

Record Number:

Author, Monographic: Couillard, D.//Burelle, S.//Tyagi, R. D.

Author Role:

Title, Monographic: Étude préliminaire de la faisabilité de l'utilisation d'un procédé de solubilisation biologique des métaux lourds contenus dans un échantillon de sol contaminé

Translated Title:

Reprint Status:

Edition:

Author, Subsidiary:

Author Role:

Place of Publication: Québec

Publisher Name: INRS-Eau

Date of Publication: 1989

Original Publication Date: Mars 1989

Volume Identification:

Extent of Work: v, 38

Packaging Method: pages

Series Editor:

Series Editor Role:

Series Title: INRS-Eau, rapport scientifique

Series Volume ID: 268

Location/URL:

ISBN: 2-8946-265-3

Notes: Rapport annuel 1989-1990

Abstract: Rapport rédigé pour la firme SANEXEN Inc., Groupe SANIVAN Inc. et Centre québécois de valorisation de la biomasse, (CQVB)
10.00\$

Call Number: R000268

Keywords: rapport/ ok/ dl

Étude préliminaire de la faisabilité de l'utilisation d'un
procédé de solubilisation biologique des métaux
lourds contenus dans un échantillon de sol contaminé

Rapport scientifique no. 268

Présenté à

SANEXEN INC.
GROUPE SANIVAN INC.

et au

CENTRE QUÉBÉCOIS DE VALORISATION DE LA BIOMASSE

par

Denis Couillard
Suzanne Burelle
Rajeshwar Dayal Tyagi

Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau)
2700, rue Einstein - C.P. 7500
Sainte-Foy (Québec)
G1V 4C7

Mars 1989

REMERCIEMENTS

Les auteurs adressent leurs remerciements à G. Mercier (Assistant de recherche-chimiste) pour son apport scientifique dans la préparation de la proposition de recherche et du protocole expérimental. Aussi, les auteurs remercient F. Fournier (Technicien-assainissement) pour son support technique au laboratoire.

RÉSUMÉ

Suite aux ententes conclues entre SANEXEN Inc. une division du groupe SANIVAN Inc., le CQVB (Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse) et l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-Eau), un projet de recherche sur la faisabilité de l'utilisation d'un procédé biologique pour lixivier les métaux lourds contenus dans un échantillon de sol, a été réalisé.

Les travaux ont été divisés en trois parties: des essais d'acclimatation de la souche au nouveau milieu, des essais de solubilisation des métaux dans des erlenmeyers et des essais de solubilisation des métaux contenus dans des piles. Les piles ont été préférées aux colonnes en vue de permettre un rapprochement des essais en laboratoire à des méthodes pouvant être exécutées sur le terrain.

À l'intérieur de la partie portant sur la solubilisation des métaux lourds contenus dans des piles, des pourcentages de solubilisation assez élevés ont été obtenus pour le zinc (78%), le nickel (80%) et le mercure (53%). Par contre, pour le cuivre (34%) et le plomb (11%) les résultats sont plutôt faibles.

Le rapport suivant contient la méthodologie employée, les résultats obtenus ainsi que les recommandations suite à ces résultats.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
MÉTHODOLOGIE	4
Acclimatation	4
Erlenmeyers	4
Piles	5
RÉSULTATS ET DISCUSSION	6
Erlenmeyers	7
Piles	18
Coûts du procédé	23
CONCLUSION	26
RÉFÉRENCES	28

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1: Contenu de l'échantillon de sol TP3 (fourni par le groupe Sanivan Inc.)	2
Tableau 2: Norme des sols en Ontario en ppm (fourni par le groupe Sanivan Inc.)	3
Tableau 3: Résultats d'analyse des métaux (Échantillon de sol TP3) ...	8
Tableau 4: Résultats d'analyse des métaux après acidification à pH=4 de l'échantillon de sol TP3	9
Tableau 5: Pourcentage de solubilisation (Erlenmeyer pH = 4 témoin) ..	14
Tableau 6: Concentrations résiduelles en mercure des sols traités	24
Tableau 7: Pourcentage de solubilisation du Mercure	24

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1: Erlenmeyer: pH de départ de 4	
a) évolution du pH	
b) évolution du POR	11
Figure 2: Pourcentage de solubilisation du système inoculé avec pH de départ de 4	13
Figure 3: Erlenmeyer: pH de départ 2	
a) évolution du pH	
b) évolution du POR	15
Figure 4: Pourcentage de solubilisation des systèmes avec pH de départ de 2	
a) système inoculé	
b) système témoin	16
Figure 5: Évolution du pH et du POR pour les piles	
a) pile #1	
b) pile #2	
c) pile #3	21
Figure 6: Pourcentage de solubilisation pour les piles	
a) pile #1	
b) pile #2	
c) pile #3	22

INTRODUCTION

Aux laboratoires de l'INRS-Eau, le procédé de lixiviation biologique a été principalement utilisé pour lixivier les métaux lourds contenus dans des boues de digesteur anaérobie (Couillard et al., 1988a; 1988b; 1988c; 1988d; 1987a; 1987b; Mercier et al., 1988; Tyagi et Couillard, 1989a; 1989b; 1987a; 1987b; 1987c; 1986a; 1986b; Tyagi et al., 1989; 1988a; 1988b; 1988c; 1988d; 1986). Le principal avantage du procédé biologique noté lors de ces essais par rapport aux procédés chimiques fut l'économie réalisée sur la consommation d'acide. Pour solubiliser des métaux de façon chimique, il faut abaisser le pH à des valeurs de 1,5 à 2, tandis qu'avec le procédé biologique, on abaisse le pH à 4 pour amorcer la réaction. De plus, le prix d'entretien de la bactérie T. ferrooxidans n'est que de 7 176\$ par année (voir détail du calcul à l'annexe A).

Le but de la présente étude est d'établir la faisabilité d'utiliser un tel procédé sur un échantillon de sol contaminé par des métaux lourds. Cet échantillon a été fourni par la compagnie SANEXEN Inc. Il a été choisi de façon à ne pas contenir trop d'huile étant donné que le sol devrait être préalablement traité pour enlever l'huile avant de procéder à l'enlèvement des métaux lourds. Le Tableau 1 présente les différents métaux ainsi que leurs concentrations mesurées dans le sol tel que fournis par la compagnie SANEXEN Inc. Le Tableau 2 reproduit les normes à respecter pour la concentration de ces métaux dans les sols dépendamment de l'utilisation de ce sol.

L'étude de ces deux tableaux permet d'affirmer que les métaux qui causent un problème sont le plomb et le mercure. Dans l'étude de biolixiviation réalisée

TABLEAU 1

Contenu de l'échantillon de sol TP3
(fourni par le groupe SANIVAN Inc.)

Élément	Concentration [mg/kg (sec)]	Élément	Concentration [mg/kg (sec)]
Ag	-----	Mg ⁺⁺	10 000 - 130 000
Al	800 - 8 000	Mn	300 - 600
As	3 - 10	Mo	< 30
Ba	4 - 600	Na ⁺	200 - 400
Ca	7 500 - 224 000	Ni	15 - 100
Cd	3	Pb	15 - 3 000
Co	10 - 20	S	1 000 - 4 000
Cr ⁺³	16 - 50	Se	1
Cr ⁺⁶	0	Sr ₂₇₀	120
Cu	5 - 90	Ti	7 - 300
Fe	3 000 - 55 000	V	2 - 200
Hg	0.025 - 9	Zn	30 - 700
K ⁺⁺	300 - 1 500		

TABLEAU 2

Norme des sols en Ontario en ppm
(fourni par le groupe SANIVAN Inc.)

(pH recommandé: 6-8)

Élément	Résidentiel		Commercial	
	Texture du sol		Texture du sol	
	fine + médium	brute	fine + médium	brute
Ag	25	20	50	40
As	25	20	50	40
Ba	1 000	750	2 000	750
Be	5	4	10	8
Cd	4	3	8	6
Co	50	40	100	80
Cr ⁺⁶	10	8	10	8
Cr ^{total}	1 000	750	1 000	750
Cu	200	150	300	225
Hg	1	0.8	2	1.5
Mo	5	5	40	40
N	0.5	0.5	0.6	0.6
Ni	200	150	200	150
Pb	500	375	1 000	750
Sb	25	20	50	40
Se	2	2	10	10
V	250	200	250	200
Zn	800	600	800	600

dans les laboratoire de l'INRS-Eau, ces deux métaux seront les plus importants à analyser. Pour le plomb, il y a eu jusqu'à maintenant des résultats très variables. Calmano et al. (1983) ont obtenu 17% de solubilisation du plomb dans des sédiments. Tyagi et al. ont obtenu 55% de solubilisation, alors que Couillard et al. (1988d) n'ont pas dépassé 7,0% de solubilisation de cet élément dans des boues d'usine d'épuration. Les résultats pour le plomb sont donc imprévisibles. Le mercure pour sa part n'a jamais été étudié lors du procédé de biolixiviation des métaux. De plus, trois autres métaux ont été analysés, soit le zinc, le nickel et le cuivre. Les résultats obtenus sur ces cinq métaux, permettront d'établir les conclusions qui s'imposent.

MÉTHODOLOGIE

ACCLIMATATION

L'acclimatation de la souche a été faite en incorporant graduellement des quantités de sol à la souche de départ. Par la suite, lorsque la non-toxicité du sol pour la souche a été établie, des dilutions ont été faites pour obtenir une souche de plus en plus résistante à ce sol. Durant les essais, nous avons continué à acclimater un inoculum, en parallèle, pour dépanner au cas où il se produirait un problème avec celui utilisé.

ERLENMEYERS

Les essais de solubilisation des métaux lourds en erlenmeyers ont été faits à la température de la pièce avec des erlenmeyers de 500 ml à l'intérieur d'un incubateur agitant à 250 rpm. La concentration en solides était de 54%.

Dans un premier temps, le sol a été pré-acidifié aux pH désignés soit pH=2 et pH=4. Six erlenmeyers et un témoin ont été utilisés pour chaque pH. De l'eau distillée, dont le pH a aussi été ajusté, a été ajoutée pour obtenir la concentration en solides désirée de 54% après l'ajout de l'inoculum et des nutriments.

À chaque jour, le pH et le POR (potentiel d'oxydo-réduction) ont été notés et un échantillon de 20 ml de la solution a été filtré sous vide. Le filtrat et le gâteau ont servis pour l'analyse des métaux lourds solubilisés. Les métaux lourds (Pb, Ni, Cu et Zn) sont analysés sur un spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme modèle AA-575 de la compagnie Varian. Les métaux dans le gâteau sec sont analysés après avoir procédé à une digestion selon les méthodes de Page et al. (1982).

PILES

Pour les essais de solubilisation des métaux lourds en piles, des bassins de plastique, dont les fonds ont été perforés pour permettre la percolation et la cueillette du filtrat, ont été utilisés (voir schéma à l'annexe B). Le sol (10L) a été déposé dans chaque bassin et a subi une pré-acidification jusqu'à pH=4,0. Par la suite, le sol a été séché afin de permettre une meilleure percolation. La solution à étendre a été diluée à l'aide d'eau distillée dont le pH a préalablement été ajusté à 4,0. Les paramètres (temps de séjour, quantité d'acide requise, concentration des nutriments) ayant été établis lors des essais en erlenmeyers, la solution (3,3 L/jour) était épanchée en continu (toutes les heures) durant la journée. Une partie du liquide recueilli (filtrat) était recyclée (20%) pour ne pas lessiver le système et le reste du

percolat servait aux analyses. De l'inoculum frais a été ajouté au liquide recyclé à intervalles réguliers pour pouvoir conserver les bactéries à leurs optimums (pH et POR servant d'indicateurs). Un échantillon composé (8 sous-échantillons pris au hasard dans la pile) du sol a été pris lors de chaque brassage. Les mêmes analyses que lors des essais en erlenmeyers ont été effectuées. On a également fait quelques analyses du mercure. Tous les échantillons n'ont pas été analysés pour le mercure étant donné la complexité et la durée de l'analyse de ce métal.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous n'avons pas rencontré de difficultés majeures lors de l'acclimatation. Le sol ne renferme donc pas d'élément inhibiteur pour la souche de T. ferrooxidans utilisée dans ce travail.

Avant les essais en erlenmeyers, un test d'acidification permet d'établir la quantité d'acide requise pour acidifier le sol à pH=4. Lors de cette acidification, nous avons noté la forte capacité tampon du sol. Si on regarde le Tableau 1, on peut expliquer ce phénomène car le sol contient environ de 7,5 à 22,4% de calcium. En effet, lors de l'acidification, on note les mêmes comportement qu'une réaction acide-base (dégagement de gaz et de chaleur). Pour amener le sol à pH=4, 0,22 g d'acide sulfurique concentré par gramme de sol ont été nécessaire, l'acidification de 14 kg de sol demandant 35 heures.

Puisque les données sur l'échantillon TP3 fournies par SANEXEN Inc. se trouvent à l'intérieur de gammes de concentration parfois assez grandes (Tableau 1), nous avons analysé le sol TP3 pour connaître son contenu plus exacte en Pb, Cu,

Ni, Zn et Hg. Le Tableau 3 reproduit les teneurs obtenues pour ces métaux et le calcium et le soufre sur des échantillons composés pris dans le contenant de sol TP3. Le sol n'est pas homogène car, malgré que nous ayons pris un échantillon composé, nous obtenons pour le plomb, des résultats s'échelonnant de < 20 ppm à 42 ppm dans un échantillon de sol TP3 n'ayant subi aucun traitement. Il est important de noter ici que le sol traité contenait peu de plomb.

Le tableau 4 reproduit les résultats d'une série d'analyses permettant d'évaluer les teneurs des métaux problèmes (Pb, Cu, Zn, Ni et Hg) dans le sol à traiter et après l'acidification à pH=4, on note que les concentrations sont plus élevées que lors de la première analyse faite à l'INRS-Eau. On peut attribuer ceci au fait que l'échantillon de sol n'est pas homogène. Par contre, après l'acidification, le sol semble plus homogène. Le brassage fait avant de sécher peut être relié à ce phénomène. Le Tableau 4 contient aussi une moyenne des résultats d'analyse qui servira de base pour tous les calculs de pourcentage de solubilisation. Les résultats du Tableau 3 ont été rejetés à cause du manque d'homogénéité de l'échantillon de sol TP3 avant acidification. Le Tableau 3 a été utilisé seulement à titre indicatif de la non homogénéité de l'échantillon de sol TP3.

ERLENMEYERS

Le choix du pourcentage de solides contenu dans les erlenmeyers a été fait en se basant sur le critère suivant: une concentration en solides permettant un mélange uniforme à l'intérieur de l'erlenmeyer et permettant des comparaisons avec les essais en piles. Le maximum de concentration en solides pour éviter

TABLEAU 3

Résultats d'analyse des métaux

Échantillon de sol TP3

Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Ca (%)	S (%)
25	18	47	13			
36	20	49	13			
42	20	44	12			
<20 ¹	20 ¹	40 ¹	50 ¹	180 ¹	9,4 ¹	0,14 ¹

¹: Analyse faite par le Centre de Recherches minérales
du Québec, Complexe scientifique, Sainte-Foy, Québec.

TABLEAU 4

Résultats d'analyse des métaux

Après acidification à pH=4 de l'échantillon de sol TP3

	Pb (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Ni (mg/L)	Hg (µg/L)
	70	27	65	14	570 ¹
	98	32	69	17	690 ¹
	89	27	65	12	450 ¹
	100	25	53	14	
	81	23	81	14	
	72	24	60	14	
	70	24	71		
	52	24	64		
Moyenne	79	26	66	14	570

¹: Analyse faite par le Centre de Recherches minérales du Québec, Complexe scientifique, Sainte-Foy, Québec.

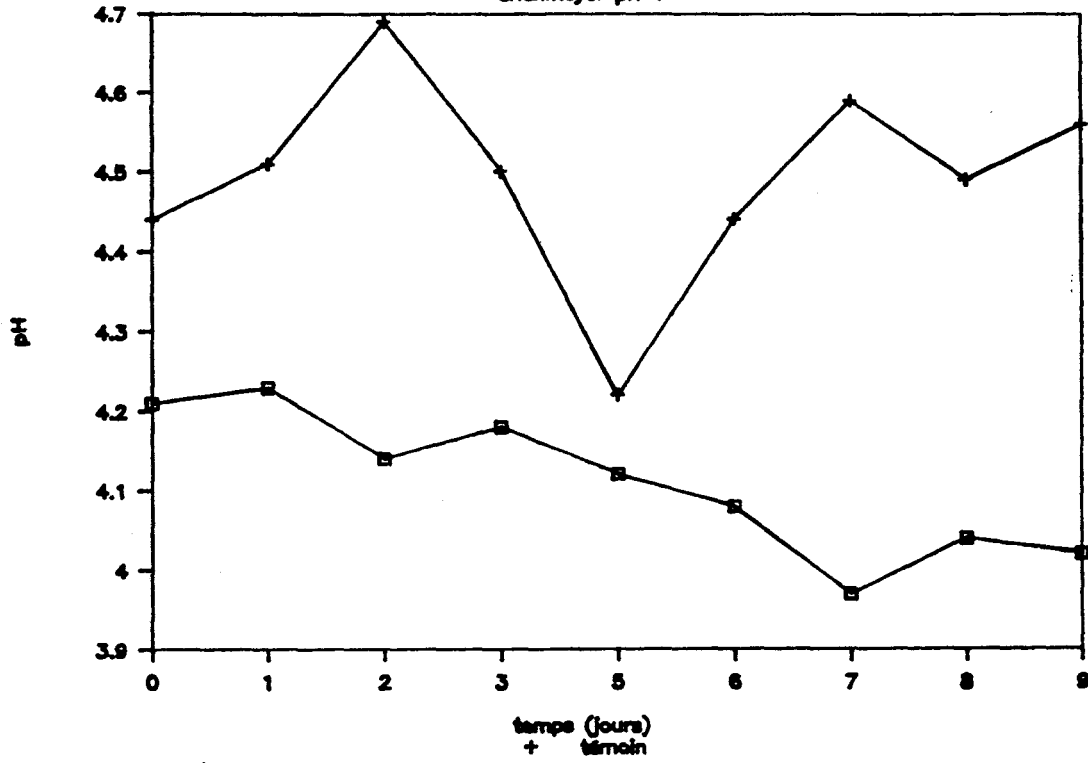
la formation de croûte dans le fond des erlenmeyers est de 54%. Par contre, l'utilisation d'une concentration aussi élevée de solides peut amener certaines complications. Lors d'études antérieures, il a été prouvé qu'une augmentation de la concentration en solides d'une boue résiduaire, diminue de beaucoup la solubilisation des métaux lourds autant avec un procédé chimique que biologique (Tyagi et al., 1988b). Par exemple, cette diminution pour le zinc a été de l'ordre de 30% en augmentant la concentration en solides de 0,5% à 4,5% seulement. Les boues résiduaires sont composées en grande partie de matières organiques pour lesquelles les métaux ont une grande affinité. Dans le cas du sol TP3, le pourcentage de matières organiques n'est pas connu et l'effet réel du pourcentage de solides est difficile à évaluer.

La Figure 1 reproduit l'évolution du pH (Figure 1a) et du potentiel d'oxydo-réduction (POR) (Figure 1b) pour les essais en erlenmeyers avec un pH de départ se situant aux environs de 4. On note, en premier lieu, que le pH ne subit pas une grande diminution. De plus, les faibles POR (< 240 mV) laisse penser que la bactérie est encore en phase de latence. Pour se retrouver dans un bon fonctionnement, les essais réalisés à l'INRS-Eau ont démontré que T. ferrooxidans doit se maintenir à un POR supérieur à 400 mV et à un pH inférieur à 2,8. Au cours de ces essais, T. ferrooxidans produit juste assez d'acide pour maintenir le pH aux environs de 4.

En regardant les deux courbes correspondant au pH et au POR du témoin, on note que les phénomènes observés pour les courbes contenant T. ferrooxidans sont attribuables à la présence de la bactérie, car le témoin ne réagit pas de cette façon.

Evolution du pH

erlenmeyer pH 4



Evolution du POR

erlenmeyers pH 4

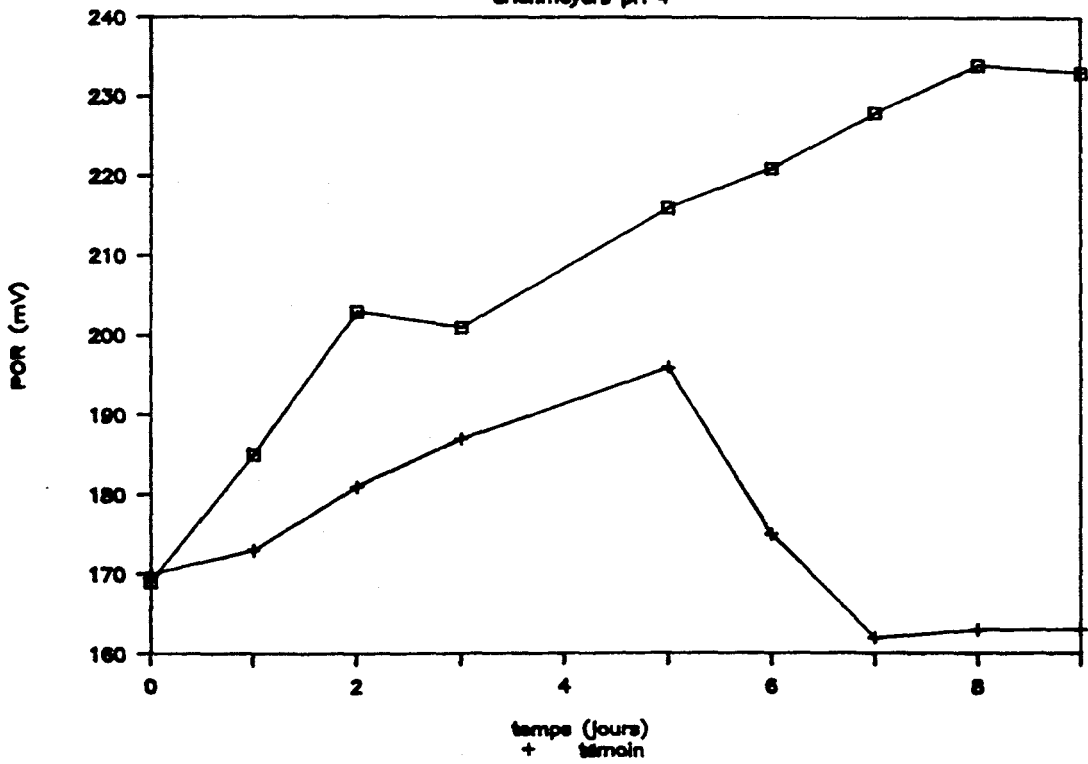


Figure 1: Erlenmeyer: pH de départ de 4

a) évolution du pH

b) évolution du POR

La Figure 2 montre les courbes de solubilisation du zinc, du cuivre, du plomb et du nickel pour le système inoculé. Le maximum de solubilisation noté pour le plomb est de 19%, pour le cuivre de 22%, pour le zinc de 52% et pour le nickel de 46%.

Pour le système témoin, on trouve les résultats de solubilisation au Tableau 5. Ces solubilisations sont attribuables à l'abaissement du pH par l'acide sulfurique (H_2SO_4) utilisée pour amener le sol à pH=4. Puisque ces valeurs sont inférieures à celles observées pour le système inoculé, on peut conclure que l'ajout de la bactérie a un effet positif sur la solubilisation. Étant donné que les pourcentages de solubilisation étaient assez faibles, nous avons entrepris une deuxième série d'essais en erlenmeyer, le pH de départ étant fixé à 2.

Comme le montre la Figure 3, un pH de départ de 2 favorise T. ferrooxidans. On note une nette augmentation du POR (520 mV) et un maintien du pH aux environs de 2,5 pendant au moins 6 jours. Tout comme pour le système précédent, les phénomènes sont attribués à la présence de T. ferrooxidans comme le montre le comportement du témoin.

Les résultats obtenus laissent penser que la bactérie atteint sa phase de décroissance beaucoup plus rapidement que pour le système à pH de départ de 4. Ce phénomène est naturel, car le système étant près de son optimum à pH 2, il consommera plus rapidement ses nutriments.

On observe de plus forts pourcentages de solubilisation pour le témoin (Figure 4b) et le système inoculé (Figure 4a), phénomène normal, car plus le pH est

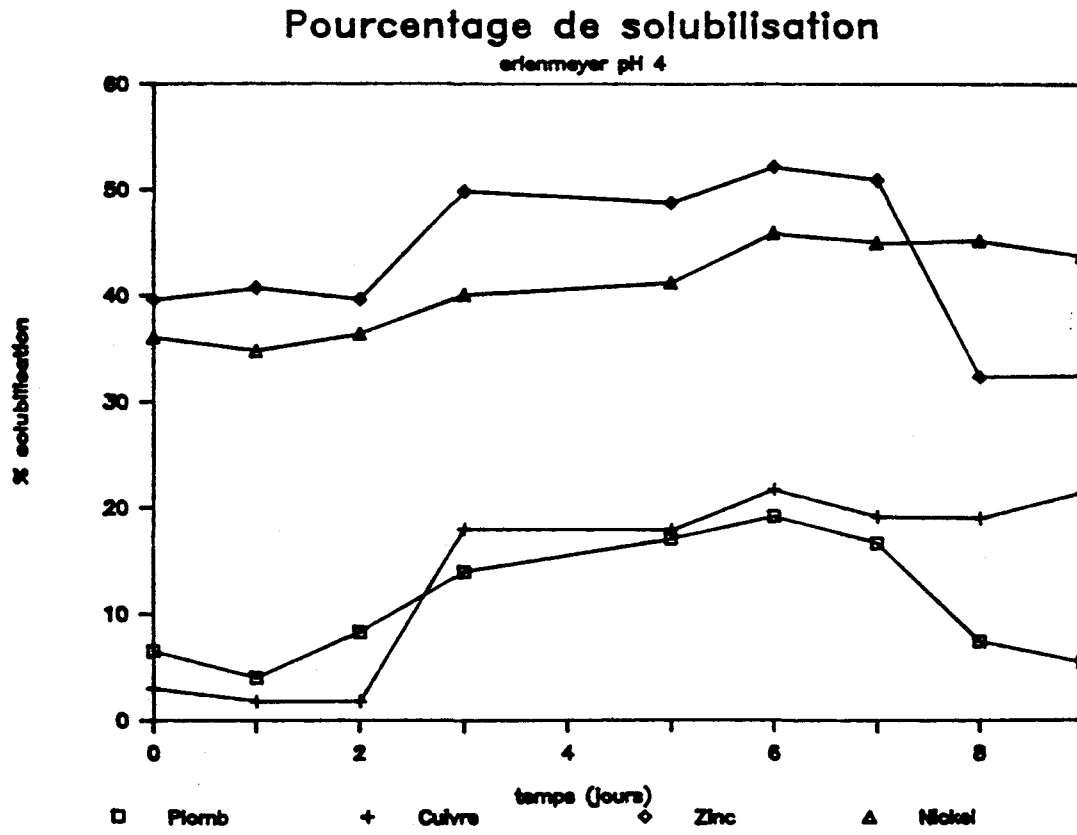


Figure 2: Pourcentage de solubilisation du système inoculé avec pH de départ de 4

TABLEAU 5

Pourcentage de solubilisation

(Erlenmeyer pH = 4 témoin)

Jours	% Solubilisation			
	Pb	Cu	Zn	Ni
0	7.3	1.5	33.6	34.9
1	2.5	2.8	36.4	38.7
5	8.4	15.6	18.0	35.7

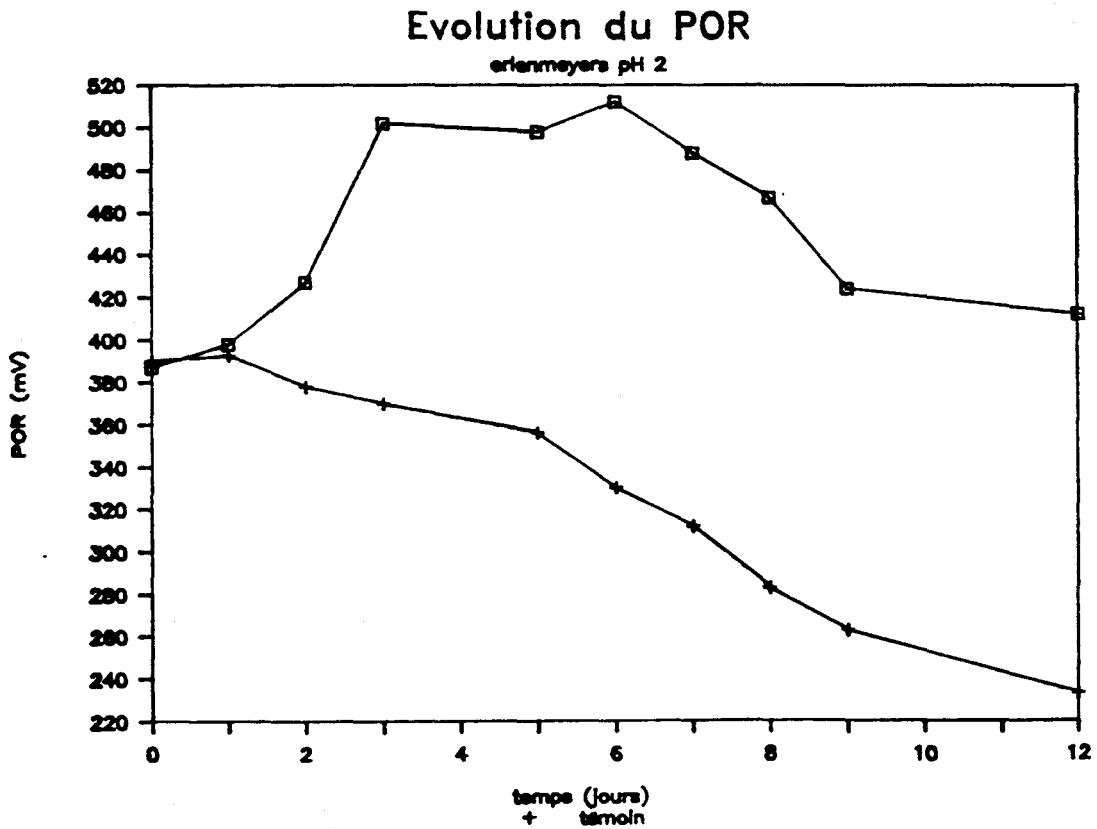
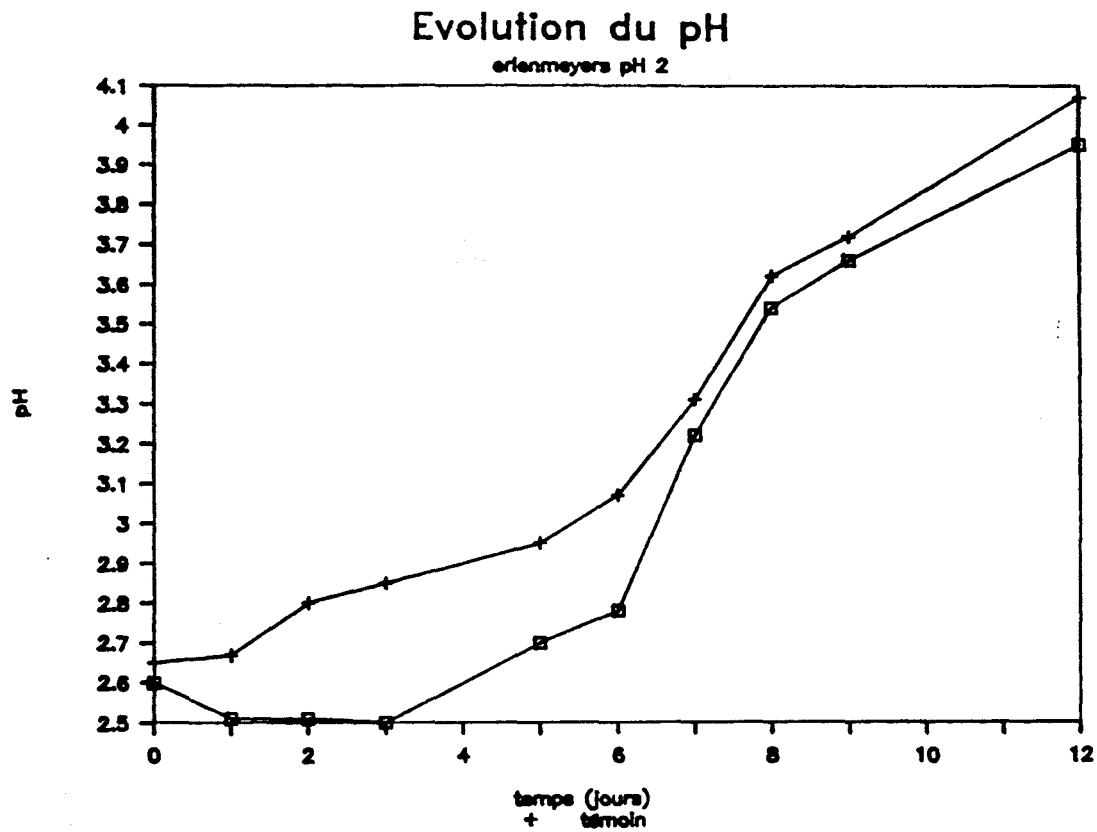


Figure 3: Erlenmeyer: pH de départ 2

a) évolution du pH

b) évolution du POR

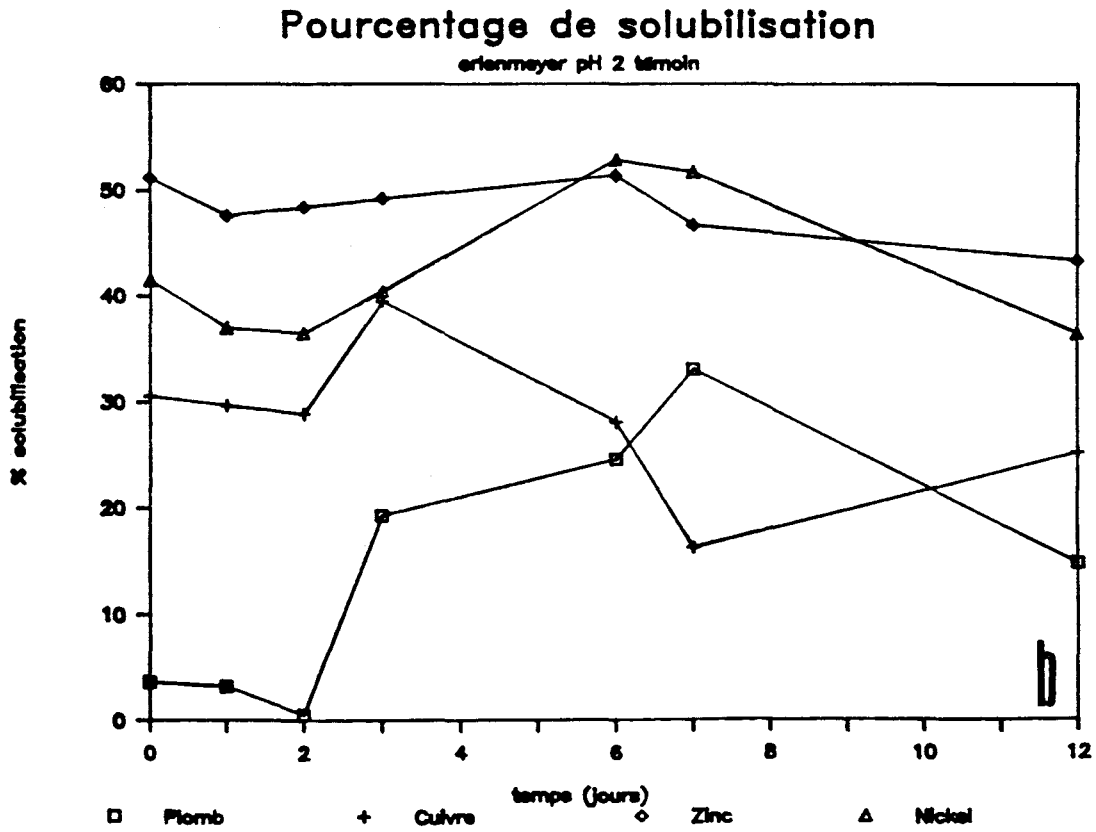
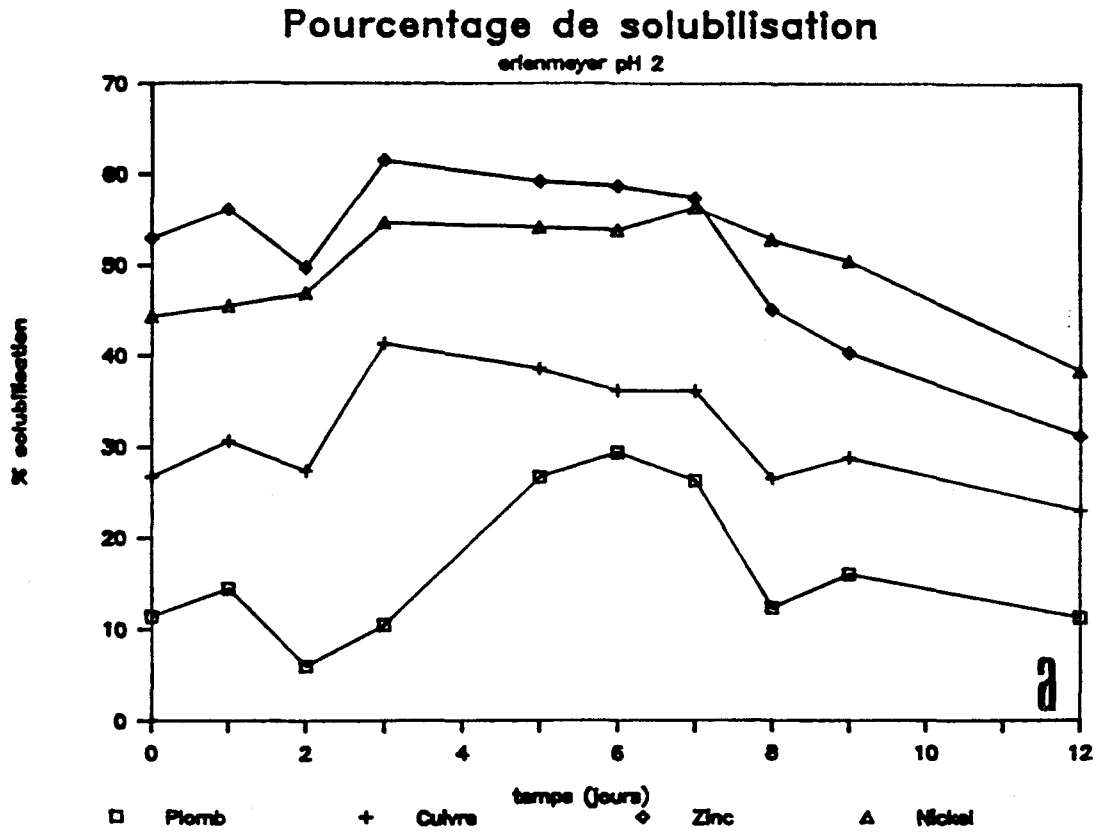


Figure 4: Pourcentage de solubilisation des systèmes avec pH de départ de 2

a) système inoculé

b) système témoin

faible plus les métaux seront solubilisés. On obtient le maximum de solubilisation pour le plomb le sixième jour (30%). Pour le cuivre, le zinc et le nickel, on obtient leurs maximums après 3 jours et ils sont respectivement de 40%, 62% et 56%. Dans le cas du témoin, le maximum pour le plomb est obtenu après 7 jours (33%) et pour les autres métaux après 5 jours (Cu: 40%, Zn: 51% et Ni: 53%).

Les faibles différences entre les pourcentages de solubilisation du plomb et du cuivre, obtenus avec le système inoculé et non-inoculé, amène à supposer que la bactérie n'apporte pas une augmentation notable pour ces deux métaux à pH=2. Plusieurs phénomènes retrouvés dans la littérature peuvent expliquer ce qui se produit dans le cas du plomb. D'après Calmano et al. (1985), le plomb forme un complexe insoluble avec l'acide sulfurique (H_2SO_4), soit le sulfate de plomb ($PbSO_4$), ce qui rend très difficile l'enlèvement du plomb. De plus, T. ferrooxidans, au cours de la réaction, produit ce même acide, ce qui amène encore plus de formation de ce complexe insoluble. Ces auteurs disent ne pouvoir dépasser 50% de solubilisation pour le plomb lors de la solubilisation chimique et 17% avec la biolixiviation biologique. Nous ne pouvons nous servir dans notre cas d'un autre acide que l'acide sulfurique, car l'acide chloridrique et l'acide nitrique sont toxiques pour T. ferrooxidans.

Le faible pourcentage de plomb solubilisé peut aussi être attribué à la forme sous laquelle se trouve le plomb dans le sol. Sous la forme de tétraéthyl de plomb (produit employé dans l'essence pour éliminer le claquage du moteur), [ceci est très probable puisque le sol provient du site d'une ancienne raffinerie (renseignement fourni par SANEXEN Inc.)], le plomb encerclé par ces quatre liaisons éthyles, sera moins accessible pour être solubilisé. Les

complexes organométalliques réduisent considérablement la disponibilité pour la solubilisation biologique (Tyagi et al., 1988d). Wong et Henry (1983) notent la tendance pour le plomb et le cuivre à former des complexes organiques ce qui rend la solubilisation difficile. Pour des métaux reliés à des composés organiques, une exposition prolongée avec des conditions acides sévères (pH de l'ordre de 1,5 à 2) est nécessaire pour enlever le métal et le récupérer (Theis and Hayes, 1980). Lors de nos essais, nous n'avons réussi à maintenir le pH à 2,5 que pendant 6 jours (144 heures). Enfin, comme mentionné ci-haut, la forte concentration en solides (54%) peut nuire à la solubilisation.

Le zinc a connu une hausse de solubilisation de 10% (52% à pH = 4 et 62% à pH = 2) en passant de pH = 4 à pH = 2. Dans le cas de ce métal, l'addition de la bactérie fait augmenter la solubilisation à pH = 2. Avec le témoin, on obtient un maximum de solubilisation de 50% tandis que pour le système inoculé on obtient 62%, soit 12% de plus. Les résultats obtenus pour le zinc sont satisfaisants.

Pour le nickel, la baisse de pH de 4 à 2, amène une hausse de 10% de la solubilisation (56% à pH=2 par rapport à 46% à pH=4). Cette hausse est plutôt attribuée à la baisse du pH qu'à l'activité bactérienne, car on obtient pratiquement le même maximum de solubilisation pour le témoin.

PILES

Avant de débiter l'arrosage pour solubiliser les métaux, nous avons procédé à la préacidification du sol. Cette étape s'est révélée assez difficile, car l'acidification doit être uniforme. Nous travaillons en milieu solide, milieu

plus compliqué que le milieu liquide. Nous avons débuté en arrosant avec de l'acide sulfurique 50% V/V afin de ne pas obtenir une trop grande quantité de liquide. Lors de tests sur les pouvoirs de percolation, nous avons observé que le liquide ne percolait pas beaucoup dans le sol s'il était ajouté en trop grande quantité.

Cependant, nous avons été dans l'obligation de réduire la concentration de l'acide sulfurique à 25% V/V. En effet, lors du contact entre l'acide sulfurique 50% V/V et le sol, il s'est produit une réaction acide-base (calcium dans le sol) assez intense provoquant l'évaporation du liquide. La réaction ne se faisait qu'en surface et nous ne pouvions verser une grande quantité d'acide pour ne pas dépasser 0,22 g d'acide par gramme de sol.

Avec l'acide sulfurique 25% V/V, nous avons éprouvé moins de difficulté, mais nous observions un manque d'uniformité de contact entre le sol et l'acide. Afin de bien acidifier tout le sol, nous nous sommes servis d'acide sulfurique 10% V/V. Par contre, avec un acide plus dilué, un autre problème est survenu, le sol a atteint une saturation en liquide causant un arrêt de la percolation. Il n'y avait plus aucune percolation, l'acide demeurait en surface. De plus, à la surface, on notait la présence d'une couche d'huile. La présence de cette huile a pu nuire à la percolation.

Nous avons essayé de favoriser la percolation en striant le dessus du sol sans succès. Nous avons donc décidé de bien brasser et de faire sécher le mélange à l'air libre. De cette façon, le sol demeurait à pH = 4 et nous pouvions faire percoler du liquide à nouveau. Après le séchage, nous avons concassé manuellement le sol et placé dans les bassins de façon à éliminer le plus possible les chemins préférentiels.

La durée de la préacidification a été d'une semaine environ (144 heures). Le pH du sol a été vérifié avant de poursuivre les essais et était de 4,02. Pendant l'étape de lixiviation, le pH du sol a été vérifié et il se maintenait au environ de 4. Lors de l'acidification, la forte capacité tampon du sol nuit beaucoup. En effet, après chaque addition d'acide, nous devons laisser réagir l'acide avec le sol avant de procéder à un autre ajout d'acide.

Nous avons été incapable de briser tous les agrégats après le séchage, mais nous considérons que le liquide passe à travers toute la pile grâce au brassage régulier (tous les 3 jours).

L'étape de lixiviation des métaux a été d'une durée de 40 jours (6 semaines). L'arrosage a été échelonné sur une période de 8 heures par jour. À la Figure 5, on a l'évolution du pH et du POR du liquide qui a traversé le sol de chaque pile (pile #1, Figure 5A; pile #2, Figure 5B et pile #3, Figure 5c). Durant les vingt premiers jours de lixiviation des métaux, le pH s'est maintenu entre 2,8 et 3,6 et le POR entre 280 et 400 mV. Pendant le reste de l'étape de lixiviation, le pH s'est maintenu entre 2,2 et 3,0 et le POR entre 380 et 460 mV.

Rappelons ici que nous croyons que pour être efficace, T. ferrooxidans doit se maintenir à un POR supérieur à 400 mV et un pH inférieur à 2,8. Durant les vingt premiers jours nous ne pensons pas que T. ferrooxidans soit à son optimum de croissance.

La Figure 6 contient le pourcentage de solubilisation des métaux (Pb, Cu, Zn et Ni) de chaque pile (pile #1, Figure 6a; pile #2, Figure 6b et pile #3, Figure

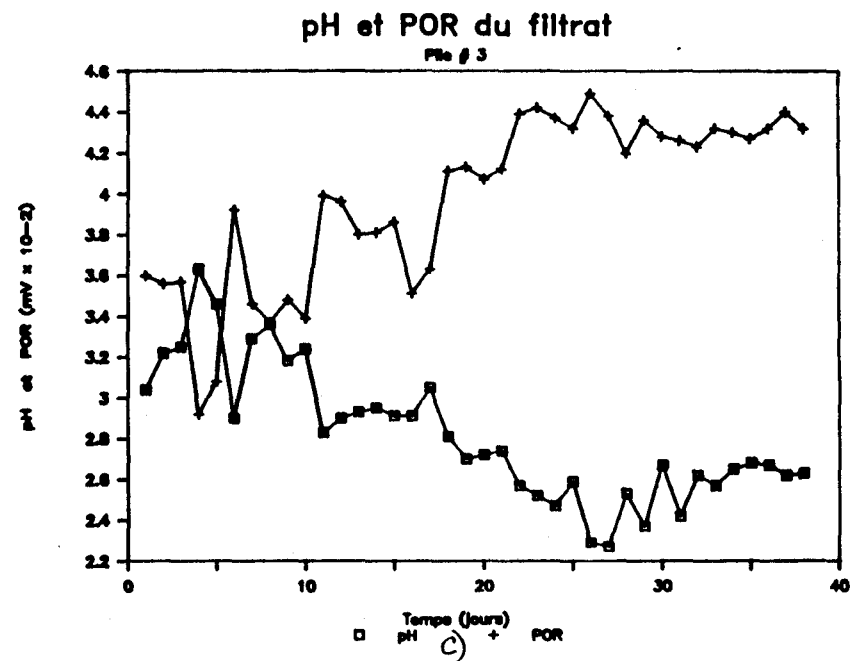
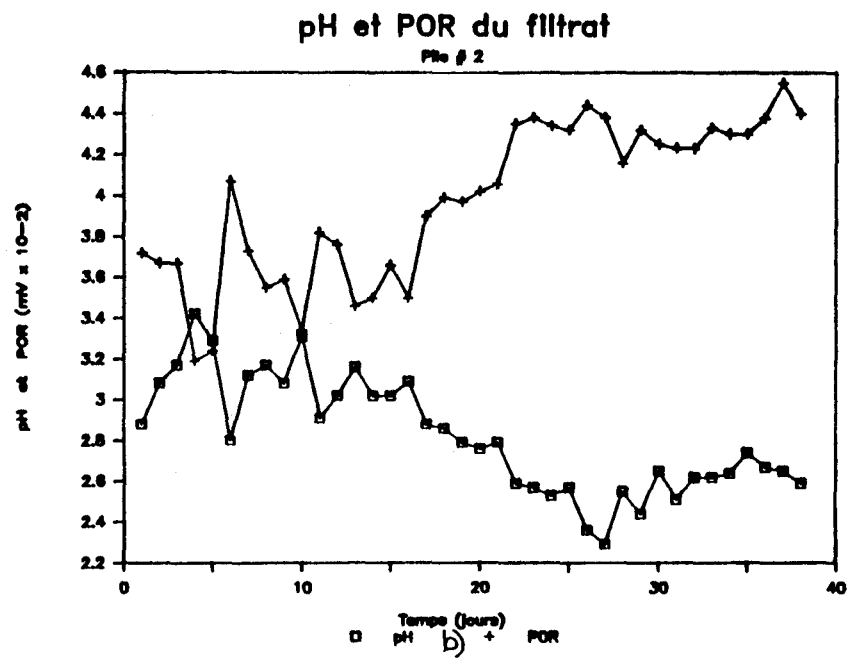
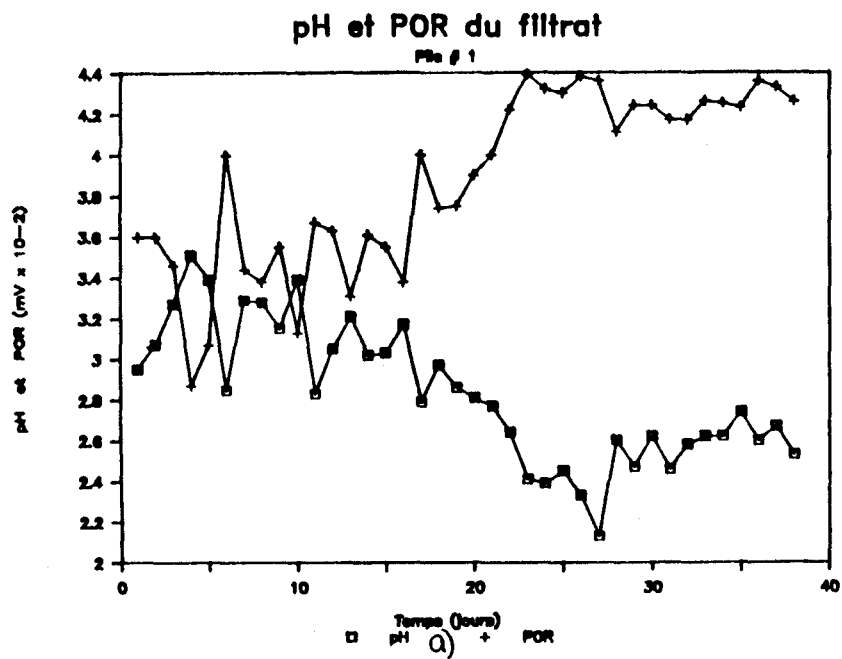


Figure 5: Évolution du pH et du POR pour les piles

- a) pile #1
- b) pile #2
- c) pile #3

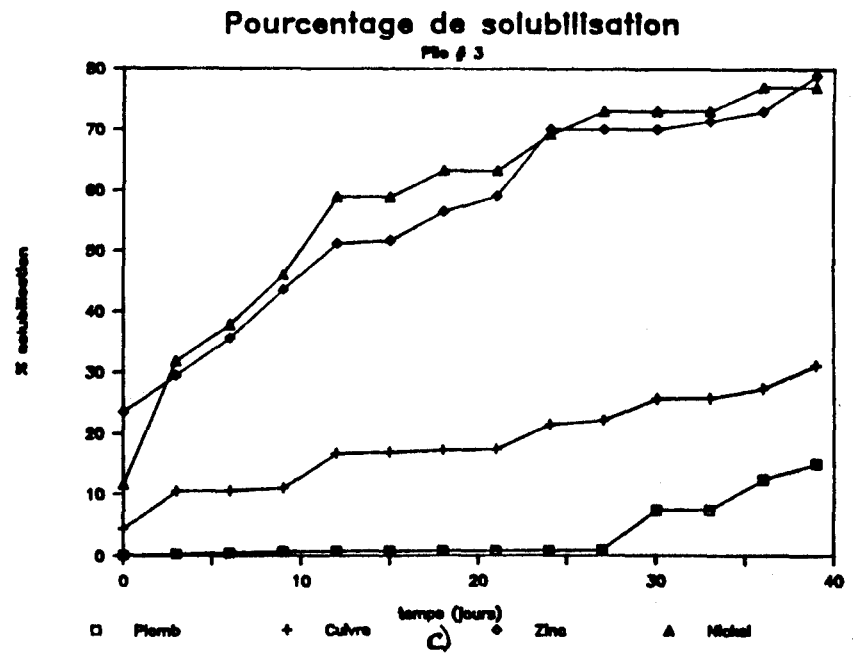
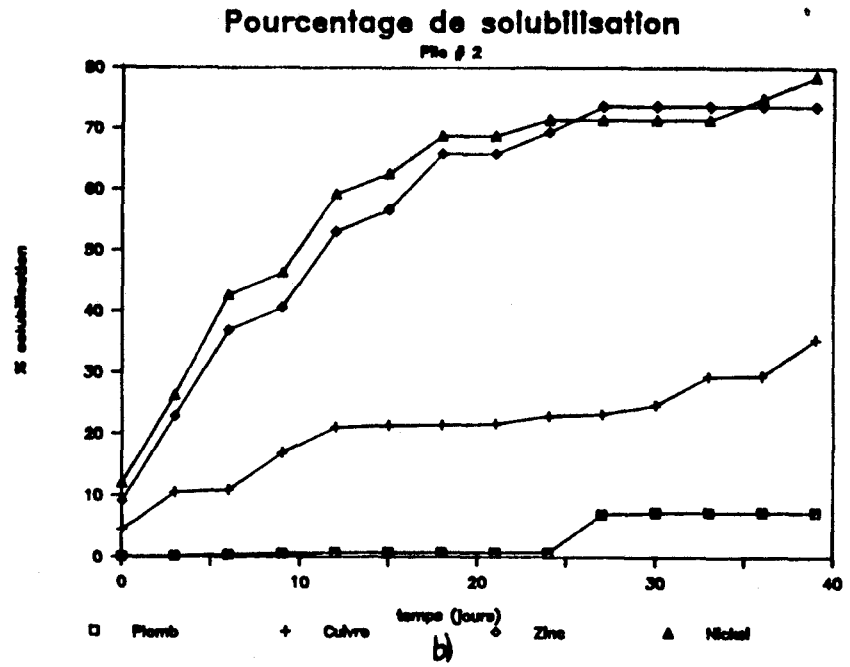
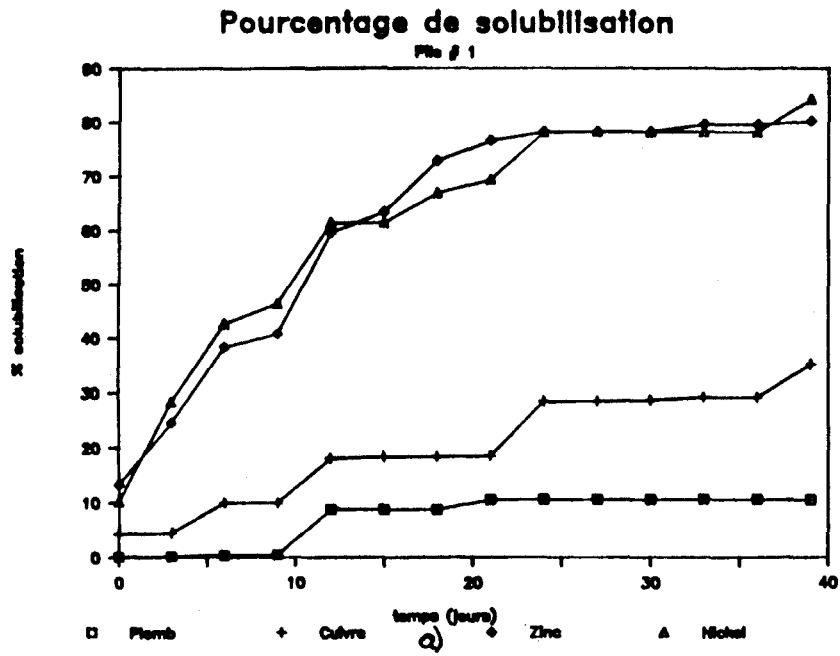


Figure 6: Pourcentage de solubilisation pour les piles

a) pile #1

b) pile #2

c) pile #3

6c). Étant donné qu'après 20 jours, nous avons un plateau dans la courbe de solubilisation des métaux, nous avons abaissé le pH de l'eau distillée à 2 (le pH du sol est demeuré à 4) afin de favoriser la solubilisation. Lors des essais en erlenmeyers, nous avons obtenu de bons résultats à pH=2. Sur le Figure 6, on note que le changement du pH de l'eau a fortement aidé la solubilisation du plomb et du cuivre.

Après quarante jours, nous avons obtenu pour le plomb contenu dans les piles 1, 2 et 3 une solubilisation de 10,6%, 7,3% et 15% respectivement. Ces résultats sont assez faibles mais avec tous les phénomènes limitatifs discutés lors de l'étape des essais en erlenmeyers, ce genre de résultats était attendu. Pour le cuivre, aussi les résultats de solubilisation ne sont pas très élevés. En effet, on obtient 35,4%, 35,5% et 31,1% respectivement dans les piles, 1, 2 et 3. Pour le zinc et le nickel, on obtient de bons résultats soit en moyenne 77,6% de solubilisation pour le zinc (80,3%, 73,7% et 78,9%) et de 80% pour le nickel (84,4%, 78,6% et 77%).

Les tableaux 6 et 7 contiennent respectivement les concentrations résiduelles en mercure des sols en traitement et les pourcentages de solubilisation du mercure. Après quarante jours, on a une moyenne de solubilisation de 53,0% du mercure.

COÛT DU PROCÉDÉ

L'utilisation de ce type de procédé de lixiviation occasionnerait des coûts de 0,51\$ par tonne métrique de sol par jour de traitement pour les nutriments (calcul fait avec des nutriments de grade laboratoire sauf pour le sulfate de

TABLEAU 6

Concentrations résiduelles en mercure des sols traités

Jours	Pile #1 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Pile #2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Pile #3 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
0	570	690	450
20	380	450	220
39	360	260	180

¹: analyse faite par le Centre de Recherches minérales

TABLEAU 7

Pourcentage de solubilisation du Mercure

Jours	Pile #1	Pile #2	Pile #3
0	0	0	0
20	33	35	51
39	37	62	60

fer) (40 jours x 0,51\$/jour = 20,40\$) et de 26,79\$ par tonne métrique de sol pour l'acide sulfurique (H_2SO_4 99%) pour un total de 47,19\$ par tonne métrique pour le procédé (40 jours). De plus, tel que mentionné dans l'introduction, le coût de l'entretien de l'inoculum en pièces et main-d'oeuvre a été estimé à 7 176\$ par année.

CONCLUSION

Il serait plus avantageux de travailler en milieu liquide à cause de l'imperméabilité du sol. En effet, à l'échelle industrielle, le brassage et le séchage que nous avons fait ne sont pas très réaliste. L'utilisation d'un réacteur serait beaucoup plus approprié permettant de plus à la bactérie d'être continuellement dans un milieu aérobie. En milieu liquide (moins concentré en solide), la bactérie T. ferrooxidans serait beaucoup plus active comme nous l'avons mentionné dans la discussion portant sur les essais en erlenmeyers.

De plus, si l'enlèvement des huiles avait été faites avant de procéder à la lixiviation des métaux, nous aurions, peut-être, obtenus de meilleurs résultats, car l'huile nuit à la percolation et à la croissance de la bactérie. De nouveaux essais devraient être faits avec un échantillon de sol le plus contaminé possible car plus la concentration en métaux est forte plus l'abaissement de cette concentration est rapide (Tyagi et al. 1988b). Nous pourrions en même temps vérifier si le procédé biologique peut diminuer la concentration en métaux de ce sol pour répondre aux normes du ministère de l'Environnement, car à partir des résultats des essais faits sur l'échantillon TP3, nous ne pouvons tirer cette conclusion puisque le sol que nous avons traité ne dépasse pas ces normes et qu'il ne semble pas représentatif des sols à décontaminer (tableau 1 versus tableau 4).

Il est donc difficile de conclure à la faisabilité du procédé. En fait, l'échantillon que nous avons traité, a été choisi par Sanexen inc. pour contenir le moins d'huile possible. En parallèle, nous observons qu'il n'y a que très peu de plomb dans l'échantillon reçu contrairement à ce qu'on

prévoyait. Ceci laisse supposer que le plomb est lié à la fraction huileuse, probablement sous forme de tétraéthyl de plomb, et que par conséquent, il serait peut être possible d'enlever le plomb lors du procédé d'enlèvement de l'huile, sans avoir recours au procédé de solubilisation biologique des métaux.

RÉFÉRENCES

CALMANO, W., AHLF, W. and U. FÖRSTNER (1985).

Heavy metal removal from contaminated sludges with dissolved sulfur dioxide in combination with bacterial leaching. Proceedings of the 5th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Athens, CEP Consultants, Edinburg, pp. 952-955.

COUILLARD, D., MERCIER, G. et R.D. TYAGI (1988a).

Étude de la solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome I: Problématique des métaux lourds dans les boues résiduares et revue de littérature sur les méthodes d'enlèvement de ces métaux. INRS-Eau, rapport scientifique no 262, 267 pages. (Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la biomasse, Québec).

COUILLARD, D., MERCIER, G. et R.D. TYAGI (1988b).

Étude de la solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome II: Étude du procédé de solubilisation des métaux avec du sulfate ferreux de qualité laboratoire comme substrat. INRS-Eau, rapport scientifique no 263, 150 pages. (Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la biomasse, Québec).

COUILLARD, D., MERCIER, G., PICHE, I. et R.D. TYAGI (1988c).

Étude de la solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome III:

Recherche d'un substrat économique pour la solubilisation des métaux lourds dans les boues résiduaires. INRS-Eau, rapport scientifique no 264, 124 pages. (Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la biomasse, Québec).

COUILLARD, D., MERCIER, G., TRAN, F. et R.D. TYAGI (1988d).

Étude de la solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome IV: Étude du procédé de solubilisation des métaux avec du sulfate ferreux résiduaire de raffinage des métaux. INRS-Eau, rapport scientifique no 265, 172 pages. (Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la biomasse, Québec).

COUILLARD, D., TYAGI, R.D. et Y. GRENIER (1987a).

Avis scientifique et technique sur l'extraction des métaux lourds en vue de la valorisation des boues d'épuration. INRS-Eau, rapport scientifique no 227, 52 p. (Fait pour le CQVB, Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse).

COUILLARD, D., LÉGARÉ, P. et R. POULIN (1987b).

Étude de valorisation agricole des boues provenant des stations d'épuration des eaux de la Communauté urbaine de Québec. (Étude exécutée en collaboration avec le Groupe Poulin, Thériault Ltée et le consortium PCRB). INRS-Eau, rapport scientifique no 244, 142 p. 6 annexes. (Pour la Communauté urbaine de Québec et le ministère de l'Environnement du Québec).

MERCIER, G., GARIÉPY, S., COUILLARD, D. et F.T. TRAN (1988).

Enlèvement des métaux lourds des boues résiduares par solubilisation biologique. 11e Symposium sur le traitement des eaux usées, Novembre 21-22, 1988 Montréal, Québec (Comptes-rendus, pp.: 197-209).

PAGE, A.L., MILLER, R.H. and D.R. KEENEY (1982).

Methods of Soil Analysis Part 2. Chemical and Microbiological Properties, Second Edition, American Society of Agronomy Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1159 p.

THEIS, T.L. and T.D. HAYES (1980).

Chemistry of heavy metals in anaerobic digestion. Chemistry of wastewater technology. Alan J. Rubin (ed.), Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, p. 403-419.

TYAGI, R.D. and D. COUILLARD (1989a).

Bacterial leaching of metals from sludges. In: Sewage and wastewater treatment. Library of Pollution Control Technology - Hazardous/Solids Wastes, Gulf Publishing Co. Houston, Texas.

TYAGI, R.D. and D. COUILLARD. (1989b).

Effect of medium composition on the bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sludge. Journal of Water Pollution Control Federation, soumis pour publication (février 1988).

TYAGI, R.D. and D. COUILLARD. (1987a).

Bacterial leaching of metals from digested sewage sludge. Process Biochemistry, 22(4): 114-118.

TYAGI, R.D. and D. COUILLARD (1987b).

Performance of activated sludge settling tank in relation to metal inhibition. 6th International Conference on Heavy Metals in the Environment, New Orleans, Louisiane, 15-18 septembre 1987. Sponsored by Commission European Communities, Environment Canada, US Department of Energy, EPA, WHO and US National Atmospheric Deposition (Proceedings pp. 78-85).

TYAGI, R.D. and D. COUILLARD (1987c).

Comparison of chemical and microbiological processes to remove heavy metals from anaerobically digested sludge. 1987 International Symposium on Small Systems for Water Supply and Wastewater Disposal, National University of Singapore, Faculty of Engineering, Republic of Singapore, Organisé par l'Environmental Engineering Society of Singapore et l'IAWPRC. 2-4 juillet 1987 (Proceedings pp: 435-449).

TYAGI, R.D. and D. COUILLARD (1986a).

Removal of heavy metal from anaerobically digested sludge by bacterial leaching in batch, semi-continuous and continuous systems. Twenty-first Canadian Symposium on Water Pollution Research, Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, 30 april 1986 (Proceedings p. 15-16).

TYAGI, R.D. and D. COUILLARD (1986b).

Removal of heavy metals from sludge by microbial leaching. International Symposium on Metal Speciation, Separation and Recovery, Chicago, Illinois, 27 juillet - 1 août 1986. Organisé par l'Industrial Waste Elimination Research Centre (Illinois), Institute of Technology and Water Research and the Italian National Research Council.

TYAGI, R.D., TRAN, F.T. and D. COUILLARD (1989).

Improved bacterial lixiviation of heavy metals from municipal sludge (reactor studies). 7th International Conference on Heavy metals in the Environment, Geneva, Switzerland, 12-15 september 1989. Sponsored by Institut F.A. Forel (University of Geneva), Fondation pour la Protection du Patrimoine Lémanique, Canada Centre for Inland Waters, International Association of Sediment Water Science, UNESCO, USEPA, World Health Organisation and the World Meteorological Organisation (Proceedings pp.).

TYAGI, R.D., F.T. TRAN and D. COUILLARD (1988a).

Bacterial leaching of metals from digested sludge (bioreactor comparison). In: T. PANSWAD, C. POLPRASERT and K. YAMAMOTO (Eds), Water pollution control in Asia. Pergamon press, 231-238.

TYAGI, R.D., COUILLARD, D. and F. TRAN (1988b).

Microbial decontamination of municipal sludge. 8th International Biotechnology Symposium, Organisé par la Société Française de Microbiologie, l'European Federation of Biotechnology et l'International

Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Paris 17-22 juillet 1988
(Proceedings p. 236).

TYAGI, R.D., TRAN, F. and COUILLARD, D. (1988c).

Kinetics of bacterial leaching of metals from digested sludge. Second IAWPRC Asian Conference on Water Pollution Control, Bangkok, Thailand (Proceedings: Advances in Water Pollution Control, pp: 231-237). 9-11 novembre, Organisé par l'International Association Water Pollution Research Control, Bangkok,

TYAGI, R.D., COUILLARD, D. and TRAN, F. (1988d).

Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods. Environmental Pollution, 50: 295-316.

TYAGI, R.D., COUILLARD, D., TRAN, F. and I. PICHE (1986).

Kinetics of solubilization of heavy metals from municipal sludge by bacterial leaching. Conference of the Canadian Association on Water Pollution Research and Control, INRS-Eau/Université Laval, Québec, Canada, 30 octobre 1986 (Proceedings p. 15).

WONG, L. and HENRY, J.G. (1983).

Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludges. Water Pollution Research Journal of Canada, 18: 151-162.

ANNEXE A

Entretien de l'inoculum

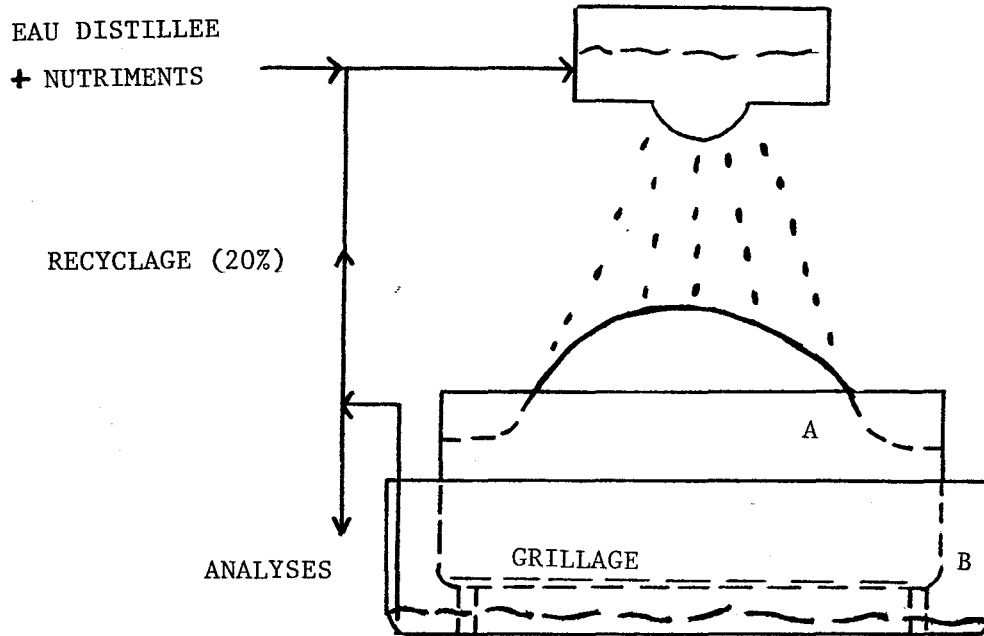
4 heures x 52 semaines x 15,00 \$ (coût de la main-d'oeuvre)
semaine année heure

3 120,00/année

x 2,3 (majoration)

7 176 \$ /année

ANNEXE B



Dimension: bassin A : 33 cm x 25 cm x 12,5 cm
bassin B : 40 cm x 35 cm x 10 cm

Quantité de sol TP3 : 10 l

Quantité de liquide épandu : 3,31/jour

Schéma du montage pour les essais en piles.