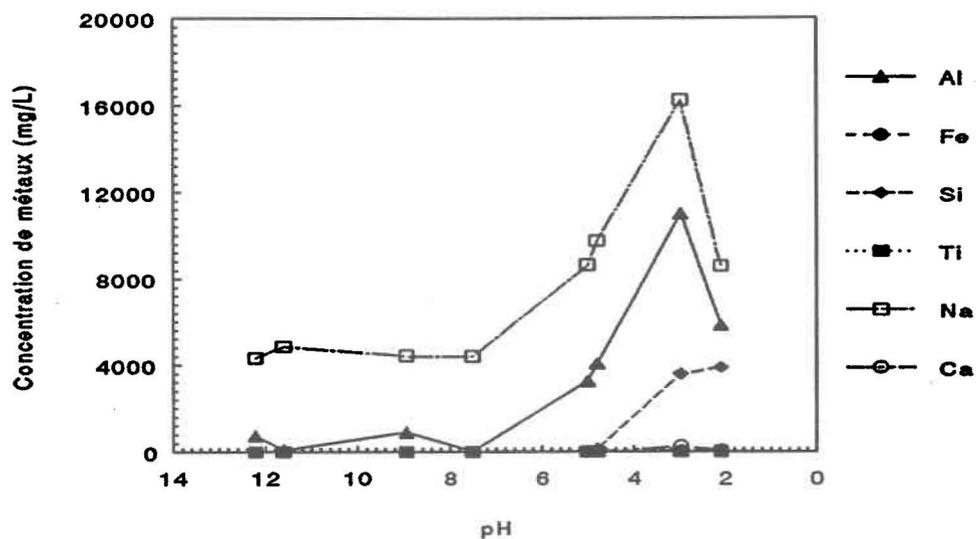


Figure 6 Comparaison entre les concentrations (mg/L) de métaux solubilisés avec de l'acide oxalique 1.25N en fonction du pH.

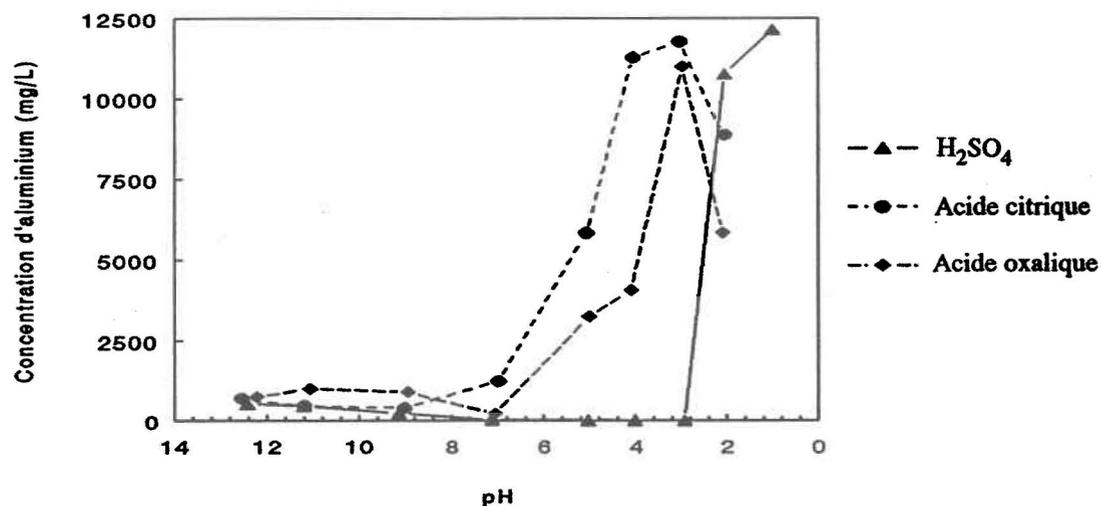


Figure 7 Concentrations d'aluminium (mg/L) solubilisé en fonction du pH et des acides utilisés: H₂SO₄, 12N, acide citrique 1.25N et acide oxalique 1.25N.

Tableau VII Estimations des coûts en acides pour extraire une tonne d'aluminium de boues rouges avec une efficacité de solubilisation de 75%.

Acides	Concentrations	Qté livrée	Prix	Prix pour extraire une tonne d'Al
H ₂ SO ₄	18N	1000 litres	\$0.345/kg	\$577.50
Acide oxalique	0.75N	25 kg	\$1.05/kg	\$1017.70
Acide citrique	1.25N	25 kg	\$4.25/kg	\$2946.70

sur les prix de la compagnie A&E Ltd, à Montréal) montre que l'acide sulfurique est celui qui permettrait d'obtenir une tonne d'aluminium en solution au meilleur prix, soit: \$577.50.

La susceptibilité des métaux étudiés à être solubilisés à partir des boues rouges dépend de l'acide utilisé (Fig.4, 5 et 6). Citons le calcium, par exemple, qui n'est soluble à des concentrations >500 mg/L (jusqu'à 2230 mg/L plus exactement) qu'en présence d'acide citrique (Fig.5). Le fer et le titane sont peu solubles dans les acides testés, leurs concentrations n'excédant pas 129.7 mg/L (acide citrique pH 3.0) pour le premier et 61.2 mg/L pour le second (acide citrique pH 2.1), ce qui représente respectivement 0.5% et 1.3% des concentrations totales initiales. Le sodium est soluble dans tous les cas en de très fortes concentrations, jusqu'à 22550 mg/L avec le H₂SO₄ à pH 2.9 (soit 100%) et la silice se solubilise très bien aussi, principalement en présence de H₂SO₄ à pH 1.0 (8580 mg/L et/ou 100%). En général, la solubilisation de l'aluminium semble donc assez sélective. Seule la silice pourrait éventuellement nuire à une récupération

éventuelle de ce dernier, le sodium n'affectant pas celle-ci, et pouvant même être récupéré et probablement recyclé pour usages ultérieurs dans l'aluminerie.

3.1.2.2 La récupération de l'aluminium en solution

Si l'on veut extraire l'Al en solution en recyclant le lixiviat chargé en Al, Na et Si dans le procédé Bayer, ce qui serait certainement la méthode la moins coûteuse puisque les installations sont déjà en place, il faut calculer le module de silice de la solution, un indice couramment utilisé pour déterminer la qualité de la bauxite, en faisant:

$$M_{Si} = [Al]/[Si] \text{ en poids} \quad [8]$$

La bauxite qui est utilisée dans le procédé Bayer doit avoir un $M_{Si} > 7$, car seulement la fraction excédante d'Al par rapport à la Si peut être récupérée par le procédé Bayer (Karavaiko *et al.*, 1989). Après la digestion de la bauxite par la chaux et le NaOH, soit à l'endroit du procédé où l'ajout de notre solution semble le plus plausible (Fig.1), la solution d'alumine a un M_{Si} de 240, tandis que celui de la solution finale obtenue juste avant la calcination se situe autour de 120. Il faudrait donc des modules de silice très élevés pour permettre un recyclage direct du lixiviat dans le procédé Bayer. Le Tableau VIII montre les M_{Si} calculés pour quelques acides et/ou mélanges d'acides utilisés. Puisque ceux-ci se situent entre 1.34 et 1.47, il est clair que la silice doit être préalablement enlevée du lixiviat pour permettre la récupération de l'Al via le procédé Bayer.

Tableau VIII Modules de silice (M_{Si}) calculés pour quelques acides organiques en présence de H_2SO_4 .

Acides seuls ou mélangés		M_{Si}
<u>Acide citrique 1.25N</u>	<u>Acide oxalique 1.25N</u>	
10 mL	20 mL	1.3
20 mL	10 mL	1.4
50 mL	50 mL	1.3
100 mL d'acide oxalique		1.5
100 mL d'acide citrique		1.4

Quelques méthodes ont été mises au point pour extraire la silice en présence d'aluminium. Thakur et Sant (1983b) en présentent plusieurs dans leur revue de littérature. Voici la description sommaire des deux méthodes qui apparaissent les plus applicables:

- 1 - **Autran (1967)** - Celle-ci consiste en l'addition d'un alcalin à une liqueur-A chargée en Al et en Si afin d'augmenter le pH à une valeur donnée, ce qui amène la flocculation de la silice sous forme de gel de silice. Récupération de cette silice par filtration. Il reste une liqueur-B qui, par une nouvelle addition d'alcalin, précipite une alumine légère recueillie par filtration.
- 2 - **Nishimoto (1966)** - Elle consiste à élever le pH de la solution entre 2.7-2.9, 95% de la silice est récupérée sous forme insoluble, et il ne reste que de l'aluminium en solution lequel est récupéré en augmentant le pH à 4.0-4.5, pH auquel celui-ci précipite. Puisqu'il utilise l'absorption du SO_2 pour abaisser le pH, il augmente ce dernier en laissant la solution désorber le

SO₂. Toutefois, un des facteurs dominant impliqués étant le pH, d'autres agents alcalins peuvent probablement être utilisés pour élever le pH à 2.7.

3.1.2.3 Les mélanges d'acides testés

Pour les Figures 8 à 13, la convention d'écriture décrite au Tableau IX sera utilisée, afin d'alléger les légendes de celles-ci.

C'est le mélange des deux acides organiques dans une proportion de 1 acide oxalique pour 2 acide citrique qui donne la solubilisation optimale de la majorité des métaux analysés, soit: 13530 mg/L (96% de solubilisation) d'Al (Fig.8), 261.0 mg/L de Fe (Fig.9), 10020 mg/L de Si (Fig.10), 101.6 mg/L de Ti (Fig.11) et 22480 mg/L de Na (Fig.12). Seul le calcium a été plus soluble dans un mélange à part égale d'acide citrique et d'acide oxalique soit: 658 mg/L comparativement à 620 mg/L pour la proportion 2:1 de ces mêmes acides (Fig.13).

Tableau IX Convention d'écriture pour les Figures 8 à 13.

Convention	Description
C10/O20	1 part d'acide citrique 1.25N / 2 part d'acide oxalique 1.25 N
C20/O10	2 parts d'acide citrique 1.25N / 1 part d'acide oxalique 1.25N
C50/O50	1 part d'acide citrique 1.25N/ 1 part d'acide oxalique 1.25N
C25, C50, C75 et C100	25, 50, 75 et 100 mL d'acide citrique respectivement
O25, O50, O75 et O100	25, 50, 75 et 100 mL d'acide oxalique respectivement

Encore une fois, le fer et le titane sont peu solubles, respectivement 1 et 2%. La Fig.14 compare les quantités de métaux solubilisés par ce mélange.

Lors des essais avec les acides organiques seuls avec ajustement du pH à 1.5 ± 0.1 (H_2SO_4 , 12N), le rendement de la solubilisation est directement proportionnel à la concentration d'acide. En présence de 100 mL d'acide citrique, c'est le cas de l'Al avec 9240 mg/L (Fig.15), du Na avec 13050 mg/L (Fig.19) et du Ca avec 2125 mg/L (Fig.20). Par contre, avec 100 mL d'acide oxalique cela s'applique à tous les métaux excepté le Na (Fig.21 à 26). Les métaux dont le comportement diffère, soit le fer, le titane et la silice pour l'acide citrique, et le sodium pour l'acide oxalique, ne montrent toutefois pas d'énormes différences entre le maximum de solubilisation calculé et la valeur obtenue avec le volume maximal de ces deux acides. On a ainsi, 153.6 mg/L de Fe pour 50mL d'acide citrique via 139.2 mL pour 100 mL (Fig.16), 6820 mg/L de Si pour 50mL d'acide citrique via 6760 mg/L pour 100 mL (Fig.17), 69.5 mg/L de Ti avec 50 mL d'acide citrique via 62.4 mg/L avec 100 mL (Fig.18) et 17600 mg/L de Na avec 25 mL d'acide oxalique via 15310 mg/L avec 100 mL (Fig.25).

Les Figures 27 et 28 comparent les quantités de métaux solubilisés avec 100 mL d'acide citrique et d'acide oxalique, afin que soient bien visibles les différences de concentrations d'ions en solution pour chacun des métaux analysés.

En ce qui a trait aux autres métaux (V, Mg, Mn, Zn, Cr et Pb) l'analyse de leur concentration est présentée aux tableaux constituant l'Annexe 2. Comme on peut le constater, on retrouve au maximum 2% (4.5 mg/L) de V, >100% (7.4 mg/L) de Mg, 31% (0.7 mg/L) de Zn, 3% (1.1 mg/L) de Mn et 5% (2.2 mg/L) de Cr. Notons qu'aucun Pb en solution n'a été analysé. Ces métaux ne sont donc

présents qu'à l'état de traces, comparativement aux concentrations d'Al, de Si et de Na. C'est pourquoi leur analyse n'a pas été effectuée lors des expériences subséquentes.

3.1.2.4 Le temps de contact avec les acides

En général, la lixiviation de l'aluminium semble se produire assez rapidement. Les Figures 29, 30 et 31 illustrent respectivement la solubilisation de l'aluminium en fonction du temps et du pH en utilisant du H_2SO_4 (12N), de l'acide citrique (1.25N) et de l'acide oxalique (1.25N). Elles indiquent que c'est habituellement après 6 à 12 heures de contact que la concentration maximale est obtenue, cette dernière restant constante ou descendant légèrement dans le temps par la suite. Les expériences effectuées avec des mélanges d'acides (Fig.8, 15 et 21), montrent la même constance dans le temps de réaction. Il appert aussi qu'une bonne quantité d'aluminium est mise en solution aussitôt que le pH est ajusté à l'unité désirée, puisque les concentrations d'aluminium initiales (t_0) accusent des valeurs assez élevées. Par exemple, 8610 mg/L à pH 1.0 avec du H_2SO_4 (Fig.29) ou 10740 mg/L à pH 3.0 avec de l'acide citrique (Fig.30).

Pour ce qui est des autres métaux, la cinétique de leur apparition en solution ne suit pas toujours le même patron que celle de l'aluminium. Ainsi, la concentration de fer augmente constamment dans le temps (Fig.9, 16, 22 et Tableau XI). Il en est de même pour le magnésium (Tableau II, Annexe 2) et le chrome (Tableau V, Annexe 2). Seuls les mélanges d'acide citrique et oxalique arrivent à dissoudre le vanadium (Tableau I, Annexe 2) qui semble précipiter par la suite. Le titane a tendance à suivre la même cinétique que le fer (Fig.11, 18, 24 et Tableau XIII), bien qu'en présence d'une solution de H_2SO_4 à pH 1.8 et 1.0 et

avec une solution d'acide oxalique à pH 3.0 et 2.1 celle-ci soit plutôt inverse. Pour ce qui est de la silice (Fig.10, 17, 23 et Tableau XII), du calcium (Fig.13, 20, 26 et Tableau XV) du sodium (Fig.12, 19, 25 et Tableau XIV) et du zinc (Tableau III, Annexe 2), leur cinétique de dissolution s'apparente généralement à celle de l'aluminium. Leur solubilisation optimale se situant aussi dans un délai de 6 à 12 heures, indépendamment des acides ou des mélanges utilisés.

3.1.3 Recyclage des lixiviats et pouvoir lixiviant des acides

Les expériences effectuées ont permis de concentrer près de 3 fois l'aluminium en solution (de 4350 mg/L à 12885 mg/L) en cinq recyclages en utilisant de l'acide citrique comme agent complexant et en ajustant le pH avec une solution de H_2SO_4 12N (Fig.32), comparativement à une augmentation de 2.4 fois (4890 mg/L à 11740 mg/L) avec du H_2SO_4 seul et ce, en quatre étapes de recyclage (Fig.33). Notons qu'ici encore les modules de silice calculés (Tableau X) ne sont pas assez élevés pour permettre le recyclage du lixiviat dans le procédé Bayer pour récupérer l'Al.

Cette méthode de recyclage permet donc d'obtenir des concentrations d'aluminium de l'ordre de 12 g/L, ce qui équivaut aux concentrations obtenues avec les mélanges d'acide décrits plus tôt. Même si la concentration maximale calculée est plus de deux fois celle obtenue par Bosecker (1989), on peut se demander pourquoi il n'est pas possible d'obtenir plus d'Al en solution, car malgré les multiples recyclages de lixiviats effectués, cette limite supérieure n'a pu être dépassée.

Tableau X Modules de silice calculés lors des recyclages de lixiviat effectués avec l'acide citrique 1.25N et l'acide sulfurique 12N.

Lixiviation	M _{Si}	
	H ₂ SO ₄ 12N	Acide citrique 1.25N
1	1.3	1.2
2	1.2	1.2
3	1.2	2.6
4	1.3	1.3
5	1.2	1.3
6	-----	1.2

Dans le but d'augmenter la concentration maximale d'aluminium obtenue, nous avons fait les démarches suivantes pour comprendre et tenter de corriger la situation. La présence en forte concentration d'ions SO_4^{2-} dans le milieu, nous a amené à formuler l'hypothèse que ces derniers forment un (ou des) sulfate avec l'Al en solution, et que l'équilibre entre la phase soluble et la phase solide de celui-ci est atteint à une concentration autour de 12 g/L d'Al en solution. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons fait un recyclage de lixiviat en utilisant une solution de HCl (12N) comme acide au lieu du H_2SO_4 habituel. La Figure 34 montre les résultats obtenus. Comme on peut le constater, la concentration maximale d'Al en solution n'a pas dépassé 10548 mg/L. Il semble donc que ce n'est pas un sulfate d'Al qui contrôle la disponibilité de l'Al solubilisé, puisqu'en absence d'ions SO_4^{2-} , celle-ci ne dépasse pas la limite supérieure déjà identifiée.

De plus, un autre essai en laboratoire infirme cette hypothèse. En effet, Sorrell et Sorrell (1982) rapportaient que presque tous les sulfates produits à partir

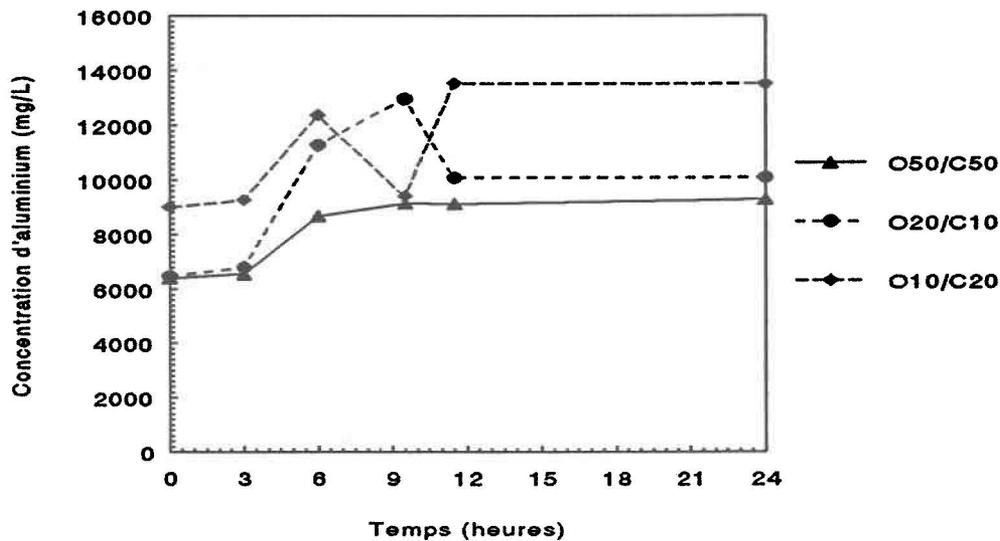


Figure 8 Cinétique de solubilisation de l'aluminium (mg/L) avec différentes proportions d'acide oxalique (1.25N) et d'acide citrique (1.25N). Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

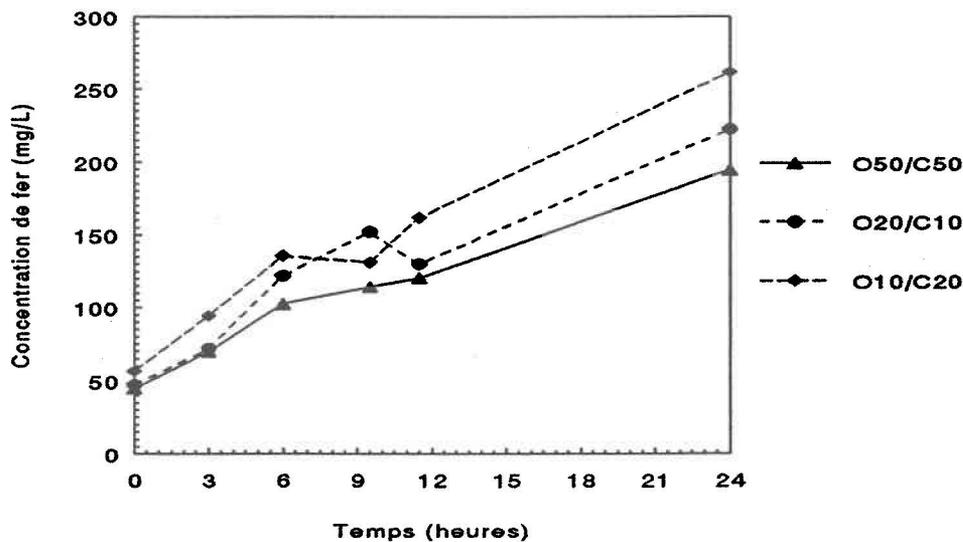


Figure 9 Cinétique de solubilisation du fer (mg/L) avec différentes proportions d'acide oxalique (1.25N) et d'acide citrique (1.25N). Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

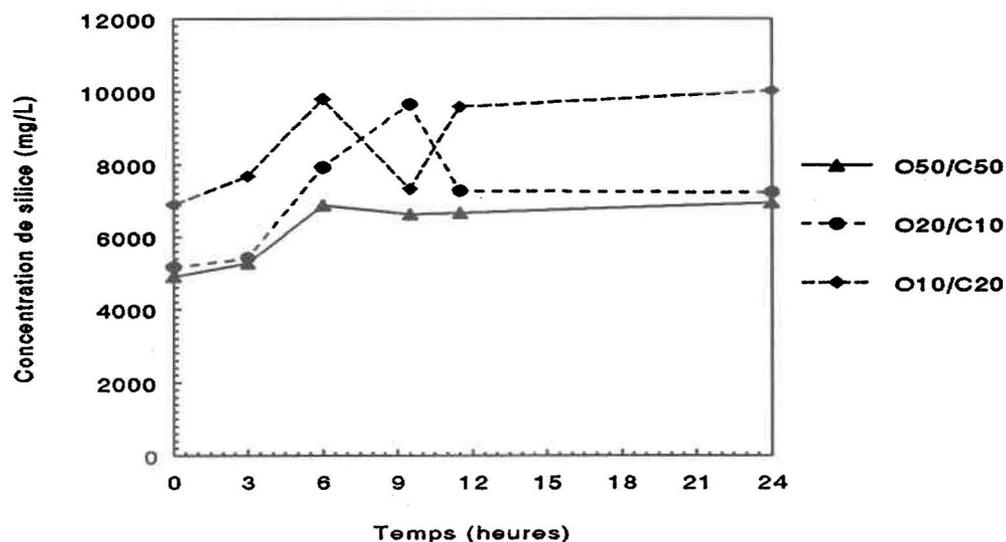


Figure 10 Cinétique de solubilisation de la silice (mg/L) avec différentes proportions d'acide oxalique (1.25N) et d'acide citrique (1.25N). Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

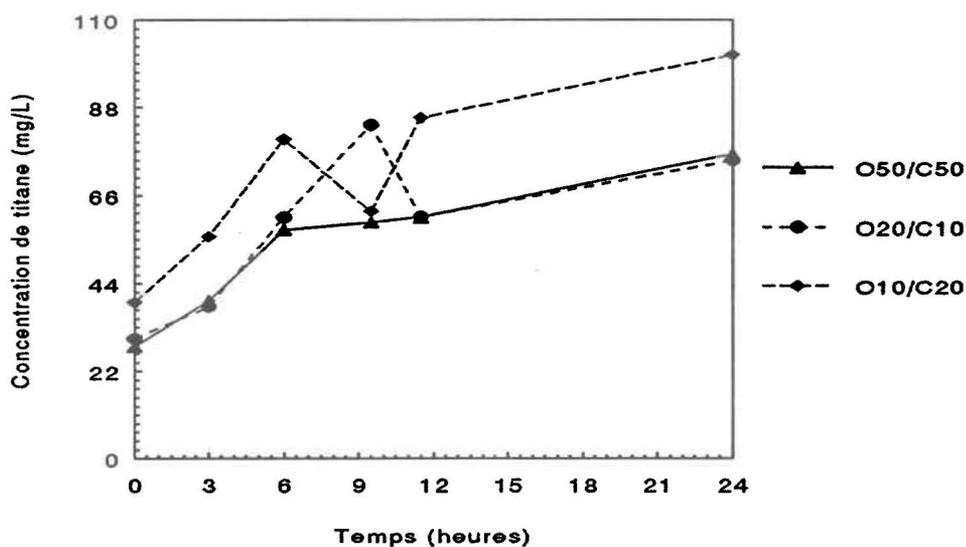


Figure 11 Cinétique de solubilisation du titane (mg/L) avec différentes proportions d'acide oxalique (1.25N) et d'acide citrique (1.25N). Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

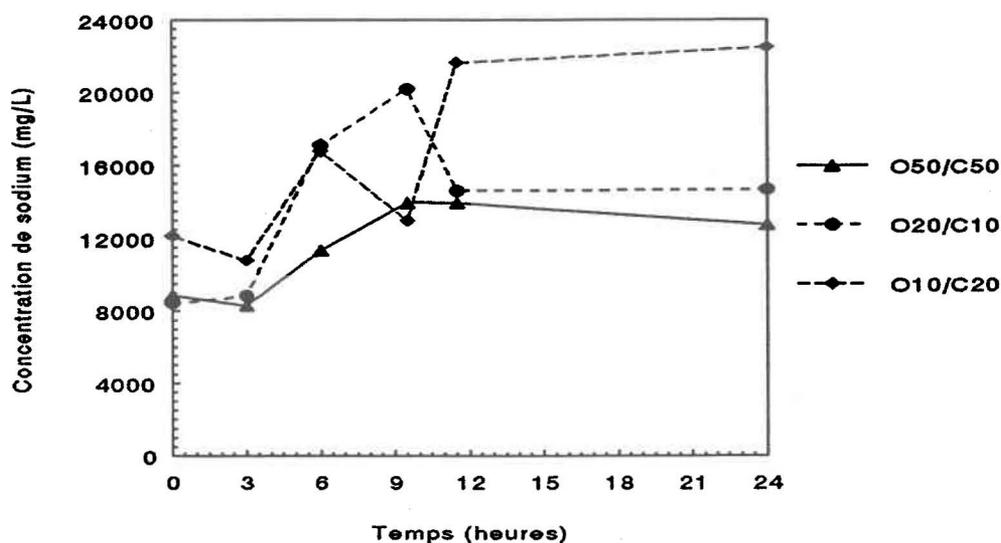


Figure 12 Cinétique de solubilisation du sodium (mg/L) avec différentes proportions d'acide oxalique (1.25N) et d'acide citrique (1.25N). Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

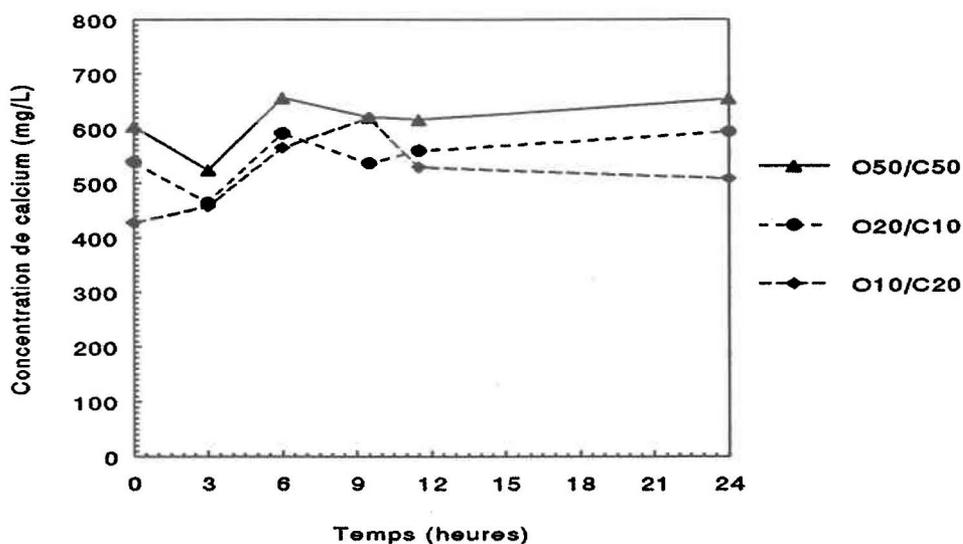


Figure 13 Cinétique de solubilisation du calcium (mg/L) avec différentes proportions d'acide oxalique (1.25N) et d'acide citrique (1.25N). Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

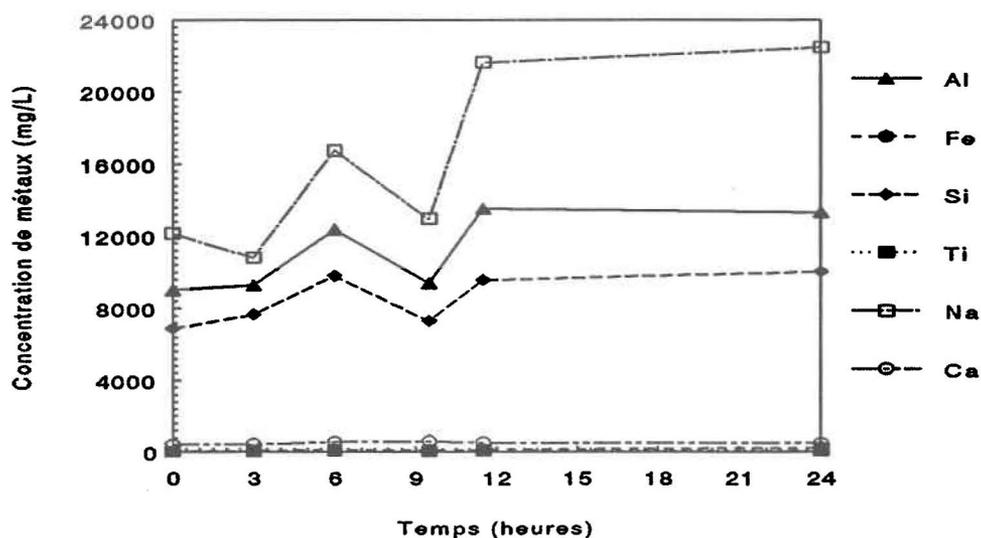


Figure 14 Cinétique de solubilisation de l'aluminium, du fer, de la silice, du titane, du sodium et du calcium avec une proportion de 2 acide citrique : 1 acide oxalique. Le pH final est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

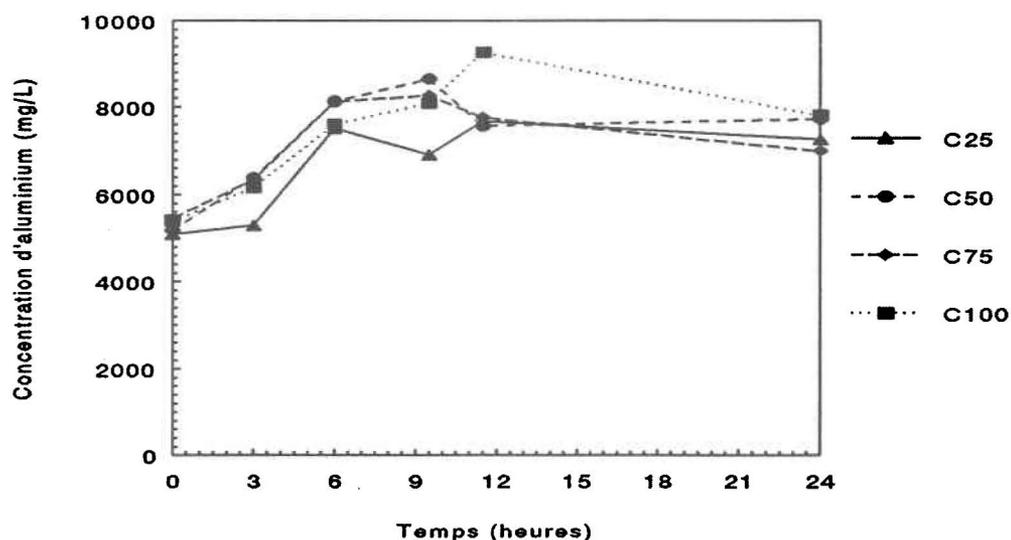


Figure 15 Cinétique de solubilisation de l'aluminium (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide citrique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

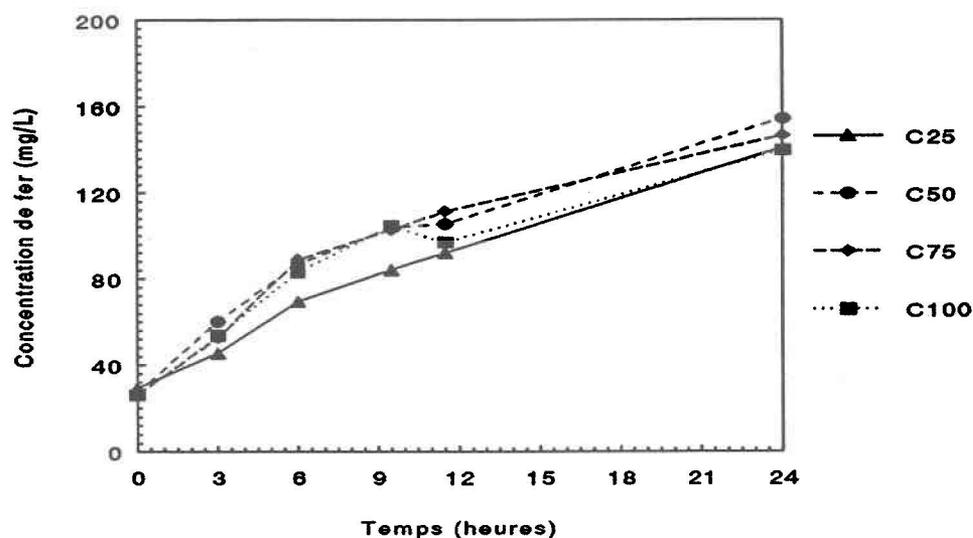


Figure 16 Cinétique de solubilisation du fer (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide citrique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

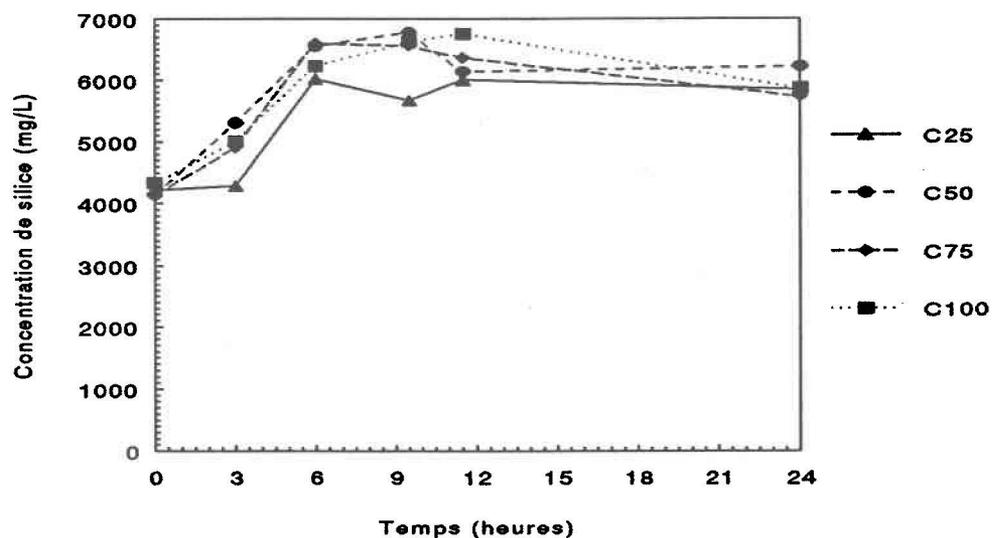


Figure 17 Cinétique de solubilisation de la silice (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide citrique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

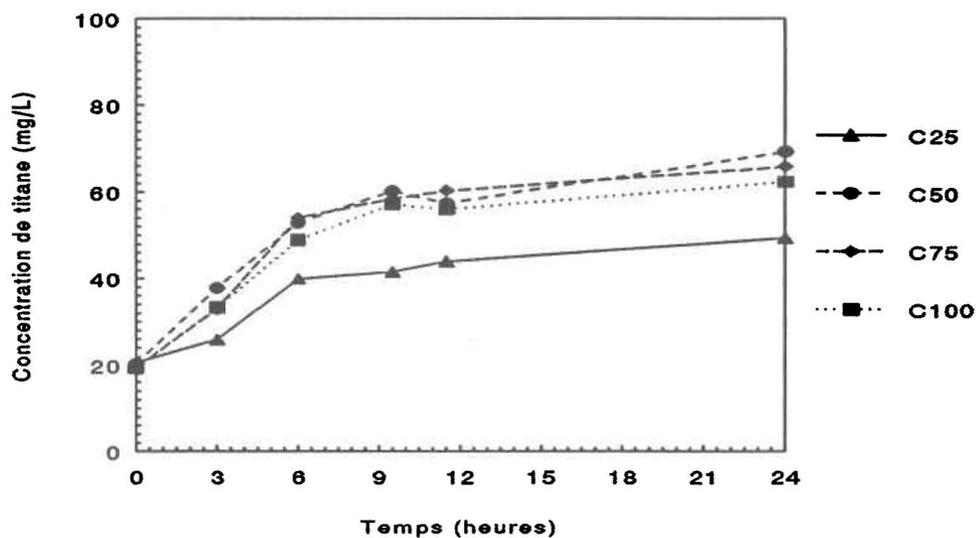


Figure 18 Cinétique de solubilisation du titane (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide citrique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

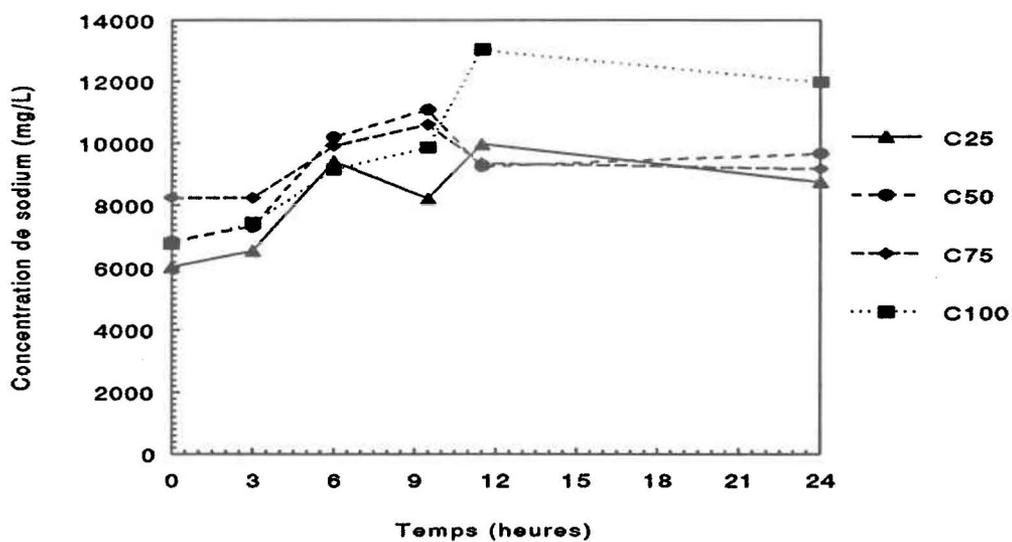


Figure 19 Cinétique de solubilisation du sodium (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide citrique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

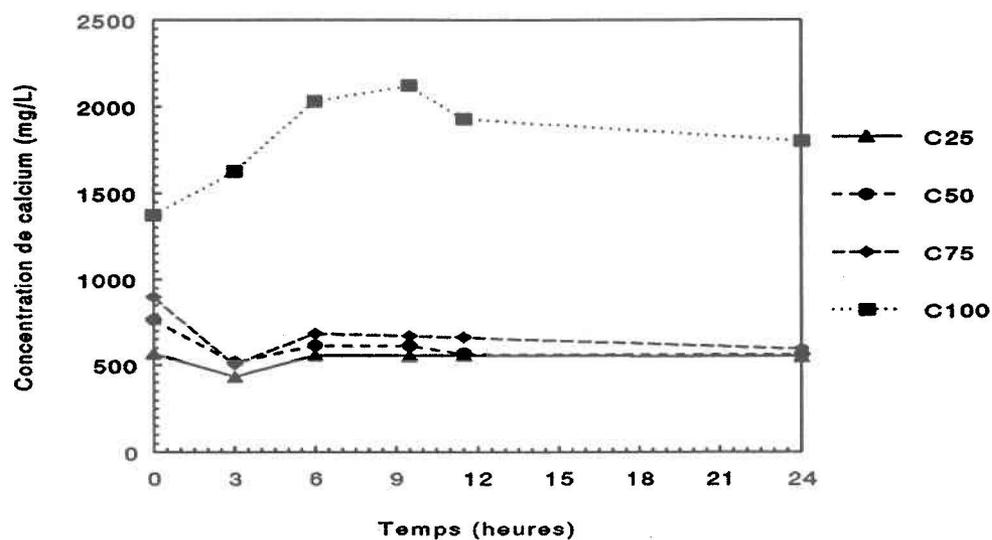


Figure 20 Cinétique de solubilisation du calcium (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide citrique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

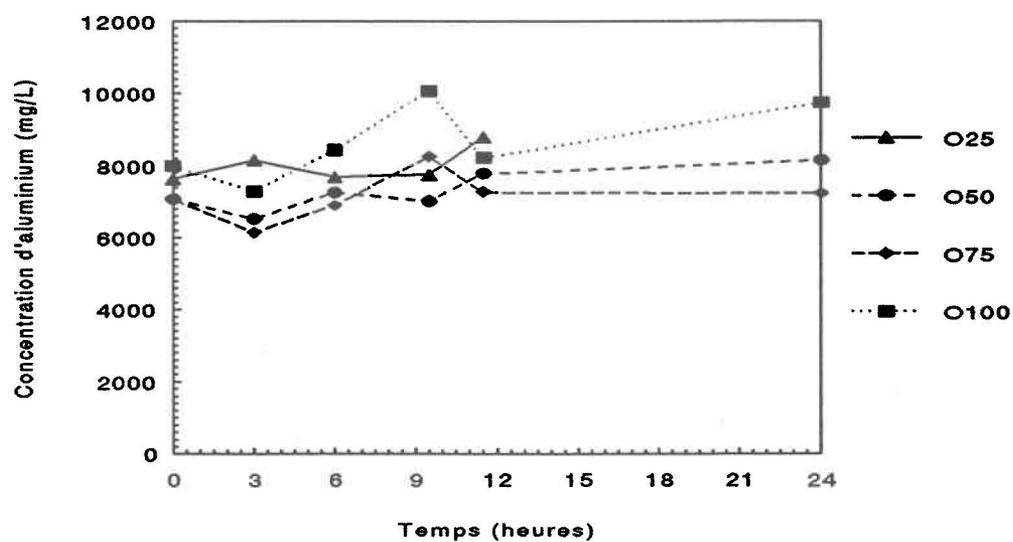


Figure 21 Cinétique de solubilisation de l'aluminium (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide oxalique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

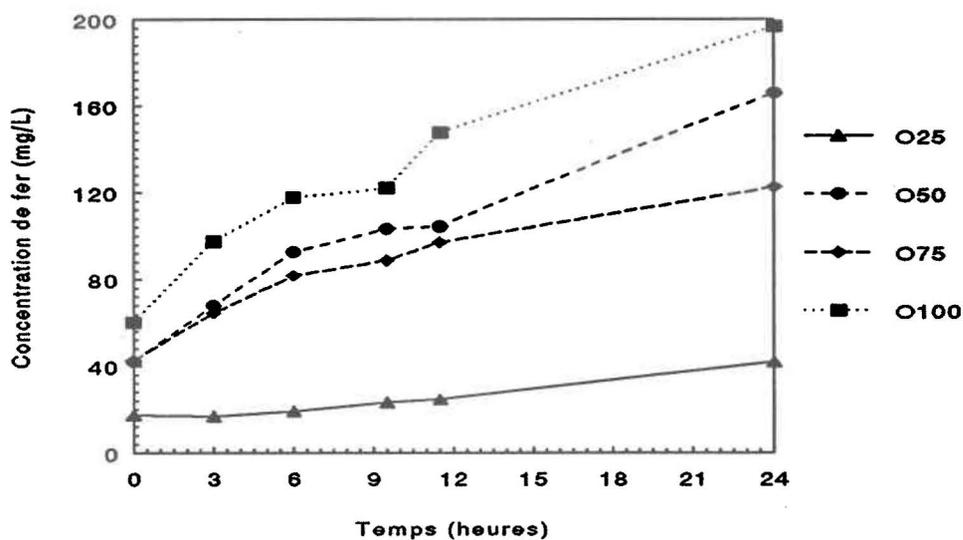


Figure 22 Cinétique de solubilisation du fer (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide oxalique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

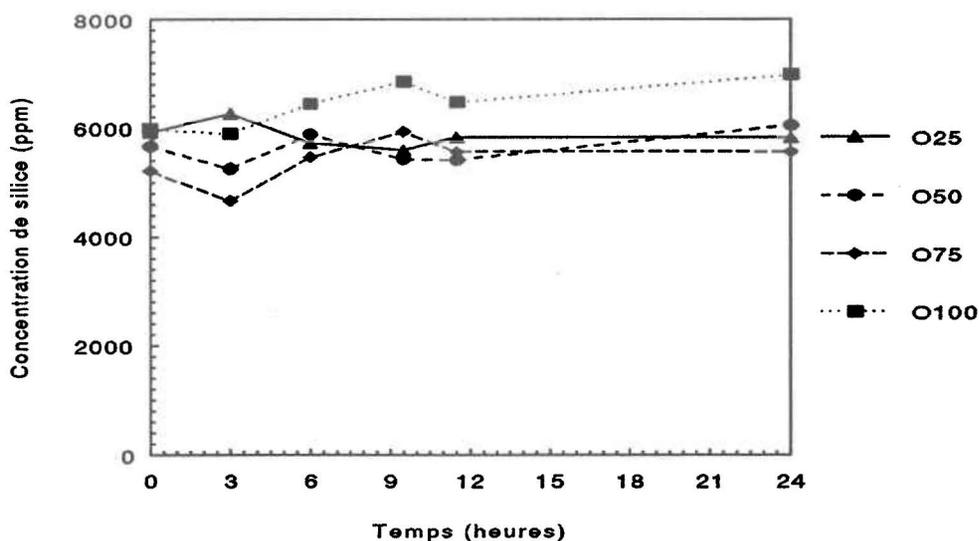


Figure 23 Cinétique de solubilisation de la silice (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide oxalique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

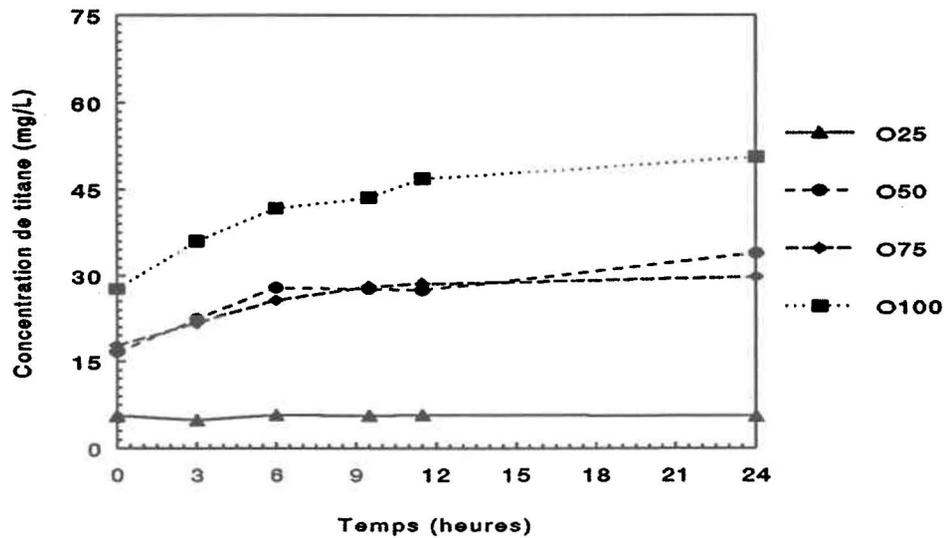


Figure 24 Cinétique de solubilisation du titane (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide oxalique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

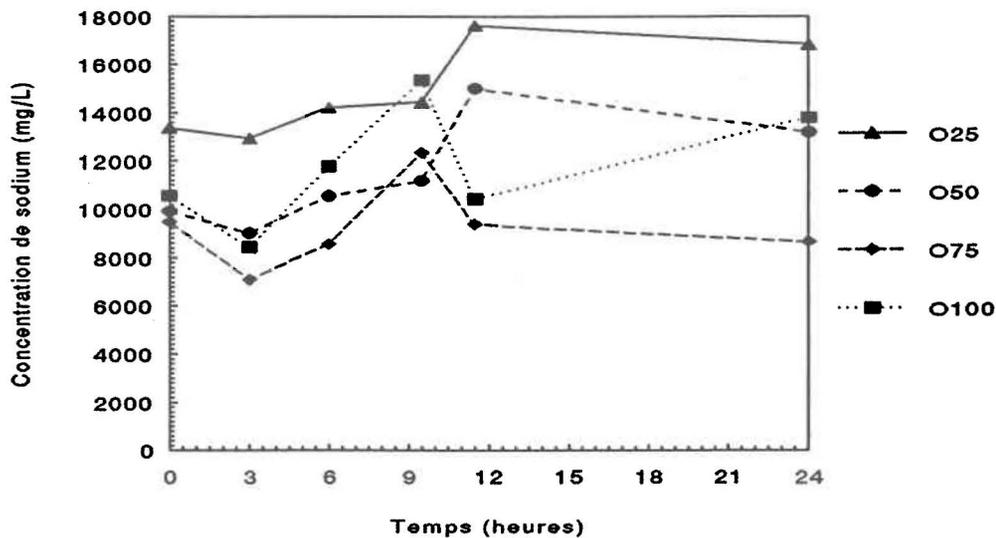


Figure 25 Cinétique de solubilisation du sodium (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide oxalique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

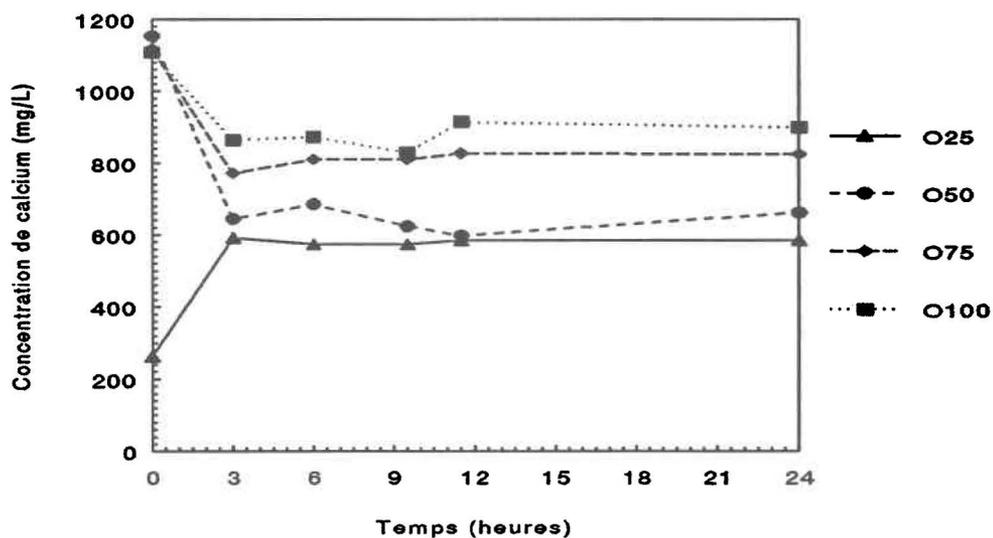


Figure 26 Cinétique de solubilisation du calcium (mg/L) en présence de différents volumes (mL) d'acide oxalique 1.25N. Le pH est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

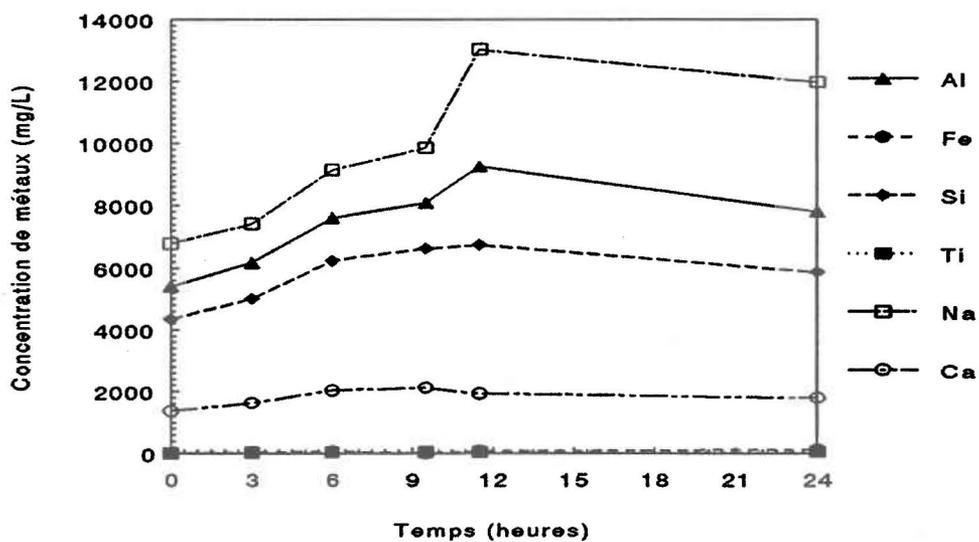


Figure 27 Comparaison entre les différentes concentrations de métaux (mg/L) retrouvées dans le temps (heures), en présence de 100 mL d'acide citrique 1.25N. Le pH final est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

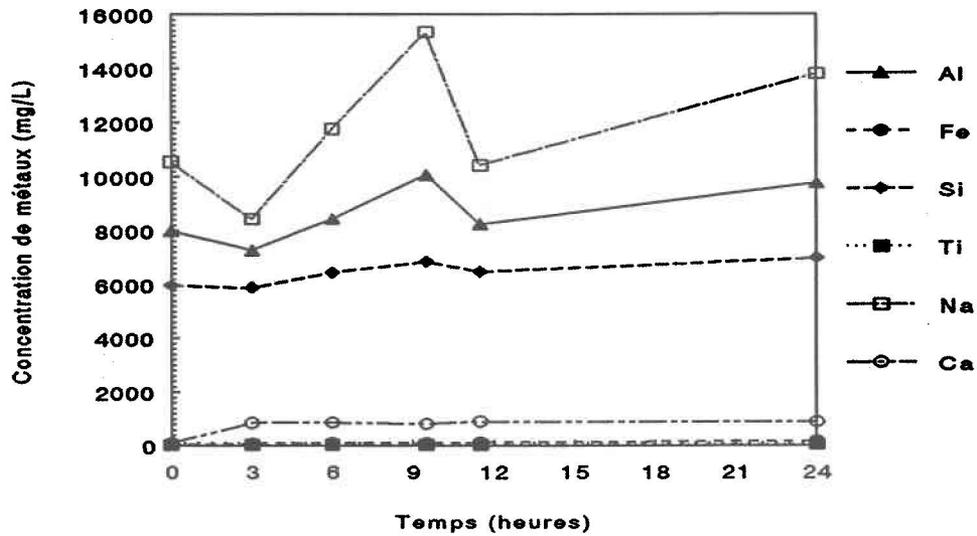


Figure 28 Comparaison entre les différentes concentrations de métaux (mg/L) mises en solution dans le temps (heures), en présence de 100 mL d'acide oxalique 1.25N. Le pH final est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

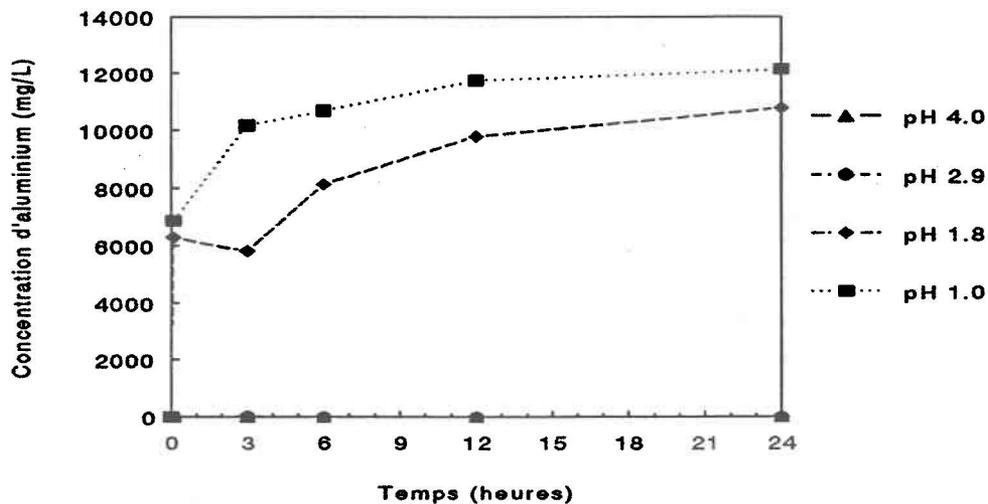


Figure 29 Cinétique de solubilisation de l'aluminium (mg/L) à des pH < 4.5, ajustés avec du H_2SO_4 12N.

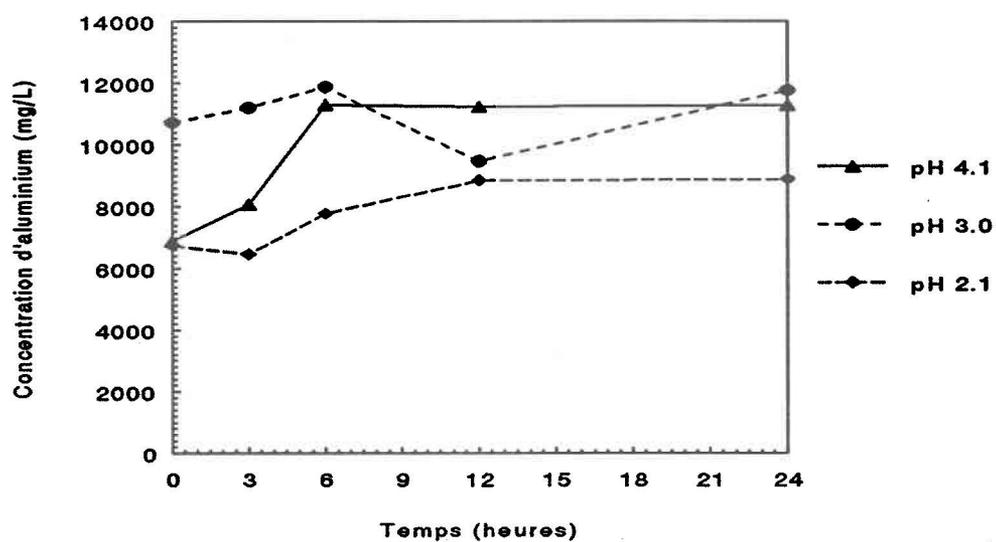


Figure 30 Cinétique de solubilisation de l'aluminium (mg/L) à des pH < 4.5, ajustés avec de l'acide citrique 1.25N.

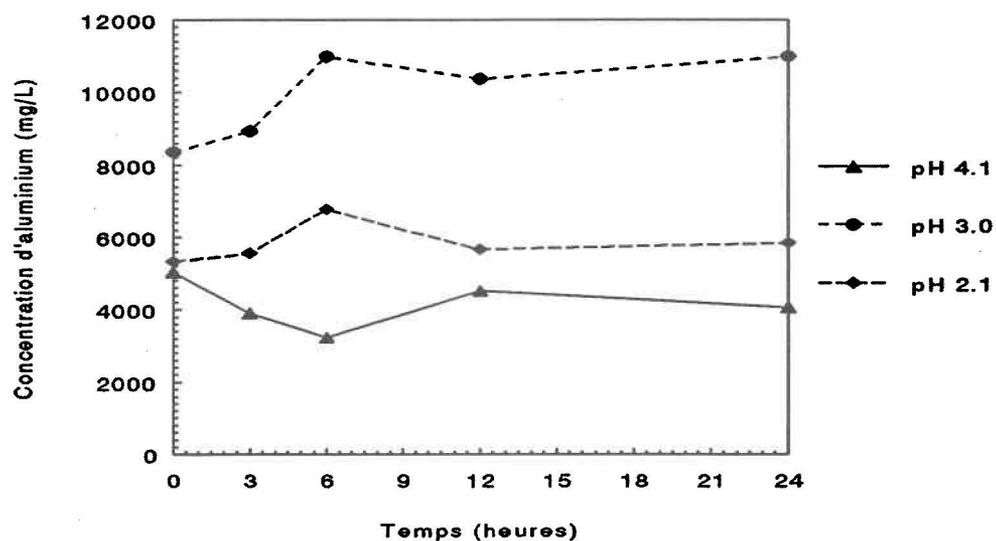


Figure 31 Cinétique de solubilisation de l'aluminium (mg/L) à des pH < 4.5, ajustés avec de l'acide oxalique 1.25N.

Tableau XI Cinétique de solubilisation du fer (mg/L) en fonction du pH et des acides.

Acide utilisé	pH	Temps (heures)				
		0	3	6	12	24
H ₂ SO ₄ (12N)	4.0	0.3	ND	ND	0.1	0.1
	2.9	0.4	0.1	ND	ND	0.4
	1.8	23.1	7.8	8.6	8.3	9.2
	1.0	27.3	56.7	64.7	73.1	87.9
Acide citrique (1.25N)	4.1	ND	17.6	18.5	21.8	25.7
	3.0	21.9	42.4	52.4	72.4	129.6
	2.1	28.9	48.0	56.8	68.5	109.0
Acide oxalique (1.25N)	4.1	7.4	6.0	6.1	7.5	10.8
	3.0	34.0	22.2	33.8	41.7	59.7
	2.1	52.9	58.6	66.8	64.0	76.7

ND: Non-DéTECTable

Tableau XII Cinétique de solubilisation de la silice (mg/L) en fonction du pH et des acides .

Acide utilisé	pH	Temps (heures)				
		0	3	6	12	24
H ₂ SO ₄ (12N)	4.0	807	160	89	55	37
	2.9	412	134	100	69	44
	1.8	4962	442	5743	5867	6417
	1.0	5412	7454	8283	8447	859
Acide citrique (1.25N)	4.1	5	167	119	129	58
	3.0	6645	7446	7601	5983	6532
	2.1	5171	5027	5579	6053	6234
Acide oxalique (1.25N)	4.1	324	795	416	294	145
	3.0	6371	3250	6329	4941	3584
	2.1	4239	4327	5021	3866	3887

ND: Non-DéTECTable

Tableau XIII Cinétique de solubilisation du titane (mg/L) en fonction du pH et des acides.

Acide utilisé	pH	Temps (heures)				
		0	3	6	12	24
H ₂ SO ₄ (12N)	4.0	ND	ND	ND	ND	ND
	2.9	ND	ND	ND	ND	ND
	1.8	8.2	3.2	3.8	3.4	3.4
	1.0	12.2	15.9	16.4	14.7	13.9
Acide citrique (1.25N)	4.1	ND	1.0	0.7	0.6	ND
	3.0	17.5	26.1	29.7	29.9	41.2
	2.1	22.0	31.1	37.5	46.0	60.9
Acide oxalique (1.25N)	4.1	ND	ND	ND	ND	ND
	3.0	10.0	4.6	8.4	6.4	4.3
	2.1	20.8	17.9	21.2	17.8	17.0

ND: Non-Déetectable

Tableau XIV Cinétique de solubilisation du sodium (mg/L) en fonction du pH et des acides.

Acide utilisé	pH	Temps (heures)				
		0	3	6	12	24
H ₂ SO ₄ (12N)	4.0	13862	13775	16205	15292	14900
	2.9	20929	20795	22580	22557	22546
	1.8	7456	7967	13433	17267	17937
	1.0	8613	12289	14010	16355	17140
Acide citrique (1.25N)	4.1	9300	9252	17891	18399	18295
	3.0	15940	16228	17267	14588	18191
	2.1	8389	7916	10722	12058	11989
Acide oxalique (1.25N)	4.1	8087	7536	6565	10275	9745
	3.0	10802	19127	16678	13262	16228
	2.1	7063	7417	9607	8784	8593

ND: Non-Déetectable

Tableau XV Cinétique de solubilisation du calcium (mg/L) en fonction du pH et des acides.

Acide utilisé	pH	Temps (heures)				
		0	3	6	12	24
H ₂ SO ₄ (12N)	4.0	691	522	492	476	495
	2.9	586	508	537	559	548
	1.8	451	437	527	491	527
	1.0	450	569	604	572	604
Acide citrique (1.25N)	4.1	ND	1748	1890	2032	2013
	3.0	1869	2184	2154	1984	2227
	2.1	1582	1648	1664	1638	1763
Acide oxalique (1.25N)	4.1	68	40	47	34	8
	3.0	275	302	295	238	2811
	2.1	93	108	116	102	98

ND: Non-Déetectable.

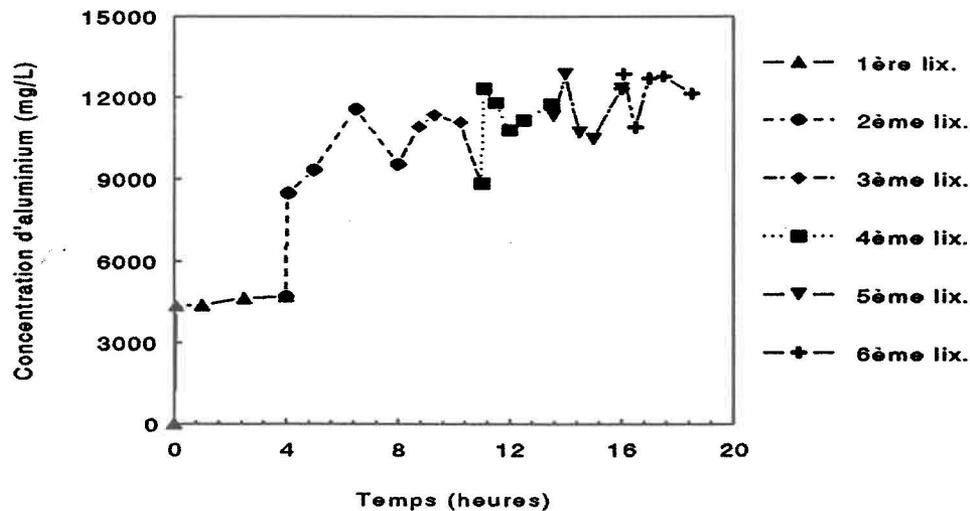


Figure 32 Pouvoir lixiviant de l'acide citrique 1.25N et concentration du lixiviat à 28°C. Le pH est ajusté à 2.2 ± 0.1 avec du H₂SO₄ 12N. (lix.: lixiviation)

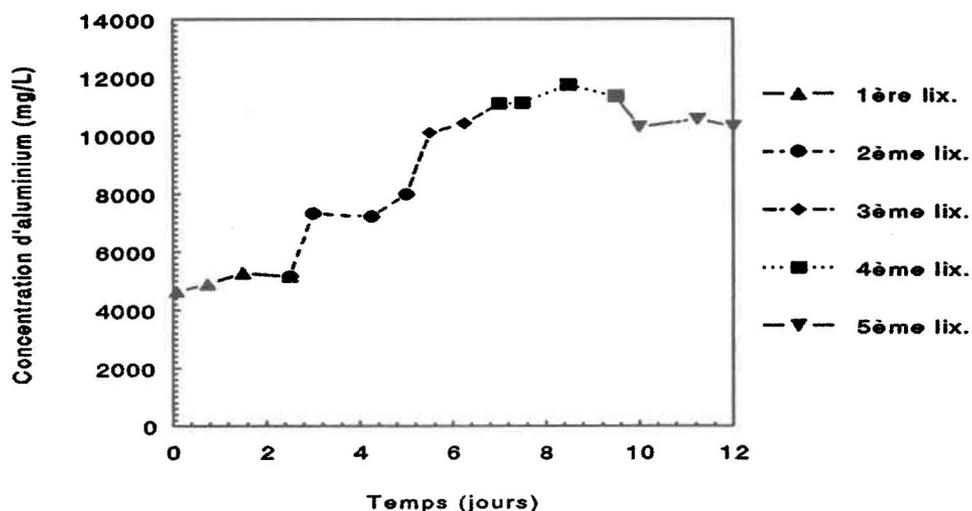


Figure 33 Pouvoir lixiviant de l'acide sulfurique 12N et concentration du lixiviat à 28°C. Le pH final est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N. (lix.: lixiviation)

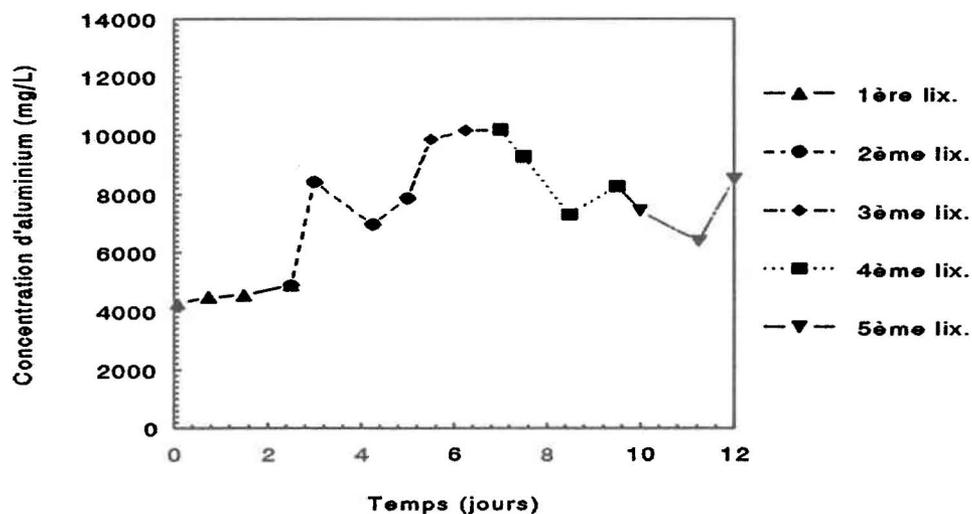


Figure 34 Pouvoir lixiviant de l'acide chlorhydrique 12N et concentration du lixiviat à 28°C. Le pH final est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N. (lix.: lixiviation)

des boues rouges lors d'une lixiviation chimique à l'acide sulfurique demeuraient insolubles dans ce type de solution. Il suffit seulement de lixivier à l'eau, le solide obtenu à la fin de la lixiviation acide, à une température de 55°C pour retrouver une portion substantielle de l' Al_2O_3 , des boues rouges. Un lavage des culots obtenus après les centrifugations lors des lixiviations, devrait donc nous permettre de récupérer le(s) sulfate(s) d'Al produit(s), s'il y en a un. Or, seulement 720 mg/L d'Al ont été retrouvés de cette façon. Force nous est donc de constater que ce n'est pas un sulfate d'Al qui contrôle sa concentration en solution. A partir de ces résultats, nous avons décidé de faire quelques analyses sur le modèle de simulation d'équilibre chimique MINEQL, pour vérifier si ce dernier mettrait en évidence la formation d'un précipité quelconque contenant de l'Al qui expliquerait le plateau obtenu. Les concentrations des composés introduits dans le modèle sont celles qui ont été analysées dans le lixiviat concentré au moyen de la solution d'acide citrique obtenue lors du dernier recyclage. Le Tableau I de l'Annexe 3 présente les données de base utilisées. Les constantes introduites sont issues de Sillens et Martell (1971).

Ainsi, à pH 1.2 MINEQL nous indique qu'une proportion de 65% d' Al^{3+} est en solution, que 2% est complexé sous forme de AlSO_4 et 33% en AlSO_4OH , deux solides dissous. Il y a donc 99.2% du SO_4 total qui est lié à l'aluminium. A pH 2.2, environ 47% de l'Al est sous forme de Al^{3+} , 36% se complexe en AlSO_4OH et 17% donne un précipité sous forme de $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2$. Ici aussi, 99.3% du SO_4 total est lié à l'Al. En présence d'acide citrique dans le milieu et toujours à pH 2.2, 17% de l'Al est sous forme d'ions libres, 47% de l'Al est complexé à l'acide citrique et 36% est sous forme de AlSO_4OH (Annexe 3 pour les résultats obtenus avec MINEQL).

Il faut bien noter que ces prédictions ne sont que des approximations pour essayer de guider notre raisonnement, car les constantes introduites, la force ionique utilisée, etc., n'ont pas été calculées spécifiquement pour les conditions particulières que l'on retrouve dans les boues rouges, ce qui peut évidemment amener des erreurs. Toutefois l'absence presque totale de matière organique permet certainement d'obtenir des résultats assez fiables.

D'après les résultats mentionnés plus haut, la présence d'un silicate d'aluminium qui contrôlerait par précipitation la concentration de l'Al aux environs de 12000 mg/L est fortement possible et ce, même si MINEQL ne prédit pas ce dernier à pH 1.2 ou à pH 2.2 en présence d'acide citrique. En fait, lorsque l'on calcule le total des complexes Al^{3+} , Al-CIT et AlH-CIT par exemple, MINEQL prédit à chaque fois environ 14500 mg/L d'aluminium en solution à l'équilibre, ce qui est très près des valeurs obtenues expérimentalement (entre 11740 et 13530 mg/L).

Pour les autres métaux analysés, le Tableau XVI énumère les résultats obtenus; le fer et le titane ne se solubilisent pas beaucoup soit: 108.8 mg/L de fer au maximum avec l'acide citrique et 71.6 mg/L de titane avec le même acide. Par contre, la silice a donné de très fortes concentrations en solution toujours avec l'acide citrique, où 9861 mg/L ont été atteints. Le calcium se solubilise à une concentration maximale de 2840 mg/L avec la solution de HCl, ce qui est beaucoup plus élevé qu'avec les deux autres acides, et enfin, la solubilisation du sodium surpasse encore une fois les autres métaux, donnant jusqu'à 26130 mg/L en solution.

Tableau XVI Concentrations de Fe, Si, Ti, Na et Ca (mg/L) solubilisés lors des recyclages des lixiviats. Le pH final est ajusté à 1.5 ± 0.1 dans le cas des acides inorganiques et à 2.2 ± 0.1 pour l'acide citrique.

Provenance des acides	Lixiviation	Concentrations (mg/L)				
		Fe	Si	Ti	Na	Ca
Acide citrique 1.25N	1	39.7	3854	26.6	6758	512
	2	91.8	7861	62.6	12447	510
	3	45.7	3655	30.5	7188	250
	4	103.3	8856	70.4	16537	654
	5	108.8	9478	57.4	15939	652
	6	102.7	9861	71.6	15986	749
H ₂ SO ₄ 12N	1	25.6	4218	6.3	11813	545
	2	51.7	6781	16.5	13839	621
	3	74.0	9187	28.2	22728	586
	4	89.7	9154	37.9	26129	621
	5	32.9	8694	20.4	23657	594
HCl 12N	1	2.2	3717	0.7	6825	1294
	2	6.9	6237	2.8	10142	2196
	3	38.2	7198	6.3	13495	2830
	4	8.9	1791	0.8	17861	2840
	5	31.6	3526	4.4	19609	2169

Notons finalement qu'à la fin de la lixiviation on observe d'une part, avant la centrifugation, des petites particules ferreuses (environ 1mm de diamètre) et d'autre part, après centrifugation et séparation du surnageant contenant les métaux solubilisés, une boue compacte. Lorsqu'on fait sécher cette dernière, on retrouve encore des particules ferreuses dans le résidu final, mais un peu plus grosses toutefois (autour de 3mm de diamètre). Il apparaît facile de se débarrasser de celles-ci sur un terrain quelconque. Elles ne contiennent plus les alcalis libres qui pourraient menacer la fertilité du sol, ni l' Al^{3+} qui peut probablement entrer dans la chaîne alimentaire via les plantes. Si le séchage de la boue obtenue s'avérait trop

dispendieux, il serait toujours possible de la neutraliser avec de la chaux avant de la mettre dans un site d'enfouissement choisi. Ceci reste à vérifier de façon plus exhaustive.

3.2 Essais biologiques

3.2.1 Adaptation des microorganismes

3.2.1.1 Thiobacilles en culture pure

Des trois souches pures de thiobacilles ensemencées en milieu 9K (dans lequel le sulfate ferreux a été remplacé par 1% de soufre élémentaire) en présence de boues rouges, une seule, *T.thioparus* (ATCC 55127) a réussi à abaisser le pH de 9.8 à 2.6 en présence de 1% et 2% (v/v) de boues rouges (Fig.35). Deux essais avec des ajouts de 3% (v/v) boues rouges se sont avérés infructueux. Les essais avec cette souche ont donc été discontinués, puisqu'un total de 2% (v/v) de boues n'est pas assez élevé pour obtenir une concentration suffisante d'aluminium en solution.

3.2.1.2 Thiobacilles indigènes

Deux boues municipales ont premièrement été retenues pour les essais d'adaptation, parce que leurs populations de thiobacilles indigènes ont pu croître en présence de 5% (v/v) de boues rouges, et ainsi abaisser le pH du milieu de 9.8 à 4.0 (Fig.36). Il s'agit des boues D (Cowansville digérée en aérobiose) et G (Ste-Claire digérée en aérobiose). L'adaptation des souches de ces deux boues municipales à une concentration de 5% (v/v) de boues rouges n'a causé aucun problème (Fig.37 et 38). Pour la boue G (Fig.38), à mesure que les thiobacilles s'habituent aux boues rouges, le temps requis pour abaisser le pH jusqu'aux

environs de 3.0 diminue de 15 à 8 jours. Le pH final obtenu varie lui aussi entre 3.5 et 2.2. La présence de thiobacilles acidophiles est donc probable, les non-acidophiles ne pouvant abaisser ce dernier qu'à des valeurs proches d'un pH de 4. La boue D (Fig.37) montre aussi une adaptation à une concentration de 5% (v/v) de boues rouges, mais elle est moins marquée que celle de la boue G. En effet, le pH final obtenu diminue lui aussi avec les transferts d'inoculum, passant de 4.2 à 2.8. Cependant, le temps requis pour abaisser ce dernier à une même valeur de 3, ne diminue pas vraiment avec les transferts effectués. Le plus bas pH obtenu (2.8) est plus élevé que celui de la boue G (2.2) et suggère la présence d'une plus petite population de bactéries acidophiles.

Une fois ces premières boues choisies, des tests ont été effectués pour calculer la quantité minimale de boue municipale requise pour supporter la croissance des thiobacilles et ce, sans diminuer le rendement de la lixiviation de l'Al à partir des boues rouges. Ce test avait pour but principal d'essayer de minimiser le transport des boues municipales, advenant le cas d'une éventuelle application en milieu industriel. Une concentration de 30% (v/v) de boues municipales a été identifiée comme étant le seuil minimal requis pour supporter la croissance des bactéries.

L'adaptation des thiobacilles indigènes en présence de 10% (v/v) de boues rouges a permis de mettre en relief la fragilité et la présence qu'en de faibles quantités des thiobacilles acidophiles. Avec la boue G (Fig.39), le pH final obtenu a augmenté de 3.2 à 3.8 à mesure que des transferts ont été effectués. Ceci suggère très fortement la disparition de la population d'acidophiles trouvée avec 5%

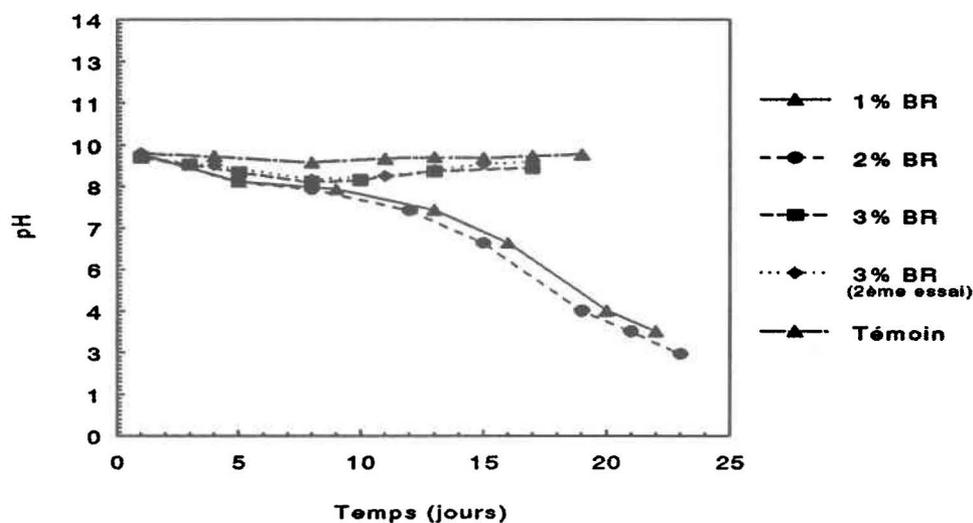


Figure 35 Tolérance de *Thiobacillus thioparus* (ATCC 55127) à divers volumes de boues rouges en milieu 9K (BR:boues rouges).

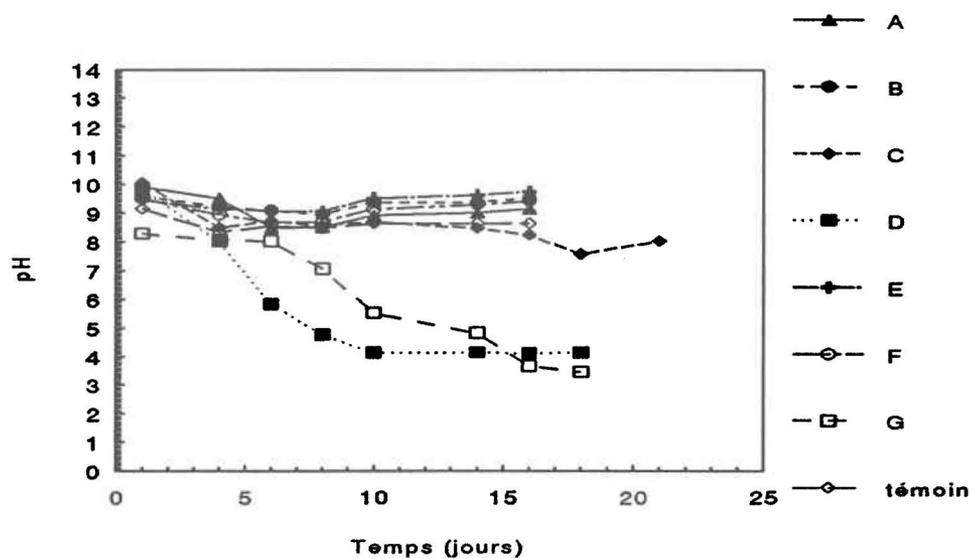


Figure 36 Adaptation de thiobacilles indigènes de différentes boues municipales à croître en présence de 5% (v/v) de boues rouges (Tableau V pour la légende des boues municipales utilisées).

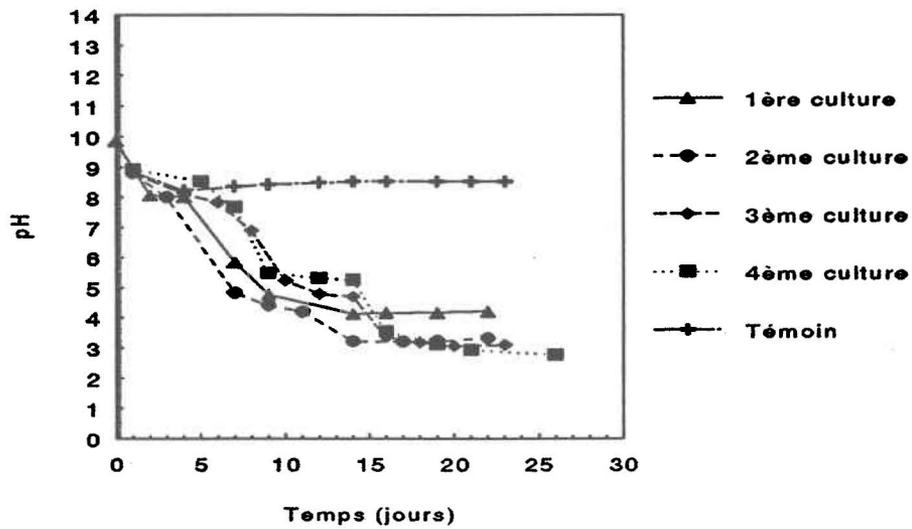


Figure 37 Adaptation de thiobacilles indigènes provenant de la boue D à 5% (v/v) de boues rouges.

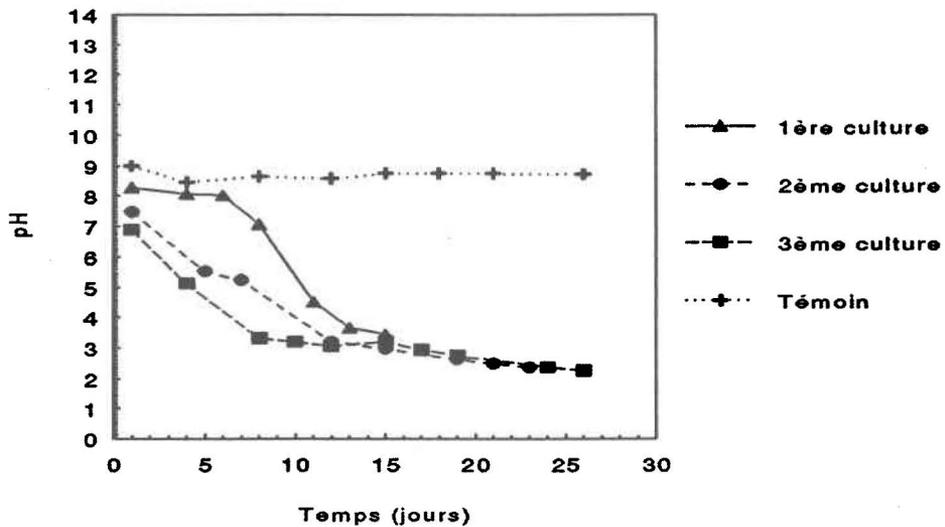


Figure 38 Adaptation de thiobacilles indigènes provenant de la boue G à 5% (v/v) de boues rouges .

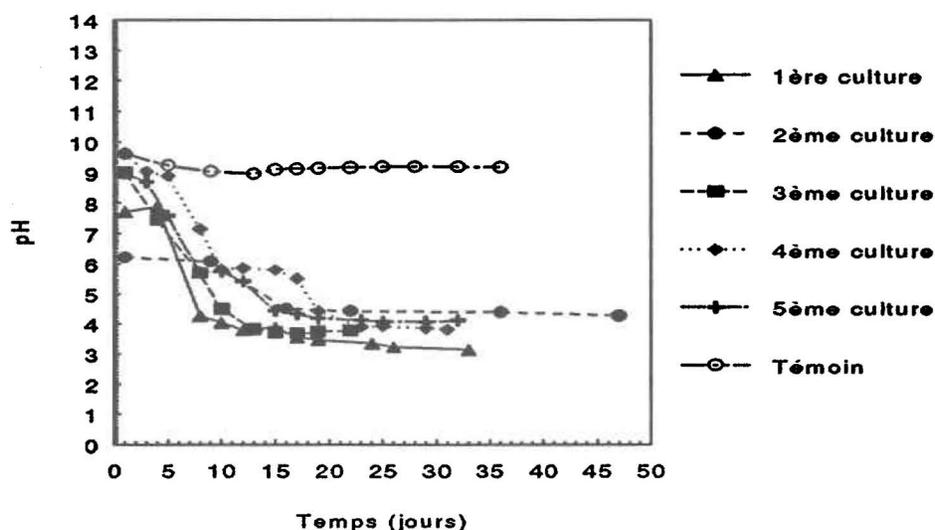


Figure 39 Adaptation de thiobacilles indigènes provenant de la boue G à 10% (v/v) de boues rouges .

(v/v) de boues rouges. Ceci est probablement dû au fait que le temps nécessaire à l'abaissement du pH jusqu'à une valeur de 4 par les non-acidophiles est trop long, et que cette attente inactive et/ou semble détruire la population acidophile. On ne remarque pas encore de diminution dans le temps requis pour effectuer l'abaissement du pH (Fig.39). Les mêmes remarques s'appliquent à la boue D (Fig.40) qui montre un patron de "non-adaptation" similaire.

Enfin, quelques essais ont tout de même été faits avec 15% (v/v) de boues rouges, afin de vérifier si les thiobacilles non-acidophiles de la boue G résisteraient à autant de résidus en suspension. La Figure 41 montre que ces dernières réussissent à abaisser le pH de 10 à 6 en environ 17 jours la première fois, en 27 jours la deuxième, et en 13 jours la troisième fois. Elles semblent donc s'y adapter un peu, puisque le temps requis pour obtenir un pH de 6 diminue la 3^e fois. Leur capacité acidifiante n'est toutefois pas aussi forte que lorsque le milieu contenait

10% (v/v) de boues rouges, car elles n'ont pu amener le pH à des valeurs plus basses que 5.5. Cette valeur est nettement trop élevée pour permettre une mise en solution de l'aluminium contenu dans les boues rouges, solubilisation qui se manifeste à partir d'un pH de 3 avec une solution d'acide sulfurique pur (Fig.4).

3.2.1.3 Champignons en cultures pures

En général, les champignons étudiés n'ont pas montré un degré d'adaptation élevé aux boues rouges et ce, malgré les multiples essais faits en laboratoire. *Aspergillus niger* n'a pu tolérer des concentrations plus grandes que 4% (v/v) de boues rouges (Fig.42). Même avec seulement 1% (v/v) de boues rouges, le pH n'est descendu qu'à 3.5 au cours de la croissance. Ce microorganisme a toutefois montré une particularité étonnante à complexer les boues rouges sur les sphères qu'il formait sous agitation en milieu liquide, clarifiant souvent complètement le milieu de celles-ci et laissant ce dernier limpide.

Penicillium simplicissimum a bien résisté jusqu'à des concentrations de 4% (v/v) de boues rouges, abaissant le pH à des valeurs autour de 3.5. Il n'a cependant pas su s'adapter à une concentration plus élevée de boues (Fig.43). *Penicillium notatum* a réussi à abaisser le pH à une valeur inférieure à 5 mais en présence de 1% (v/v) de boues rouges seulement (Fig.44) et *Trichoderma viridae* à 4.3 avec aussi 1% (v/v) de boues (Fig.45). L'incapacité de ces microorganismes à s'adapter aux boues rouges peu probablement être imputée à la composition même de ces dernières ou à une interaction négative au niveau de la membrane cellulaire microbienne.

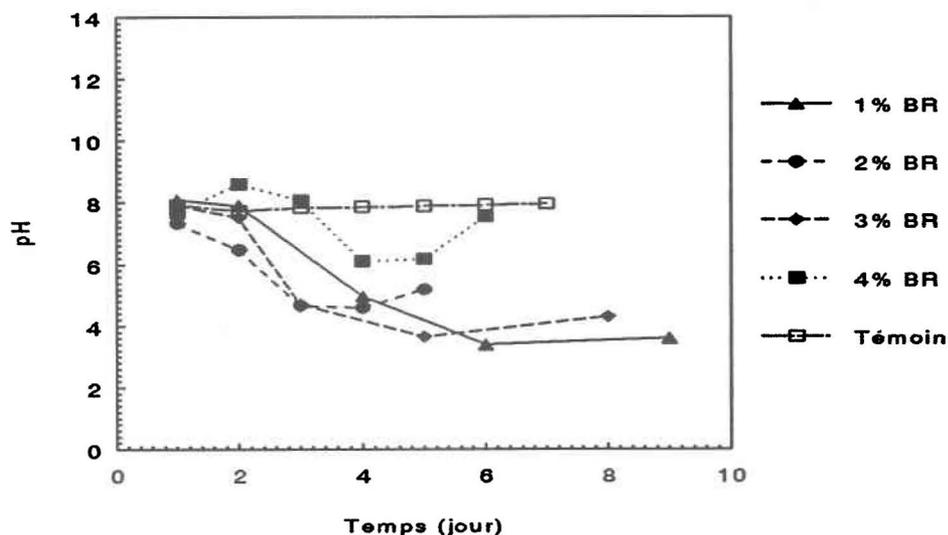


Figure 42 Croissance d'*Aspergillus niger* en milieu Sabouraud liquide en présence de divers pourcentages (v/v) de boues rouges (BR).

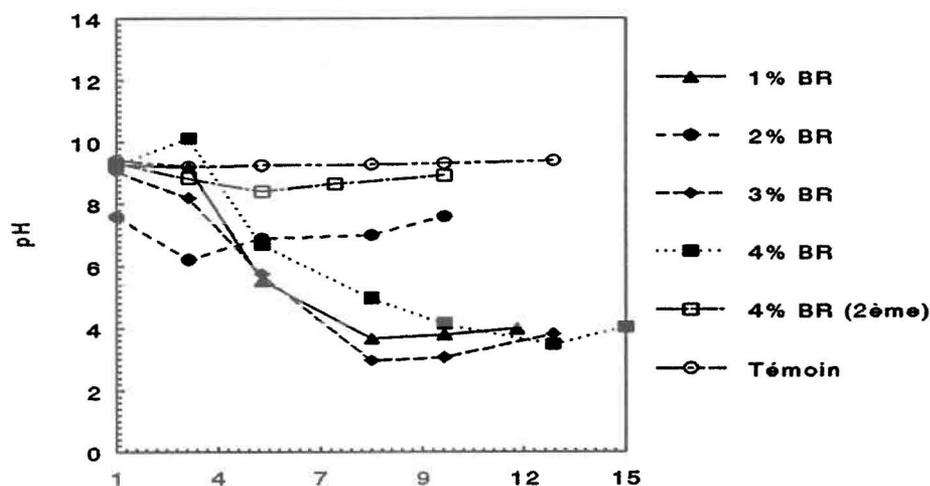


Figure 43 Croissance de *Penicillium simplicissimum* en milieu PDB en présence de divers pourcentages (v/v) de boues rouges (BR).

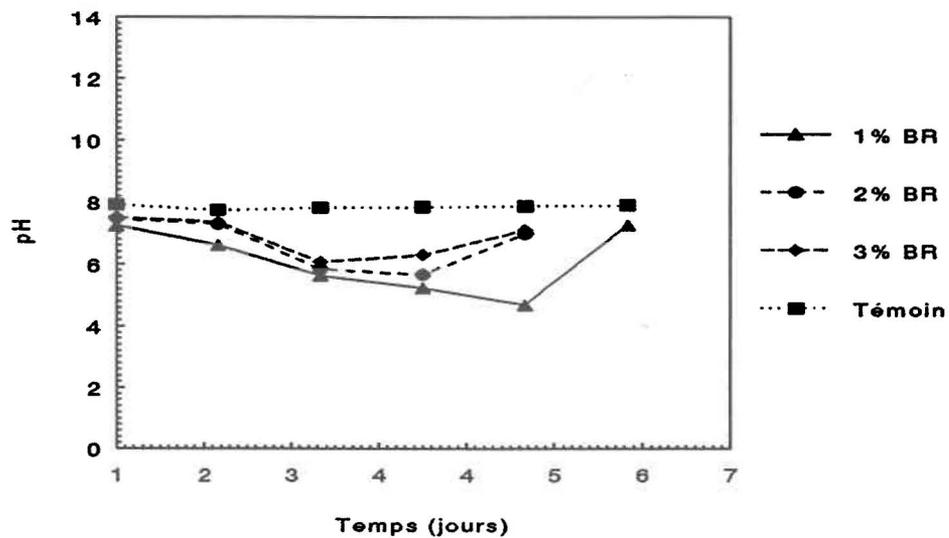


Figure 44 Croissance de *Penicillium notatum* en milieu Sabouraud liquide en présence de divers pourcentages (v/v) de boues rouges (BR).

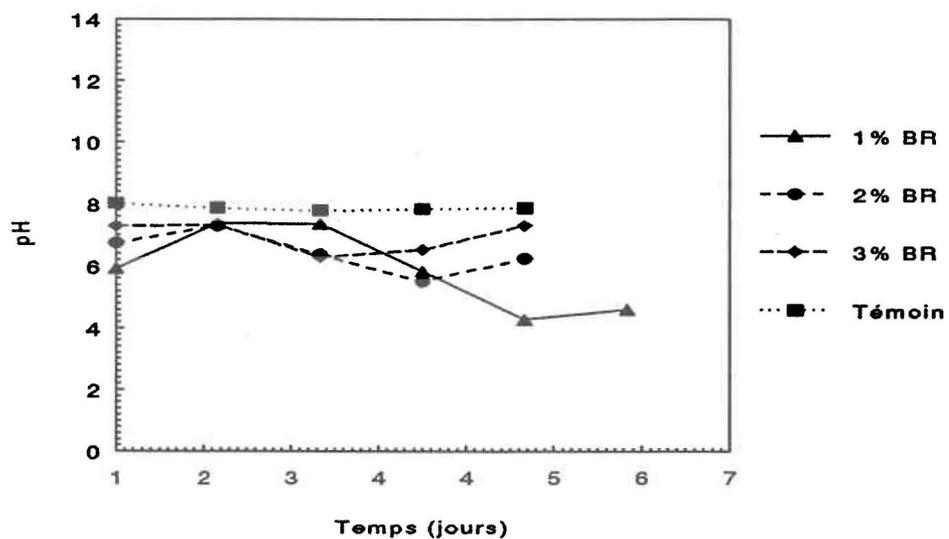
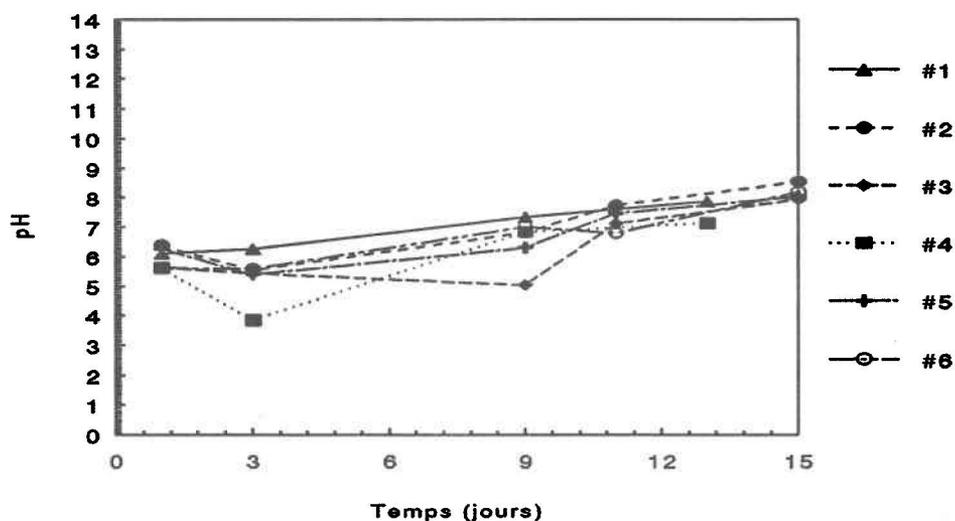


Figure 45 Croissance de *Trichoderma viridae* en milieu Sabouraud liquide en présence de divers pourcentages (v/v) de boues rouges (BR).



#1: Eau lac -1 #2: Berge lac -1 #3: Butte proche lac-1 21-05-90
 #4 : Abords lac-2 #5: Milieu lac-2 #6: Butte proche lac-2 14-06-90

Figure 46 Test de production d'acides par les microorganismes présents dans les échantillons des lacs de boues rouges.

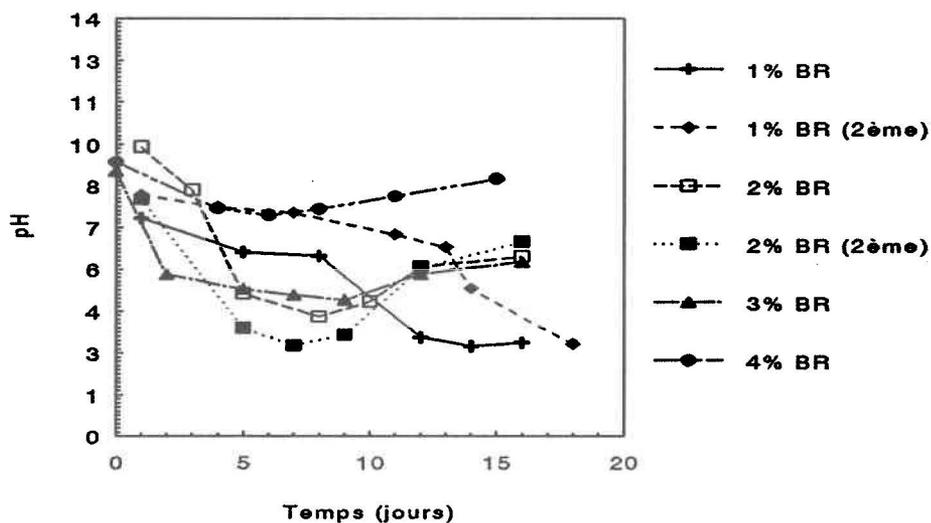


Figure 47 Croissance d'une bactérie non-identifiée provenant des abords du lac-2 en présence de divers pourcentages (v/v) de boues rouges (BR).

3.2.2 Rendement de lixiviation de l'aluminium et de quelques autres métaux tels: Si, Fe, Ti, Na et Ca

3.2.2.1 Thiobacilles indigènes

Quelques analyses des métaux en solution ont été faites sur les cultures des bactéries indigènes adaptées aux boues rouges (Fig.35 à 41). La Figure 48 montre les résultats obtenus pour l'aluminium. Comme on pouvait s'y attendre à partir des résultats observés avec l'acide sulfurique en lixiviation chimique (Fig.4), plus le pH final est bas, plus la quantité d'aluminium en solution augmente.

En d'autres mots, le rendement lixiviant est plus élevé avec les cultures contenant 5% de boues rouges qu'avec celles en contenant 10%. Les laps de temps qui sont requis par les non-acidophiles pour abaisser le pH à 4 étant trop longs, ils empêchent la croissance des thiobacilles acidophiles qui permettraient l'obtention d'un pH final < 4.0 nécessaire à la mise en solution de l'aluminium.

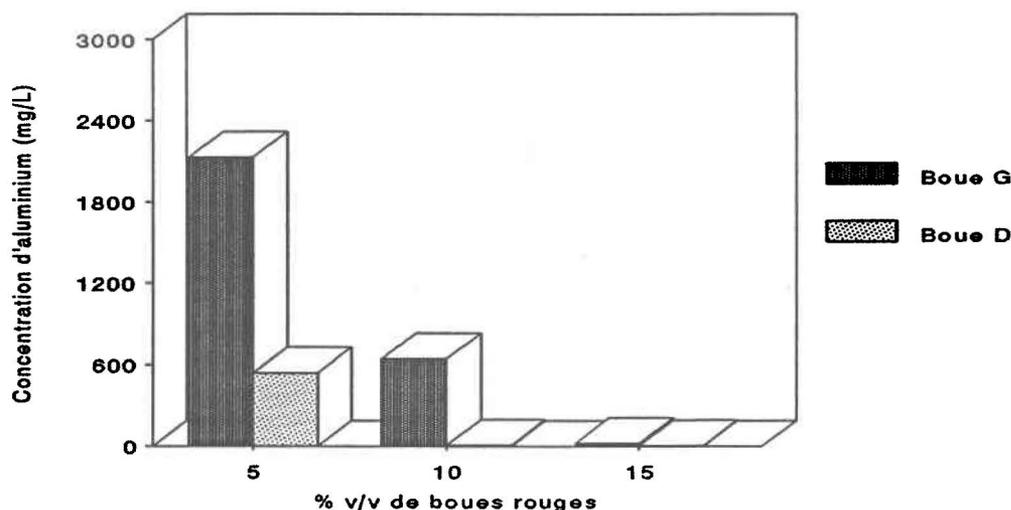


Figure 48 Comparaison entre les quantités d'aluminium solubilisées (mg/L) par les thiobacilles indigènes des boues municipales D et G, en présence de 5, 10 et 15% v/v de boues rouges.

On obtient donc au maximum 2350 mg/L d'aluminium avec la boue G contenant 5% (v/v) de boues rouges, quantité qui représente 60% de l'aluminium total introduit dans le milieu. Pour ce qui est des autres métaux analysés, le Tableau XVII montre les résultats obtenus. Comme on peut le constater, la majorité d'entre eux ne sont que très peu solubles, le fer ne se solubilisant qu'à 0.1% au maximum, la silice à 24% et le titane à 0.9%. Par contre, le sodium et le calcium montrent des taux de solubilisation de l'ordre de 100%. Les modules de silice (Tableau XVIII), bien que plus élevés que ceux des essais chimiques, ne sont pas encore assez hauts pour permettre la récupération de l'Al via le procédé Bayer.

Le seul moyen de réussir à obtenir une quantité plus élevée d'aluminium en solution est donc d'essayer de concentrer le lixiviat obtenu avec une concentration de 5% (v/v) de boues rouges en recyclant celui-ci. La boue G a été choisie car elle démontre les plus grands potentiels acidophile et lixiviant (Fig.38 et 48). Lors de la première culture effectuée dans ce but, lorsqu'un pH de 4.5 a été atteint, la croissance semblait se stabiliser. Afin d'abaisser le pH à des valeurs plus acides nécessaires à la solubilisation de l'aluminium, nous avons injecté dans le milieu un inoculum de 5 mL d'une souche de thiobacilles acidophiles (*T.thiooxidans*) provenant de l'usine d'épuration de Black Lake (préparée et utilisée par un confrère de travail). Après seulement une semaine d'incubation, le pH a finalement atteint une valeur de 1.6 (Fig.49). Après cinq recyclages subséquents, 6270 mg/L d'aluminium en solution ont été obtenus, ce qui est beaucoup plus élevé que la quantité maximale obtenue sans recyclage (2350 mg/L) .

De plus, comme avec les essais chimiques effectués, cette solubilisation de l'aluminium est assez sélective, puisque les autres métaux analysés restent à des

concentrations inférieures à 1000 mg/L. Seul le sodium est encore présent en de très fortes concentrations (8000 mg/L). Bien que les M_{Si} (Equation 8) augmentent avec les recyclages de lixiviat (Tableau XVIII) la valeur maximale obtenue n'est pas encore assez élevée pour permettre son recyclage au moyen du procédé Bayer.

Tableau XVII Concentrations (mg/L) de Fe, Si, Ti, Na et Ca mis en solution lors de la croissance de thiobacilles indigènes des boues D et G en présence de 5, 10 et 15% v/v de boues rouges.

Provenance des bactéries	% de boues rouges (v/v)	pH final	Concentrations en mg/L					M_{Si}
			Fe	Si	Ti	Na	Ca	
Boue D	5	3.0	ND	50	1.1	460	24	10.6
	10	4.0	4.0	73	ND	410	72	8.2
	15	7.3	0.8	13	ND	400	70	2.8
Boue G	5	2.0	190.3	489	1.9	3520	495	4.8
	10	3.5	2.7	247	0.4	470	65	2.6
	15	5.5	0.5	2	ND	430	74	13.8

ND: Non-délectable

Tableau XVIII Modules de silice calculés pour les recyclages de lixiviat effectués avec la boue G.

Lixiviation	M_{Si}
1	2.9
2	4.8
3	10.7
4	4.7
5	8.8
6	11.2
7	11.2

On peut cependant chercher les raisons qui pourraient expliquer pourquoi le plateau obtenu ne se situe plus à 12000 mg/L, mais à 6000 mg/L, ce qui donne un rendement deux fois moins efficace qu'avec la lixiviation chimique (Fig.33). Puisque dans les deux cas le pH final est à peu près le même, 1.3 pour les thiobacilles versus 1.5 pour l'acide sulfurique, et que les thiobacilles croissent très bien au 7^{ème} recyclage (le pH obtenu en témoigne, voir Fig.49), la première hypothèse fût de supposer que la matière organique dans le milieu de culture bactérien est responsable, en tout ou en partie, de cette diminution de l'efficacité. Elle adsorberait donc l'aluminium en solution, ce qui diminuerait ainsi sa concentration, et expliquerait le plateau observé à 6000 mg/L, plutôt qu'à 12000 mg/L.

Même si on ne retrouve habituellement pas d'adsorption de la matière organique à des pH aussi bas, les fortes concentrations d'aluminium par rapport à celles des ions H^+ , portent à croire que la plus grande partie de l'aluminium reste adsorbée sur la matière organique, puisque les ions H^+ ne sont pas assez nombreux pour les déplacer entièrement. Un test d'adsorption basé sur l'hypothèse suivante a donc été fait. S'il y a présence d'adsorption sur les boues municipales, un ajout de 6000 mg/L d' Al^{3+} à la fraction non-centrifugée, permettra à ces ions de s'adsorber sur les boues municipales présentes dans la fraction, ne laissant que la quantité initiale d'Al solubilisée en solution. Inversement, dans la fraction centrifugée (qui ne contient plus de boues municipales), 6000 mg/L de plus devront être analysés dans le milieu, puisqu'il n'y a pas de boues municipales pour adsorber l'aluminium. Les analyses sur ICP n'ont toutefois pas infirmé cette hypothèse, car 7490 mg/L d'Al ont été trouvés dans la première partie, et 7440 mg/L dans la seconde. Puisque

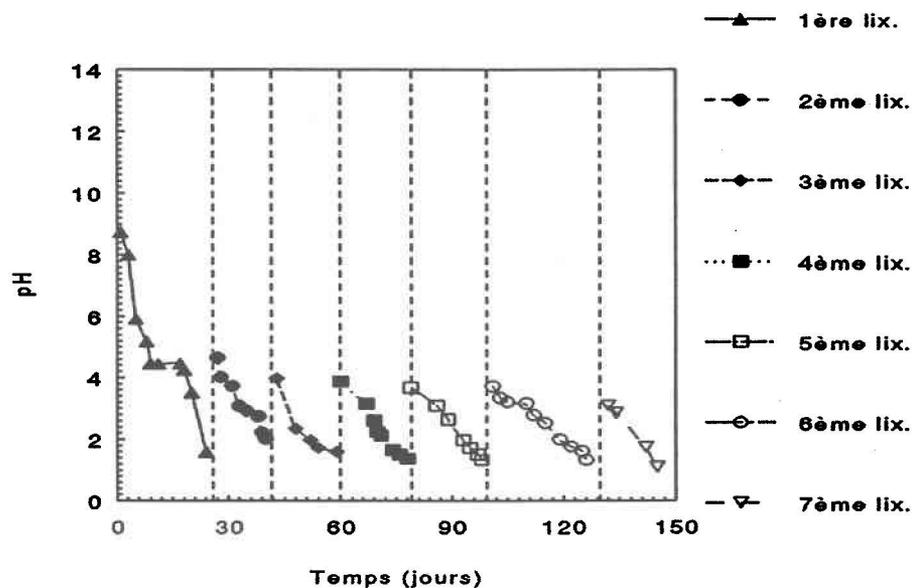


Figure 49 Croissance de thiobacilles indigènes provenant de la boue G lors de recyclages des lixiviats en présence de 5% (v/v) de boues rouges (lix.:lixiviation).

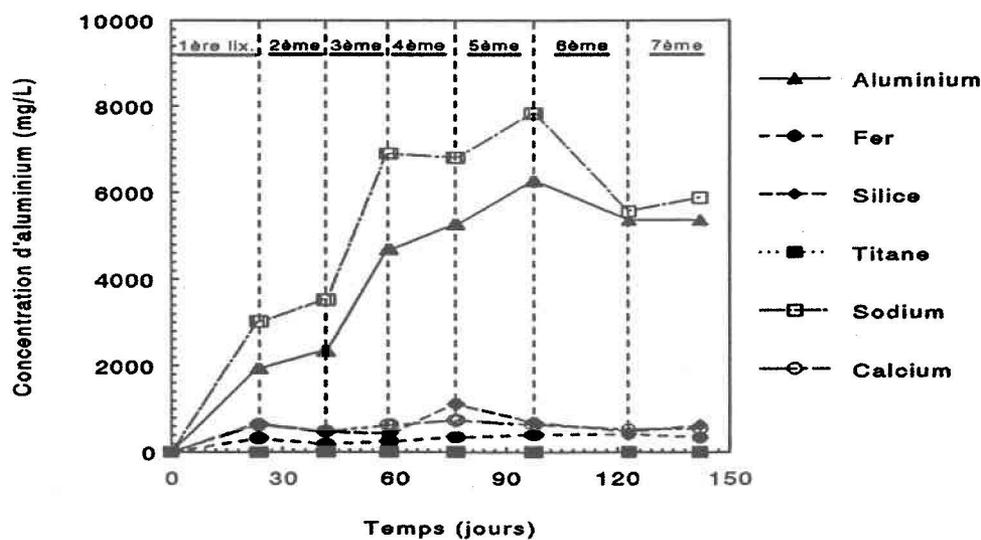


Figure 50 Concentrations de métaux solubilisés (mg/L) par les thiobacilles indigènes de la boue G lors de recyclages des lixiviats et ce, en présence de 5% (v/v) de boues rouges (lix.:lixiviation).

6270 mg/L d'Al étaient présents avant l'ajout des 6000 mg/L, ces derniers n'ont pas été mesurés. Même si aucun précipité visible n'a été observé dans la fraction contenant uniquement le surnageant, nous supposons qu'il y a formation d'un colloïde ou d'un solide dans le surnageant. Il y aurait donc, ici aussi, un contrôle par précipitation qui limiterait la concentration de l'aluminium aux environs de 6250 mg/L.

3.2.2.2 Champignons en cultures pures

Les capacités lixiviantes des quatre champignons testés, lors de leur culture en présence de boues rouges, ont donné les résultats présentés au Tableau XIX.

Comme on peut le constater, la plus grande quantité d'aluminium en solution a été obtenue avec *P.simplicissimum* en présence de 3% (v/v) de boues rouges (1880 mg/L). Cette teneur est loin des résultats obtenus avec la lixiviation chimique. Pour ce qui est des autres métaux, les concentrations maximales suivantes ont été obtenues: 52.3 mg/L pour le fer avec le même champignon à 4% (v/v) de boues et 710 mg/L pour la silice toujours avec *P.simplicissimum* à 3% (v/v) de boues, 2.9 mg/L pour le titane avec *A.niger* à 4% (v/v) de boues, 3470 mg/L pour le sodium avec *P.simplicissimum* à 2% (v/v) de boues et 780 mg/L pour le calcium avec *T.viridae* à 3% (v/v) de boues. Ces résultats représentent des pourcentages de solubilisation maximum de 56% d'Al, 55% de Si, 1.2% de Fe, 0.2% de Ti, 100% de Ca et 100% de Na. Les modules de silice calculés (Tableau XIX) sont encore une fois trop bas pour recycler la solution dans le procédé Bayer.

Etant donné les résultats obtenus, une seule fois nous avons essayé de recycler le lixiviat d'une culture pure de champignons en présence d'au moins 3% (v/v) de boues rouges, soit: *Penicillum simplicissimum* avec 4% (v/v) de boues rouges. On

peut voir à la Figure 43 que l'essai ne fût pas une réussite, le pH n'ayant pas descendu plus bas que 8.3. Une analyse du lixiviat n'a donné que 420 mg/L d'Al en solution (Tableau XIX), à cause évidemment du pH trop élevé.

3.2.2.2.1 Pouvoir lixiviant des acides microbiens

Lors des essais sur le pouvoir lixiviant des acides microbiens à 28°C, un champignon (*Penicillium simplicissimum*) s'est clairement démarqué des autres par son efficacité à lixivier l'aluminium. Comme on peut le voir à la Figure 51, il a plus que doublé les capacités des trois autres microorganismes testés, donnant une concentration de 10550 mg/L d'Al après 4 heures de contact, comparativement à 4810 mg/L pour *A.niger*, 4730 mg/L pour *P.notatum* et 5250 mg/L pour *T.viridae*. Cette concentration représente 75% de la quantité initiale d'aluminium introduite dans la solution. Les autres métaux, tant qu'à eux, suivent à peu près les mêmes patrons de solubilisation que ceux observés précédemment (Tableau XX). Le fer et le titane ne se solubilisent presque pas (56.4 mg/L et 23.1 mg/L au maximum respectivement) et les modules de silice sont encore trop peu élevés pour pouvoir récupérer l'Al via le procédé Bayer (Tableau XX).

Côté cinétique, comme avec les essais de lixiviation chimique, l'aluminium est soluble presque instantanément. Les quantités d'Al en solution aux t_0 sont encore une fois très élevées par rapport aux pics maximaux obtenus (Fig.51). Toutefois, après seulement 1 heure de lixiviation, les maximums d'Al en solution ont été obtenus en cultivant *A.niger*, *P.notatum*, et *T.viridae*. *P.simplicissimum* a, quand à lui, requis 3 heures de contact. Ce délai est beaucoup moins long que les 6 à 12 heures requises lors des essais chimiques.

P.simplicissimum a donc été choisi pour essayer de concentrer la quantité d'aluminium en solution par recyclage du lixiviat, la Figure 52 présente les résultats obtenus. On peut voir que celle-ci n'a pas beaucoup augmenté lors de la 2^{ème} lixiviation, passant de 10580 mg/L (75%) à 11270 mg/L (80%) seulement, pour ensuite redescendre lors de la 3^{ème} lixiviation. Tout comme pour la lixiviation chimique, il semble donc y avoir un contrôle par précipitation de la concentration d'Al lorsque celle-ci est de l'ordre de 12000 mg/L. La baisse de concentration lors de la 3^{ème} lixiviation est peut-être due à l'adsorption de l'aluminium sur les cellules microbiennes. Des tests chimiques (digestion alcaline des cellules microbiennes, puis vérification de la présence d'Al par une méthode d'analyse quelconque) seraient requis pour obtenir une réponse plus exacte.

Il est cependant intéressant de remarquer la différence notable entre l'efficacité lixivante des acides de *P.simplicissimum* (principalement de l'acide citrique selon Mehta *et al.*, 1978 et Silverman et Munoz, 1970), lors de la première lixiviation (Fig.52), et celle de l'acide citrique pure (Fig.32). Une concentration de 10580 mg/L a été obtenue avec les acides microbiens, comparativement à seulement 4350 mg/L avec une solution d'acide citrique. Nos observations supportent donc celles de Schinner et Burgstaller (1989): les microorganismes semblent produire des métabolites extracellulaires qui augmentent les taux de solubilisation des métaux constituant un solide métallique donné.

L'efficacité des acides de ce champignon se rapproche beaucoup de celle obtenue avec la lixiviation chimique (13530 mg/L d'aluminium en solution ou 96% de solubilisation). Il est donc peut-être envisageable de mettre sur pied un procédé utilisant les acides produits par *P.simplicissimum* pour lixivier les boues

rouges au lieu d'utiliser des acides purs plus coûteux. Des estimations des coûts totaux tenant compte du prix du substrat carboné, et des essais à plus grande échelle seraient évidemment nécessaires pour pouvoir vérifier cette idée.

Tableau XIX Concentrations (mg/L) d'Al, Fe, Si, Ti, Na et Ca retrouvés dans les lixiviats des cultures d'*A.niger*, *P.simplificissimum*, *P.notatum* et *T.viridae* cultivés en présence de divers pourcentages (v/v) de boues rouges.

Souche	% de boues rouges (v/v)	pH	Concentrations en mg/L						Msi
			Al	Fe	Si	Ti	Na	Ca	
<i>A. niger</i>	1	3.6	190	0.9	100	0.5	1150	68	1.9
<i>A.niger</i>	2	4.0	900	2.4	439	2.3	1630	601	2.1
<i>A.niger</i>	3	3.6	680	1.6	291	1.5	1290	442	2.4
<i>A. niger</i>	4	6.1	130	3.2	474	2.9	2850	1147	0.3
<i>P.notatum</i>	1	4.7	320	0.7	208	0.7	820	233	1.6
<i>P.notatum</i>	2	5.7	750	2.4	471	1.8	1350	518	1.6
<i>P.notatum</i>	3	6.1	600	3.2	380	0.8	1130	470	1.6
<i>T.viridae</i>	1	4.6	270	1.2	178	0.8	1070	386	1.5
<i>T.viridae</i>	2	5.5	870	2.8	554	1.6	1670	549	1.6
<i>T.viridae</i>	3	6.5	1010	4.9	602	2.3	1690	780	1.7
<i>P.simplificissimum</i>	1	3.8	745	5.3	388	ND	1090	19	1.9
<i>P.simplificissimum</i>	2	2.7	1180	20.4	598	0.9	3470	60	2.0
<i>P.simplificissimum</i>	3	3.1	1880	49.5	710	2.4	2600	61	2.7
<i>P.simplificissimum</i>	4	4.6	1250	52.3	556	1.3	3340	64	2.3
<i>P. simplificissimum</i>	4 (2ème)	8.3	420	19.7	294	0.8	2130	56	1.4

ND: Non-délectable.

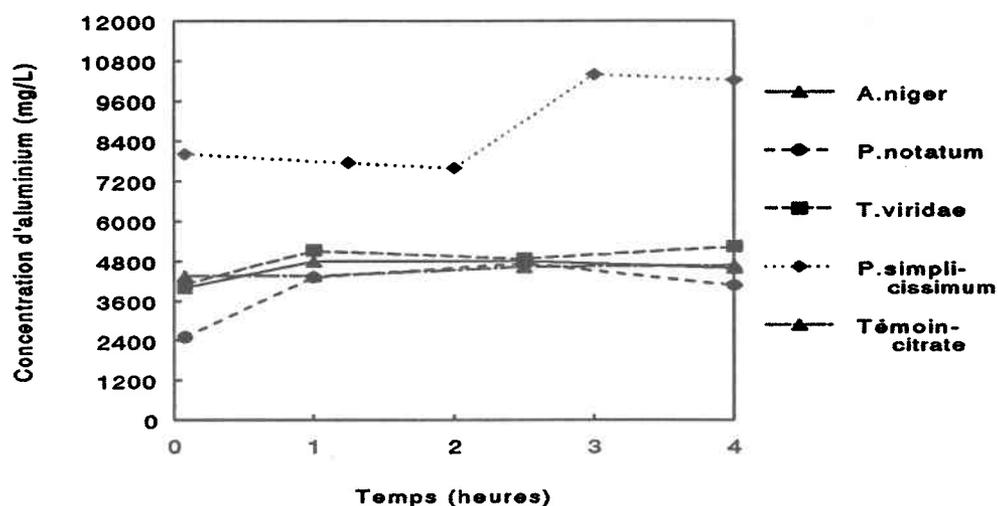


Figure 51 Concentrations d'aluminium (mg/L) mis en solution lors du test de vérification et de comparaison des pouvoirs lixiviants des acides produits par *A.niger*, *P.notatum*, *P.simplicissimum* et *T.viridae* à 28°C. Le pH est ajusté à 2.2 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

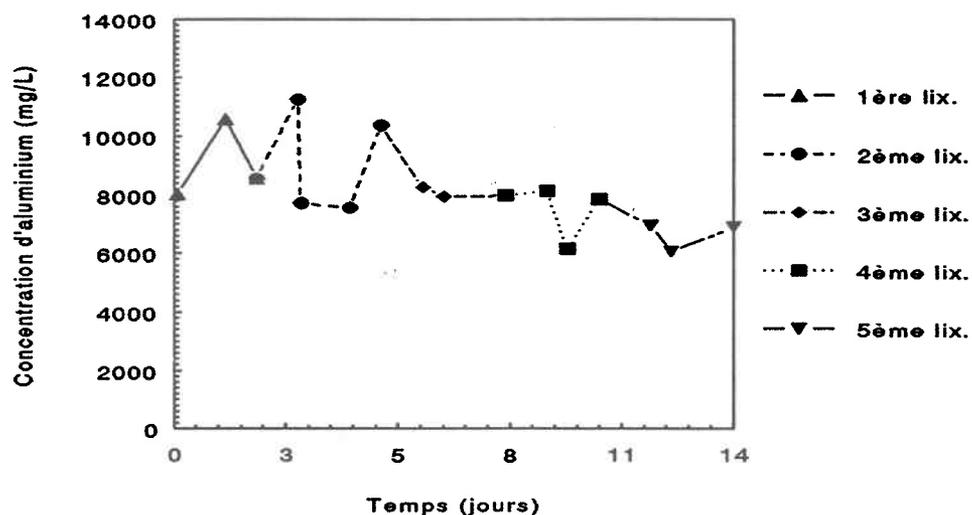


Figure 52 Concentrations d'aluminium (mg/L) retrouvé en solution lors des concentrations des lixiviat effectuées avec les acides de *P.simplicissimum* avec ajustement du pH à 2.2 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N. (lix.: lixiviation)

Tableau XX Concentrations maximales (mg/L) de Fe, Si, Ti, Na et Ca solubilisés lors des essais de pouvoir lixiviant avec les acides d' *A.niger*, *P.notatum*, *P.simplicissimum* et *T.viridae* à 28°C, et des recyclages subséquents effectués avec *P.simplicissimum*, où le pH a été ajusté à 2.2 ± 0.1 avec du H₂SO₄ 12N lors des 3 premiers recyclages et avec du HCl 12N lors des deux derniers.

Provenance des acides	Recyclage	Concentrations en mg/L					M _{Si}
		Fe	Si	Ti	Na	Ca	
<i>A.niger</i>	0	27.7	3762	12.5	6610	507	1.3
<i>P.notatum</i>	0	1.5	2966	3.1	7250	505	1.6
<i>T.viridae</i>	0	55.8	4743	17.6	9900	586	1.1
<i>P.simpli- cissimum</i>	0	54.2	6003	22.9	13250	603	1.6
	1	7.4	5411	4.8	17090	609	1.7
	2	37.7	3335	7.8	9800	599	2.2
	3	11.6	4642	4.1	9910	829	1.7
	4	3.8	2196	0.6	12540	1404	1.5

L'essai de lixiviation à 60°C (Fig.53) n'a pas augmenté l'efficacité lixiviante des acides microbiens. En effet, avec les acides d'*A.niger*, 3820 mg/L ont été calculés comparativement aux 4810 mg/L obtenus à 28°C, ; avec *P.notatum*, 4160 mg/L au lieu des 4730 mg/L à 28°C; avec *T.viridae*, 3140 mg/L au lieu de 5250 mg/L et avec *P.simplicissimum*, 5730 mg/L à 60°C au lieu de 10580 mg/L à 28°C. Les autres métaux sont, eux aussi, majoritairement plus solubles à 28°C qu'à 60°C (Tableaux XX et XXI).

Il apparaît donc qu'une hausse de la température de 28°C à 60°C ne permet pas d'augmenter la solubilité de l'aluminium contenu dans les boues rouges ni des autres métaux qu'elles contiennent. Il faut remarquer que les modules de silice sont généralement plus élevés lorsque la température est augmentée à 60°C (Tableau

XXI), comparativement à une température de 28°C (Tableau XX). Ces modules ne sont toutefois pas assez élevés pour permettre un recyclage du lixiviat dans le procédé Bayer.

3.2.2.3 Microorganismes indigènes des dépôts de boues rouges

Comme mentionné précédemment (3.2.1.4), aucun de ces champignons n'a été retenu pour des expériences plus poussées de lixiviation, puisque leur croissance en présence de boues rouges n'a pas donné de résultats concluants. Les résultats des analyses de métaux en solution effectuées lors des cultures préliminaires sont toutefois indiqués dans le Tableau XXII qui suit, afin de bien montrer leur incapacité à solubiliser les métaux retrouvés dans les boues rouges, principalement l'aluminium.

Tableau XXI Concentrations (mg/L) de Fe, Ti, Si, Na et Ca solubilisés à 60°C avec les acides d'*A.niger*, *P.notatum*, *T.viridae* et *P.simplicissimum* avec ajustement du pH à 2.2 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

Souche	Concentrations en mg/L					M _{Si}
	Fe	Si	Ti	Na	Ca	
<i>A. niger</i>	5.8	776	6.8	26180	623	4.9
<i>P. notatum</i>	27.3	2540	2.1	9700	534	1.6
<i>T. viridae</i>	5.9	1005	0.2	15920	561	3.1
<i>P. simpli - cissimum</i>	12.4	3705	3.5	12480	490	11.7
Témoin-acide citrique	1.1	1195	0.2	4110	510	2.1

Tableau XXII Concentrations (mg/L) de Fe, Ti, Si, Na et Ca solubilisés par la bactérie indigène isolée du lac-2 en présence de divers % (v/v) de boues rouges. (lix.:lixiviation)

% de boues rouges (v/v)	pH	Concentrations en mg/L						M _S
		Al	Fe	Si	Ti	Na	Ca	
1	3.0	140	11.4	477	0.2	2070	900	0.3
1 (2 ^{ème} lix.)	3.1	210	ND	18	0.6	2010	874	11.5
2	3.9	13	0.2	10	0.2	1990	860	1.3
2 (2 ^{ème} lix.)	3.7	18	0.3	69	0.3	2040	882	1.3
3	4.4	8	0.2	46	0.1	1970	855	0.2
4	7.4	9	0.2	23	0.1	1970	854	0.4

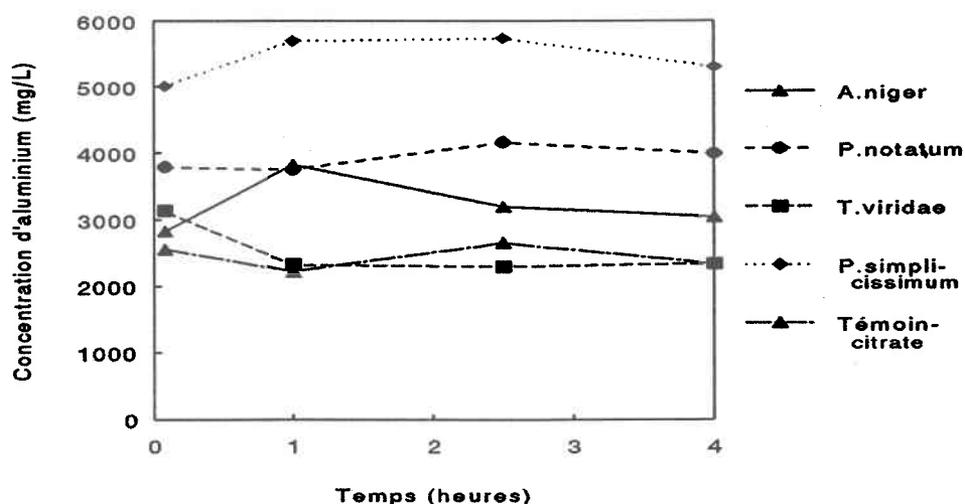


Figure 53 Concentrations d'aluminium solubilisés (mg/L) à 60°C en utilisant les acides d'*A.niger*, *P.notatum*, *T.viridae* et *P.simplicissimum* pour lixivier, avec ajustement du pH à 2.2 ± 0.1 avec du H₂SO₄ 12N.

DISCUSSION GENERALE

Si on se réfère aux deux objectifs énoncés pour ce projet de maîtrise, ils ont tous deux été remplis avec succès. Pour ce qui est du premier, plusieurs microorganismes ont été identifiés comme producteurs d'acides en présence de boues rouges, mais seulement avec de faibles pourcentages de celles-ci dans les milieux de culture. Nos essais ont permis d'obtenir 2350 mg/L d'aluminium en solution lors d'une première culture avec des thiobacilles indigènes provenant des boues municipales de Ste-Claire contenant 5% (v/v) de boues rouges. Cette concentration n'a pu être surpassée que par des recyclages des lixiviats des cultures de cette boue. Ces derniers ont donné 6270 mg/L d'aluminium en solution, cette concentration n'a pu être améliorée. Cette limitation n'est pas associée à un effet toxique de l'aluminium sur les thiobacilles, puisque ceux-ci ont continué de croître malgré la concentration élevée d'Al dans le milieu. Après un test d'adsorption, elle n'a pu être imputée non plus à l'adsorption de l'Al sur la matière organique des boues municipales. On suppose donc qu'il y a formation d'un précipité contenant de l'Al qui atteint un équilibre à cette concentration et qui limite ainsi la concentration de l'Al.

Les cultures de champignons contenant des boues rouges n'ont pas donné des concentrations d'aluminium assez élevées non plus, puisque le maximum obtenu a été de 1880 mg/L d'Al avec *P.simplicissimum* en présence de 3% (v/v) de boues rouges. Toutefois, les expériences de lixiviation que l'on peut qualifier de chimiques/biologiques, utilisant les acides microbiens et l'acide sulfurique pour

ajuster le pH final à une valeur fixe, ont donné des résultats très encourageants. Principalement avec les acides de *P.simplicissimum* qui, lors de la première lixiviation, ont solubilisé 10580 mg/L d'Al, soit 75% de l'aluminium total disponible, ce qui est beaucoup plus efficace qu'avec une solution d'acide citrique pure. Un ou des métabolites extracellulaires microbiens sont donc produits par ce champignon et permettent d'augmenter la susceptibilité de l'aluminium à être solubilisé des boues rouges. Afin de faire une évaluation plus exhaustive de cette observation, les acides produits par ce champignon devraient être isolés, identifiés et quantifiés. Un mélange exact des acides organiques identifiés pourrait ensuite être reproduit en utilisant des acides chimiques et utilisé pour lixivier un métal d'un solide donné. La comparaison des résultats obtenus serait ainsi beaucoup plus précise. Mentionnons aussi qu'étant donné que la production d'acides organiques par un microorganisme hétérotrophe dépend du substrat utilisé comme source énergétique, des études comparatives d'efficacité lixiviante pour différents substrats pourraient être effectuées.

Lors de la deuxième lixiviation où un recyclage du lixiviat précédant a été effectué, la concentration d'Al a augmenté de 10580 mg/L à 11270 mg/L seulement. Les concentrations obtenues commencent toutefois à être intéressantes pour une éventuelle application industrielle. Notons que lors de ces essais, une élévation de la température de lixiviation de 28°C à 60°C n'a pas augmenté la susceptibilité de l'aluminium à passer en solution, diminuant même cette dernière dans tous les cas. Enfin, 3 heures de contact ont été suffisantes pour solubiliser le maximum d'aluminium en solution avec les acides de *P.simplicissimum*, ce qui est plus efficace qu'avec les lixiviations chimiques.

Ainsi, tel qu'énoncé dans le premier objectif, des microorganismes producteurs d'acides en présence de boues rouges ont été trouvés. Il s'est toutefois avéré que leur résistance aux boues rouges a été moins grande qu'escompté. Ils ont réussi à abaisser le pH de 8 à 2 qu'en présence de 3% (v/v) de boues rouges pour les champignons, et en présence de 5% (v/v) pour les thiobacilles cultivés avec du soufre élémentaire. De plus, même lorsque des recyclages des lixiviats sont effectués pour augmenter la concentration d'Al en solution et que les microorganismes (thiobacilles indigènes) résistent très bien à ses hautes quantités d'Al, la formation d'un précipité (non-identifié) contenant de l'Al restreint sa concentration aux environs de 6250 mg/L. Seule l'utilisation des acides microbiens de *P.simplicissimum*, préalablement cultivés sans la présence de boues rouges dans le milieu de culture, apparaît donc comme une voie possible (mais non certaine) vers la conception d'un procédé de traitement des boues rouges à l'échelle industrielle.

Lors des essais de lixiviation chimique, le pH s'est avéré être un facteur primordial pour la mise en solution de l'aluminium des boues rouges au moyen de l'acide sulfurique. Cette réaction se manifeste à des pH <3. Pour les acides organiques, bien qu'il joue aussi un rôle très important, ce facteur d'acidité a été concurrencé par la chelation qui permet une solubilisation de l'Al à des pH plus élevés, soit à partir de 7 unités. Toutefois, même si à première vue il faut moins d'acides organiques pour solubiliser une même quantité d'Al à partir des boues rouges, il n'en est rien, puisque ceux utilisés ici n'existent qu'à des concentrations maximales de l'ordre de 1.25N, dû à leur faible solubilité dans l'eau. L'acide sulfurique étant disponible à des concentrations de l'ordre de 18N, il nécessite de

moins grands volumes pour abaisser le pH des boues rouges à 3, que ceux requis pour descendre le pH à 5 ou 6 avec l'acide oxalique ou l'acide citrique respectivement. De plus, les coûts associés à l'achat de ces acides organiques sont beaucoup plus élevés que ceux de l'acide sulfurique. Ce dernier apparaît donc, à première vue, comme le choix le plus rentable pour extraire l'aluminium des boues rouges avec ce procédé.

La concentration maximale d'aluminium obtenue durant ce projet a été de 13530 mg/L (96% de l'aluminium total disponible) en utilisant un mélange 2 fois plus concentré en acide citrique qu'en acide oxalique. Notons que la concentration initiale d'Al présente dans la partie liquide des boues rouges se situe autour de 500 à 1000 mg/L. La lixiviation permet donc d'augmenter d'un facteur d'environ 25 cette concentration. De même, les quantités maximales de fer (261.0 mg/L), de silice (10020 mg/L) et de titane (101.6 mg/L) ont été obtenues avec ce mélange. Ainsi, tel que l'avait mentionné McKenzie *et al.*, (1987), un mélange d'acides organiques et inorganiques est plus efficace pour effectuer une lixiviation, que les solutions constituées de ces acides non mélangés. Pour les boues rouges, il appert donc que l'acide citrique en une proportion deux fois plus grande que l'acide oxalique est plus efficace pour lixivier l'aluminium des boues rouges que le contraire ou même que des mélanges à part égale de ceux-ci. Par contre, le sodium et le calcium sont solubles dans toutes les solutions constituées d'un mélange d'acides ou non.

La cinétique de solubilisation de l'aluminium est assez simple. La concentration maximale de celui-ci est atteinte après 6 à 12 heures de contact entre les acides utilisés et les boues rouges à un pH fixe donné, par la suite elle se

stabilise avec le temps. Il faut remarquer cependant qu'une grande partie de l'aluminium est solubilisée aussitôt que le pH désiré est atteint. En général, la lixiviation est donc assez courte, ce qui est certainement souhaitable pour une extraction industrielle.

Lors des recyclages, des concentrations atteignant jusqu'à 12850 mg/L d'Al ont été obtenues dans nos essais avec l'acide citrique pur en 5 recyclages. Comme pour les recyclages effectués avec les lixiviats des thiobacilles indigènes, un plateau a limité les concentrations d'aluminium en solution, mais aux environs de 12500 mg/L cette fois-ci. Après des tests en laboratoire et des simulations sur MINEQL, le ou les précipités susceptibles de limiter la disponibilité de l'Al en solution n'ont pu être identifié(s). Des précipitations sélectives seraient requises pour analyser sous quelles formes les métaux solubilisés précipitent, ce qui donnerait une réponse plus précise. Il est à noter que la concentration maximale atteinte dans les recyclages est inférieure à celle obtenue sans recyclage avec le mélange d'acides citrique et oxalique déjà mentionné. De plus, elle est légèrement supérieure à la concentration maximale obtenue avec les acides de *P.simplicissimum*.

Les modules de silice calculés dans les essais chimiques et biologiques ne sont pas assez élevés pour permettre une récupération directe de l'Al en solution dans les lixiviats par le procédé Bayer. Pour ce faire, la silice doit être préalablement extraite (Autran, 1968; Nishimoto, 1966).

Enfin, des particules ferreuses sont obtenues à la fin de la lixiviation, de même qu'une boue que l'on doit neutraliser avec de la chaux avant d'en disposer. Des études plus exhaustives de ces résidus doivent être effectuées pour s'assurer que leur disposition n'engendrera pas d'autres sortes de problèmes environnementaux.

Deux techniques apparaissent ainsi possibles pour le traitement des boues rouges. Premièrement, cultiver *Penicillium simplicissimum* en bouillon en utilisant un substrat peu coûteux (le jus de betteraves ou la canne à sucre par exemple) jusqu'à ce qu'il abaisse de 7 à 2 le pH du milieu. Récolter les acides produits et les mettre en contact avec environ 15% (v/v) de boues rouges, puis ajuster le pH à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 . Filtrer le tout après un laps de temps donné (entre 2 et 4 heures probablement), récolter le surnageant pour récupérer l'aluminium en solution par une méthode à déterminer et sécher le culot pour pouvoir s'en débarasser sous forme de roches ferreuses. Deuxièmement, faire les mêmes manipulations, mais en utilisant une proportion donnée d'acide citrique et d'acide oxalique (exemple 2:1) comme acides (ou seulement l'acide sulfurique pure) au lieu d'utiliser les acides produits par *P.simplicissimum*, et augmenter le temps de lixiviation (entre 6 et 12 heures).

Des études de rentabilité et d'optimisation seraient donc requises pour déterminer quelle méthode et/ou acide offrent le meilleur rapport rendement/prix pour l'industrie. De plus, la méthode d'extraction de la silice la plus économique et la plus facile à utiliser doit être identifiée, afin de permettre le recyclage subséquent du lixiviat dans le procédé Bayer.

CONCLUSIONS

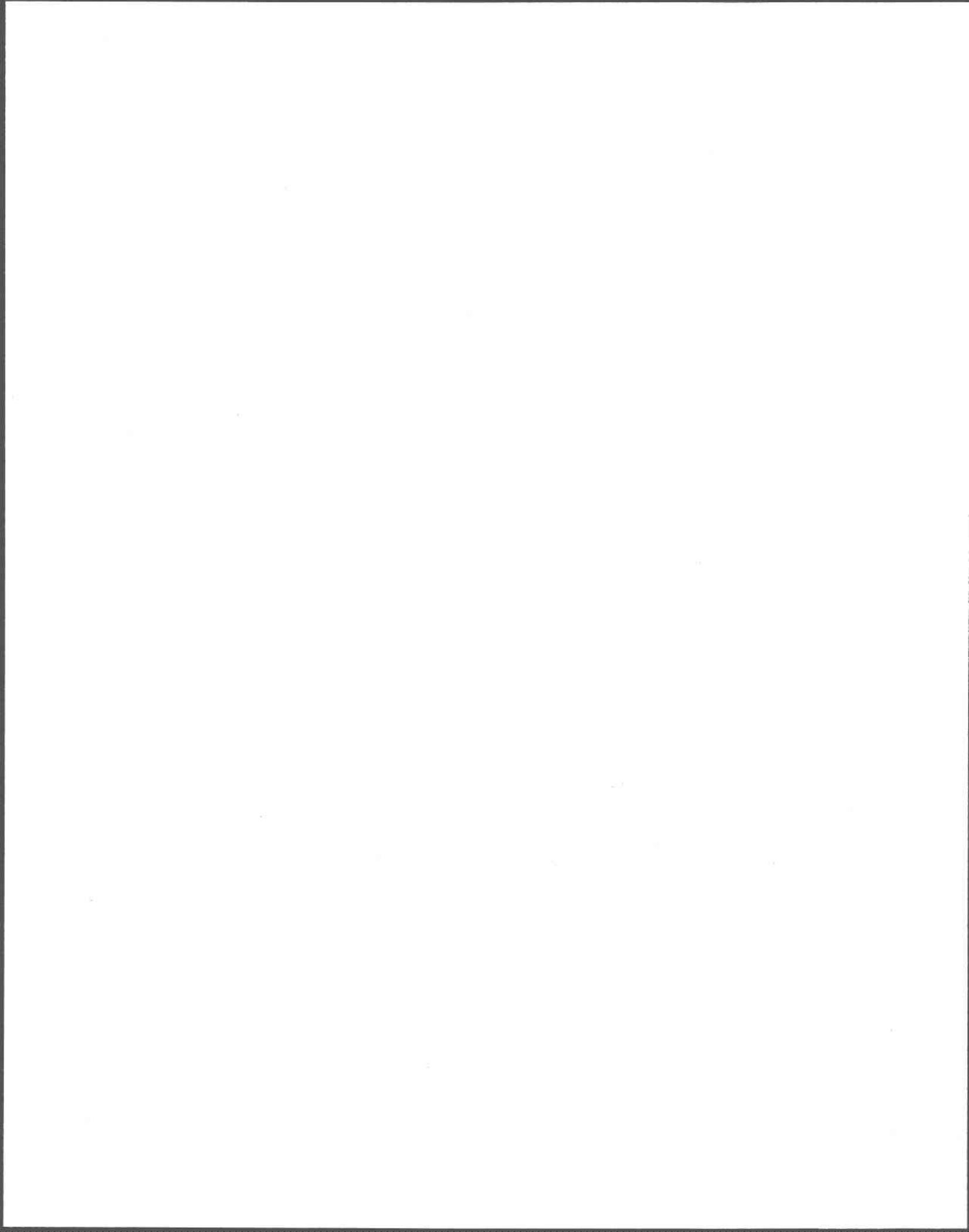
- 1- Pour récupérer l'Al contenu dans les boues rouges, il n'apparaît pas économiquement rentable de les introduire directement dans les milieux de culture microbiens pour lixivier, puisque les microorganismes ne peuvent supporter des concentrations excédant 5% (v/v) du volume total de culture.
- 2- Les essais de lixiviation chimique des boues rouges démontrent qu'il est possible d'obtenir des concentrations d'environ 13500 mg/L d'aluminium en solution (96% p/v de solubilisation) en utilisant le mélange d'acides organiques et inorganiques approprié.
- 3- L'acide sulfurique seul, bien qu'un peu moins efficace (12130 mg/L), apparaît toutefois moins cher pour lixivier l'Al des boues rouges.
- 4- Les coûts d'utilisation des acides microbiens de *Penicillium simplicissimum* comme agents lixivants sont à estimer. Bien qu'ils soient un peu moins efficaces que les acides organiques (10580 mg/L via 13530 mg/L d'Al en solution), leur utilisation pourrait s'avérer être plus économique à long terme que celle des acides commerciaux.

Ainsi, parce que nous sommes dans une ère où la prise de conscience populaire vis-à-vis les problèmes de mauvaise gestion et d'épuisement des ressources naturelles commence à émerger, l'exploitation durable de ces dernières est de plus en plus prisée et exigée. Puisque les méthodes conventionnelles de production ne permettent pas, dans bien des cas, de répondre à ces nouvelles normes morales, sociales et environnementales, la lixiviation, de par ses avantages d'exploitation des résidus industriels pré-existants, est appelée à se développer très vite. Son étude et son développement s'avèrent donc d'actualité dans une perspective de développement durable.

Les résultats obtenus lors de ce projet de maîtrise laissent donc espérer une meilleure gestion de ces résidus encombrants et polluants que sont les boues rouges, tout en récupérant une partie de la valeur économique qu'ils renferment.

SUGGESTIONS POUR DES TRAVAUX FUTURS

- 1- Chercher quel(s) précipité(s) limite(nt) la solubilisation de l'aluminium, afin de vérifier s'il serait possible d'obtenir de plus grandes quantités d'Al en solution.
- 2- Etudier d'autres mélanges d'acides organiques et inorganiques pour vérifier si de plus grandes concentrations d'Al pourraient être obtenues.
- 3- Identifier le(s) métabolite(s) extracellulaire(s) sécrété(s) par *P.simplicissimum* qui lui confèrent une efficacité lixivante de beaucoup supérieure à celle de l'acide citrique pur.
- 4- Chercher un substrat peu coûteux pour cultiver *P.simplicissimum* et faire des essais de cultures en continu avec ce microorganisme.
- 5- Analyser les particules ferreuses obtenues à la fin du procédé, afin d'être certains qu'elles sont sans danger pour l'environnement.
- 6- Faire des études de rentabilité et de faisabilité du procédé.



BIBLIOGRAPHIE

1. AGGARWAL F.S., Lele R.V. et Sen S.K. (1977), "Utilization of fly ash and red mud."; Chem. Age of Indice; 28, No.2, p.114-115.
2. APHA, AWWA et WPCF, (1989) "Standard methods for examination of water and wastewater, 17^e édition, American Public Health Association, Washington, D.C., U.S.A.
2. ARTHUR F. (1984), "The acidophilic thiobacilli and other acidophilic bacteria that share their habitat."; Ann. Rev. Microbiol.; 38, p.265-292.
3. ASHIDA J. (1965), "Adaptation of fungi to metal toxicants."; Ann. Rev. Pathol.; 3, p.153-175.
4. AUTRAN L. (18 mars 1968, France.), "Procédé de traitement des boues rouges pour en extraire la totalité des composants et utiliser les produits retirés."; Brevet d'invention No.1.522.562 C22b.
5. BABICH H. et Stotzky G. (1985), "Heavy metal toxicity to microbe-mediated ecologic processes: a review and potential application to regulatory policies."; Environ. Res.; 36, p.111-137.
6. BABICH H., Davis D.L et Trauberman J. (1981), "Environmental quality criteria: some considerations."; Environ. Manag.; 5, No.3, p.191-205.
7. BABICH, H. et Stotzky G. (1983), "Influence of chemical speciation on the toxicity of heavy metals to the microbiota."; Adv. Environ. Sci. Technol.; 13, p.1-46.
8. BALLESTER A., Gonzalez F., Blasquez M.L. et Mier J.L. (1990), "The influence of various ions in the bioleaching of metal sulphides."; Hydromet.; 23, p.221-235.
9. BEECHING L. et Ainsworth L. (1973), "Material for road pavement."; Chem. Abs.; 79, 45137x, p.168.

10. BERRY D.R., Chmiel A. et Obaidi Al (1977) "Citric acid production by *Aspergillus niger*."; British Mycol. Symp. Series No.1; p.405-426.
11. BERTHELIN J. (1987), "Des bactéries pour extraire des métaux."; La Recherche; 18, No.188, p.720-725.
12. BERTHELIN J. (1977), "Quelques aspects des mécanismes de transformation des minéraux des sols par les microorganismes hétérotrophes."; Sci. du Sol; 1, p.13-24.
13. BEYER M., Ebner H.G., Assenmacher H. et Frigge J. (1987), "Elemental sulphur in microbiologically desulphurizes coals."; Fuel; 66, p.551-555.
14. BLACKMAN R.A.A. et Wilson K.W. (1974), "Effects of red mud on marine animals."; Chem. Abst; 80, 67173d, p.56.
15. BLAIS J.F., Tyagi R.D. et Auclair J.C. (1991), "Bioleaching of metals from sludge by indigenous sulfur-oxidizing bacteria", J. Environ. Eng., div. ASCE. (sous presse)
16. BOSECKER K. (1986), "Bacterial metal recovery and detoxification of industrial waste."; Biotechnol. Bioeng. Symp. No.16; p.105-120.
17. BOSECKER K. (1989), "Bioleaching of valuable metals from silicate ores and silicate waste products."; Biohydrometallurgy, Proceedings of the International Symposium at Jackson Hole, Wyoming, August 13-18, CANMET SP89-10; p.16-24.
18. BRIERLEY C.L. (1978), "Bacterial leaching."; CRC Crit. Rev. Microbiol.; 6, No.3, p.207-262.
19. BROCK, T. D. (1965), "Microbial growth under extreme conditions."; Symp. Soc. Gen. Microbiol.; 19, p.15-41.
20. BROCK T.D. et Darland G.K. (1970), "Limits of microbial existence: temperature and pH."; Science; 169, p.1316-1318.
21. CHEREMISINOFF P.N. et Ouelette R.P. (1985), "Biotech."; Pennsylvania; Technomic Publishing Company Inc.; p.196-214.

22. COLE H.A. (1973), "Implications of disposal of wastes to the North Sea. Effects on living resources, especially fisheries."; Chem. Abst.; 78, 144028y, p.393.
23. CORRANS I.J, Harris B. et Ralph B.J. (1972), "Bacterial leaching: an introduction to its applicaion and theory and a study in its mecanism of operation."; J. South African Inst. Min. Metall.;72, p.221-230.
24. COUILLARD D. et Tyagi R.D. (1986), "Traitement du phosphore des eaux usées à l'aide des résidus de l'extraction de la bauxite."; Trib. CEBEDEAU; 39, No.507, p.3-14.
25. COUILLARD D. (1982), "The use of red mud, a residue of alumina production by the Bayer process, in water treatment."; Sci. Total Environ.; 25, p.181-191.
26. DUNCAN D.W. et Trussell P.C. (1964), "Advances in the microbiological leaching of sulphides ores."; Can. Metall. Quartely; 3, No.1, p.43-55.
27. EHRLICH H.L. et Brierley C.L. (1990), "Microbial mineral recovery."; Toronto; McGraw-Hill Publishing Company; p.55-76 et 148-180.
28. FLETCHER A.W. (1971), "Metal extraction from waste materials."; Chem. and Ind.; 28, p.776-780.
29. GALLUN M., Keller F. et Malki S.T. (1982), "Removal of Uranium(VI) from solution by fungal biomass and fungal wall-related biopolymers."; Science; 219, p.285-286.
30. GLENISTER D.J. et Thornber M.R. (1985), "Alkalinity of red mud and its application for the management of acid wastes."; Chemeca 85: Innovation Process Resources Ind., Australia. Chem. Eng. Conference 13th.; St-Leonards, Australia; p.109-113.
31. GOEN E.H., Robyn A.G. et Kuruvilla M. (1991), "Bacteria and virus removal from secondary effluent in sand and red mud columns."; Wat. Sci. Technol.; 23, p.261-270.
32. GONI J., Greffard T. et Leleu M. (1973), "La géomicrobiologie et la biominéralogie."; Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.; 96, p.252-266.

33. GOODFELLOW M. et Williams S.T. (1983), "Ecology of actinomycetes."; Ann. Rev. Microbiol.; 37, p.189-216.
34. GROUDEV S. et Genchez F. (1978), "Bioleaching of bauxites by wild and laboratory-bred microbial strains."; Proc. 4th Inter. Congr. for the Study of Bauxites, Alumina and Aluminium; Athens, Greece; 1, p.271-278.
35. GROUDEV S.N. et Groudeva V.I. (1986), "Biological leaching of aluminium from clays."; Biotechnol. Bioeng. Symp. No.16.; p.90-99.
36. GROUDEV S.N. et Groudeva V.I. (1989), "Microbial leaching of gold from ores and mineral wastes by means of heterotrophic bacteria."; Biohydrometallurgy, Proceedings of the International Symposium at Jackson Hole, Wyoming, August 13-18, CANMET SP89-10; p.261-269.
37. GROUDEV S.N., Groudeva V.I. et Petrov E.C. (1983), "Biological leaching of aluminium from alumino-silicates."; Travaux ICSOBA; 13, No.18, p.249-256.
38. GROUDEVA V.I., Groudev S.N. et Markov K.I. (1981), "Selection of *Thiobacillus ferrooxydans* mutants tolerant to high concentrations of copper ions" , C.R. Acad. Bulg. Sci., 34, 375-378.
39. HALSBAND E. et Halsband I. (1972), "Physiological studies for determining the degree to toxic effect of red sludge in sea water."; Chem. Abst.; 76, 663n, p.71.
40. HAUG A. (1984), "Molecular aspect of aluminium toxicity."; CRC Critical Rev. Plant Sci.; 1, p.345-373.
41. HAYASHI S. et Kato K. (1974), "Lightweight concrete with high mechanical strength."; Chem. Abst.; 81, 95724y, p.277.
42. HAYES T.D., Jewell W. J. et Kabrick R.M. (1979), "Heavy metal removal from sludges using combined biological/chemical treatment."; 34th P.I.W.C. Ann. Arbor. Science; Ed. J.M. Bell, New York; p.529-543.
43. HERBERT A. (1973), "Implications of disposal of wastes to the North Sea. Effects on living resources, especially fisheries."; Chem. Ind.; 4, p.162-166.

44. HERBERT R.A. et Codd G.A. (1986), "Microbes in extreme environments"; Society for General Microbiology; Academic Press, Toronto; p.83-110.
45. HINZ, D. (1979), "Rehabilitation of mined-out bauxite areas and red mud pond surfaces at Gove, N.T. Australia."; Light Met.; 1, p.45-58.
46. HUBER, H. et Stetter K.O. (1990), "*Thiobacillus cuprinus* sp. a novel facultative organitrophic meatl-mobilizing bacterium."; Appl. Environ. Microbiol.; 56, No.2, p.315-322.
47. HUBER G., Huber H. et Stetter K.O. (1986), "Isolation and characterization of new metal-mobilizing bacteria."; Biotechnol. Bioeng. Symp. No.16; p.239-251.
48. HUTCHINS S., Davidson M.S., Brierley J.A. et Brierley C.L. (1986), "Microorganisms in reclamation of metals."; Ann. Rev. Microbiol.; 40, p.311-336.
49. ISKANDAR I.K. et Seyers J.K. (1972), "Metal-complex formation by lichen compounds."; J. Soil Sci.; 23, No.3, p.255-261.
50. JACKSON G.E. (1982), "Studies on the chelation of aluminium for biological applications. Part 1: Citric acid."; South Afr. J. Chem.; 35, No.3, p.89-92.
51. JACKSON G.E. et Cosgrove A. (1982), "Studies on the chelation of aluminium for biological application. Part 2: Oxalic, malonic et succinic acids."; South Afr. J. Chem.; 35, No.3, p.93-95.
52. KARAVAIKO G.I., Kuznetsov S.I. et Golonozok A.I. (1972), "The bacterial leaching of metals from ores."; Dublin; Izd "Nauka", traduit par Technology limited en Angleterre; p.4-25 et 130-205.
53. KARAVAIKO G.I., Avakyan Z. A., Ogurtsoval L.V. et Safonova O.F. (1989), "Microbiological processing of bauxite."; Biohydrometall.; Proceedings of the International Symposium at Jackson Hole, Wyoming, August 13-18, CANMET SP89-10; p.94-102.
54. KEE KWONG K.F. et Huang P.M. (1977), "Influence of citric acid on the hydrolytic reactions of aluminium."; Soil Sci. Soc. Am. J.; 41, p.692-697.

55. KING A. et Dudeney W.L. (1987), "Bioleaching of nepheline."; Hydrometall.; 19, p.69-81.
56. KLIEMCHEN E., Schaack W., Ramm H., Brendel R. et Reisner K.H. (1969), "Lightweight aggregates for the building industry."; Chem. Abst.; 70, 70870c, p.204.
57. KRUMBEIN W.E. (1972), "Rôle des microorganismes dans la génèse, la diagénèse et la dégradation des roches en place."; Rev. Ecol. Biol. Sol; Tome IX, vol.3, p.283-319.
58. LAISHLEY E.J., Rae K., Dillman A.M. et Bryant R.D. (1988), "Characterization of a new less acidophilic *Thiobacillus* isolate (*Thiobacillus capsulatus*)."; Can. J. Microbiol.; 34, p.960-966.
59. LO K.S.L. et Chen Y.H. (1990), "Extracting heavy metals from municipal and industrial sludges."; Sci. Total Environ.; 90, p.99-116.
60. LONG B.L. (1991), "Gérer l'environnement."; L'Observateur de l'OCDE; 168, p.4-7.
61. LUNDGREN D.G., Valvova-valchanova M. et Reed R. (1986), "Chemical reactions important in bioleaching and bioaccumulation."; Biotechnol. Bioeng. Symp., No.16; p. 81-89.
62. Mc KENZIE D.I., Denis L. et Buchanan A. (1987), "The solubilization of nickel, cobalt, and iron from laterites by means of organics chelating acids at low pH."; Intern. J. Min. Proces.; 21, p.275-292.
63. McCULLOUGH W., Payton M.A. et Robert C.F. (1977), "Carbon metabolism in *Aspergillus niger*."; in: Genetics and Physiology of *Aspergillus*, Jonh E.S. et John A.P. Editeurs; Academic Press, London; p.97-129.
64. MEECHAM J.R. et Bell L.C. (15-17 Juin 1977), "Amelioration for the establishment of vegetation on alumina refinery-waste."; Canberra: Queensland; Environ., Engin. Conf.; p.103-107.
65. MEHTA, A. P., Torma L.E. et Murr L.E. (1979), "Effect of environmental parameters on the efficiency of biodegradation of basalt rock by fungi."; Biotechnol. Bioeng.; 21, p.875-885.

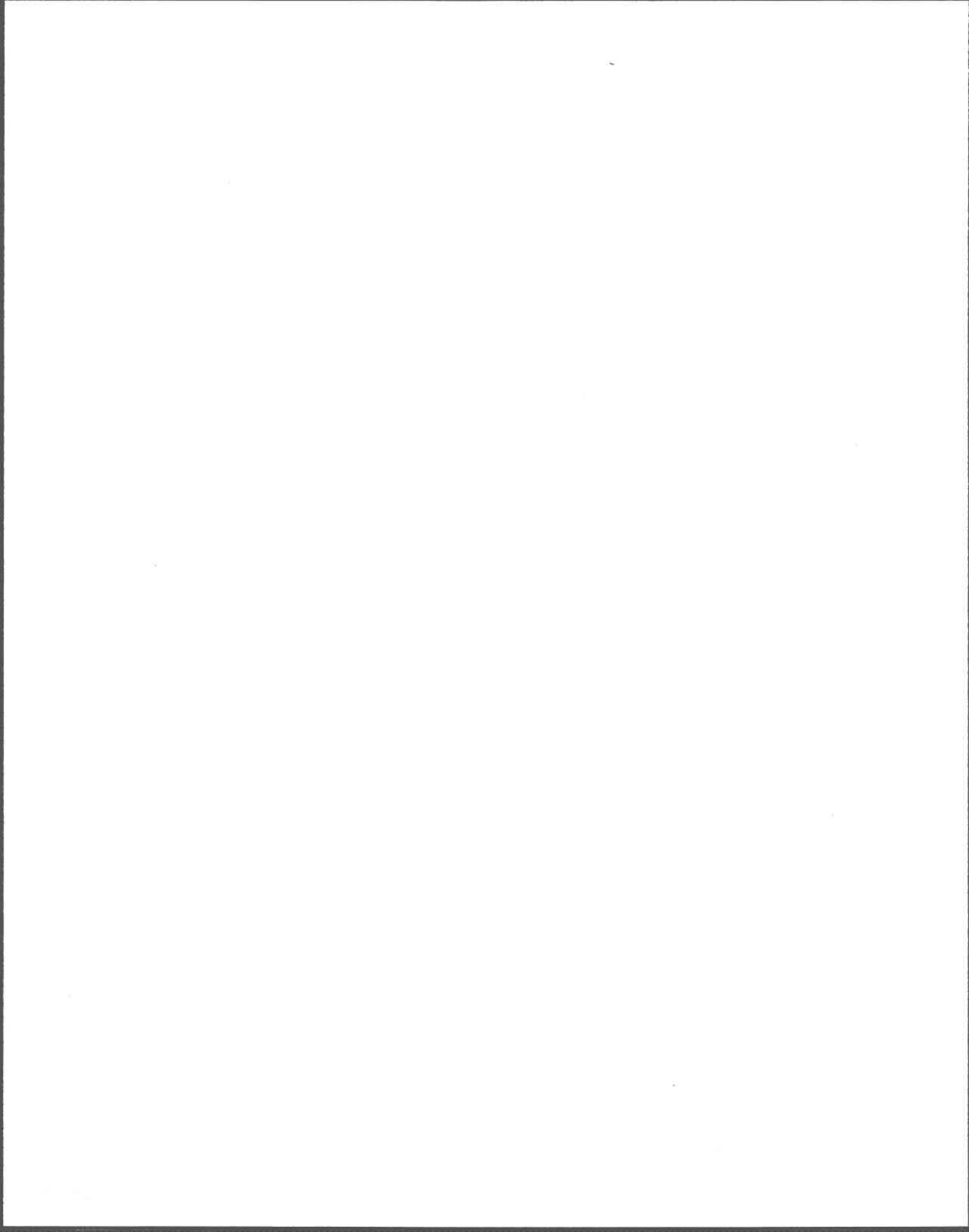
66. MEHTA A.P., Torma A. E. et Murr L.E. (1978), "Biodegradation of aluminium-bearing rocks by *Penicillium notatum*."; IRCS Medical Science; 6, p.416.
67. MILDE K., Sand W., Wolff W. et Bock E. (1979), "Effect of environmental parameters on the efficiency of biodegradation of basalt rock by fungi."; Biotechnol. Bioeng.; 21, p.875-885.
69. MOODIE S.P. et Hansen R. (20-23 août 1975), "Disposal of solid wastes from alumina refinery."; Third National Chemical Engineering Conference, Mildura, Victoria; T22-T25.
70. NISHIMOTO Y. (1966), "Study on the recovery of re-usable components from red mud."; Technical Rev.; 3, No.1, p.59-67.
71. PAFFENHOEFER G.A. (1974), "Effects of suspended red mud on mortality, body weight, and growth of the marine planktonic copepod, *Calanus helgolandicus*."; Water Air Soil Pollut.; 81, 158269b, p.335.
72. PAPONETTI B., Toro L., Abbruzzese C., Marabini A. et Duarte M.Y. (1989), "Manganese recovery from MnO₂ ores by *Aspergillus niger*: role of metabolite intermediate."; Biotech. Min. Met. Proc.; 5, p.33-37.
73. PASQUALINI F. (1969), "Industry and public clash on pollution."; Sci. J.; 5, No.1, p.11-13.
74. PATEL, C. B. Jain V.K. et Pandey G.S. (1986), "Micro pollutants in red mud waste of alumina plant."; Intern. J. Environ. Anal. Chem.; 25, p.269-274.
75. PATEL C.B. et Pandey G.S. (1985), "Macro pollutants in red mud waste of alumina plant."; Jr. Ind. Poll. Cont.; 1, p.1-6.
76. RALPH B.J. (1985), "Biotechnology applied to raw materials processing."; Comprehensive Biotechnol.; 4, p.201-234.
77. REYNOLDS D.M. Laishley E.J. et Costerton J.W. (1980), "Physiological and structural characterization of a new acidophilic *thiobacillus* species (*T.kabobis*)."; Can. J. Microbiol.; 27, p.151-161.

78. ROSENTHAL H., Dethlefsen V. et Tiews K. (1973), "Red mud in the North Sea."; Chem. Abst.; 78, 101745n, p.282.
79. ROSSELAND B.O., Eldhuset T.D. et Staurnes M. (1990), "Environmental effects of aluminium."; Environ. Geochem. Health; 12, p.1-10.
80. SAND W. (1989), "Ferric iron reduction by *Thiobacillus ferrooxidans* at extremely low pH values."; Biogeochem.; 7, p.195-201.
81. SCHINNER F. et Burgstaller W. (1989), "Extraction of zinc from industrial waste by *Penicillium sp.*"; Appl. Environ. Microbiol.; 55, No.5, p.1153-1156.
82. SHULTZ F.G. et Berber J.S. (1970), "Hydrogen sulphide removal from hot producer gas with sintered absorbents."; J. Air Poll. Control Ass.; 20, No.20, p.93-96.
83. SIEGEL S.M., Siegel B.Z. et Clarck K.E. (1983), "Bio-corrosion : solubilization and accumulation of metals by fungi."; Water Air Soil Pollut.; 19, p.229-236.
84. SILLENS L.G. et Martell A.E. (1971), "Stability constants of metal-ion complexes"; Supplément No.1, 2^e éd., The Chemical Society, Burlington House, London.
85. SILVERMAN M.P. et Lundgren D. (1959), J. Bacteriol., 77, p.642.
86. SILVERMAN M.P. et Munoz E.F. (1970), "Fungal attack on rock: solubilization and altered infrared spectra."; Science; 169, p.985-987.
87. SILVERMAN M.P. et Munoz E.F. (1971), "Fungal leaching of titanium from rock."; Appl. Microbiol.; 22, No.5, p.923-924.
88. SMITH, J.E., Nowakowska-Waszczyk A. et Anderson J.C. (1974), "Organic acid production by mycelial fungi."; Ind. Aspects Biochem.; Ed. B. Spencer, Scotland, p.297-317.
89. SMITH J.E. et Berry D.R. (1975), "The filamentous fungi."; Edward Arnold Ltd., London; 1, p.22-25 et 145-151.

90. SOMERS E. (1961), "The fungitoxicity of metals ions."; Ann. Appl. Biol.; 49, p.246-253.
91. SORRELL C.A. et Sorrell C.C. (1982), "Acid extraction of Al, Ti, and Fe salts from fly ash, red mud, and alumino-silicate minerals."; Missouri; Proc. Min. Proc. Symp. (2nd); p.263-269.
92. STRAYER R.F. et Davis E.F. (1983), "Reduced sulfur in ashes and slags from the gasification of coals: availability for chemical and microbial oxidation."; Appl. Environ. Microbiol.; 45, No.3, p.743-747.
93. STUMM W. et Morgan J.J. (1981), "Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters."; 2^{ème} édition; John Wiley & Sons, Inc., Toronto; 238-250 et 340-351.
94. TAUBER E., Hill R. K., Crook D.N. et Murray M.J.(1971), "Red mud residues from alumina production as a raw material for heavy clay products."; J. Austr. Cer. Soc.; 7, No.1, p.12-17.
95. THAKUR R.S. et Sant B.R. (1983a), "Utilization of red mud: part I-- Analysis and utilization as raw material for absorbents, building materials, catalysts, fillers, paints and pigments."; J. Sci. Ind. Res.; 42, p.87-108.
96. THAKUR R.S. et Sant B.R. (1983b), "Utilization of red mud: part II-- Recovery of alkali, iron, aluminium, titanium and other constituents and the pollution problems."; J. Sci. Ind. Res.; 42, p.456-469.
97. THE Kwat I. (1986), "The use of inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) for the analysis of raw materials in the aluminium industry."; Light Met.; 2, p.43-46.
98. TORMA A.E. (1971), "Microbiological oxidation of synthetic cobalt, nickel and zinc sulfides by *Thiobacillus ferrooxidans*."; Rev. Can. Biol.; 30, No.3, p.209-216.
99. TORMA A.E. (1975), "Microbiological extraction of cobalt and nickel from sulfide ores and concentrates."; Brevet Canadien No. 960,463.
101. TORMA, A.E. (1986), "Biohydrometallurgy as an emerging technology."; Socorro; Biotechnol. Bioeng. Symp.No.16; p.49-63.

102. TORMA A.E. et Bosecker K. (1982), "Bacterial leaching."; Progress Ind. Microbiol.; 16, p.77-119.
103. TORMA A.E., Walden C.C et Branion R.M.. (1970), "Microbiological leaching of a zinc sulfide concentrate."; Biotechnol. Bioeng., 12, 501-517.
104. TORMA A.E., Walden C.C., Duncan D.W. et Branion R.M. (1972), "The effect of carbon dioxide and particule surface area on the microbiological leaching of a zinc sulfide concentrate", Biotechnol. Bioeng., 14, p. 777-786.
105. TUONIVEN O.H. et Kelly D.P. (1974), "Use of microorganisms for the recovery of metals."; Intern. Met. Rev.; 19, p.21-31.
106. TYAGI R.D., Couillard D. et Tran F. (1988), "Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods."; Environ.Pollut.; 50, p.295-316.
107. TYAGI R.D. et Couillard D. (1987), "Bacterial leaching of metals from digested sewage sludge."; Proc. Biochem.; 22, p.114-117.
108. TYAGI, R.D. et Tran F.T. (1991), "Microbial leaching of metals from digested sewage sludge in continuous system."; Environ. Technol.; 12, p.303-312.
109. TYAGI, R.D., Blais J.F. et Auclair J.C. (1991a), "Semi-continuous bacterial leaching process."; Brevet déposé au Canada et aux Etats-Unis, No. 07/693,65.
110. TYAGI, R.D., Blais J.F. et Auclair J.C. (13-14 février, 1991b), "Simultaneous municipal sludge digestion and microbial metal leaching."; 26e Symposium Canadien pour la Recherche sur la Pollution de l'Eau (ACRPEM), (Compte rendu); Burlington, Canada.
111. TYAGI, R. D., Couillard D. et Tran F.T. (1990), "Studies on microbial leaching of heavy metals from municipal sludge."; Wat. Sci. Technol.; 22, p.229-238.
112. VUCINA J., Scepanovic V. et Draskovic R. (1978), "Determination of some trace elements in the industrial process of aluminium production."; J. Radioanal. Chem.; 44, p.371-378.

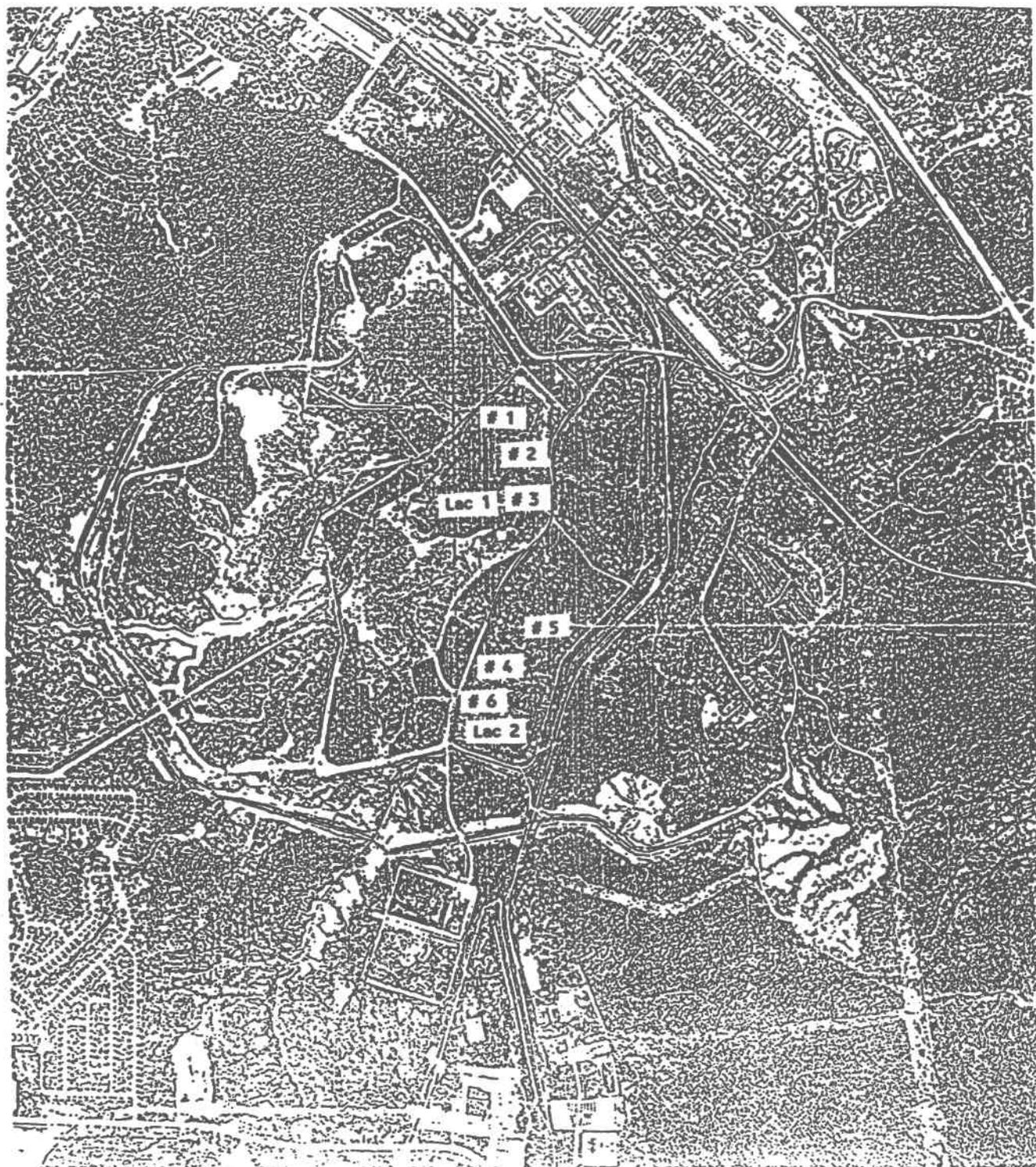
113. WAINWRIGHT M. (1988), "Metabolic diversity of fungi in relation to growth and mineral cycling in soil- a review."; Trans. Br. Mycol. Soc.; 90, No.2, p.159-170.
114. WAINWRIGHT M. et Grayston S.J. (1986), "Oxidation of heavy metal sulphides by *Aspergillus niger* and *Trichoderma harzanium*."; Trans. Br. Mycol. Soc.; 86, No.2, p.269-272.
115. WARSHAW S.I. et Seider R. (1967), "Comparison of strenght of triaxial porcelains containing alumina and silica."; J. Am. Ceramic Soc.; 50, No.7, p.337-343.
116. WESTALL J.C., Zachari J.L. et Morel F.M.M. (1976), "MINEQL, a computer program for the calculation of the chemical equilibrium composition of aqueous systems, Massachusetts Institute of Technology, Dept. Civil Eng., Tech. Report No.18, 91 p.
117. WILLIAMS F.S. et Hamdy M.K. (1982), "Induction of biological activity in bauxite residue."; Hight Met.; p.249-263.
118. WOOD P.A. et MacRae C. (1972), "Microbial activity in sandstone deterioration."; Int. Biodetn. Bull.; 8, No.1, p.25-27.
119. YOUH C.C. (1974), "Red mud. Iron source for the cement industry."; Chem. Abst.; 80, 6475g, p.208.
120. ZAJIC J.E. (1969), Microbial Biogeochem.; Academic Press, New York; p.79-93 et 203-224.



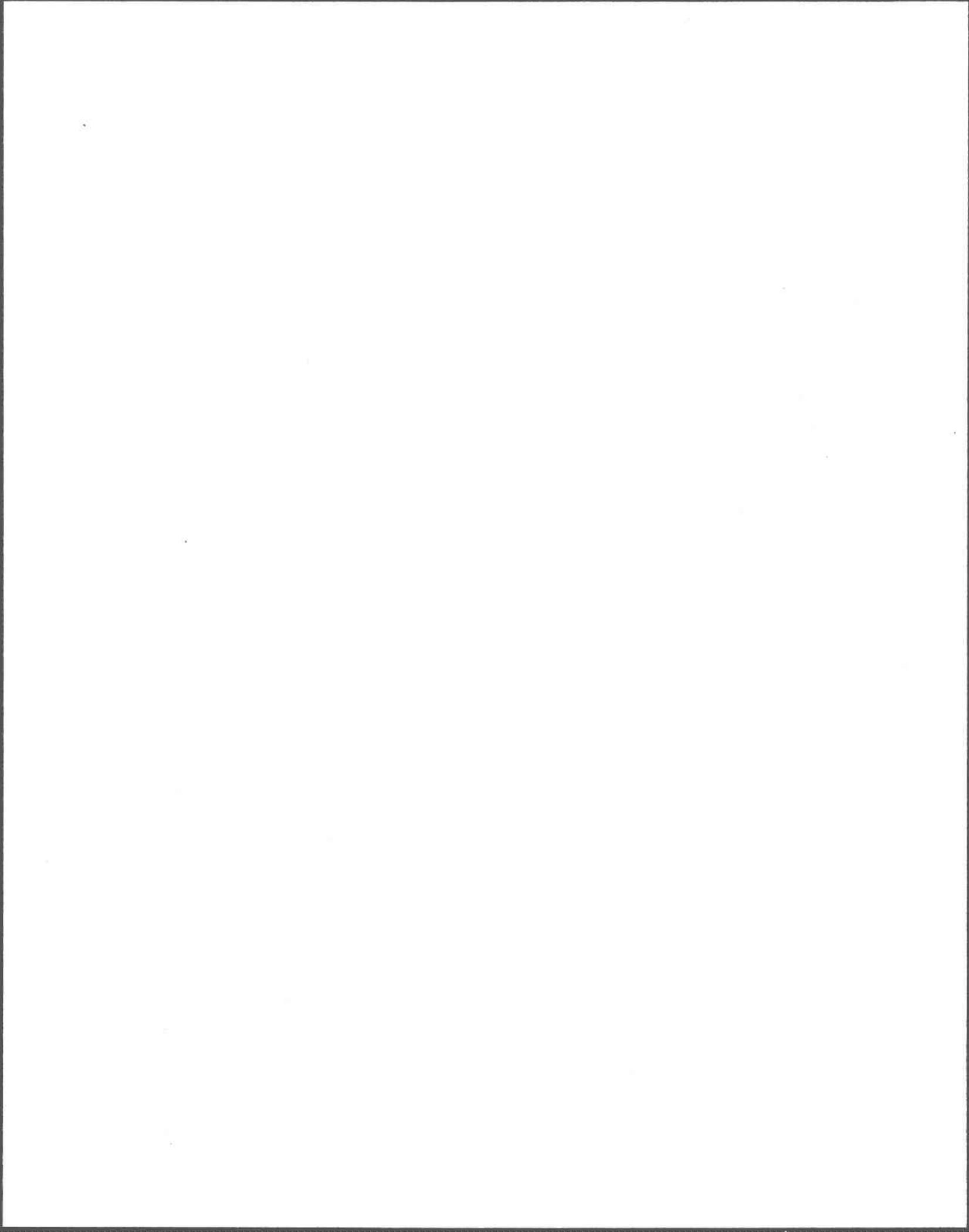
ANNEXES



ANNEXE 1 Emplacement des sites de collecte des échantillons près des lacs de boues rouges situés à l'arrière de l'usine ALCAN d'Arvida, les 21 mai 1990 et 14 juin 1990.



Légende: #1- Eau #4- Abords
 #2- Berge #5- Milieu
 #3- Butte #6- Butte



ANNEXE 2 Tableaux des résultats des analyses des V, Mn, Mg, Zn, Cr et Pb en solution, lixiviés à partir des boues rouges en présence d'acide citrique et d'acide oxalique. Le pH final est ajusté à 1.5 ± 0.1 avec du H_2SO_4 12N.

Tableau I Cinétique de solubilisation du vanadium (mg/L).

Acides utilisés	Quantité (mL)	Temps (heures)					
		0	3	6	12	24	48
Acide citrique (1.25N)	20	2.2	1.7	1.6	1.6	1.5	1.5
	30	2.7	2.1	1.9	2.1	2.1	2.2
	40	3.1	2.7	2.5	2.7	2.7	2.9
	50	3.1	3.0	2.7	3.2	3.3	3.6
Acide oxalique (1.25N)	20	1.2	0.6	0.3	0.2	0.1	0.1
	30	1.1	0.2	0.1	ND	ND	ND
	40	2.0	0.1	0.1	ND	ND	ND
	50	2.4	0.2	0.1	ND	ND	ND
Acide citrique/ Acide oxalique	20/20	2.1	2.1	2.1	2.6	2.7	3.4
	20/40	2.9	3.0	3.0	3.6	3.8	4.7
	40/20	3.2	3.2	4.6	3.8	4.0	4.7

Non-Déteçtabl

Tableau II Cinétique de solubilisation du magnésium (mg/L).

Acides utilisés	Quantité (mL)	Temps (heures)					
		0	3	6	12	24	48
Acide citrique (1.25N)	20	6.1	4.9	5.3	6.4	6.4	7.1
	30	4.8	5.1	5.3	6.1	6.6	7.8
	40	4.4	5.5	5.5	6.5	6.8	7.4
	50	4.4	5.4	5.3	5.9	6.2	6.4
Acide oxalique (1.25N)	20	3.9	4.3	4.5	5.1	5.4	5.7
	30	3.7	5.1	5.2	6.1	6.3	6.6
	40	3.9	5.2	5.3	6.1	6.2	7.1
	50	4.0	5.2	5.4	6.3	6.3	7.2
Acide citrique/ Acide oxalique	20/20	2.7	3.8	3.8	4.5	4.6	5.4
	20/40	3.6	5.1	5.1	5.8	6.0	7.2
	40/20	3.8	0.9	6.3	6.1	6.5	7.5

Tableau III Cinétique de solubilisation du zinc (mg/L).

Acides utilisés	Quantité (mL)	Temps (heures)					
		0	3	6	12	24	48
Acide citrique (1.25N)	20	0.4	0.2	0.4	1.6	0.4	0.2
	30	0.2	0.6	0.3	0.4	0.2	0.3
	40	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2
	50	0.2	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
Acide oxalique (1.25N)	20	0.2	0.3	0.4	0.3	0.2	ND
	30	0.2	0.3	0.3	0.2	ND	0.2
	40	ND	0.3	0.3	0.2	ND	ND
	50	0.2	0.2	0.3	0.2	ND	ND
Acide citrique/ Acide oxalique	20/20	0.3	0.4	0.4	0.4	0.2	0.3
	20/40	0.3	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4
	40/20	0.2	0.4	0.7	0.5	0.3	0.4

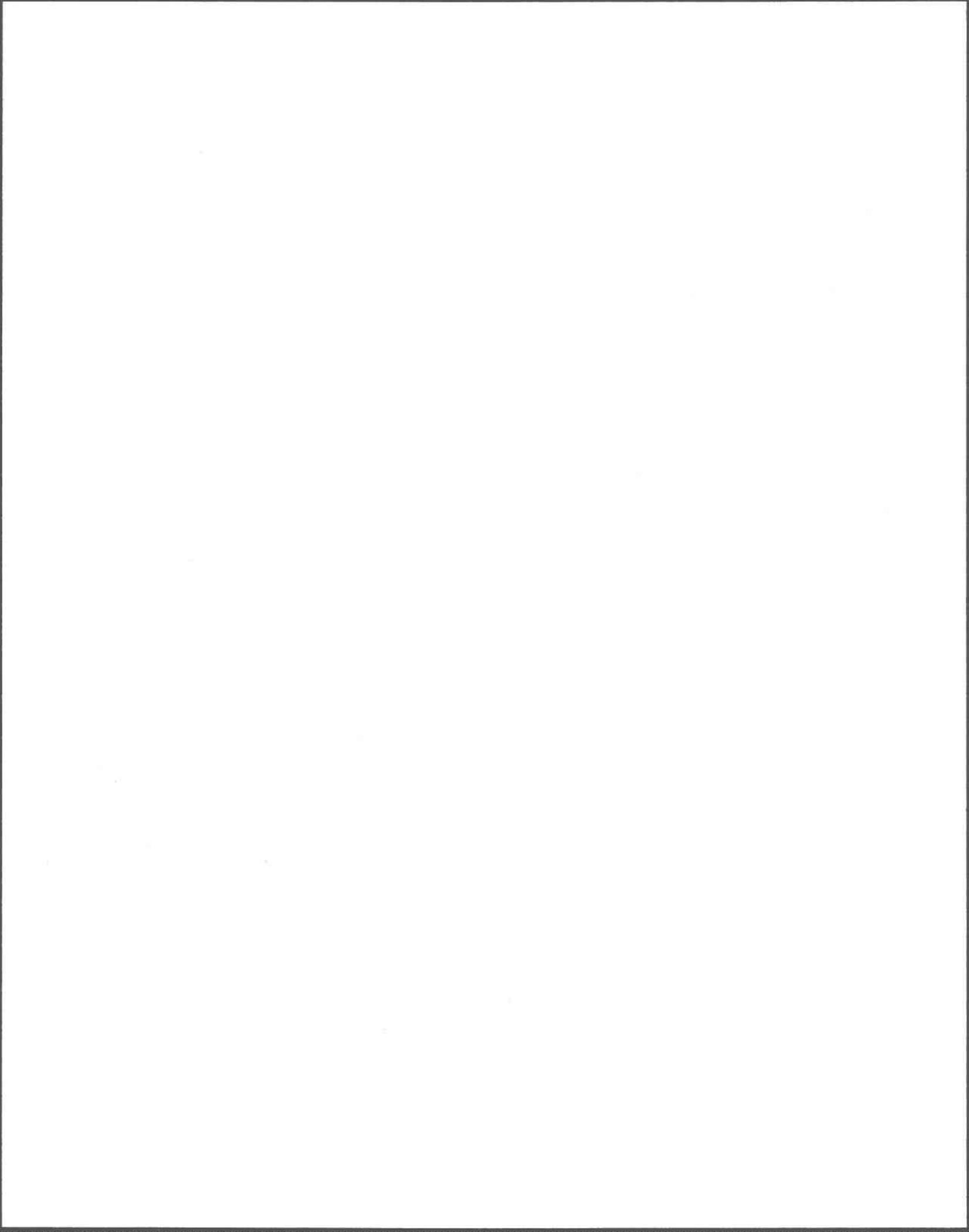
Non-Déetectable

Tableau IV Cinétique de solubilisation du manganèse (mg/L).

Acides utilisés	Quantité (mL)	Temps (heures)					
		0	3	6	12	24	48
Acide citrique (1.25N)	20	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
	30	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
	40	0.3	0.4	0.4	0.5	0.6	0.7
	50	0.3	0.4	0.5	0.5	0.6	0.6
Acide oxalique (1.25N)	20	0.2	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5
	30	0.2	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
	40	0.2	0.4	0.4	0.5	0.5	0.6
	50	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	0.7
Acide citrique/ Acide oxalique	20/20	0.2	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6
	20/40	0.2	0.4	0.4	0.5	0.6	0.7
	40/20	0.2	0.4	0.9	0.6	0.6	0.7

Tableau V Cinétique de solubilisation du chrome (mg/L).

Acides utilisés	Quantité (mL)	Temps (heures)					
		0	3	6	12	24	48
Acide citrique (1.25N)	20	0.7	0.9	0.9	1.2	1.4	1.8
	30	0.7	0.9	1.0	1.3	1.5	1.9
	40	0.8	1.0	1.0	1.4	1.6	2.0
	50	0.7	0.9	1.0	1.3	1.5	1.9
Acide oxalique (1.25N)	20	0.6	0.8	0.8	1.0	1.2	1.4
	30	0.6	0.8	0.9	1.1	1.2	1.3
	40	0.7	0.9	0.9	1.1	1.2	1.4
	50	0.7	0.8	0.9	1.1	1.2	1.4
Acide citrique/ Acide oxalique	20/20	0.5	0.7	0.7	1.0	1.1	1.7
	20/40	0.6	0.9	1.1	1.4	1.7	2.3
	40/20	0.6	0.9	1.4	1.4	1.7	0.7



**ANNEXE 3 Résultats des simulations sur le programme MINEQL.
Données d'entrée et distribution des espèces en
pourcentage.**

		Simulation		
		1 ^{ère}	2 ^{ème}	3 ^{ème}
Données d'entrée	pH	1.2	2.17	2.17
	I	2	2	2
	Acide citrique +/-	-	-	+
Distribution des espèces en %	Ca	99.1 en Ca ²⁺	99.9 en Ca ²⁺	74.4 en Ca ²⁺ 11.0 en Ca (CIT)H 14.3 en Ca(CIT)H ₂
	Na	99.9 en Na ⁺	100.0 en Na ⁺	100.0 en Na ⁺
	Fe ³	65.3 en Fe ³⁺ 19.9 en Fe ₃ SO ₄ 5.5 en Fe ₃ SiO ₃ H 8.8 en Fe ₃ OH	29.6 en Fe ³⁺ 1.4 en Fe ₃ (SO ₄)H 23.4 en Fe ₃ (SiO ₃)H 37.1 en Fe ₃ OH 3.6 en Fe ₃ (OH) ₂ 5.0 en (Fe ₃) ₂ (OH) ₂	73.2 en Fe ₃ CIT 24.8 en Fe ₃ (CIT)H 2.0 en Fe ₃ (CIT)H ₂
	Al	64.5 en Al ³⁺ 2.0 en Al SO ₄ 33.5 en Al(SO ₄)OH	47.1 en Al ³⁺ 35.5 en AlSO ₄ (OH) <u>17.1 en Al₂(SiO₃)OH₂</u>	16.9 en Al ³⁺ 39.4 en Al(CIT)H 7.3 en Al(CIT) 35.5 en Al(SO ₄)OH
	SO ₄	5.5% en AlSO ₄ 93.7% en Al(SO ₄)OH	99.3 en AlSO ₄ (OH)	99.3 en Al(SO ₄)OH
	SiO ₃	<u>99.9% en SiO₃ H₂</u>	<u>8.1 en SiO₃ H₂</u> <u>91.5 en Al₂(SiO₃)OH₂</u>	<u>100.0 en SiO₃ H₂</u>
	Citrate (CIT)	-----	-----	47.2 en Al(CIT)H 8.8 en AlCIT 5.5 en H ₃ CIT 37.0 en H ₄ CIT

Caractères gras: Précipités

