

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**LIXIVIATION DES MÉTAUX LOURDS DANS LES
RÉSIDUS D'INCINÉRATION DE DÉCHETS
MUNICIPAUX, BRUTS ET TRAITÉS,
SOU MIS À L'ACTION DES PLUIES ACIDES**

Mémoire présenté à

L'Institut National de la Recherche Scientifique

comme exigence partielle à l'obtention

de la Maîtrise ès Sciences (Eau)

par

Pascale Wendling

Juin 1994

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Couillard, mon directeur de recherche, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je remercie également Monsieur Mercier, son assistant, pour les conseils qu'il m'a donnés tout au long de cette recherche.

Je remercie Messieurs Tyagi et Brière pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette recherche en acceptant de la corriger.

Mes remerciements vont aussi à Madame Bordeleau et à madame St-Pierre pour leur aide précieuse dans le laboratoire.

Je ne peux oublier mes très chers parents qui m'ont soutenue et motivée tout au long de mes études. Qu'ils voient en ce mémoire l'aboutissement de tous leurs efforts.

Résumé

Le mélange de résidus d'incinération de l'incinérateur de Québec, composé de 2/3 de cendres volantes et de 1/3 de chaux usée, est un déchet dangereux. Soumis au test de lixiviation du ministère de l'Environnement du Québec (MENVIQ), il dépasse les normes pour le cadmium.

Le premier objectif de cette étude était de développer un procédé permettant de rendre le mélange de cendres volantes et de chaux usée conforme aux normes du MENVIQ. Ce procédé consistait en 6 lavages successifs à l'eau déionisée dans un rapport liquide-solide de 5/1. Les lavages à l'eau ont solubilisé 55% de calcium, 35% du plomb ainsi que la presque totalité des chlorures. En raison de la basicité des eaux de lavages (pH 12,8), seul le plomb a été solubilisé. Le zinc et le cadmium sont restés dans la matrice. Au terme des six lavages, le mélange traité respectait les normes sur les déchets dangereux du MENVIQ.

Le deuxième objectif était de comparer la lixiviation du mélange brut et du mélange traité (mélange brut lavé six fois à l'eau) dans un dépotoir. Pour simuler l'enfouissement, des essais ont été réalisés dans des colonnes de 7,8 cm de hauteur et 2,66 cm de diamètre, alimentées en front montant avec un eau acidifiée à pH 4,4 par un mélange de H_2SO_4 et de HNO_3 dilué (2/3-1/3). Le débit moyen de percolation était de 0,4 mL/min. Deux colonnes de mélange brut et trois colonnes de mélange traité ont fonctionné en continu pendant trois mois. Les anions majeurs ainsi que sept métaux lourds ont été analysés dans les percolats recueillis.

Les analyses du lixiviat des colonnes de mélange brut ont révélé une solubilisation importante et rapide du zinc, du plomb et du cadmium. Les concentrations initiales étaient de 800 mg/L pour le Zn, 300 mg/L pour le Pb et 40 mg/L pour le Cd. Ces teneurs sont très supérieures aux normes sur les déchets solides du MENVIQ (1 mg/L pour Zn et à 0,1 mg/L pour Pb et Cd). Après deux jours d'expérience, les concentrations de Zn, Pb et Cd ont atteint des valeurs non détectables. La solubilité de ces métaux est attribuée à la formation de complexes chlorés.

Le lixiviat des colonnes de mélange traité était conforme aux normes du MENVIQ pour le Zn et le Cd. Le plomb (0,8 mg/L) était légèrement au dessus de ces normes. Le simple fait de laver le mélange brut six fois à l'eau déionisée a diminué la pollution d'un facteur 20000 pour le Cd, 2000 pour le Zn et 300 pour le Pb.

Ces expériences en colonne réalisées en continu pendant trois mois ont simulé 70 années d'enfouissement. Après 70 années, le pH des lixiviats des mélanges brut et traité

était encore très basique ($\text{pH} > 10$). La capacité de neutralisation de l'acide des mélanges a permis de calculer que le pH devrait rester basique pendant de nombreuses années, le pH ne sera égal à 7 qu'après 7000 ans. Le zinc, le plomb et le cadmium présents dans le mélange traité devraient donc être très stables dans le temps.

Ces expériences ont montré que l'enfouissement du mélange brut présente des risques de contamination de la nappe phréatique par le plomb, le zinc et le cadmium. En revanche, de simples lavages à l'eau déionisée ont rendu ce mélange peu dangereux. Seul le plomb dépassait légèrement les normes sur les déchets solides du MENVIQ. L'atténuation naturelle de pollution des sites d'enfouissement devrait cependant rendre le lixiviat conforme aux normes. Les lavages à l'eau apparaissent donc comme un procédé facile à mettre en oeuvre, peu coûteux, qui permet de diminuer considérablement l'impact de pollution du mélange de cendres volantes et de chaux usée.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	1
Problématique.....	1
Hypothèses et objectifs.....	2
1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
1.1 Le processus d'incinération.....	5
1.2 Caractérisation des résidus d'incinération.....	5
1.2.1 Les trois types de résidus d'incinération.....	5
1.2.2 Propriétés physiques des cendres.....	7
1.2.3 Composition inorganique.....	7
1.2.4 Spéciation des métaux dans les cendres.....	9
1.2.5 Contaminants organiques.....	11
1.2.6 Caractéristiques physico-chimiques des cendres.....	11
2.2.6.1 Le pH.....	11
2.2.6.2 La capacité d'échange anionique et cationique.....	12
1.3 Évaluation de la toxicité des cendres.....	12
1.3.1 Les tests de lixiviation.....	12
1.3.2 Comparaison de la lixiviation en erlenmeyer, en colonne et sur le terrain.....	13
1.3.3 Résultats de la lixiviation en colonne et sur le terrain.....	14
1.4 Gestion des cendres volantes.....	17
1.4.1 Enfouissement.....	17
1.4.2 Stabilisation chimique.....	18
1.4.3 Stabilisation thermique.....	18
1.4.4 Extraction.....	19
2 MÉTHODOLOGIE.....	21
2.1 Caractérisation des résidus d'incinération.....	21
2.1.1 Prélèvement et mélange des résidus d'incinération.....	21
2.1.2 Propriétés physiques.....	21
2.1.2.1 Teneur en eau.....	21
2.1.2.2 Teneur en résidus volatils.....	21
2.1.2.3 Masse volumique.....	22
2.1.2.4 Conductivité hydraulique.....	22
2.1.2.5 Volume de pores.....	22
2.1.3 Propriétés chimiques.....	23
2.1.3.1 Composition chimique.....	23
2.1.3.2 pH lors de la mise en solution.....	23
2.1.3.3 Pourcentages des différents oxydes dans les mélanges brut et traité.....	24
2.1.3.4 Capacité de neutralisation de l'acide.....	24
2.2 Tests de lixiviation.....	24
2.3 Traitement des résidus d'incinération.....	26

2.4 Lixiviation des métaux dans le mélange - étude en colonne	27
2.4.1 Conception du montage expérimental	27
2.4.2 Réalisation du montage expérimental.....	28
2.4.2.1 Description des colonnes.....	29
2.4.2.2 Description de la pompe péristaltique.....	30
2.4.2.3 Remplissage des colonnes.....	30
2.4.3 Composition de l'eau acidifiée	31
2.4.4 Choix de la vitesse de percolation	31
2.4.5 Lixiviation des métaux dans le mélange brut et traité	32
2.5 Méthodes d'analyses.....	34
2.5.1 pH, POR et conductivité	34
2.5.2 Analyse des métaux traces.....	35
2.5.3 Analyses des cations majeurs	35
2.5.4 Analyse des anions majeurs.....	35
3 RÉSULTATS.....	37
3.1 Caractérisation des résidus d'incinération.....	37
3.1.1 Propriétés physiques	37
3.1.1.1 Teneur en eau	37
3.1.1.2 Teneur en résidus volatils.....	37
3.1.1.3 Masse volumique.....	37
3.1.1.4 Conductivité hydraulique	38
3.1.1.5 Volume de pores.....	38
3.1.2 Propriétés chimiques	39
3.1.2.1 Composition chimique.....	39
3.1.2.2 pH lors de la mise en solution.....	40
3.1.2.3 Pourcentages des différents oxydes dans les mélanges brut et traité.....	41
3.1.2.4 Capacité de neutralisation de l'acide	42
3.2 Tests de lixiviation.....	43
3.3 Traitement du mélange brut.....	44
3.4 Lixiviation des métaux dans les mélanges brut et traité - étude en colonne	46
3.4.1 Choix de la vitesse de percolation	46
3.4.2 Lixiviation des métaux dans les mélanges brut et traité.....	52
4 DISCUSSION DES RÉSULTATS	63
4.1 Caractérisation des résidus d'incinération.....	63
4.1.1 Propriétés physiques	63
4.1.1.1 Teneur en eau	63
4.1.1.2 Teneur en résidus volatils.....	63
4.1.1.3 Masse volumique.....	63
4.1.1.4 Conductivité hydraulique	64
4.1.1.5 Volume de pores.....	65
4.1.2 Propriétés chimiques	66
4.1.2.1 Composition chimique.....	66
4.1.2.2 pH lors de la mise en solution.....	68
4.1.2.3 Pourcentages des différents oxydes dans les mélanges brut et traité.....	69
4.1.2.4 Capacité de neutralisation de l'acide	69

4.2 Tests de lixiviation.....	70
4.3 Traitement du mélange brut.....	72
4.4 Lixiviation des métaux dans les mélanges brut et lavé - étude en colonne.....	77
4.4.1 Lixiviation des métaux dans la colonne de mélange brut	77
4.4.2 Lixiviation des métaux dans la colonne de mélange traité.....	79
4.4.3 Comparaison de la lixiviation des mélanges brut et traité.....	79
4.4.4 Comparaison des résultats avec la littérature.....	80
4.5 Les normes sur les déchets solides	82
4.5.1 Lixiviat du mélange brut.....	82
4.5.2 Lixiviation du mélange traité	83
4.6 Discussion sur les tests de lixiviation	85
5 CONCLUSION.....	87
6 BIBLIOGRAPHIE	91
7 ANNEXES.....	95

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Composition moyenne des déchets domestiques au Québec en 1992.....	6
Tableau I.2	Propriétés physiques des cendres de déchets municipaux	7
Tableau I.3	Composition élémentaire représentative de cendres de déchets municipaux.....	8
Tableau I.4	Métaux retrouvés dans le lixiviat de cendres volantes placées dans un site d'enfouissement "monofill".	17
Tableau II.1	Résumé des différents tests de lixiviation appliqués aux cendres....	25
Tableau II.2	Conditions de fonctionnement pour les séries 2, 3, et 4.....	32
Tableau II.3	Conditions de fonctionnement de la série 5.....	33
Tableau II.4	Conditions de fonctionnement de la série 6 (mélange traité).....	34
Tableau III.1	Masse volumique du mélange brut et traité, ($\bar{X} \pm ET, n = 3$).....	37
Tableau III.2	Conductivité hydraulique (K) dans le mélange brut et le mélange traité, ($\bar{X} \pm ET, n = 3$).....	38
Tableau III.3	Volume de pore du mélange brut et du mélange traité, ($\bar{X} \pm ET, n = 3$)	38
Tableau III.4	pH des cendres volantes, de la chaux usée et du mélange après	
Tableau III.5	Pourcentages des différents oxydes dans les mélanges brut et lavé.....	41
Tableau III.6	Résultats des tests de lixiviation appliqués sur le mélange brut et le mélange traité, ($\bar{X} \pm ET, n = 3$)	43
Tableau IV.1	Correspondance entre le nombre de volume de pore et le temps simulé.	65
Tableau IV.2	Concentration des métaux lourds dans les cendres volantes, dans la chaux usée et dans le lixiviat des colonnes de mélange brut.....	68
Tableau IV.3	Concentration des métaux lors des tests de lixiviation appliqués sur le mélange brut et le mélange traité ($\bar{X} \pm ET, n = 3$) et pH des lixiviats.	71
Tableau IV.4	Normes sur les déchets solides du MENVIQ (1989).....	82

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Description du montage expérimental.....	29
Figure 2.2	Description de la colonne.....	30
Figure 3.1	Éléments majeurs contenus dans les cendres volantes, la chaux usée et le mélange (2/3 de cendres volantes et 1/3 de chaux usée), ($\bar{X} \pm ET$, $n = 3$)	39
Figure 3.2	Métaux lourds contenus dans les cendres volantes, la chaux usée et le mélange (2/3 de cendres volantes et 1/3 de chaux usée), ($\bar{X} \pm ET$, $n = 3$)	40
Figure 3.3	Résultats de la détermination de la capacité de neutralisation de l'acide des mélanges brut et traité pour 25 % de solides totaux.	42
Figure 3.4	Pourcentage des principaux métaux lourds solubilisés à chaque lavage dans le mélange de cendres volantes (2/3) et de chaux usée (1/3).....	44
Figure 3.5	Cumul des principaux cations solubilisés au cours des 6 lavages dans le mélange de cendres volantes (2/3) et de chaux usée (1/3).	45
Figure 3.6	Concentration des anions solubilisés à chaque lavage dans le mélange de cendres volantes (2/3) et de chaux usée (1/3).	46
Figure 3.7	Lixiviation du plomb dans le mélange brut en fonction du débit de percolation.	48
Figure 3.8	Lixiviation du zinc dans le mélange brut en fonction du débit de percolation.....	49
Figure 3.9	Lixiviation du cadmium dans le mélange brut en fonction du débit de percolation.....	50
Figure 3.10	Lixiviation des chlorures dans le mélange brut en fonction du débit de percolation.....	51
Figure 3.11	Lixiviation du calcium dans le mélange brut à trois débits de percolation.....	51
Figure 3.12	Lixiviation du calcium, du potassium, du sodium et des chlorures dans le mélange brut.....	54
Figure 3.13	Lixiviation des sulfates et des carbonates dans le mélange brut.....	55
Figure 3.14	Lixiviation du plomb, du zinc et du cadmium dans le mélange brut.....	56
Figure 3.15	Lixiviation du calcium, du potassium et du sodium dans le mélange traité.....	57
Figure 3.16	Lixiviation des chlorures, des sulfates et des carbonates dans le mélange traité.....	58
Figure 3.17	Lixiviation du zinc, du plomb et du cadmium dans le mélange traité.....	59
Figure 3.18	pH du lixiviat des colonnes de mélange brut (S5M-A, S5N-A).....	60
Figure 3.19	pH du lixiviat des colonnes de mélange traité (S6M-B, S6N-B).....	61
Figure 4.1	Concentration des chlorures et des sulfates solubilisés lors des six lavages du mélange brut.....	76
Figure 4.2	Concentration des ions calcium, sodium et potassium solubilisés lors des six lavages du mélange brut.....	77
Figure 4.3	Lixiviation du plomb, du zinc et du cadmium dans le mélange brut.....	83
Figure 4.4	Lixiviation du plomb, du zinc et du cadmium dans le mélange traité.....	84

INTRODUCTION

Problématique

Le Canada est le plus gros producteur de déchets au monde avec 1,7 kg de déchets par habitant et par jour (Environnement Canada, 1991). La gestion de ces déchets pose un problème de taille pour les pays développés. Au cours des ans, ces déchets ont été enfouis ou entassés dans des dépotoirs sans que l'on se soucie de la contamination des sols et des nappes phréatiques. Mais depuis une vingtaine d'années, l'opinion publique a pris conscience de l'importance de préserver l'environnement. L'incinération est une alternative intéressante à l'enfouissement des déchets. C'est en effet un procédé qui permet de réduire le volume (90%) et le poids (75%) des déchets (Legiec et al., 1989). En contre partie, le processus d'incinération concentre les métaux dans les déchets solides et génère ainsi une nouvelle source de déchets toxiques. Le devenir de ces résidus d'incinération est le nouveau défi qui est posé à notre société.

L'incinération génère trois types de résidus solides : les cendres de grille (mâchefer), des cendres volantes et de la chaux usée lorsque le procédé comporte un système de neutralisation des gaz acides. L'enfouissement des cendres de grille ne génère aucune pollution car les métaux lourds sont très peu solubles au sein de la matrice. En revanche, les cendres volantes se classent parmi les déchets dangereux. Denison (1988) rapporte que 100% des cendres volantes de 19 incinérateurs de déchets municipaux ne respectent pas les normes du test de lixiviation Américain EP (Extraction Procedure) pour le cadmium et le plomb. Les cendres de grille, non toxiques, peuvent être utilisées comme agrégats. Restent les cendres volantes et la chaux usée, toxiques, qui doivent être traités. Nos recherches se concentreront donc sur ces dernières.

Le mélange de chaux usée et de cendres volantes de l'incinérateur de Québec ne respecte pas les normes sur les déchets dangereux du Québec. En effet, lorsque l'on applique le test de lixiviation du ministère de l'Environnement du Québec sur le mélange, la concentration en zinc est de 290 mg/L (Tincelin, 1993) alors que la norme fixe une

valeur limite à 10 mg/L. De plus, l'étude de la mise en solution dans de l'eau du robinet du mélange (10% de solides totaux) réalisée par Tincelin (1993) a révélé que 34% du plomb présent dans le mélange est solubilisé, sa concentration atteignant alors 105 mg/L (norme = 5 mg/L). Le mélange de chaux usée et de cendres volantes, déchet dangereux, doit donc être traité avant son enfouissement.

Une première méthode pour traiter ce résidu toxique consiste à enlever les métaux lourds présents dans le déchet. Le principe est de solubiliser des métaux par acidification du mélange. Les métaux sont ensuite récupérés par des techniques de précipitation sélective. Étant donné que le déchet contient une grande quantité de chaux ($\approx 1/3$ en poids), ce procédé s'avère relativement coûteux car il nécessite une grande quantité d'acide pour neutraliser la chaux usée. La deuxième méthode, qui retiendra notre attention, revient à stabiliser le mélange afin que les métaux restent dans la matrice. En effet il nous semble intéressant d'utiliser les propriétés basiques de la chaux pour immobiliser les métaux sachant que les métaux sont très peu solubles aux pH basiques.

Hypothèses et objectifs

Les hypothèses et les objectifs de ce projet sont les suivants :

(i) dans les cendres volantes, les métaux peuvent se trouver sous deux formes : condensés à la surface des particules et fondus dans la matrice. Lorsque la température d'ébullition ou de sublimation des composés est supérieure à la température de combustion alors les métaux formeront le noyau des cendres volantes. Dans le cas contraire, ces composés seront volatilisés et se condenseront à la surface des cendres volantes (Klein et al., 1975). La solubilité des métaux condensés est augmentée par la présence de chlorures. En effet, lors de la combustion, les composés chlorés présents dans les plastiques se volatilisent et se condensent sur les particules volantes. Les métaux volatilisés, se condensant à des températures plus basses que celle des chlorures, se retrouvent liés ou déposés sur les composés chlorés très solubles (Theis et Gardner, 1990; Bridle et al., 1987). C'est pourquoi nous faisons l'hypothèse qu'en mettant le mélange en solution, les métaux liés aux chlorures se solubiliseront rapidement. Le premier objectif est donc d'étudier le comportement des métaux lourds

présents dans le mélange lors de la mise en solution et de vérifier que de simples lavages à l'eau désionisée rend le mélange non dangereux en regard des lois québécoises.

(ii) la chaux usées qui représente 1/3 en poids du mélange, a une capacité de neutralisation de l'acide telle, que les métaux présents dans le noyau des cendres volantes resteront insolubles pendant des décennies. Pour vérifier ce point, nous allons réaliser des essais en colonne pour simuler l'enfouissement du mélange à long terme. De plus nous allons comparer les résultats de lixiviation du mélange brut et traité afin de connaître l'efficacité des lavages à l'eau.

(iii) le mélange de cendres volantes et de chaux usée est enfoui dans un site monocouche. L'acidité de la pluie est donc le principal facteur pouvant solubiliser les métaux. Lorsque les résidus d'incinération sont co-disposés avec des déchets municipaux, le lixiviat contient des produits de dégradation des composés organiques qui présentent un grand pouvoir complexant et qui peuvent influencer la solubilisation des métaux. Dans cette étude, cet aspect ne sera pas abordé. Par conséquent, nous soumettrons les colonnes de mélange brut et lavé à un pluie artificielle reconstituée, composée d'un mélange d'acide sulfurique et nitrique à $\text{pH} = 4,38$.

1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Le processus d'incinération

L'incinération est un processus d'oxydation qui permet la réduction en masse et en volume de déchets. De nombreux procédés d'incinération existent mais nous nous concentrerons sur l'incinération de déchets non conditionnés qui est actuellement utilisée à Québec.

L'installation d'incinération de la Communauté Urbaine de Québec a été construite en 1974. La technologie employée est celle de la combustion en masse des déchets, sur des grilles oscillantes, à une température de 950°C à 1000°C (Montenay). La production d'énergie est récupérée dans une chaudière et est vendue à l'usine de pâtes et papier voisine (Daishowa).

L'incinérateur a une capacité de 900 tonnes par jour, ce qui représente un total annuel de 328 500 tonnes. Il fonctionne à 85% de son utilisation (Montenay).

1.2 Caractérisation des résidus d'incinération

1.2.1 Les trois types de résidus d'incinération

Un incinérateur peut produire trois types de résidus solides : les cendres de grille, les cendres volantes et la chaux usée à condition que le procédé comporte un système de neutralisation des gaz acides à la chaux.

Les **cendres de grille** ou mâchefers sont les principaux résidus formés lors de l'incinération. Ces cendres sont celles qui tombent directement des grilles lors de la

combustion des déchets. Elles sont refroidies dans l'eau et déchargées dans une fosse à mâchefers.

Les **cendres volantes** sont les résidus d'incinération entraînés par la chaleur et les effluents gazeux. Elles sont captées différemment selon le procédé. À l'incinérateur de Québec, elles sont captées par les électrofiltres. On peut aussi distinguer les cendres emportées par le flux gazeux qui sont collectées au niveau des chaudières.

Lorsque l'incinérateur est doté d'un système de neutralisation des gaz acides, de la **chaux usée** est injectée dans le passage du gaz puis est captée par les dépoussiéreurs. L'adsorption des métaux lourds sur les particules de chaux en font un déchet dangereux.

La composition des déchets municipaux varie selon les habitudes de consommation, la localisation géographique, la saison, le mode de collecte et les pratiques de recyclage (Clapp et al., 1988). Ces variations, ajoutées aux différentes technologies et paramètres opérationnels des incinérateurs, modifient la structure de la matrice de la cendre et la répartition des métaux lourds dans les cendres de grille et les cendres volantes (Ontiveros et al., 1989). Dans le Tableau I.1 sont reportées les compositions moyennes des déchets domestiques au Québec (Petitpas et LaFortune, 1992).

Tableau I.1 Composition moyenne des déchets domestiques au Québec en 1992

Papier et carton	34,0%
Matières putrescibles	26,4%
Plastiques	7,7%
Verre	6,6%
Métaux ferreux et non ferreux	5,5%
Textiles	5,5%
bois	2,2%
déchets domestiques dangereux	1,1%
Autres matières	11,0%
(source : recyclage Québec)	

1.2.2 Propriétés physiques des cendres

Les propriétés physiques des cendres de déchets municipaux sont résumées dans le Tableau I.2 (Theis et Gardner, 1990).

Tableau I.2 Propriétés physiques des cendres de déchets municipaux

	Cendres volantes	Cendres de grille
Taille des particules (μm)	< 20 - 230 ^a	< 295 - 9500 ^a
Surface spécifique (m^2/g)	2,83 - 36,93 ^a	9,4 - 46,3 ^c
Densité (g/cm^3)	0,78 - 1,04 ^a	0,37 - 0,73 ^{a,b}

a: Ontiveros et al. (1989)

b: Bagchi et Sopcich (1989)

c: Theis (1989)

1.2.3 Composition inorganique

La composition inorganique des cendres de déchets municipaux a été étudiée par plusieurs chercheurs; le Tableau I.3 tiré de Theis et Gardner (1990) reporte des valeurs trouvées dans la littérature.

Kirby et Rimstidt (1993) ont comparé le pourcentage en poids des éléments présents dans un mélange -cendres de grille et cendres volantes- dans les déchets municipaux et dans un sol afin de déterminer quels éléments peuvent potentiellement présenter un problème pour l'environnement. Le silicium est le seul ion majeur dont la quantité dans les cendres est inférieure à celle du sol (60%). Les autres ions majeurs des cendres, dont Al, Fe, Na, K et Ca, ont une abondance similaire à celle de la croûte terrestre. Les éléments mineurs comme le plomb et le zinc sont relativement abondants et enrichis dans les cendres. D'autres, comme l'or, le sélénium, l'argent et le cadmium sont considérablement enrichis.

Kirby et Rimstidt (1993) ont déterminé que le mélange contient 18% de minéraux, 9% d'eau structurée et adsorbée, et 72% de verre. L'étude du mélange par diffraction aux rayons X a mis en évidence 11 minéraux : gypse, 1,8%; hématite, 3,7%; quartz, 2,3%;

spinelle, 3,5%; halite, 0,5%; calcite, 3,5%; rutile, 1,1%; mullite, sylvinite, anhydrite, et wüstite (Kirby et Rimstidt, 1993).

Tableau I.3 Composition élémentaire représentative de cendres de déchets municipaux.

Élément	cendres volantes ^{a,b}	cendres de grille ^{a,b}
Al (%)	0.53 - 17.6	1.3 - 24.6
Ca (%)	3.3 - 27	0.59 - 11.2
Fe (%)	0.09 - 8.7	0.1 - 32
K (%)	1.1 - 6.58	0.09 - 2.4
Mg (%)	0.5 - 2.1	0.04 - 0.86
Na (%)	0.97 - 4.95	0.08 - 14.2
P (%)	-----	0.04 - 0.83
S (%)	1.9 - 3.6	0.27 - 1.0
Si (%)	0.18 - 26.6	0.18 - 18.8
As (g/g)	9.4 - 750	1.3 - 24.6
Ba (g/g)	88 - 9000	47 - 9000
Cd (g/g)	<1 - 1120	1.1 - 442
Cl (g/g)	1200 - 11200	2000 - 10000
Co (g/g)	25 - 54	-----
Cr (g/g)	21 - 1900	13 - 520
Cu (g/g)	69 - 2000	630 - 4281
F (g/g)	155 - 3100	130 - 250
Hg (g/g)	0.09 - 35	0.03 - 3.5
Mn (g/g)	171 - 8500	50 - 3100
Ni (g/g)	38.6 - 960	110 - 210
Pb (g/g)	200 - 26600	110 - 8000
Se (g/g)	0.48 - 15.6	<2.5
V (g/g)	110 - 166	-----
Zn (g/g)	800 - 152000	200 - 36100

a: Lisk (1988)

b: U.S.EPA (1987)

Les sources des métaux sont nombreuses. Linak et Wendt (1993) ont essayé de répertorier quelques sources de métaux toxiques. D'après eux, l'incinération de stabilisants de matières plastiques génère du chrome, du cuivre, du plomb, de l'étain et du zinc. On trouve aussi du chrome dans les peintures, les encres, les vernis, certaines briques réfractaires. Tout comme le chrome, le nickel est utilisé dans la fabrication d'acier inoxydable. L'arsenic est présent dans les insecticides, les vernis de protection du bois,

le verre, les pigments et les semi-conducteurs. L'antimoine, le chrome, le plomb et le baryum sont en grandes concentrations dans différents types de déchets militaires. Ces métaux se trouvent aussi dans les organométalliques et les sels de métaux présents dans les insecticides, les herbicides et les fongicides, ainsi que dans les déchets métalliques des industries d'électroplaque et les solvants contaminés utilisés pour la fabrication et le nettoyage d'éléments métalliques.

1.2.4 Spéciation des métaux dans les cendres

Un facteur qui influence beaucoup la spéciation des métaux dans les cendres est la température de combustion. La théorie de Cahill et Newland (1982) semble admise pour expliquer la répartition des métaux dans les résidus d'incinération. D'après eux, si la température d'ébullition ou de sublimation des composés est supérieure à la température de combustion, alors ces composés resteront dans les cendres de grille et formeront le noyau des cendres volantes. Dans le cas contraire, ces composés seront volatilisés et se condenseront à la surface des cendres volantes. Onteviros et al. (1989) ajoutent que la condensation des métaux et des vapeurs métalliques sur les cendres volantes est d'autant plus importante que la taille des particules est petite.

Klein et al. (1975) ont classé les métaux en quatre classes en fonction de leurs températures d'ébullition:

Classe 1: les éléments qui ont une température d'ébullition supérieure à la température du four, ils fondent et forment la matrice (Al, Ba, Be, Ca, Co, Fe, K, Mg, Si, Sr, Ti).

Classe 2: les éléments qui se volatilisent durant la combustion et qui ont peu de chance d'être incorporés aux cendres de grille (As, Cd, Cu, Ga, Pb, Sb, Zn, Se).

Classe 3: les éléments qui restent essentiellement en phase gazeuse (Hg, Cl, Br).

Classe 4: les éléments qui présentent des propriétés de la classe 1 et de la classe 2 (Cr, Cs, Ni, U, V).

Plus récemment, des chercheurs comme Linak et Wendt (1993) ont apporté quelques modifications à la théorie de Cahill et Newland. Ils ne parlent plus en terme de température de volatilisation de l'élément mais considèrent les pressions de vapeur des différents composés présents dans la cendre. D'après eux, si l'élément a une grande

pression de vapeur, il aura tendance à se vaporiser comme, par exemple, le cadmium, le plomb et leurs oxydes. Ils notent aussi que la présence de chlorures dans le résidu peut changer le comportement des métaux. En effet, les chlorures de métaux ont des pressions de vapeur plus grandes que celles des oxydes correspondants. Ainsi, la présence de chlorures devrait augmenter la vaporisation du métal. Linak et Wendt (1993) précisent qu'il est difficile de prédire le comportement des chlorures avec les métaux car il y a une compétition possible avec les ions hydrogènes. Il peut aussi y avoir une compétition entre les métaux eux même. Par exemple, le baryum, le plomb et l'argent ont une plus grande affinité pour les chlorures que le béryllium, le chrome et le nickel. Wu et Biswa (1993) ont réalisé un modèle de prédiction pour déterminer la spéciation de 6 métaux dans des conditions standards d'incinération en présence de chlorures. Le modèle indique que le mercure et le cadmium restent sous forme élémentaire alors que le chrome et l'étain forme préférentiellement des oxydes. Le plomb forment des composés chlorés mais la proportion d'oxydes augmente avec la température. L'arsenic forme surtout des composés chlorés. Linak et Wendt (1993) confirment les faibles effets des chlorures sur le mercure car ce dernier se condense à faible température (200°C). En revanche, une faible concentration de chlorures change la spéciation du brome qui passe d'une forme oxydée à une forme chlorée. Contrairement aux résultats du modèle de Wu et Biswa, Linak et Wendt (1993) notent un effet important des chlorures sur le chrome. En effet, en présence de chlorures, le chrome trivalent est transformé à des températures de 300 à 700°C en chrome hexavalent CrO_2Cl_2 qui est cancérigène.

Linak et Wendt (1993) notent que la présence de soufre peut aussi changer les prédictions. Il peut, par exemple, baisser la température de condensation du plomb par sulfatation de l'oxyde de plomb. En présence de chlorures, l'effet majeur du soufre est d'élever le point de saturation du plomb car la forme sulfate est préférentiellement formée au dépend de la forme chlorée aux hautes températures. La présence de soufre dans un rapport égal avec les chlorures, diminue la formation du CrO_2Cl_2 d'un tiers à 1220°C. À 1100°C, la condensation de l'espèce $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ramène le chrome sous sa forme trivalente non cancérigène. Il apparaît que la présence du soufre inhibe dans certains cas la formation des composés chlorés et élève le point de saturation.

Linak et Wendt (1993) précisent que la vaporisation des métaux n'est pas complètement déterminée par la pression de vapeur des espèces contenant des métaux, bien que cette

information aide à prédire l'influence des chlorures. Le relargage des métaux peut devenir très complexe quand les métaux sont présents ensemble, quand ils sont associés à la silice ou quand ils sont chimiquement liés à la matrice des déchets. C'est pourquoi la modélisation de la répartition des métaux lors de l'incinération est très difficile.

1.2.5 Contaminants organiques

Sawell et Constable (1993) ont analysé les contaminants organiques dans des cendres de déchets municipaux. Dans les cendres de grille, les concentrations de PCDD (dibenzodioxines polychlorés) et de PCDF (dibenzofurannes polychlorés) variaient de la limite inférieure de la limite de détection à 0,43 mg/g, tandis que les concentrations en HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) variaient considérablement, de 0,23 à 19 000 ng/g de cendre; les concentrations de BPC (biphényles polychlorés), de CP (chlorophénols) et CB (chlorobenzènes) allaient de valeurs inférieures à la limite de détection à 164 ng/g. Dans les cendres volantes, les concentrations en PCDD et de PCDF allaient de valeurs inférieures à la limite de détection à 1 040 ng/g, tandis que les concentrations de HAP variaient de valeurs inférieures à la limite de détection à 9 400 ng/g; les concentrations de BPC, de CB et de CP variaient aussi considérablement, de valeurs inférieures à la limite de détection à plus de 9 600 ng/g.

La conception et le fonctionnement de l'incinérateur influent sur le rendement de destruction et sur les concentrations de contaminants organiques dans les divers flux de cendres. En général, la température de combustion ($\approx 1000^{\circ}\text{C}$) est suffisamment élevée pour détruire ou volatiliser la plupart des composés organiques.

1.2.6 Caractéristiques physico-chimiques des cendres

2.2.6.1 Le pH

La gamme de pH pour les cendres volantes va de 6,24 à 10,26 (Sawell et Constable, 1988). Quant on les met en solution, on observe parfois une baisse de pH qui serait due

à la solubilisation des acides (comme HCl et H₂SO₄) volatilisés dans la chambre de combustion puis condensés à la surface des particules dans la chambre de refroidissement. Ces acides, ayant une température de condensation plus basse que celles des métaux vaporisés, sont les derniers à se condenser et donc parmi les premiers à lixivier (Theis et Gardner, 1992). L'augmentation du pH qui suit serait provoquée par la dissolution de composés basiques présents à la surface. La majorité de ces composés basiques proviennent de l'addition de base destinée à contrôler l'acidité et la corrosion dans la chambre de combustion ou dans le système de neutralisation des gaz acides en fin de procédé (Theis et Gardner, 1992). Selon Sawell et Constable (1988), les cendres de grilles sont basiques (pH = 11,08 à 12,02).

2.2.6.2 La capacité d'échange anionique et cationique

D'après l'étude de Kirby et Rimstidt (1993) réalisée sur des cendres de déchets municipaux, la capacité d'échange anionique (CEA) est nulle et la capacité d'échange cationique (CEC) dépend du pH. La CEC de 25-55 méq/100 g suggère que les cendres peuvent séquestrer une quantité significative de métaux à la surface des sites. Mais il est probable que les ions majeurs comme Ca, Na et K compétitionnent les éléments traces pour les sites par effet d'action de masse.

1.3 Évaluation de la toxicité des cendres

1.3.1 Les tests de lixiviation.

Pour simuler la mobilité des constituants inorganiques des déchets, l'agence de protection de l'environnement américaine (EPA) a mis au point des tests de lixiviation connus sous le nom de "Extraction Procedure" (EP). Le test s'effectue pour un ratio solide/liquide de 1/10 avec une solution d'acide acétique dilué (pH=5). Ce dernier a été choisi car c'est un coproduit du premier stade de la dégradation anaérobie et donc un lixiviant commun des déchets co-disposés en décharge. La capacité tampon de ce test n'étant pas suffisante pour des déchets très alcalins, un nouveau test a été développé. Il s'agit du test "Toxicity Characteristic Leaching Procedure" (TCLP) qui diffère de l'EP par

l'emploi d'un tampon d'acide acétique ou d'acide dilué selon le pH du déchet et de par un ratio solide/liquide de 1/20. Au Québec, le test de lixiviation actuellement en vigueur est le test du ministère de l'Environnement du Québec de Mars 1988. Le ratio solide/liquide est de 1/10 et le milieu lixiviant est un tampon acétique à pH=4,5. Ce test risque cependant d'être prochainement modifié au profit du TCLP ou du Test de Transport Canada (TTC) pour le transport des déchets dangereux. Ce dernier est réalisé pour un ratio solide/liquide de 1/20. Après ajout d'acide acétique, le pH est réajusté à 5,0 sur une période de 24 heures.

1.3.2 Comparaison de la lixiviation en erlenmeyer, en colonne et sur le terrain

Les tests en colonne sont souvent considérés comme plus représentatifs des conditions réelles que les tests en erlenmeyer (Hjelmar, 1987). Néanmoins, les tests en colonnes ont été critiqués à cause de la durée des manipulations pouvant aller de quelques semaines à quelques mois et la difficulté d'obtenir des résultats représentatifs (Jackson et al., 1984). Ce manque de représentativité peut être dû aux effets de parois, aux chemins préférentiels, à la façon d'introduire le matériau dans la colonne ou au colmatage (DiPietro et al., 1989). Les tests en erlenmeyers sont, au contraire, rapides, faciles à utiliser et beaucoup plus reproductibles (Jackson et al., 1984). Dans la littérature différents auteurs ont essayé de comparer les tests en erlenmeyers, les tests en colonnes et les résultats obtenus dans des sites d'enfouissement.

Francis et White (1987) ont cherché à caractériser la lixiviation des cendres disposées. Ils ont comparé des résultats de lixiviation avec le test "Waste Extraction Test" (WET) qui est appliqué en Californie avec des résultats de terrain recueillis à l'aide de lysimètres. Ils trouvent que le WET surestime 800 fois les concentrations en plomb et 25 à 75 fois les concentrations des autres métaux excepté le sélénium. Les concentrations des métaux traces présents dans le lixiviat (Zn = 3,1 mg/L, Pb = 0,04 mg/L, Cd = 0,02 mg/L) dépassent souvent la norme de potabilité des eaux mais sont généralement moins importantes que lors des extractions à l'eau distillée et selon l'EP (Theis et Gardner, 1990).

Cernuschi et al. (1990) ont comparé la lixiviation des métaux traces présents dans des cendres volantes de déchets municipaux en erlenmeyer et en colonne. Pour les tests en erlenmeyer, ils ont utilisé de l'acide acétique 0,5 N (pH=5) ou de l'eau déionisée saturée en CO₂ pour un ratio solide/liquide de 1/16. Ils ont trouvé que le test avec l'acide acétique est beaucoup plus agressif que le test en colonne qui simule le comportement d'une pluie récoltée (pH 4,3). En revanche, les tests en erlenmeyer avec de l'eau déionisée saturée en CO₂ donne des résultats comparables aux résultats obtenus en colonne.

Hjelmar (1987) a réalisé des essais de lixiviation en colonne et a fait une comparaison avec des données obtenues sur deux sites d'enfouissement. Les colonnes, contenant un mélange de cendres volantes d'électrofiltre et de cendres de grille dans un rapport 50:50, étaient alimentées par le bas avec une pluie artificielle. Au terme de l'expérience, il trouve que les résultats concordent relativement bien. En effet, lorsqu'il compare les résultats obtenus sur un site d'enfouissement pendant 13 ans et les résultats obtenus en colonne pour le même ratio solide/liquide, il obtient des résultats comparables pour les ions majeurs (Ca, K, Na, Cl, SO₄) ainsi que pour les métaux lourds qui sont lixiviés en faibles quantités.

1.3.3 Résultats de la lixiviation en colonne et sur le terrain

Dans la littérature, différentes études ont pour objectif de comparer la lixiviation en colonne et sur le terrain. Afin de pouvoir comparer les résultats de ces études, les volumes lixiviés seront exprimés en nombre d'années simulées en faisant l'hypothèse qu'il tombe 1 mètre d'eau par an. De plus, les concentrations dans le lixiviat varient en fonction de l'épaisseur de matériau traversé. En effet, plus la hauteur du matériau est grande et plus les concentrations dans le lixiviat sont importantes. Pour palier à ce problème, les résultats des différents articles seront exprimés pour une hauteur de matériau de 10 cm.

Hjelmar (1987) a réalisé des essais avec des colonnes de cendres volantes et de cendres de grille (ratio 50:50) alimentées avec une pluie reconstituée à une vitesse de 0,02 mètre par jour. Les ions majeurs ont présenté une lixiviation importante et rapide

notamment pour les chlorures, le sodium et le potassium. Dans le premier percolat, les concentrations étaient de l'ordre de 10000 mg/L et après 6 mois, elles se sont stabilisées autour de 10 mg/L. Le calcium et les sulfates ont aussi présenté des concentrations dans le lixiviat importantes mais elles sont restées relativement constantes dans le temps. Les valeurs initiales étaient de l'ordre de 1000 mg/L et après deux années, elles étaient de l'ordre de 200 mg/L. Les concentrations en métaux lourds dans le lixiviat étaient faibles. En effet, les concentrations en plomb, cuivre et cadmium étaient inférieures à 0,02 mg/L. Hjelmars a comparé les résultats obtenus en colonne et sur un site d'enfouissement pour un même ratio solide/liquide. Dans le site, le pH a évolué de 8,7 à 10,5 et en colonne de 8,5 à 8,9. Les concentrations en SO_4 , Na, Mg, As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn étaient comparables. Mais les tests en colonne surestimaient les concentrations de Cl, K, Ca et Cd. Hjelmars pense néanmoins que l'on peut extrapoler des résultats obtenus en colonne au comportement dans les décharges.

Cernuschi et al. (1990) ont comparé la lixiviation de cendres volantes et d'un mélange de cendres volantes et de résidu de neutralisation des gaz acides, ce dernier étant composé de CaCl_2 , MgCl_2 , SO_4^{2-} et de chaux. Ils ont réalisé des essais dans une colonne alimentée par une pluie récoltée ayant un pH de 4,3. L'intensité maximale de la pluie était de 1 m/j. À la différence de Hjelmars, Cernuschi et al. ont constaté pour les cendres volantes des lixiviations importantes et rapides de Zn, Pb, Cd, Mn. En 8 mois, les concentrations ont évolué de 10000 à 0,1 mg/L pour le Zn, de 200 à 0,02 mg/L pour le cadmium et de 20 à 0,2 mg/L pour le plomb. ceci représente 44% du cadmium, 8% du zinc et 0,1% du plomb présents initialement. Le Fe, Ni, Cr et Cu ont été faiblement relargués (concentrations < 1 mg/L). Tout comme dans l'étude de Hjelmars, le pH a augmenté de 7 à 10 au cours de l'expérience. Cernuschi attribue cette augmentation de pH à la solubilisation initiale des acides condensés à la surface des particules, acides qui sont déposés sur une matrice plus alcaline composée d'oxydes de Si, Al, Ca, Na, K et Mg.

La lixiviation du mélange de cendres volantes et du résidu de neutralisation des gaz acides a présenté de fortes concentrations dans le lixiviat de plomb (de 1000 à 200 mg/L) et de zinc (de 200 à 2 mg/L en 6 mois). Le cadmium, le chrome, le cuivre et le magnésium ont été faiblement lixiviés (< 2 mg/L). Le pH, très basique (de pH 10 à pH 12) s'explique par la présence en surface de composés moins alcalins comme CaCl_2 .

Après 6 mois, 36% du plomb, 4% de nickel, 2,5% du cadmium et 1,2% du zinc ont été lixiviés. Il apparaît donc que la lixiviation des deux types de résidus est très différente, notamment pour le plomb, le cadmium et le zinc.

Theis et Gardner (1990) ont réalisé une expérience en colonne pour simuler la lixiviation de cendres volantes. Leur montage expérimental comprenait une colonne de petite taille alimentée par de l'eau déionisée à un débit de 2 mL/min sur une période simulant 3000 années. Ils se sont particulièrement intéressés aux changements de spéciation au cours du temps. Comme Cernuschi et al. (1990), ils constatent des lixiviations des métaux lourds importantes. En moins de 30 années, les concentrations de zinc et de plomb passent de 300 mg/l à 0,1 mg/L et la concentration de cadmium de 20 à 0,01 mg/L. Les ions majeurs diminuent d'un facteur 100 sur la même période de temps. Non seulement ils assistent à un changement de concentration mais aussi à une modification des espèces lixiviées. Jusqu'à 200 ans, le calcium est le cation dominant. Ensuite le potassium devient dominant d'un facteur 10 par rapport au calcium et au sodium. Les chlorures sont, au départ, les anions largement prédominants avec des concentrations 5 fois supérieures au sulfates. Mais après 30 ans, les sulfates deviennent prédominants par un facteur 10.

Theis et Gardner (1992) ont essayé d'expliquer l'évolution de la distribution des espèces dans les percolats au cours du temps à l'aide d'un modèle de calcul des équilibres chimiques HYDRAQL. En calculant l'activité des différents composés ils ont déterminé quelles phases contrôlent la solubilité. D'après eux, au départ les formes solides des sulfates contrôlent la solubilité. Lorsque le pH augmente autour de 10,5 et que l'activité des sulfates diminue, ce sont les hydroxydes, les carbonates et les silicates qui contrôlent la solubilité des éléments traces.

De ces études il apparaît que la lixiviation des cendres peut être très différente selon le type de cendre, leur provenance, la technologie d'incinération utilisée et les paramètres opérationnels des incinérateurs. Cela se traduit par de grandes différences dans les concentrations lixiviées sur des sites d'enfouissement. Pour illustrer ce dernier point, Theis et Gardner (1990) ont reporté dans le Tableau I.4 les concentrations en métaux rencontrées par différents auteurs.

Tableau I.4 Métaux retrouvés dans le lixiviat de cendres volantes placées dans un site d'enfouissement "monofill".

Éléments	Gamme en mg/L		
	Hjelmar (1987)	U.S. EPA (1987)	Goldman (1988)
As	0,5 - 25	5 - 218	4 - 25
Cd	0,1 - 5	<0,1 - 44	0,1 - 44
Cr	1 - 80	6 - 1530	1 - 91,4
Pb	1 - 190	12 - 2920	5 - 2920
Hg	0,05 - 1	1 - 8	0,005 - 8
Se	-----	2,5 - 37	5 - 8

1.4 Gestion des cendres volantes

1.4.1 Enfouissement

Les modes d'élimination des résidus d'incinération sont de deux types : l'enfouissement sanitaire et l'enfouissement en cellule.

L'enfouissement sanitaire est le mode de gestion le plus utilisé au Québec. Il s'agit d'enfouir les résidus d'incinération avec des ordures ménagères (coenfouissement) ou seuls (monocouche). Cette technologie présente l'avantage d'être peu coûteuse. Mais de nombreuses études (Sawell et al. 1989; Denison, 1988) indiquent que les cendres volantes sont riches en éléments solubles comme le plomb, le cadmium et le zinc qui présentent un danger pour l'environnement.

L'enfouissement en cellule consiste à enfouir les résidus d'incinération dans une cellule spécifique aux déchets classés dangereux. S'il est bien réalisé, l'enfouissement des déchets dangereux ne présente pas de danger pour l'environnement. Mais les normes qui sont de plus en plus sévères pour la construction de telles cellules engendrent un coût élevé à ce mode d'élimination.

Plusieurs alternatives existent pour la gestion des cendres volantes et notamment la stabilisation chimique et la stabilisation thermique.

1.4.2 Stabilisation chimique

Stablex a mis au point un procédé de stabilisation chimique des cendres volantes qui consiste à mélanger le résidu avec de l'eau et des additifs tels que de la chaux, des silicates hydratés, de l'alumine et/ou du ciment Portland. Le déchet est ainsi stabilisé de sorte que son potentiel lixiviable est de beaucoup diminué. L'inconvénient de ce procédé est qu'il est très coûteux (Tecsult, 1993).

Sawell et al. (1989) ont essayé de stabiliser les cendres volantes en les mélangeant à du ciment Portland et trois types de matières pouzzolaniques résiduelles servant d'agents solidifiants (poussières de four à ciment, laitier de haut fourneau et cendres volantes de charbon). Les résultats de solidification varient selon le type de résidus et le type d'agent solidifiant. Globalement, le cadmium, le chrome et le plomb ont vu leur solubilité réduite de près de 100%. Le cuivre et le zinc présentent des réductions de 50%. D'après eux, ce traitement est acceptable pour réduire la solubilité des métaux traces dans les cendres volantes.

1.4.3 Stabilisation thermique

Il existe trois procédés de stabilisation thermique prometteurs. Il s'agit de la vitrification, de l'encapsulation et de la liaison thermique (Tecsult, 1993).

La vitrification consiste à chauffer le résidu afin de le fusionner. Il forme ainsi un produit granulaire qui n'est pas propice à la lixiviation des métaux lourds. Cette technologie est en voie d'être opérationnelle au Québec. En effet, Hydro Québec construira une usine pour traiter les scories d'aluminium. Cette technologie a aussi été expérimentée sur des cendres volantes de boues d'épuration mais les recherches ont été arrêtées faute de partenaire industriel.

L'encapsulation est effectuée en ajoutant un agent coagulant qui enrobe des particules de cendre et abaisse le point de fusion du mélange. Ces granules sont ensuite enflammées afin de créer une couche fondue à la surface qui prévient toute lixiviation.

La liaison thermique consiste à mélanger les résidus d'incinération avec une poudre d'argile puis à chauffer le mélange. Les métaux lourds sont alors liés en micro-gouttes dans le mélange cendres argile ce qui en diminue la lixiviation des métaux.

Ces trois technologies qui semblent prometteuses n'en sont encore qu'au stade expérimental et les coûts ne sont pas encore déterminés.

1.4.4 Extraction

Le problème de l'enfouissement des cendres volantes est dû à la présence de métaux lourds. Legiec et al. (1989) ont essayé d'enlever une partie des métaux présents dans les cendres volantes en les extrayant à l'aide d'une solution de NaCl acidifiée à pH 3 avec de l'HCl. Ils ont obtenu des résultats encourageants puisqu'ils enlèvent 51% du plomb, 81% du cadmium et 56% du zinc. Un procédé de solubilisation des métaux par voie chimique et biologique est actuellement développé par une équipe de chercheurs de l'INRS-Eau.

2 MÉTHODOLOGIE

2.1 Caractérisation des résidus d'incinération

2.1.1 Prélèvement et mélange des résidus d'incinération

Les prélèvements des résidus d'incinération ont été réalisés par les ouvriers de l'incinérateur le 19 et le 20 mai 1993 à raison de 8 échantillonnages par jour. Une partie des cendres volantes a été prélevée au niveau de la chaudière et une autre partie au niveau de l'électrofiltre. Quant à la chaux usée, elle a été récoltée sous le dépoussiéreur. Le mélange était effectué de manière à respecter la production réelle des différents résidus, soit 50 kg/h de cendres de chaudière, 80 kg/h de cendres d'électrofiltre et 63.5 kg/h de chaux usée. Les cendres de chaudière et les cendres d'électrofiltre, regroupées sous le terme de cendres volantes, représentent donc $\frac{2}{3}$ du mélange et la chaux usée représente $\frac{1}{3}$ du mélange. Tout au long de ce mémoire, le terme "mélange" sera mis pour : mélange de cendres volantes et de chaux usée dans un rapport $\frac{2}{3} - \frac{1}{3}$. Les résidus ont été tamisés à 9 mm, puis, ils ont été placés dans un agitateur rotatif (60 tours/min) pendant 4 heures, afin de bien homogénéiser le mélange.

2.1.2 Propriétés physiques

2.1.2.1 Teneur en eau

La teneur en eau du mélange de chaux usée et de cendres volantes est calculée en mesurant le poids perdu lorsque l'échantillon est placé dans un four à 104°C pendant 24 heures. Elle est exprimée en pourcentage. Chaque essai est constitué de trois répétitions (APHA, 1985).

2.1.2.2 Teneur en résidus volatils

La teneur en résidus volatils correspond au poids perdu par l'échantillon après calcination dans un four à moufle à 550°C pendant une heure. Elle est exprimée en pourcentage par

rapport au poids de l'échantillon séché à 104°C. Chaque essai est constitué de trois répétition (APHA, 1985).

2.1.2.3 Masse volumique

La masse volumique est déterminée en pesant un échantillon dont le volume est connu et en calculant la masse par volume unitaire (g/cm^3). Pour obtenir une meilleure précision, on effectue trois répétitions par essai.

2.1.2.4 Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique représente la perméabilité du déchet à l'eau, exprimée en centimètre par minute. Elle est déterminée en imposant une charge d'eau constante (H) sur une colonne de matériau. La conductivité hydraulique (K) est donnée par la relation (2.1)

$$K = Q \cdot L / (A \cdot H) \quad (2.1)$$

avec Q, débit en sortie de colonne exprimé en cm^3/min

L, hauteur du matériau en cm

A, surface du matériau exprimée en cm^2 .

H, charge d'eau en cm

2.1.2.5 Volume de pores

Le volume de pores est le volume de vide contenu dans un volume de matériau. Il est déterminé en ajoutant un volume d'eau connu à un volume de matériau. Le volume de pores est alors donné par la relation (2.2)

$$V_p = |(V_m + V_i) - V_f| \quad (2.2)$$

avec V_m , volume du matériau

V_i , volume d'eau initial

V_f , volume total final.

La mesure est effectuée est triplicata. Lors des essais en colonne, il est judicieux d'exprimer les quantités lixiviées en fonction du nombre de volume de pores qui est le volume lixivié divisé par le volume de pore. Cette unité permet en effet de s'affranchir de la taille de la colonne et ainsi de permettre la comparaison des résultats obtenus avec les résultats d'essais en colonne reportés dans la littérature..

2.1.3 Propriétés chimiques

2.1.3.1 Composition chimique

La composition chimique de la chaux usée, des cendres volantes et du mélange chaux usée et cendres volantes, est déterminée en digérant les échantillons. Les éléments suivants sont analysés par ICP (Inductively Coupled Plasma) : Al, C, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Si, Zn et le Pb et Cd sont analysés par absorption atomique à la flamme. La digestion est réalisée selon le protocole de la méthode standard de digestion utilisée au laboratoire de l'INRS-Eau (Bastille et al., 1989). Un prélèvement de 0,5 g d'échantillon réagit 30 minutes avec 15 mL d'acide nitrique concentré (HNO_3) sous reflux, à 350°C . Après évaporation à sec à 200°C , 4 mL d'acide perchlorique (HClO_4) sont ajoutés et le tout est chauffé à 350°C pendant 1 heure. Après ajout de 10 mL d'acide fluorhydrique (HF), la solution est évaporée à sec à 200°C pour achever la réaction. Le solide obtenu est remis en solution avec de l'acide chlorhydrique (HCl) à 5% et porté à un volume de 50 mL dans une fiole jaugée. La validité de la méthode est vérifiée par la digestion en parallèle d'échantillons de sédiments certifiés tels que le PACS-1 et le MESS-2 (nous ne disposons pas d'échantillons certifiés de cendre). Avant l'analyse des éléments chimiques par ICP, les échantillons sont filtrés sur des filtres Nucléopores en polycarbonate de $0,4\ \mu\text{m}$. Les digestions sont réalisées en triplicata sur chaque échantillon.

2.1.3.2 pH lors de la mise en solution

Chaque échantillon (chaux usée, cendres volantes et mélange de chaux usée et de cendres volantes) est mélangé à de l'eau déminéralisée dans un rapport 1:20. Le pH est mesuré après 24 heures d'agitation. Chaque essai consiste en trois répétitions.

2.1.3.3 Pourcentages des différents oxydes dans les mélanges brut et traité

Cette analyse a été effectuée par le Centre de Recherche sur les Minerais (CRM) sur le mélange de chaux usée et de cendres volantes, brut et lavé à l'eau. Les éléments majeurs sont dosés par fluorescence X.

2.1.3.4 Capacité de neutralisation de l'acide

La capacité d'un déchet à neutraliser de l'acide est un paramètre important car la solubilité des composés métalliques dépend du pH. Pour déterminer la capacité de neutralisation de l'acide, l'échantillon broyé est divisé en 11 sous échantillons qui sont placés dans des fioles dans lesquels des quantités croissantes d'acide nitrique sont rajoutées. Le rapport liquide solide est 4:1. Chaque diluvial est agité pendant 48 heures afin que l'équilibre soit atteint. Le pH est ensuite mesuré et les résultats sont exprimés sous forme d'une courbe de titrage. Seuls quelques points sont réalisés en duplicata.

2.2 Tests de lixiviation

Les tests de lixiviation ont pour objectif de déterminer si un déchet est dangereux ou non pour l'environnement. Il existe de nombreux tests de lixiviation très différents selon les pays et même les provinces. Au Québec, le test de lixiviation sur les déchets dangereux est différent du reste du Canada, mais les différentes provinces tendent doucement vers une uniformisation. Pour cette étude la réglementation sur les déchets dangereux tel que décrite par le MENVIQ (1988) a été suivie. Le test de lixiviation neutre préconisé par Tincelin (1993) a aussi été réalisé. Enfin, le test de lixiviation Américain, le TCLP "Toxicity Characteristic Leaching Procedure" (Federal register, 1990) est présenté afin d'apporter un point de comparaison avec la réglementation américaine. Le Tableau II.1 résume les différents tests utilisés pour déterminer la toxicité du mélange de chaux usée et de cendres volantes.

Tableau II.1 Résumé des différents tests de lixiviation appliqués aux cendres.

Type de test	Description	Rapport solide/liquide
Test en vigueur (MENVIQ 1988)	Tampon à l'acide acétique pH=4,5	1/10
Test neutre (Tincelin, 1993)	pH neutre (avec l'eau du robinet)	1/10
TCLP	pH éch.<5 ⇒ tampon 1 pH=4,93 pH éch.>5 ⇒ tampon 2 pH=2,95	1/20

Le test en vigueur (MENVIQ, 1988) comporte une lixiviation par une solution tampon d'acide acétique glacial et d'acétate de sodium anhydre. Le pH de cette solution doit être ajusté à $4,5 \pm 0,1$ à l'aide d'une solution d'acide acétique 1N. À 10 g sec d'échantillon, on rajoute 10 mL de solution tampon et 90 mL d'eau déminéralisée. Après une agitation de 24 heures suivie d'une décantation de 30 minutes, le surnageant est recueilli puis filtré sur filtre Nucléopores en polycarbonate de $0,4 \mu\text{m}$. Le protocole du test de lixiviation est présenté en ANNEXE A.1.

Le précédent test de lixiviation s'effectue à pH=4,5. Or, certains métaux comme l'aluminium, le plomb et le zinc présentent des propriétés amphotères, c'est-à-dire qu'ils sont solubles à des pH acides et basiques. Tincelin (1993) a jugé intéressant de réaliser des test de lixiviation à pH neutre, en ajoutant de l'eau du robinet, pour connaître le comportement des métaux à des pH plus basiques. À 10 g d'échantillon, 100 mL d'eau du robinet sont rajoutés et mélangés pendant 24 heures. Après 30 minutes de décantation, le surnageant est prélevé et filtré avant l'analyse sur filtre Nucléopores $0,4 \mu\text{m}$. Le protocole du test de lixiviation neutre est présenté en ANNEXE A.2.

Le mélange brut et lavé a aussi été soumis au test de lixiviation Américain (TCLP) car c'est le test le plus utilisé en Amérique du Nord. Contrairement au test en vigueur, le milieu lixiviant est fonction du pH des échantillons lors d'un pré-test avec HCl. Si le pH de l'échantillon, lors du pré-test, est inférieur à 5, le tampon utilisé est un mélange d'acide acétique glacial et d'hydroxyde de sodium à un pH de $4,93 \pm 0,05$ (tampon 1). Dans le cas

contraire, le tampon utilisé est une solution d'acide acétique glacial à un pH de $2,95 \pm 0,05$ (tampon 2). Le protocole détaillé du TCLP est présenté en annexe A.3.

Le mélange de chaux usée et de cendres volantes brut et lavé à l'eau est soumis à ces trois tests afin de comparer les résultats. Le test en vigueur ainsi que le test neutre sont réalisés en triplicata alors que le TCLP ne l'est qu'une seule fois.

2.3 Traitement des résidus d'incinération

Le traitement du mélange de chaux usée et de cendres volantes consiste en une série de lavages dans de l'eau déminéralisée. Ce traitement a pour but d'enlever la fraction soluble des métaux. Il s'appuie sur des essais effectués par Tincelin (1993) dont les résultats sont rapportés ci-après.

Les expériences visant à déterminer le temps de contact de la mise en eau du mélange, montrent que les métaux (Pb, Cd, Zn) se solubilisent très rapidement. Après quelques minutes leurs concentrations demeurent stables. Le temps de contact préconisé est donc très court (2 minutes). Tincelin (1993) a, de plus, réalisé des expériences pour déterminer la quantité de solides totaux permettant une bonne solubilisation des métaux. Elle a testé trois rapports : 10, 15 et 20% en poids/volume de solides totaux. Ses résultats révèlent que le rapport 20% en ST solubilise une plus grande quantité de plomb. C'est donc ce rapport qui sera utilisé ultérieurement. Tincelin (1993) a, enfin, déterminé la durée de décantation. Pour cela, elle a réalisé des essais de décantation en éprouvettes graduées et a déterminé qu'après 30 minutes la décantation avait atteint un niveau satisfaisant.

Six lavages successifs ont été réalisés sur le mélange de chaux usée (1/3) et de cendres volantes (2/3) dans les conditions optimums déterminées par Tincelin (1993). 200 g de mélange sont placés dans 900 mL d'eau déminéralisée dans un bûcher de 1 L (volume final = 1 L). Le mélange est agité pendant deux minutes sur un agitateur magnétique. Pour aider l'agitation, le mélange est simultanément remué à l'aide d'une grande cuillère de plastique. Le tout est laissé à décanter pendant 30 minutes. Après 15 minutes de

décantation, le pH et le potentiel d'oxydoréduction (POR) du surnageant sont mesurés. Une fois la décantation terminée, le surnageant est aspiré à l'aide d'une pompe dans un bêcher d'un litre. Il est ensuite filtré sur un filtre Nucléopores en polycarbonate de 0,4 μm puis divisé en deux sous-échantillons dans des fioles de 30 mL. Un des échantillons est acidifié à 5% avec de l'HCl concentré pour l'analyse des métaux. L'autre échantillon est conservé à 4°C pour l'analyse des anions. Le même protocole est répété 5 autres fois et chaque lavage est effectué en triplicata. Les analyses effectuées sur les échantillons sont le Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn par absorption atomique à la flamme (Varian, 1979), le Ca, K, Na, S et Si par ICP et les Cl, NO_3^- , SO_4^{2-} , carbone organique et carbone inorganique par des méthodes calorimétriques (Bastille et al., 1989).

Ces résultats devraient permettre de mieux comprendre le comportement des métaux lors de la mise en solution. Pour cela, le modèle MINEQL permettant le calcul des équilibres chimiques sera utilisé (Schecher et McAvoy, 1991).

2.4 Lixiviation des métaux dans le mélange - étude en colonne

Ces expériences ont pour but de simuler le comportement des métaux présents dans le mélange de cendres volantes et de chaux usée, brut et lavé six fois à l'eau (mélange traité), soumis à l'action des pluies acides.

2.4.1 Conception du montage expérimental

Dans la littérature, il n'y a pas qu'une seule méthode pour simuler l'action de la pluie sur des colonnes de cendres d'incinérateur. Les auteurs ont établi leur propre technologie en fonction du but recherché et des moyens disponibles. Certains, comme Theis et Gardner (1992) ont étudié la lixiviation des métaux dans les cendres sans chercher à simuler une situation réelle. Ils ont utilisé une colonne de petite dimension (diamètre = 1,5 cm, hauteur = 5,7 cm), alimentée en front montant. D'autres ont cherché à comparer les tests de lixiviation en erlenmeyer et en colonne. Pour ce faire, Francis et White (1987) ont utilisé une colonne de 38,7 cm de diamètre et de 30,5 cm de hauteur alimentée par le

haut alors que Sawhney et Frink (1991) ont employé une colonne de 2,5 cm de diamètre et de 45 cm de hauteur alimentée par le bas. Enfin, certains chercheurs comme Hjelmars (1987) et Cernushi et al. (1990) ont cherché à simuler la réalité. Hjelmars a utilisé une colonne de 14,5 cm de diamètre et de 70 cm de hauteur alimentée par le bas. Tandis que Cernushi et al. (1990) ont employé une colonne de 50 cm de diamètre et de 70 cm de hauteur, alimentée par un simulateur de pluie. Il apparaît donc qu'il n'y a pas qu'un seul modèle de colonne permettant de simuler le comportement des métaux à long terme.

La conception de la colonne utilisée pour ce travail est le résultat d'un compromis entre les points suivants :

- (i) le temps d'expérience ne devait pas dépasser quatre mois pour pouvoir finir la maîtrise dans le temps imparti;
- (ii) le débit d'écoulement dans la colonne devait avoir un ordre de grandeur que l'on retrouve dans le milieu réel;
- (iii) la quantité de pluie simulée devait être la plus grande possible (une centaine d'années);
- (iiii) la manipulation devait être réalisée avec les moyens du laboratoire, à un coût raisonnable et être facile d'utilisation.

Pour simuler une grande quantité de pluie sans être obligé d'utiliser des piscines, la colonne devait être de petite taille. De plus, elle devait être alimentée par une pompe ayant un faible débit afin de respecter une vitesse d'écoulement réelle.

2.4.2 Réalisation du montage expérimental

Le montage expérimental (Figure 2.1) comprend 5 colonnes alimentées par une pompe péristaltique reliée à un réservoir d'eau déminéralisée acidifiée par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique à pH $4,4 \pm 0,1$.

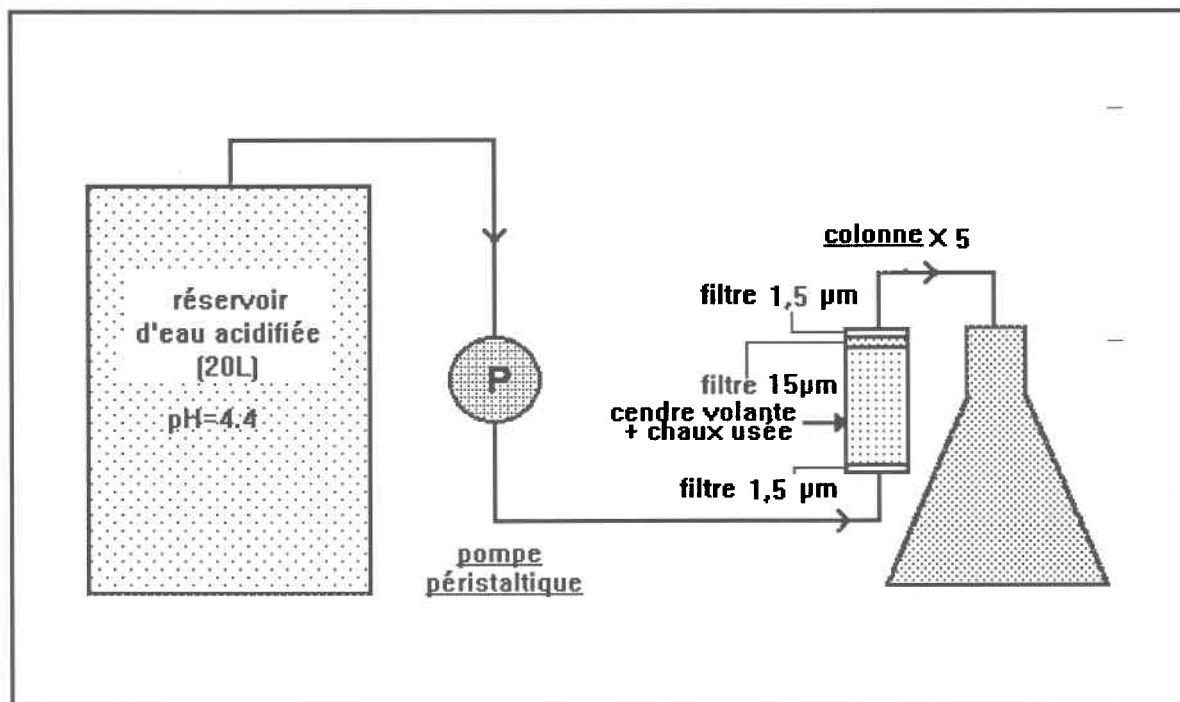


Figure 2.1 Description du montage expérimental

2.4.2.1 Description des colonnes

Chaque colonne (Figure 2.2) est faite à partir d'une seringue en plastique de 60 cc. À la base de la colonne, une rondelle de plastique perforée en multiples points à l'aide d'une perceuse (mèche = 2 mm) sert de support à un filtre Whatman 934-AH de porosité 1,5 µm. La partie supérieure de la colonne est formée par le piston de la seringue. Le caoutchouc noir assurant l'étanchéité de la seringue est percé en trois points à l'aide d'un ciseau afin de permettre le passage du fluide. Entre le caoutchouc et la base du piston, également percé en quatre points, sont intercalés un filtre Whatman 934-AH de 1,5 µm et, en dessus, un filtre Texel de 15 µm, plus rigide, qui assure le maintien du premier. Le haut de la seringue est perforé en un point (2 mm) par lequel se fait l'écoulement. La sortie est reliée au bûcher par l'intermédiaire d'un embout de pipette.

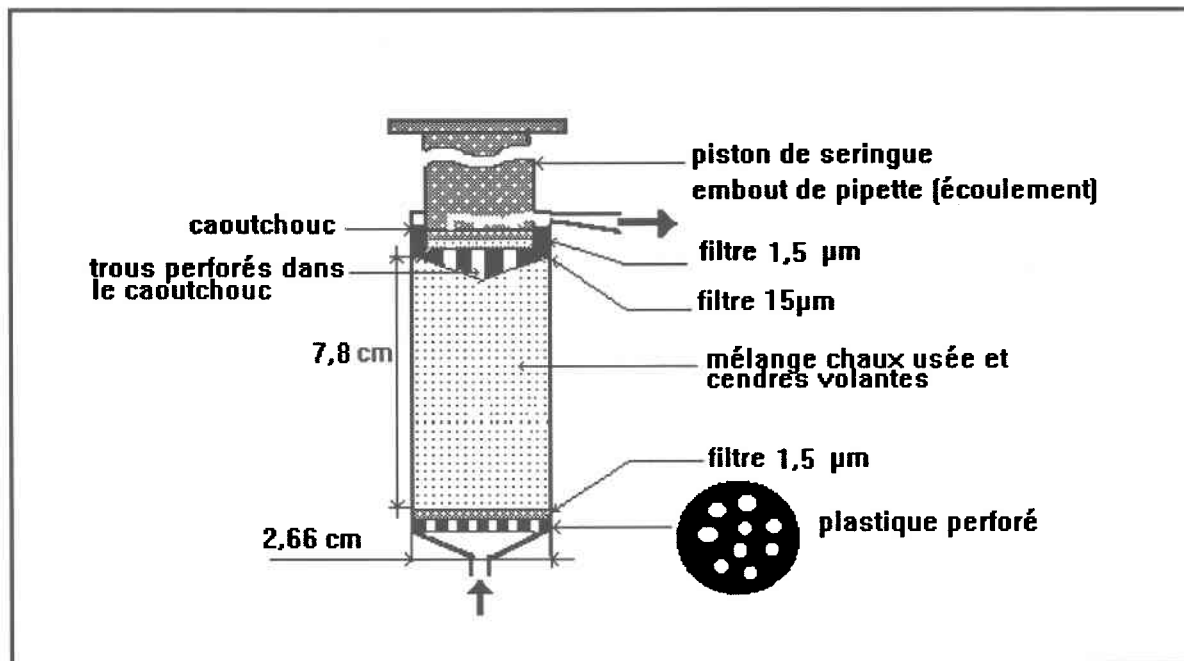


Figure 2.2 Description de la colonne

2.4.2.2 Description de la pompe péristaltique

La pompe péristaltique Piper Pump de modèle P20T comporte une tête sur laquelle on peut fixer 10 tuyaux d'alimentation. La vitesse de rotation de la tête est variable, ce qui permet d'avoir une grande gamme de débit. En revanche, on ne peut pas ajuster le débit pour chaque tuyau d'alimentation, ce qui implique que toutes les colonnes sont alimentées à un même débit (sauf si l'on joue sur les diamètres des tuyaux).

2.4.2.3 Remplissage des colonnes

Des expériences en colonnes sont réalisées pour le mélange brut et pour le mélange traité. Dans le premier cas, les colonnes sont remplies avec 30 g de mélange brut préalablement séché à 104°C pendant 24 heures. Dans le deuxième cas, les colonnes sont remplies avec le mélange traité préalablement séché pour les séries 2,3,4 et 5 (voir section 2.4.4 et 2.4.5). Pour la série 6 (voir section 2.4.5), le mélange est introduit encore humide afin de se placer dans les conditions d'enfouissement réelles. Pour cela, la

quantité en solides totaux est préalablement calculée en faisant la différence entre la masse du mélange humide et la masse du même mélange sec (24 h à 104°C). La masse du mélange lavé introduit dans la colonne correspond à 30 g de poids sec du mélange. Lors du remplissage, le mélange brut ou traité est tassé en donnant des coups légers sur le pourtour de la colonne à l'aide d'une spatule.

2.4.3 Composition de l'eau acidifiée

La composition de la pluie au Québec est donnée par le MENVIQ (1993). L'eau de pluie à pH moyen de 4,38 et une composition moyenne en acide de 39,49 $\mu\text{eq/L}$ de SO_4^{2-} et 23,85 $\mu\text{eq/L}$ de NO_x . Les pluies contiennent aussi du Ca, Mg, Na, K, NH_4 , et des Cl mais en très faibles concentrations par rapport aux ions présents dans les cendres et la chaux, ils n'ont donc pas été rajoutés à l'eau acidifiée. Les quantités d'acides sulfurique et nitrique à ajouter ont été calculées en supposant un pH initial de l'eau déminéralisée de 5,6 et en imposant un pH final de 4,38; soit à ajouter: 2,95E-5 eq/L de H_2SO_4 et 1,79E-5 eq/L de HNO_3 . Pour des raisons pratiques, on rajoutait 8,2 mL de H_2SO_4 concentré dilué 10^4 fois et 11,2 mL de HNO_3 concentré dilué 10^4 fois par litre de solution. Le mélange était préparé dans un réservoir de 20 L en plastique. Après 24 heures d'agitation, le pH était mesuré et ajusté à $4,4 \pm 0,1$ par dilution ou ajout du mélange d'acide. L'eau acidifiée était ensuite transvasée dans le réservoir de 20 L du montage, lequel était maintenu fermé pour limiter les échanges gazeux. L'eau acidifiée était renouvelée tous les trois jours environ.

2.4.4 Choix de la vitesse de percolation

Cette expérience est réalisée pour connaître l'influence de la vitesse de percolation sur le relargage des métaux dans le mélange et, ainsi, déterminer le débit de fonctionnement de la pompe. Pour ce faire, trois séries d'essais (S2, S3 et S4) sont réalisées correspondant à trois débits d'entrée différents (1; 0,2 et 0,4 mL/min) sur deux colonnes de mélange brut (A). L'alimentation se faisait par l'intermédiaire de tuyaux Piprepene (modèle PTS 102) de 1,5 mm de diamètre intérieur. Les différents débits étaient obtenus en faisant varier la vitesse de la pompe. Dans le Tableau II.2 sont récapitulées les conditions de fonctionnement. Avant toute expérience, le mélange dans les colonnes

était saturé en eau acidifiée en appliquant un débit d'entrée très faible (0,2 mL/min). Cette opération nécessitait 2 à 3 heures. Les percolats ont été prélevés dans des fioles de 30 cc ou des bouteilles de 60 cc selon les volumes recueillis. La quantité minimale prélevée était de 4 mL. Pour chaque échantillon, le pH, le POR étaient mesurés instantanément. Chaque échantillon était ensuite divisé en deux sous-échantillons. L'un d'eux était acidifié à 5% par de l'HCl pour l'analyse du plomb, du cadmium et du zinc par absorption atomique et celle du calcium, du potassium, du sodium, du soufre et du silicium par ICP. L'autre, non acidifié, était réservé à l'analyse des chlorures.

Tableau II.2 Conditions de fonctionnement pour les séries 2, 3, et 4

		Série 2		Série 3		Série 4			
		S2-A	S2-B	S3-A	S3-B	S4M		S4N	
						S4M-A	S4M-B	S4N-A	S4N-B
mélange	masse (g)	30	30	30	30	30	30	30	30
	hauteur (cm)	7,3	7,6	7,5	7,8	7,4	7,7	7,5	7,6
	volume (cm ³)	42	47	43	44	42	45	42	43
diamètre du tuyau (mm)		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
débit colonne vide (mL/min)		1,06	1,05	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4
débit moyen de sortie (mL/min)		0,65	0,81	0,10	0,12	0,35	0,29	0,36	0,07
durée expérience (heure)		6h20	6h20	30h20	30h20	11h45	11h35	11h45	11h30
nombre de volume de pores		8,2	9,4	6,2	7,5	7,9	6,4	8,3	1,7

2.4.5 Lixiviation des métaux dans le mélange brut et traité

Cette expérience visait à étudier la lixiviation des métaux dans le mélange brut et le mélange traité soumis à des pluies acides pendant une centaine d'années. Une première expérience (série 5) a été démarrée le 15 septembre 1993. Le montage comportait deux colonnes de mélange brut (S5M-A et S5N-A) et deux colonnes de mélange traité (S5M-B et S5N-B). S5M-A et S5N-A sont des répliqués. Il en est de même pour S5M-B et S5N-B. Les conditions de fonctionnement sont résumées dans le Tableau II.3. Il est à noter que

le choix du débit découle des résultats des séries 2, 3 et 4. Ce choix est expliqué dans la section 3.4.1.

Tableau II.3 Conditions de fonctionnement de la série 5

		Mélange brut		Mélange traité	
		S5M-A	S5N-A	S5M-B	S5N-B
	masse (g)	30	30	30	30
Mélange	hauteur (cm)	7,2	7,3	7,4	7,6
	volume (cm ³)	43	44	43,5	44
Diamètre du tuyau (mm)		1,5	1,5	1,5	1,5
Débit de la colonne à vide (mL/min)		0,45	0,45	0,46	0,45
Débit moyen sortie colonne (mL/min)		0,35	0,34	0,19	0,19
Durée expérience (jours)		70	70	6	6
Nombre de volume de pores		1112	1086	45	24

Des problèmes d'écoulement sont apparus dans les colonnes de mélange traité. Pour un même débit d'alimentation, le débit en sortie des colonnes de mélange traité était 2 fois moins important que celui du mélange brut, dû à la différence de perte de charge des deux matériaux. Or pour comparer des résultats, il est important que les conditions de fonctionnement soient similaires. Pour remédier à ce problème, les colonnes de mélange traité ont été arrêtées après 6 jours de fonctionnement. Deux autres colonnes alimentées par des tuyaux de 2 mm de diamètre et délivrant un débit deux fois supérieur aux tuyaux de 1,5 mm de diamètre ont été préparées.

Le 22 septembre, la **série 6** comportant trois colonnes de mélange traité a été démarrée. Le mélange traité a été introduit sous forme humide dans les colonnes. La teneur en solides totaux a été calculée en faisant la différence entre la masse du mélange humide avant et après séchage à 104°C pendant 24 heures. Trois colonnes ont été préparées car durant les expériences précédentes, des problèmes de colmatage avaient été rencontrés pour le mélange traité. Un résumé des conditions de fonctionnement de la série 6 est donné dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 Conditions de fonctionnement de la série 6 (mélange traité).

		Mélange traité (B)		
		S6M-B	S6N-B	S6P-B
	masse (g)	30	30	30
Mélange	hauteur (cm)	7,5	7,5	8
	volume (cm ³)	43	43	46
Diamètre du tuyau (mm)		2	2	2
Débit de la colonne à vide (mL/min)		0,8	0,8	0,8
Débit moyen sortie colonne (mL/min)		0,47	0,43	0,32
Durée expérience (jours)		63	63	63
Nombre de volume de pores		1218	1087	935

2.5 Méthodes d'analyses

2.5.1 pH, POR et conductivité

Les lectures du pH ont été effectuées à l'aide de deux pH-mètres selon la nature de la solution à mesurer. Pour la mesure du pH de l'eau acidifiée, un pH-mètre Fisher Accumet 915 relié à une électrode de référence au KCl saturé et une électrode de verre a permis de mesurer des ions H⁺ dans des solutions ayant des faibles forces ioniques. Pour mesurer le pH dans les percolats qui présentent des forces ioniques importantes, le pH-mètre utilisé était le Fisher Accumet 805 MP avec une électrode combinée Cole-Parmer. Un étalonnage était réalisé avant chaque série de mesure. Pour la mesure de l'eau acidifiée, l'étalonnage était effectué entre pH 4 et pH 7 et pour la mesure des percolats, entre pH 7 et pH 10.

Les mesures du potentiel d'oxydoréduction (POR) ont été réalisées à l'aide du pH-mètre Fisher Accumet 805 MP sur la position POR. L'électrode utilisée était une Cole-Parmer à

plaque de Pt. L'étalonnage de l'électrode était vérifié tous les quinze jours sur des solutions de quinhydrone à pH 4 et pH 7.

La conductivité a été mesurée sur les percolats à l'aide d'un pH-mètre Fisher Accumet 50 en position Conductivité ayant une correction de température.

2.5.2 Analyse des métaux traces

Le Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Fe et Ni ont été analysés sur un spectromètre d'absorption atomique à la flamme SpectrAA.20 de marque varian. Les méthodes de dosage utilisées sont décrites dans le manuel Varian (1979).

2.5.3 Analyses des cations majeurs

Le Ca, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Si et Al ont été analysés sur un spectromètre à émission de plasma (Inductively Coupled Plasma), modèle Atom Scan 25 de Thermo Jarrell Ash Incorporation muni d'un échantillonneur automatique. Un étalon est élaboré pour chaque type d'échantillon à analyser (digestion, percolat) afin de reproduire sa matrice.

2.5.4 Analyse des anions majeurs

L'analyse des chlorures, nitrates, phosphates, carbone organique et inorganique a été effectuée sur des auto-analyseurs Technicon. Les méthodes de dosage sont décrites par Bastille et al. (1989).

L'analyse des sulfates a été réalisée selon la méthode 4500-SO₄²⁻-E présentée par L'APHA (American Public Health Association) (1985).

3 RÉSULTATS

3.1 Caractérisation des résidus d'incinération

3.1.1 Propriétés physiques

3.1.1.1 Teneur en eau

Le mélange de chaux usée et de cendres volantes ne contient pas beaucoup d'eau. La teneur en eau est de $1,2 \pm 0,1 \%$, ($\bar{X} \pm ET$, $n = 3$).

3.1.1.2 Teneur en résidus volatils

La teneur en résidus volatils du mélange de chaux usée et de cendres volantes est relativement faible. La teneur est de $2,0 \pm 0,2 \%$, ($\bar{X} \pm ET$, $n = 3$).

3.1.1.3 Masse volumique

Le mélange brut a une masse volumique de $0,51 \text{ g/cm}^3$ et le mélange traité une masse volumique de $0,57 \text{ g/cm}^3$ (Tableau III.1).

Tableau III.1 Masse volumique du mélange brut et traité, ($\bar{X} \pm ET$, $n = 3$).

	Masse volumique (g/cm^3)
Mélange brut	$0,51 \pm 0,02$
Mélange traité	$0,57 \pm 0,02$

3.1.1.4 Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique (K) est un paramètre difficile à déterminer avec précision car la mesure n'est pas reproductible. Les résultats pour le mélange brut et le mélange traité sont présentés dans le Tableau III.2. La conductivité hydraulique est en moyenne deux fois plus grande pour le mélange brut (0,041 cm/min) que pour le mélange traité (0,021 cm/min). Ceci présume que l'écoulement se fera plus facilement dans le mélange brut. Ces valeurs correspondent à des conductivités hydrauliques moyennes dans les sols (Rawls et Brakensiek, 1989).

Tableau III.2 Conductivité hydraulique (K) dans le mélange brut et le mélange traité ($\bar{X} \pm ET$, n = 3).

	K (cm/min)
Mélange brut	0,041 \pm 0,044
Mélange traité	0,021 \pm 0,015

3.1.1.5 Volume de pores

Les volumes de pores des mélanges brut et traité représentent les volumes de vide par rapport au volume total. Ils ont été déterminés pour un poids sec de mélange de 30 g qui est la quantité introduite dans les colonnes. Les volumes de pores pour les mélanges brut et traité sont semblables avec 32 mL pour le mélange brut et 30 mL pour le mélange traité (Tableau III.3).

Tableau III.3 Volume de pores du mélange brut et du mélange traité ($\bar{X} \pm ET$, n = 3).

	Volume de pores (mL)
Mélange brut	32,0 \pm 1,2
Mélange traité	30 \pm 2

3.1.2 Propriétés chimiques

3.1.2.1 Composition chimique

La composition chimique des cendres volantes, de la chaux usée et du mélange des deux est présentée en ANNEXE B. La Figure 3.1 représente les concentrations des principaux éléments présents dans les trois résidus. Les cendres volantes contiennent 1/10 en poids de calcium et d'aluminium. Les concentrations en K, Na, Mg, Fe et S sont de l'ordre de 30 g/kg et les concentrations de P et Si sont inférieures à 10 g/kg. La chaux usée, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, contient une majorité de calcium (1/3 en poids) et une grande quantité de soufre qui provient de la neutralisation de l'acide sulfurique lors du traitement des gaz acides. Dans la chaux usée, les concentrations en K, Mg, Na, Al, Fe et P sont égales ou inférieures à 10 g/kg. La composition du mélange correspond à 2/3 des concentrations dans les cendres volantes et 1/3 des concentrations dans la chaux usée.

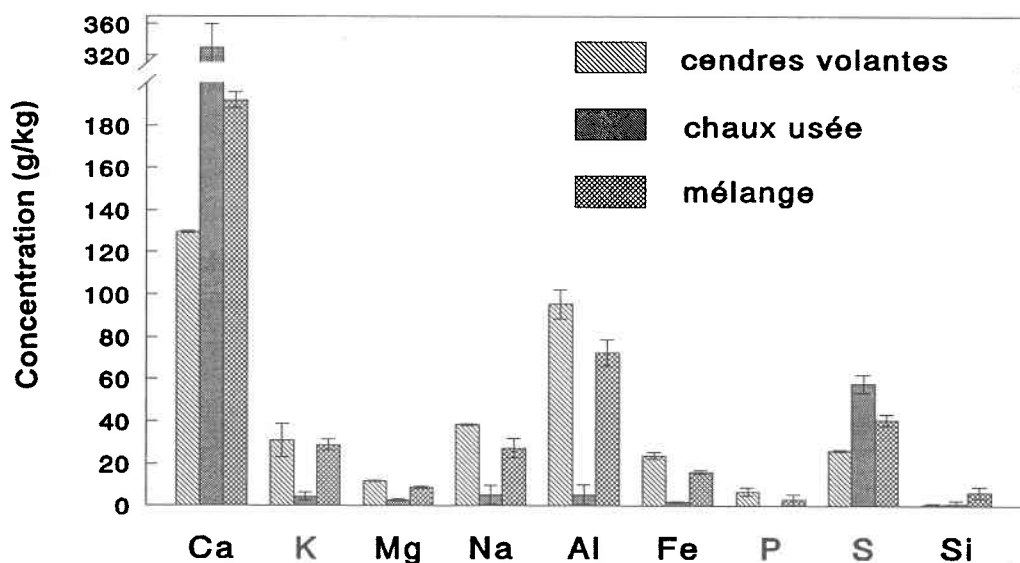


Figure 3.1 Éléments majeurs contenus dans les cendres volantes, la chaux usée et le mélange (2/3 de cendres volantes et 1/3 de chaux usée), ($\bar{X} \pm \text{ET}$, $n = 3$).

La Figure 3.2 représente la composition en métaux lourds présents dans les cendres volantes, la chaux usée et le mélange. Il apparaît que les cendres volantes sont très

riches en zinc (23 g/kg) et en plomb (5 g/kg). Les concentrations en Cd, Cr, Cu, Mn et Ni sont plus faibles (< 1 g/kg). On peut donc s'attendre à ce que les grandes concentrations en zinc et en plomb posent des problèmes pour l'environnement (voir section 3.4.2 pour le cadmium). La chaux est moins riche en métaux lourds que les cendres volantes, le zinc étant le métal trouvé en plus grande concentration (1,3 g/kg). Mais, de par leur association à la chaux, ces métaux sont très solubles dans l'eau et seront facilement lixiviés.

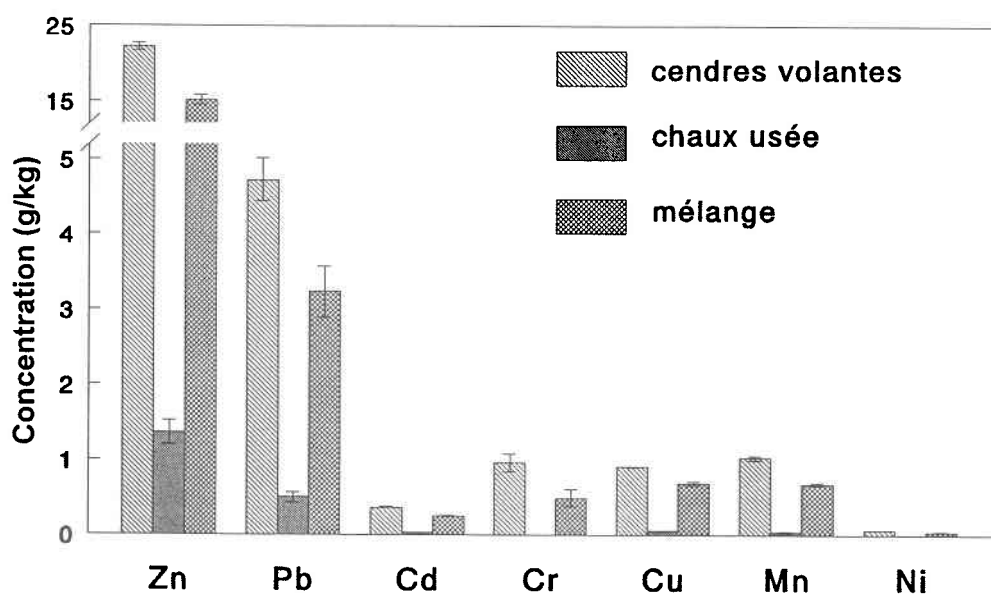


Figure 3.2 Métaux lourds contenus dans les cendres volantes, la chaux usée et le mélange (2/3 de cendres volantes et 1/3 de chaux usée), ($\bar{X} \pm ET$, $n = 3$).

3.1.2.2 pH lors de la mise en solution

Le pH est le paramètre prédominant régissant les équilibres chimiques. C'est pourquoi il est intéressant de connaître le pH d'un résidu lors de sa mise en solution. Globalement les cendres volantes et la chaux usée sont très basiques. Les résultats reportés dans le Tableau III.4 montrent qu'après 24 heures dans de l'eau désionisée, le pH des cendres volantes est de 11,63 et le pH de la chaux usée de 12,22. Pour le mélange des deux, on aurait pu s'attendre à un pH compris entre 11,63 et 12,22 mais le pH obtenu est 11,49.

Tableau III.4 pH des cendres volantes, de la chaux usée et du mélange après 24 heures dans de l'eau désionisée, ($\bar{X} \pm ET$, $n = 2$).

	pH
Cendres volantes	11,63 \pm 0,01
Chaux usée	12,22 \pm 0,06
Mélange	11,49 \pm 0,06

3.1.2.3 Pourcentages des différents oxydes dans les mélanges brut et traité

Le pourcentage des différents oxydes dans le mélange brut et traité est présenté dans le Tableau III.5. L'oxyde prédominant dans le mélange brut est l'oxyde de calcium (25,5%) suivi du dioxyde de silicium (19,8%). On trouve aussi 8% de Al_2O_3 , environ 3% de K_2O , Na_2O et Fe_2O_3 et moins de 2% de MgO , P_2O_5 , MnO et TiO_2 . Dans le mélange traité à l'eau, l'oxyde prédominant est le dioxyde de silicium (28,3%) suivi le l'oxyde de calcium (22,1%). Les proportions de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , P_2O_5 , MnO et TiO_2 augmentent légèrement alors que les proportions de K_2O et Na_2O ont tendance à diminuer. Il est donc possible que les lavages à l'eau enlèvent une partie du calcium, potassium et sodium présents dans le mélange brut sous formes d'oxydes.

Tableau III.5 Pourcentages des différents oxydes dans les mélanges brut et traité.

	Mélange brut (%)	Mélange traité (%)
SiO_2	19,8	28,3
Al_2O_3	7,95	11,2
Fe_2O_3	2,37	4,62
MgO	1,52	2,03
CaO	25,5	22,1
Na_2O	2,85	1,20
K_2O	3,62	1,64
TiO_2	1,88	2,56
MnO	0,09	0,13
P_2O_5	1,26	1,77

3.1.2.4 Capacité de neutralisation de l'acide

La détermination de la capacité de neutralisation de l'acide du mélange brut et traité est importante car elle donne la quantité d'acide qu'il faut rajouter au mélange pour atteindre un certain pH. Les résultats exprimés sur la Figure 3.3 montrent que les mélanges brut et traité présentent la même allure, c'est-à-dire que les lavages à l'eau n'altèrent pas la capacité de neutralisation des mélanges. La quantité d'acide à rajouter, pour diminuer le pH des mélanges, est très importante. En effet, le pH ne commence à diminuer qu'après ajout de 200 méq/L de HNO_3 qui représente la quantité d'acide présente dans 3000 années de précipitation. On peut voir sur le graphique que le mélange brut atteindra un pH de 7 après ajout de 550 méq/L de HNO_3 et un pH de 4 après ajout de 1100 méq/L de HNO_3 . Quant au mélange traité il atteindra un pH de 4 après ajout de 1300 méq/L de HNO_3 . Les mélanges brut et lavé présentent donc de très grandes capacités de neutralisation de l'acide.

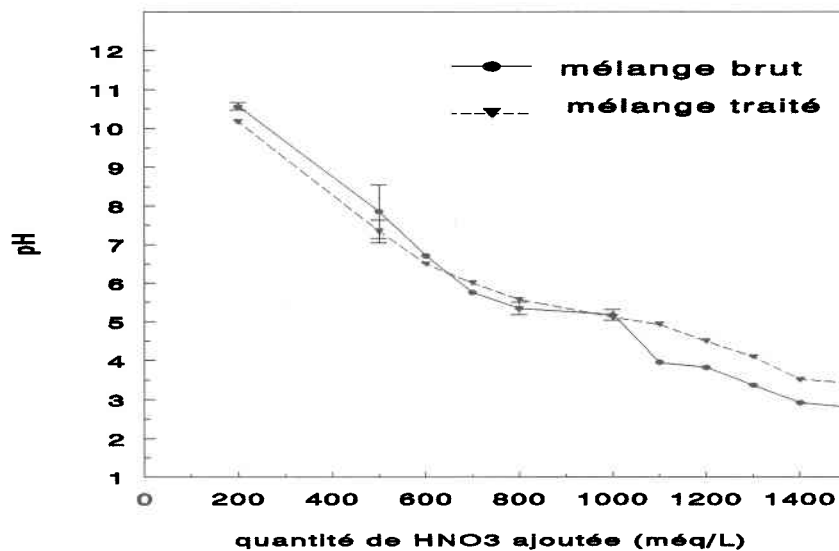


Figure 3.3 Résultats de la détermination de la capacité de neutralisation de l'acide des mélanges brut et traité pour 25 % de solides totaux (les résultats présentant des barres d'erreurs sont sous forme $\bar{X} \pm ET$, $n = 2$).

3.2 Tests de lixiviation

Le test de lixiviation acide (MENVIQ, 1989), le test de lixiviation neutre (Tincelin, 1993) et le test Américain TCLP (Federal Register, 1990) réalisés sur les mélanges brut et lavé donnent des résultats très différents (Tableau III.6). La comparaison des concentrations de métaux solubilisés lors des tests avec les normes sur les déchets dangereux du MENVIQ (1988) montre que le cadmium ne respecte pas la norme lorsque l'on applique le test de lixiviation acide en vigueur sur les mélanges. La mise en solution dans de l'eau du robinet libère une quantité importante de plomb (8,6 mg/L). Quant au TCLP, c'est le test de lixiviation le plus agressif car il solubilise des quantités de plomb (16,1 mg/L), de cadmium (10,5 mg/L) et de zinc (425 mg/L) à des teneurs très supérieures aux normes appliquées au Québec. Le plomb, le cadmium et le zinc sont les trois métaux qui présentent des dangers pour l'environnement. Le chrome, le cuivre et le nickel sont faiblement lixiviés même lorsque le mélange est soumis au TCLP.

Tableau III.6 Résultats des tests de lixiviation appliqués sur le mélange brut et le mélange traité ($\bar{X} \pm ET$, n = 3).

		Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)
Mélange brut	Test de lixiviation acide	0,9±0,6	3,3±2,8	3,5±3,6	ND	ND	ND
	Test de lixiviation neutre	8,6±0,9	0,024±0,004	1,7±0,5	ND	ND	ND
	TCLP	16,1	10,5	425	0,82	0,82	0,17
Mélange traité	Test de lixiviation acide	0,04±0,01	0,06±0,03	0,2±0,1	ND	ND	ND
	Test de lixiviation neutre	0,09±0,03	0,01±0,01	0,17±0,06	ND	ND	ND
	TCLP	0,52	8,5	358	0,22	0,22	0,16
Normes sur les déchets dangereux*		5,0	2,0	10	5,0	10,0	10
Normes Américaines (TCLP)		5,0	1,0	—	5,0	—	—

ND : non détecté

ET : écart type

* MENVIQ, 1989

3.3 Traitement du mélange brut

Le mélange brut (2/3 de cendres volantes et 1/3 de chaux usée) a subi 6 lavages successifs à l'eau déionisée. Les concentrations des principaux métaux lourds solubilisés sont reportées en ANNEXE C. Au cours des lavages, une grande quantité de plomb est lixiviée (Figure 3.4). Au premier lavage, 22% du plomb est solubilisé et, après le sixième lavage, 35% du plomb présent initialement dans le mélange est enlevé (Figure 3.5). Les autres métaux lourds sont faiblement solubilisés. En effet, les lavages solubilisent moins de 2% du zinc et de faibles concentrations de cuivre et de cadmium. Les autres métaux comme le chrome et le nickel sont sous la limite de détection.

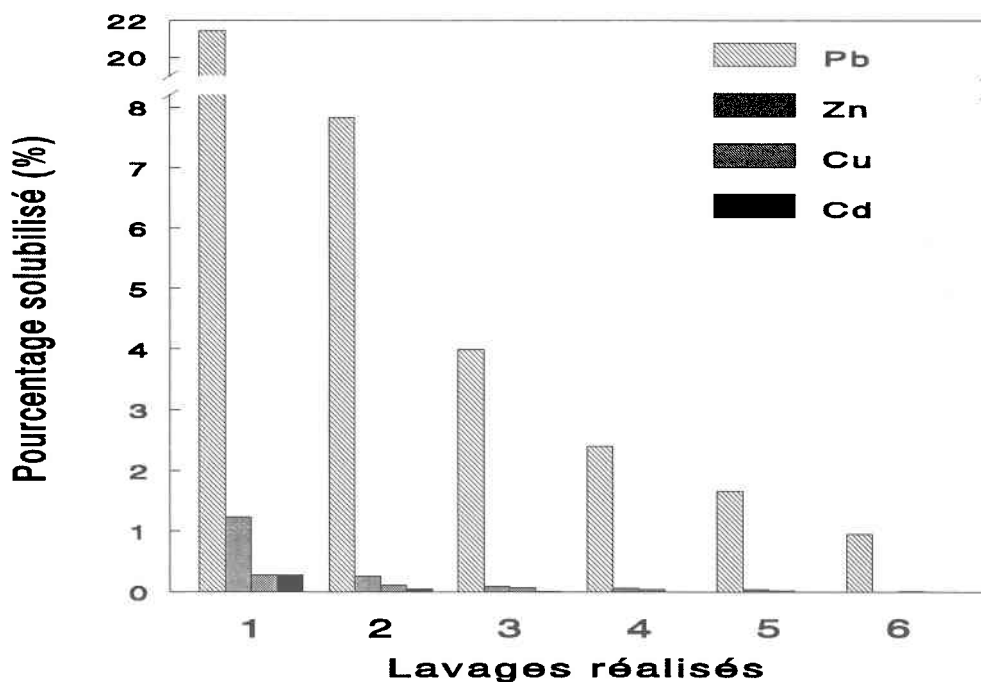


Figure 3.4 Pourcentage des principaux métaux lourds solubilisés à chaque lavage dans le mélange de cendres volantes (2/3) et de chaux usée (1/3).

Les résultats de solubilisation des cations et anions majeurs sont reportés en ANNEXE C. Sur la Figure 3.5 qui représente le pourcentage cumulé des principaux cations solubilisés à chaque lavage, il apparaît que les cations majeurs sont très solubles. Après 6 lavages, 90% du potassium, 75% du sodium et 55% du calcium passent en solution.

L'enlèvement de ces cations atteint un plateau au quatrième lavage, les deux derniers lavages n'étant donc pas très efficaces. Le soufre présente un comportement différent. En effet, sa courbe de solubilisation est assimilable à une droite, ce qui indique qu'une quantité constante de soufre est solubilisée à chacun des six lavages. On ne distingue pas l'atteinte d'un plateau.

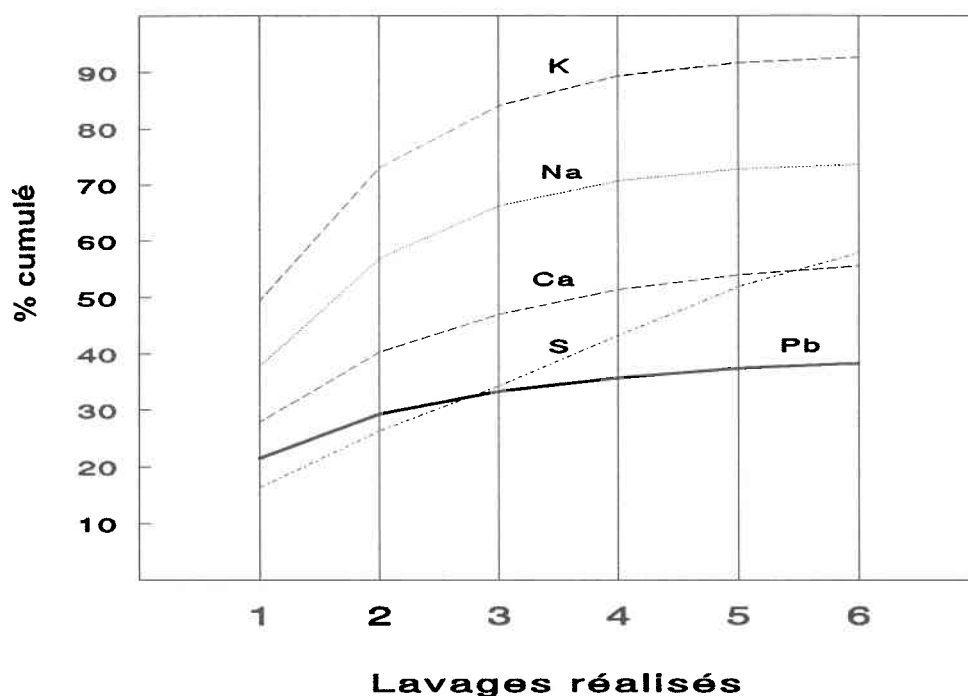


Figure 3.5 Cumul des principaux cations solubilisés au cours des 6 lavages dans le mélange de cendres volantes (2/3) et de chaux usée (1/3).

La solubilisation des anions majeurs lors des 6 lavages est représentée sur la Figure 3.6. Il est à préciser que les analyses de nitrates, phosphates et carbonates ont été réalisées mais les concentrations obtenues étaient 100 fois inférieures aux concentrations des sulfates d'où leur absence sur la Figure 3.6. Les chlorures présentent une forte solubilisation. Le premier lavage solubilise 10% du mélange sous formes de chlorures. Et, après 6 lavages, 20% du mélange est solubilisé sous formes de chlorures. Ces résultats indiquent deux choses. La première est que le mélange contient au moins 20% en poids de chlorures, ces derniers provenant de l'incinération des plastiques. Et la

deuxième est que la présence de ces chlorures rend le mélange très soluble dans l'eau. Les sulfates sont en revanche faiblement solubilisés (< 1000 mg/kg) et de façon constante. La même tendance avait été trouvée pour le soufre (Figure 3.5).

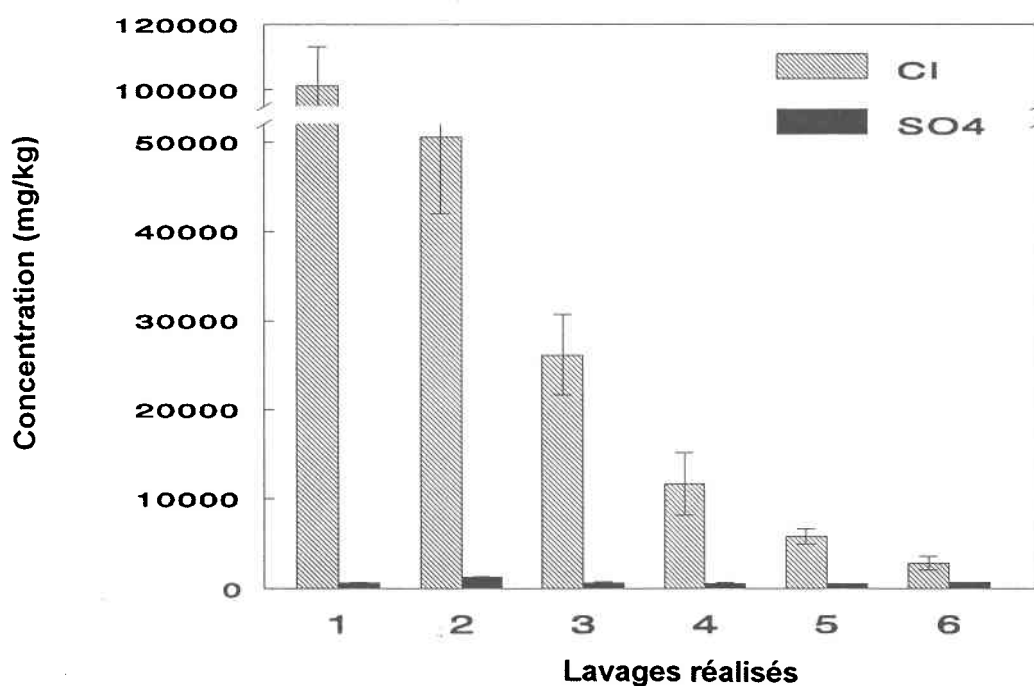


Figure 3.6 Concentration des anions solubilisés à chaque lavage dans le mélange de cendres volantes (2/3) et de chaux usée (1/3).

3.4 Lixiviation des métaux dans les mélanges brut et traité - étude en colonne

3.4.1 Choix de la vitesse de percolation

Pour déterminer l'influence du débit de percolation sur la lixiviation du mélange brut et du mélange traité, trois séries d'essais ont été réalisées dans les colonnes de mélange brut à trois débits différents. La série 2 correspond à un débit moyen de 0,7 mL/min, la série 3 à un débit moyen de 0,1 mL/min et la série 4 a été réalisée en duplicata à un débit

moyen de 0,35 mL/min. Les mesures des débits obtenus lors des expériences (ANNEXES D.1 à D.3) montrent que les débits ne restent pas constant au cours du temps. Pour la série 2, le débit du premier percolat était de 0,36 mL/min pour atteindre 0,77 mL/min dans le quatrième percolat. Pour la série 3, le débit a présenté des fluctuations de 0,07 à 0,13 mL/min. En revanche les débits sont restés relativement constants pour la série 4. Ces résultats soulèvent deux remarques. La première est que pour la série 2, le débit de 0,7 mL/min est supérieur au débit d'écoulement dans le mélange de cendres volantes et de chaux usée. En effet ce débit correspond à une vitesse d'écoulement de 0,11 cm/min alors que la conductivité hydraulique du mélange est de 0,041 cm/min (Tableau III.2). Dans le cas de la série 4, la vitesse d'écoulement (0,06 cm/min) est comparable à la conductivité hydraulique du mélange, il y a donc moins de résistance au passage du fluide. La deuxième remarque est que pour la série 3, le débit d'écoulement est très faible. La pompe fonctionne à sa limite inférieure ce qui peut expliquer des variations de débits au cours du temps. Ces deux remarques tendent à montrer qu'un débit 0,35 mL/min permet un bon écoulement dans le mélange.

Étant donné les variations de débit, il faut comparer les résultats de lixiviation avec précaution. Par exemple, pour la série 2 (débit moyen de 0,7 mL/min), 1981 mg/L de plomb est recueilli dans le premier percolat alors que pour des débits plus faibles, la quantité lixiviée est de l'ordre de 413,4 mg/L (ANNEXES D.1 et D.2). Pourtant, lorsque l'on considère le débit instantané de la série 2 (ANNEXE D.1), il apparaît qu'il est de l'ordre de 0,35 mL/min et non de 0,7 mL/min. Par conséquent, il ne devrait pas avoir de différences dans les concentrations lixiviées. Il faut donc faire très attention en discutant les résultats car il est probable que la variation de la composition du mélange ait un effet aussi grand que le débit d'écoulement sur la lixiviation des composés.

Les Figures qui suivent (Figures 3.7 à 3.11), présentent la lixiviation du plomb, du zinc, du cadmium, des chlorures et du calcium à trois débits différents (0,7; 0,35 et 0,1 mL/min) dans le mélange brut. Ces Figures ont été choisies parmi l'ensemble des résultats afin de visualiser la lixiviation des métaux lourds d'intérêt, de l'anion majeur et du cation majeur dont le comportement est semblable aux autres cations majeurs (ANNEXES D.1 à D.3). Les résultats sont exprimés en mg/L versus le nombre de volume de pores (volume de pores des colonnes de mélange brut = 32 mL).

La Figure 3.7 montre le comportement du plomb à trois débits différents. Comme il a été noté précédemment, une grande quantité de plomb est lixiviée pour un débit moyen de 0,7 mL/min. Or le débit instantané est de 0,35 mL/min. Cette concentration importante ne peut donc pas être attribuée à l'effet du débit mais plutôt à la composition intrinsèque du mélange. Les deux courbes de la série 4 (0,35 mL/min) sont presque superposées, il y a donc une bonne reproductibilité de l'expérience. Le décalage latéral que l'on note entre la série 3 (0,1 mL/min) et la série 4 (0,35 mL/min) est due à la différence de taille de l'échantillon de percolat prélevé. En effet le volume recueilli pour la série 3 était de 5 mL (ANNEXE D.2) alors qu'il était de 11 mL pour la série 4 (ANNEXE D.3). Comme le point reporté sur le graphique a pour abscisse le volume recueilli sur le volume de pores, si le volume recueilli est différent, les abscisses seront décalées. Compte tenu de cette remarque, on peut supposer que si le volume prélevé pour la série 4 avait été de 6 mL, les courbes pour 0,1 et 0,35 mL/min auraient été très semblables. IL n'y aurait donc pas une différence significative de la lixiviation du plomb à ces deux débits.

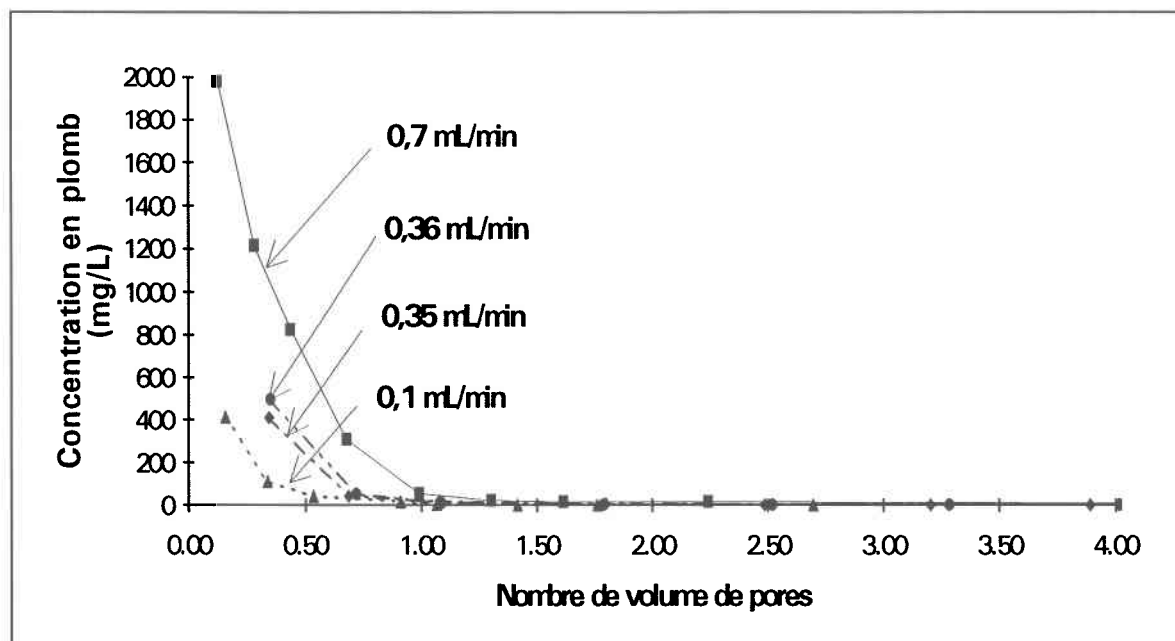


Figure 3.7 Lixiviation du plomb dans le mélange brut en fonction du débit de percolation.

Sur la Figure 3.8 qui présente la lixiviation du zinc à trois débits différents, la même remarque que pour le plomb peut être faite quant à la valeur élevée du zinc à 0,7 mL/min. En effet une quantité en zinc de 700 mg/L a été lixiviée pour un débit instantané de 0,3 mL/min et non de 0,7 mL/min. On ne peut donc pas attribuer cette forte concentration au seul effet du débit. Comme dans le cas du plomb, les séries 3 et 4 présentent une allure semblable, ce qui pourrait indiquer que le débit n'a pas d'influence sur la lixiviation du zinc. Il est à noter que, contrairement au cas du plomb, les deux répliquats de la série 4 (0,35 mL/min) sont assez différents; les concentrations maximales étant 311 mg/L pour l'une et 536 mg/L pour l'autre. Cette différence peut provenir d'une mauvaise homogénéisation du mélange qui se traduit par une différence de composition des échantillons.

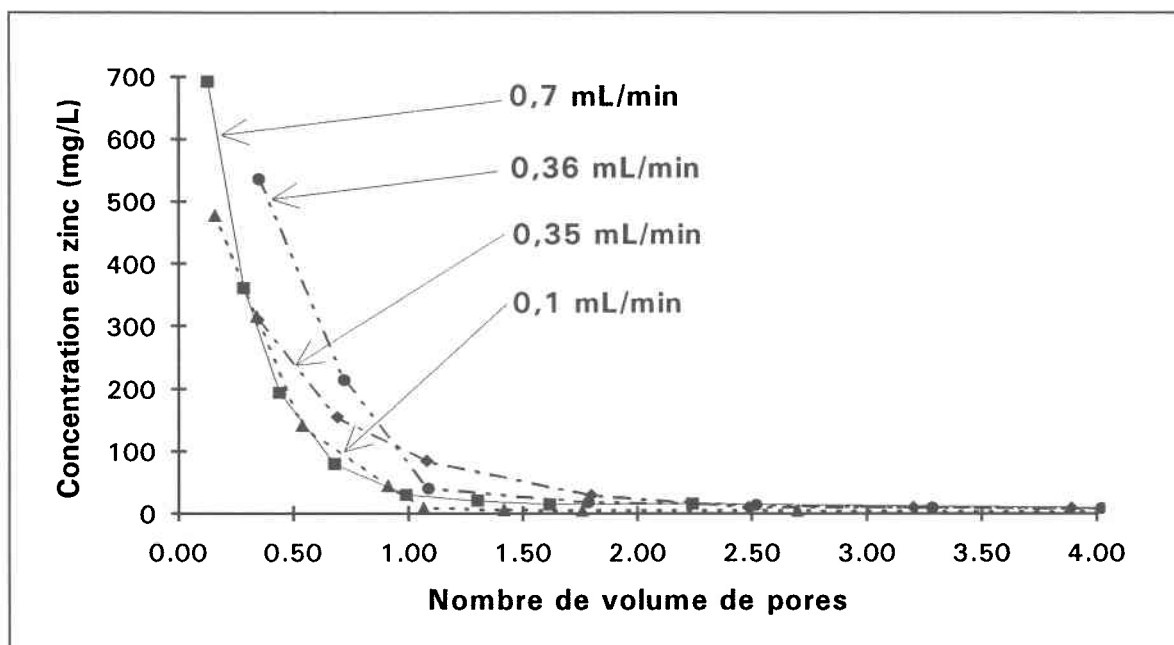


Figure 3.8 Lixiviation du zinc dans le mélange brut en fonction du débit de percolation

Sur la Figure 3.9 est représentée la lixiviation du cadmium dans le mélange brut à trois débits différents. Cette figure ne permet pas de déterminer l'influence du débit sur la lixiviation du cadmium. En effet, il y a une différence de 100% sur les concentrations maximales obtenues au même débit d'écoulement (0,35 mL/min), il y a donc une grande

variabilité dans les expériences. De plus, la lixiviation ne semble pas corrélée au débit d'écoulement.

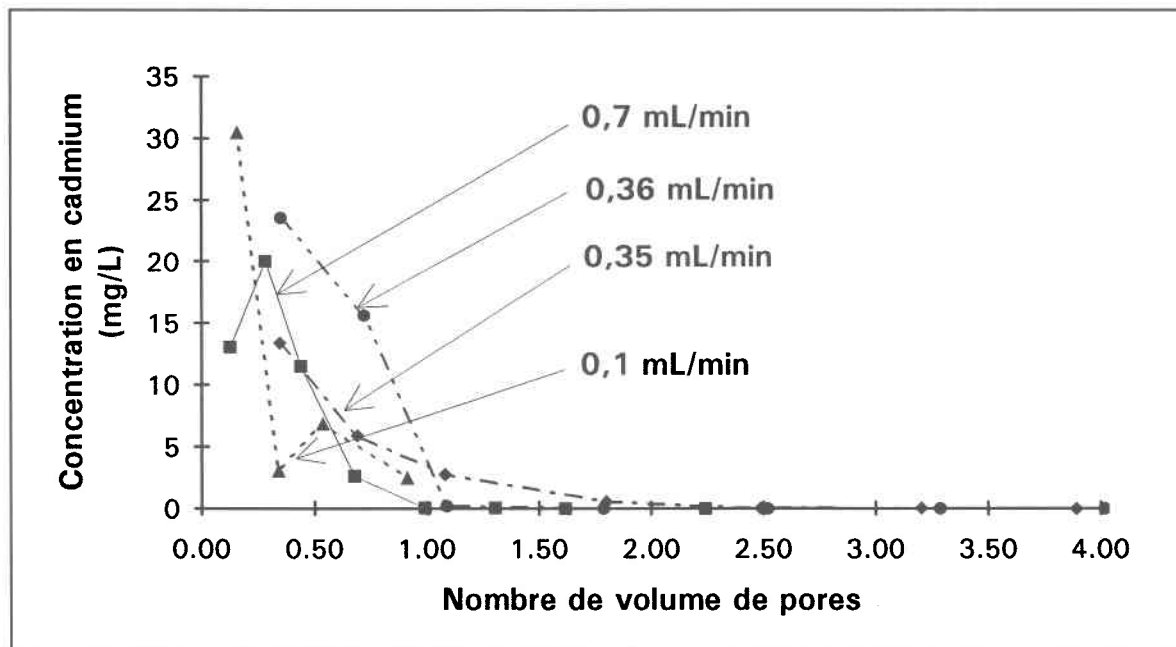


Figure 3.9 Lixiviation du cadmium dans le mélange brut en fonction du débit de percolation

Seuls les chlorures ont été analysés pour évaluer l'influence possible du débit d'écoulement sur la lixiviation des anions. La Figure 3.10 présente le log de la concentration des chlorures versus le nombre de volume de pores. Au départ, les concentrations de chlorures recueillies aux trois débits sont du même ordre de grandeur, les courbes sont confondues. Ensuite, les différences entre les concentrations s'accroissent mais l'ordre des courbes ne laisse pas présager aucune corrélation avec le débit. Là encore, c'est plutôt la variation de la composition des échantillons qui semble la source de variabilité

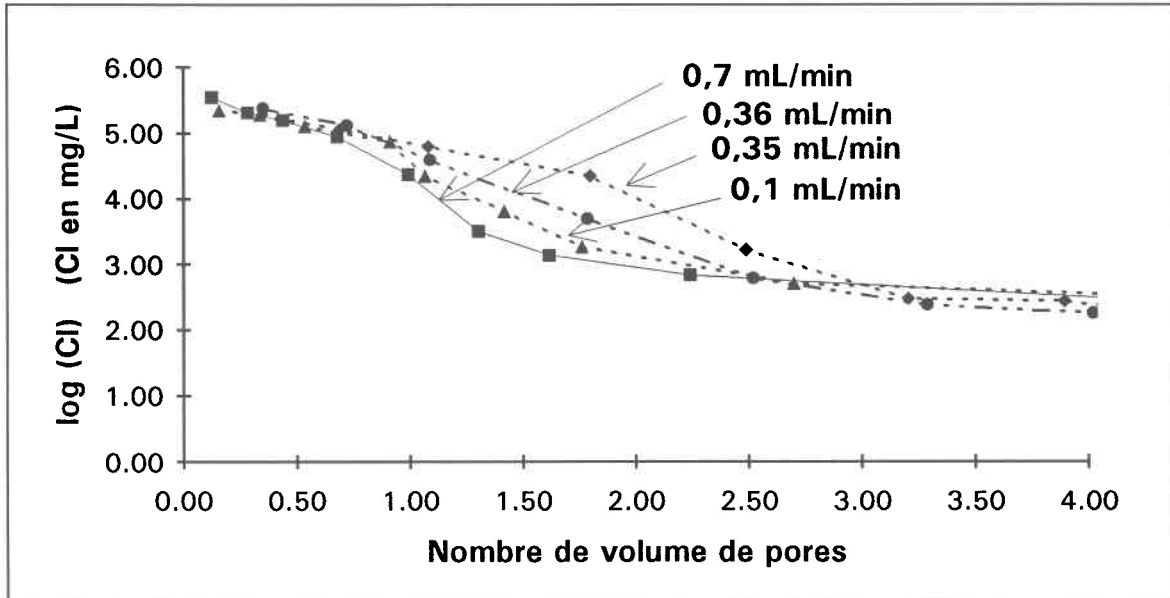


Figure 3.10 Lixiviation des chlorures dans le mélange brut en fonction du débit de percolation

Quant aux cations majeurs, ils ne semblent pas non plus être influencés par le débit. La Figure 3.11 qui présente le comportement du calcium à trois débits différents est représentative du comportement des autres cations car la concentration lixiviée de chacun des cations ne semble pas corrélée au débit d'écoulement (ANNEXES D.1 à D.3).

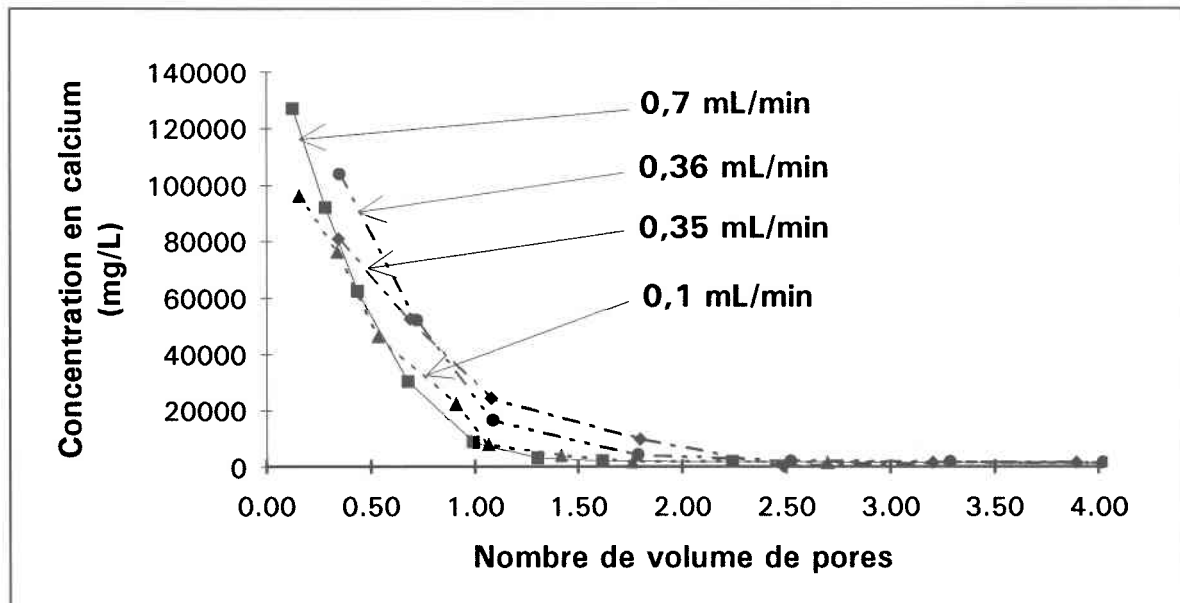


Figure 3.11 Lixiviation du calcium dans le mélange brut à trois débits de percolation.

Au terme de cette expérience, il apparaît qu'un débit d'entrée variant de 0,1 à 0,7 mL/min ne semble pas influencer la lixiviation des métaux lourds, des anions et des cations majeurs présents dans le mélange brut (ANNEXES D.1 à D.3). En revanche l'expérience réalisée en duplicata montre qu'il y a une assez grande variabilité dans l'expérience qui peut être expliquée par une mauvaise homogénéité des échantillons.

Le choix du débit a donc été basé sur sa variabilité dans le temps. En effet, il est important que le débit d'écoulement soit constant, d'une part pour limiter les "effets chocs" et d'autre part pour que les expériences menées en duplicata soient comparables. Étant donné que les débits de 0,7 et 0,1 mL/min présentaient de grandes variations (ANNEXES D.1 à D.3), un débit de fonctionnement de 0,35 mL/min a été choisi. De plus, il correspond à la conductivité hydraulique du mélange de cendres volantes et de chaux usée.

3.4.2 Lixiviation des métaux dans les mélanges brut et traité

Des essais en colonnes ont été réalisés afin de déterminer le comportement des métaux lourds présents dans le mélange brut et le mélange traité lors de leur enfouissement. Deux colonnes de mélange brut et trois colonnes de mélange préalablement lavé six fois à l'eau ont été alimentées par une eau désionisée et acidifiée à pH 4,4 à un débit moyen de 0,4 mL/min (mélange traité). Les résultats de lixiviation du mélange brut et du mélange traité sont donnés en ANNEXE E.

Deux colonnes de mélange brut, soumises aux mêmes conditions de fonctionnement, ont permis d'étudier la lixiviation du mélange brut en duplicatas; il s'agit des séries **S5M-A** et **S5N-A**. Trois colonnes de mélange lavé six fois à l'eau (mélange traité) ont permis d'étudier la lixiviation du mélange traité en triplicatas. Il s'agit des séries **S6M-B**, **S6N-B** et **S6P-B**.

Pour chaque série, les renseignements suivants sont reportés en ANNEXES E.1 à E.5 : la date et l'heure du prélèvement, le volume recueilli, le débit d'écoulement moyen, le pH, le POR, la conductivité ainsi que la dilution de l'échantillon. Le volume cumulé a été

calculé afin d'exprimer les concentrations lixiviées versus le nombre de volume de pores. Cette unité qui correspond au volume du percolat divisé par le volume de vide de la colonne permet de s'affranchir de la taille de la colonne et ainsi de pouvoir comparer les résultats avec d'autres études (volume de pores = 32 mL pour la colonne de mélange brut et 30 mL pour la colonne de mélange traité). Pour chaque série, les concentrations des éléments suivants sont aussi reportées dans les ANNEXES E.1 à E.5 : Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Fe, Al, Ca, K, Na, S, Si, Cl, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} .

Dans un premier temps, nous allons nous attacher au comportement du mélange brut dans le temps. Les Figures 3.12, 3.13 et 3.14 donnent l'allure de la lixiviation des éléments majeurs, des anions et des principaux métaux lourds. Sur chaque figure sont reportés les résultats pour les séries S5M-A et S5N-A. Comme ces deux séries ont été effectuées dans les mêmes conditions, la comparaison des résultats devrait nous renseigner sur la variabilité de l'expérience.

La Figure 3.12 montre le comportement des principaux éléments lixiviés dans les colonnes de mélange brut. Ces éléments sont le calcium, le potassium, le sodium et les chlorures. Il apparaît que la lixiviation de ces éléments est très rapide, elle survient en effet en moins de deux volumes de pores. De plus, cette lixiviation est très importante pour les chlorures et le calcium. Dans le premier percolat, les concentrations de chlorures sont de l'ordre de 280 g/L et pour le calcium de l'ordre de 130 g/L. Il est probable que ces deux composés proviennent de la solubilisation rapide de la chaux usée (les chlorures liés à la chaux proviendraient de la neutralisation à l'acide chlorhydrique). Le sodium et le potassium sont aussi rapidement lixiviés, mais en concentrations plus faibles (10 g/L environ). La comparaison des résultats pour les séries S5M-A et S5N-A dénote une certaine variabilité dans l'expérience. La variation de la concentration lixiviée est de l'ordre de 10%. Cette expérience menée à long terme (70 années simulées) montrent qu'il n'y a pas d'augmentation par la suite. En fin d'expérience, les concentrations sont de l'ordre de la centaine de mg/L pour le calcium, de la dizaine de mg/L pour les chlorures et du mg/L pour le sodium et le potassium.

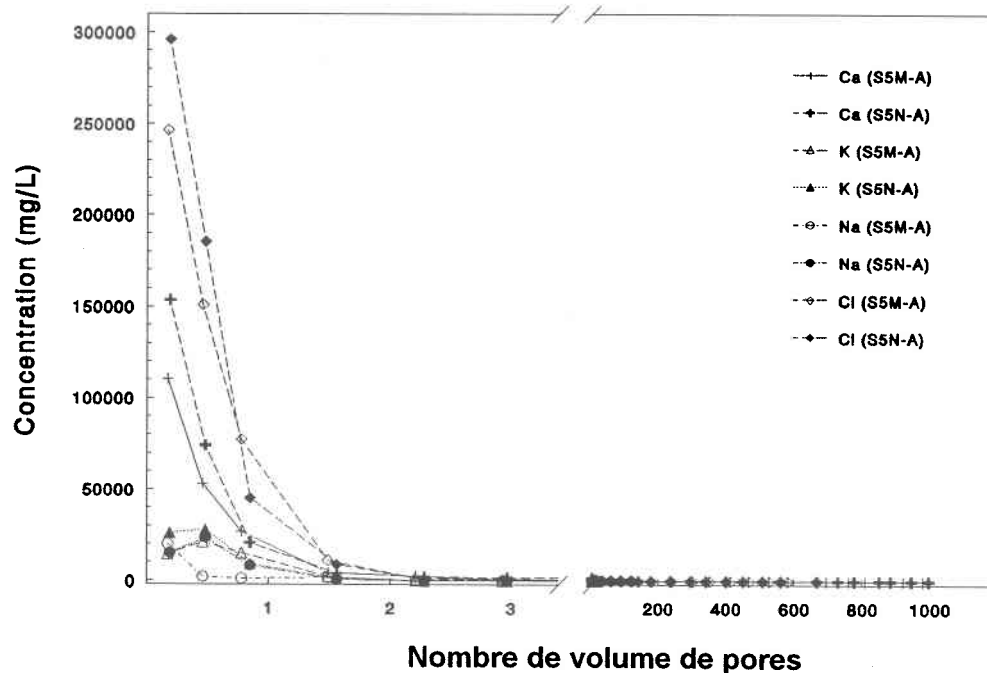


Figure 3.12 Lixiviation du calcium, du potassium, du sodium et des chlorures dans le mélange brut.

Sur la Figure 3.13 sont reportées les allures de la lixiviation des sulfates et des carbonates. Les nitrates et les phosphates ont aussi été analysés, mais les teneurs en nitrates étaient de l'ordre du mg/L et les phosphates étaient sous la limite de détection. C'est pourquoi ces deux éléments ne sont pas représentés sur la Figure 3.13. Les sulfates ont un comportement très différent des chlorures. Les chlorures étaient solubilisés en dedans de deux volumes de pores, alors que les sulfates ont atteint un maximum de solubilisation au deuxième volume de pores. La concentration des sulfates a ensuite diminué lentement dans le temps. Les concentrations lixiviées sont, de plus, très différentes. En effet, la concentration maximale recueillie était de 300 000 mg/L pour les chlorures alors qu'elle est de 800 mg/L pour les sulfates. Quant aux carbonates, ils sont faiblement (100 mg/L au maximum) mais rapidement lixiviés. Au départ ils présentent la même allure que les chlorures mais, alors que les chlorures diminuent au cours du temps, les carbonates augmentent légèrement entre 200 et 600 volumes de pores.

La variabilité des résultats est faible pour les carbonates, les séries S5M-A et S5N-A donnent des résultats comparables. Il en est de même pour les sulfates sauf pour le maximum de solubilité (pour la série S5N-A, le pic des sulfates est de 840 mg/L alors que pour la série S5M-A, le maximum est de 570 mg/L).

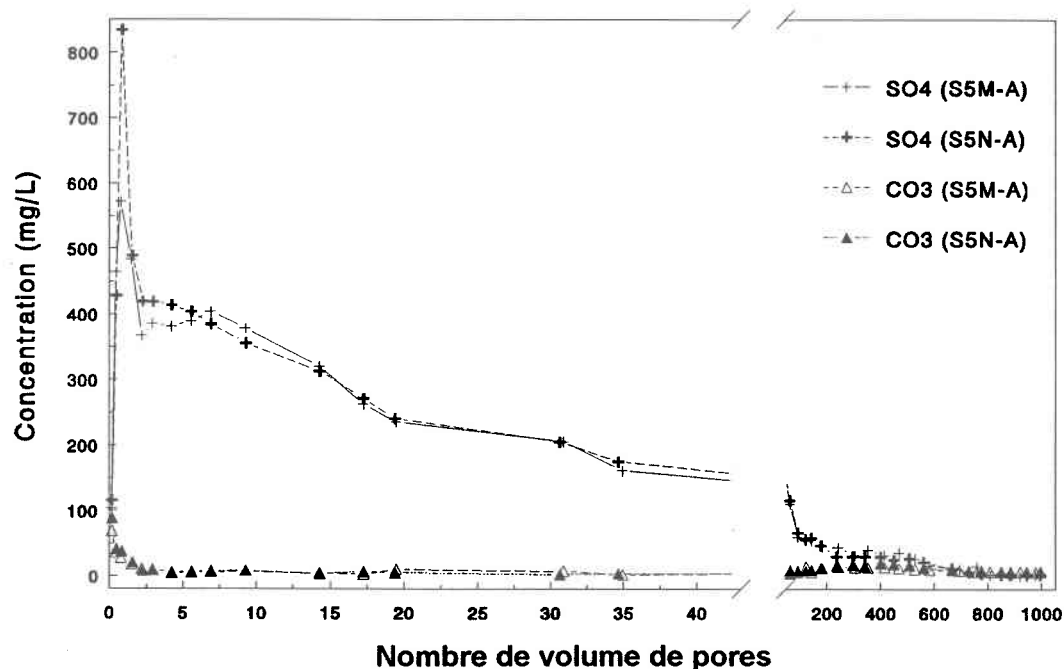


Figure 3.13 Lixiviation des sulfates et des carbonates dans le mélange brut.

Les métaux lourds présentent la même allure que les chlorures, le calcium, le potassium et le sodium (Figure 3.14), soit une lixiviation très rapide et importante. En dedans d'un volume de pores, le zinc, le plomb, le cadmium ainsi que le cuivre et le chrome (ANNEXE E.1 et E.2) sont fortement solubilisés. Dans les premiers percolats les concentrations maximales sont de 880 mg/L de zinc, 260 mg/L de plomb et 40 mg/L de cadmium, soit des concentrations très élevées pour l'environnement. Il apparaît déjà que la disposition du mélange de cendres volantes et de chaux usée aura un effet néfaste sur l'environnement.

La variabilité de l'expérience est de l'ordre de 10%. Cette variabilité peut être due à deux choses. La première est l'homogénéité du mélange et la deuxième est le débit d'écoulement qui n'est pas exactement identique pour les deux séries (voir ANNEXES

E.1 et E.2). Il est quand même important de noter que les résultats des séries S5M-A et S5N-A se confirment globalement pour tous les éléments.

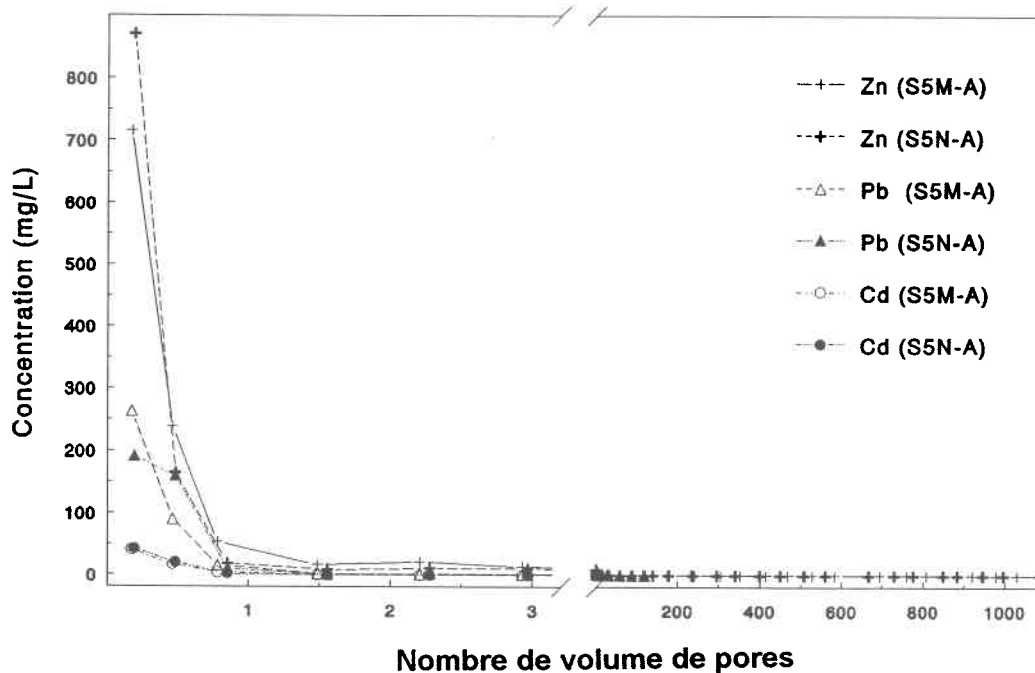


Figure 3.14 Lixiviation du plomb, du zinc et du cadmium dans le mélange brut.

Les résultats de la lixiviation du mélange traité sont présentés sur les Figures 3.15, 3.16, 3.17. Le traitement consistait à six lavages à l'eau successifs dans le but d'enlever la fraction soluble des métaux afin que ces derniers ne soient pas lixiviés lors de leur enfouissement.

La Figure 3.15 représente la lixiviation du calcium pour les séries S6M-B et S6N-B et la lixiviation du potassium et du sodium pour la série S6M-B. Pour ces derniers, seuls les résultats d'une série sont présentés par soucis de clarté du graphique et parce que les résultats de la série S6N-B sont semblables (ANNEXE E.4). Il apparaît que les lavages à l'eau ont un effet important sur la lixiviation des cations majeurs. En effet, les concentrations lixiviées du mélange traité sont beaucoup plus faibles que celles du mélange brut (Figure 3.12). Par exemple, le mélange brut lixivait 130 g/L de calcium alors que la quantité lixiviée du mélange traité est de 1 g/L, soit 130 fois moins. Il en est

de même pour le potassium et le sodium. Dans les premiers percolats, la concentration de calcium diminue assez rapidement, de 1,1 g/L à 0,4 g/L, puis décroît de façon plus douce. Après 1000 volumes de pores des teneurs de 50 mg/L sont encore solubilisées. Le potassium décroît rapidement durant les premiers volumes de pores de 200 mg/L à 0,1 mg/L. Le sodium décroît aussi rapidement de 50 mg/L à 1 mg/L mais augmente légèrement par la suite jusqu'à 25 mg/L.

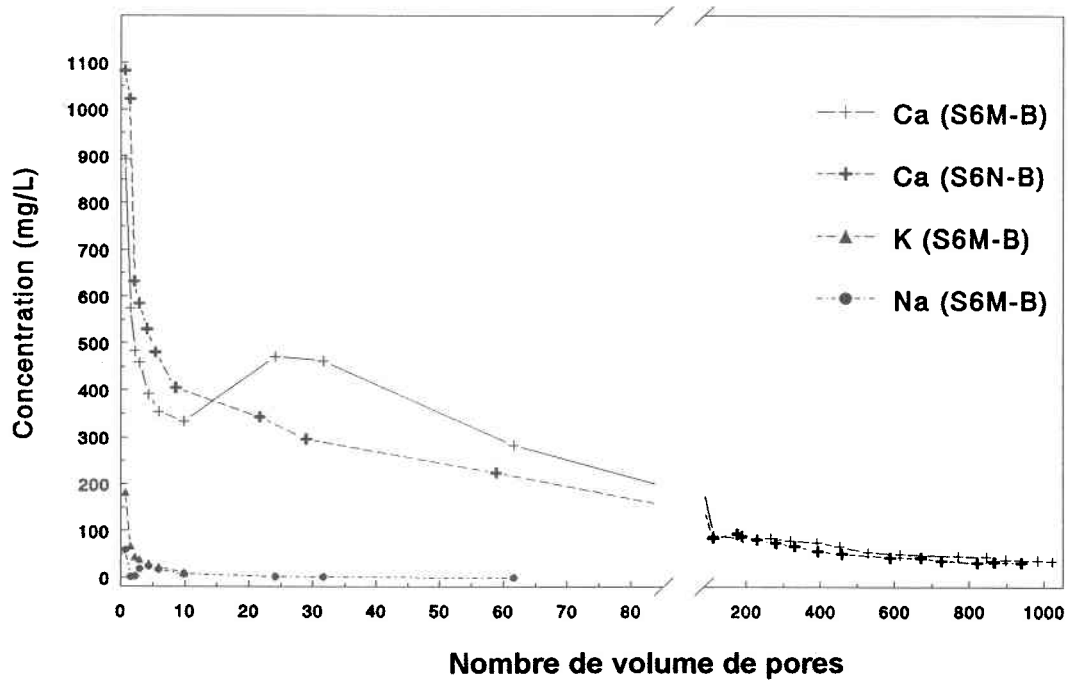


Figure 3.15 Lixiviation du calcium, du potassium et du sodium dans le mélange traité.

La Figure 3.16 représente la lixiviation des anions majeurs dans le mélange traité. Seules sont reportées les concentrations des chlorures, sulfates et carbonates car les concentrations des nitrates étaient très faibles et celles des phosphates étaient sous la limite de détection. Là encore, on note que les lavages à l'eau ont pour effet de diminuer les concentrations lixiviées notamment pour les chlorures et les carbonates. Dans le mélange brut les concentrations lixiviées de chlorure étaient de l'ordre de 300000 mg/L, alors qu'elles sont de 700 mg/L dans le mélange traité. Les carbonates, quant à eux, étaient de l'ordre de 100 mg/L dans le mélange brut et sont de l'ordre de 5 mg/L dans le mélange traité. Il est à remarquer que leurs concentrations restent constantes dans le

temps (10 mg/L environ). Les sulfates sont les seuls anions à conserver des teneurs très élevées dans les percolats. En début d'expérience les concentrations sont de 500 mg/L, ce qui est comparable au pic de concentration obtenu dans le mélange brut (Figure 3.13). Il est à noter une similitude dans l'allure des courbes de lixiviation du calcium et des sulfates. Ceci est particulièrement visible pour la série S6M-B. Lorsque l'on décrit la courbe du calcium, on note une diminution de concentration jusqu'à 10 volumes de pores, puis une augmentation jusqu'à 24 volumes de pores, et à nouveau une diminution. Or la courbe des sulfates présente exactement la même allure. Ce résultat présume que la chimie du calcium est liée à la chimie des sulfates. Après 1200 volumes de pores, les concentrations lixiviées des différents anions sont très faibles.

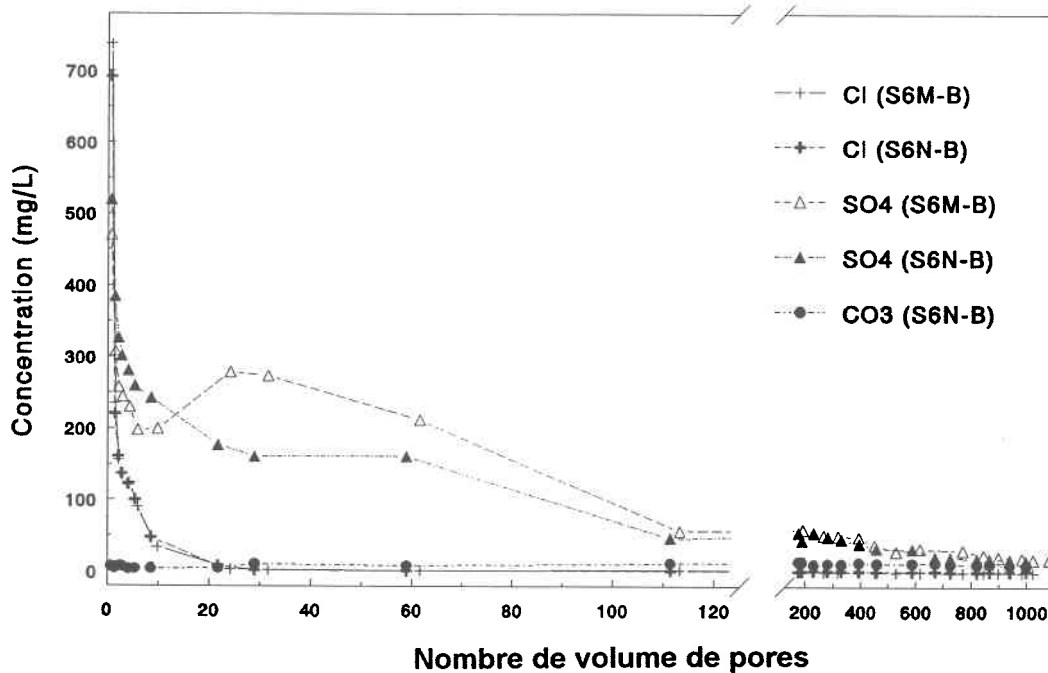


Figure 3.16 Lixiviation des chlorures, des sulfates et des carbonates dans le mélange traité.

L'effet des lavages est particulièrement marqué sur la lixiviation des métaux lourds. En effet, les concentrations recueillies sont très faibles même dans le premier percolat. Les concentrations de zinc sont de l'ordre de 0,4 mg/L, les concentrations de plomb de 1 mg/L avec une rapide décroissance et les concentrations de cadmium sont sous la limite

de détection (0,002 mg/L). Il s'agit d'une diminution de la pollution d'un facteur 20000 pour le cadmium, 2000 pour le zinc et 300 pour le plomb.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec les normes sur les déchets solides (MENVIQ, 1989) qui fixent des valeurs limites pour les lixiviats des sites d'enfouissement de 1 mg/L pour le zinc et de 0,1 mg/L pour le plomb et le cadmium. Il apparaît que le zinc et le cadmium sont sous la norme et que le plomb est légèrement supérieur à la norme.

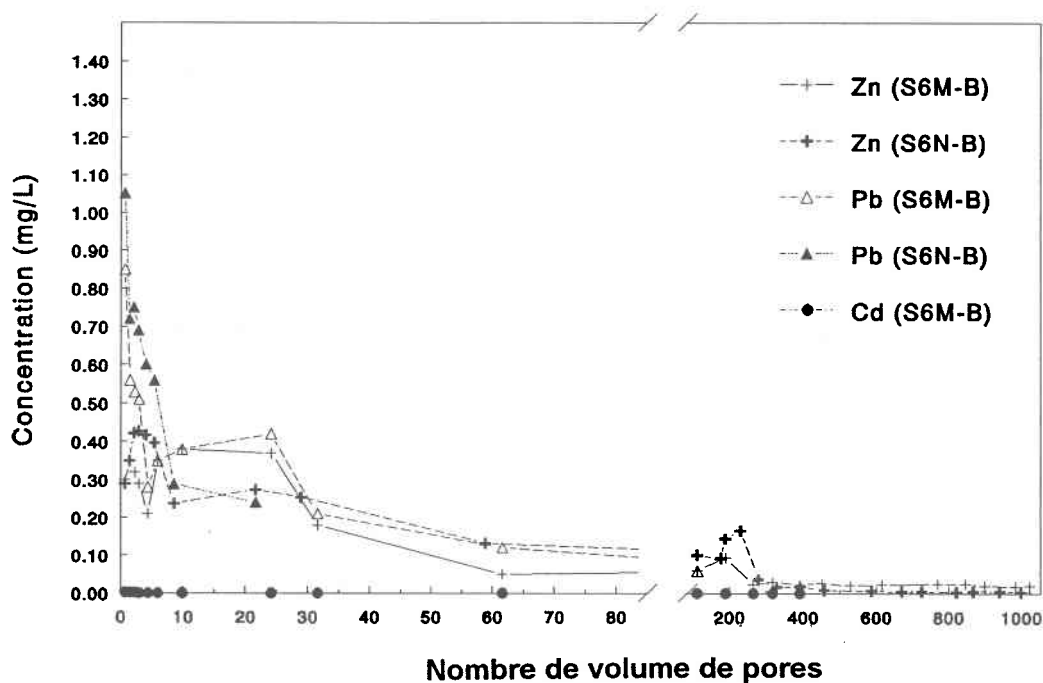


Figure 3.17 Lixiviation du zinc, du plomb et du cadmium dans le mélange traité.

Un paramètre très important dans les équilibres chimiques est le pH. En effet, selon la valeur du pH, les métaux présents dans le mélange seront solubles ou insolubles. La Figure 3.18 donne le pH des lixiviats des colonnes de mélange brut (S5M-A et S5N-A) et les colonnes de mélange traité (S6M-B et S6N-B).

Pour le mélange brut, le pH des premiers percolats est basique (pH = 11,5). Il augmente pour atteindre un maximum de 12,8 après 3 volumes de pores. Puis il décroît pour se stabiliser autour de pH 9 - pH 10. Theis et gardner (1992) attribuent l'augmentation

initiale du pH à la solubilisation initiale des acides condensés à la surface des particules. D'après eux, les acides comme HCl, H₂SO₄ et CO₂(g) sont les derniers à se déposer à la surface des particules et donc les premiers à être lixiviés. Le pH du mélange traité ne présente pas la même allure. Le pH initial est de 12 puis il décroît pour se stabiliser à pH 10. Il est à remarquer qu'après 1200 volumes de pores, le pH du mélange traité est plus élevé que celui du mélange brut (différence de pH = 0,5). Les deux Figures 3.18 et 3.19 présentent une forte baisse de pH à 1000 volumes de pores. Cette baisse est due à une mauvaise mesure du pH. En effet, dans ce cas le percolat a été recueilli dans un béccher de 4 litres ouvert à l'atmosphère et il est probable que le contact avec le CO₂ de l'air ait engendré cette baisse. Par la suite, la mesure du pH a été effectuée sur un petit échantillon de lixiviat 5 minutes au maximum après sa récolte.

Ces résultats montrent que le pouvoir tampon du mélange brut ainsi que du mélange traité est important. De plus, la stabilité du pH en fin d'expérience laisse supposer que les mélanges brut et traité seront très stables dans le temps.

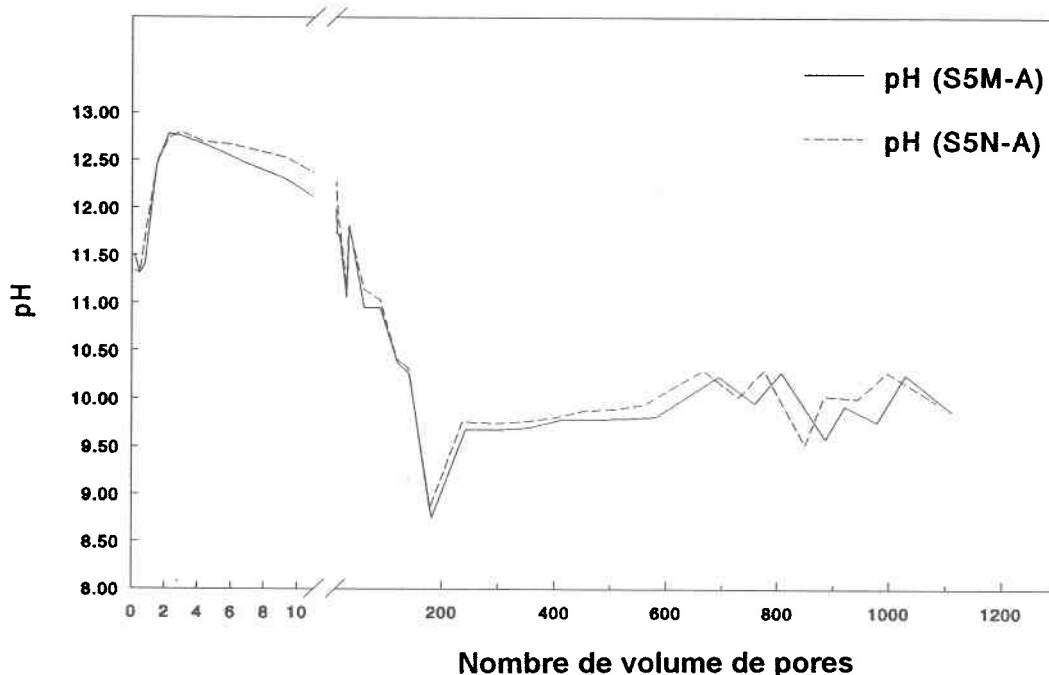


Figure 3.18 pH du lixiviat des colonnes de mélange brut (S5M-A, S5N-A).

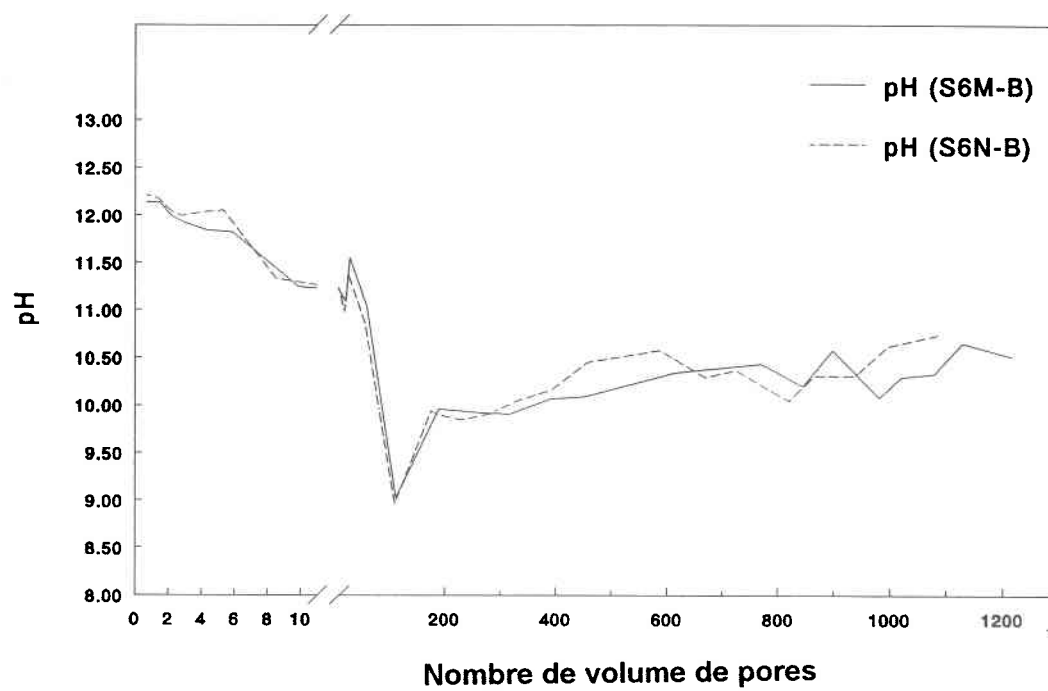


Figure 3.19 pH du lixiviat des colonnes de mélange traité (S6M-B, S6N-B).

4 DISCUSSION DES RÉSULTATS

4.1 Caractérisation des résidus d'incinération

4.1.1 Propriétés physiques

4.1.1.1 Teneur en eau

Le mélange de chaux usée et de cendres volantes a une faible teneur en eau (1,2%). Les cendres volantes sont produites lors du processus d'incinération qui a lieu à 1000°C, elles ne contiennent donc pas beaucoup d'humidité. Quant à la chaux usée, elle est ajoutée sous forme d'une poudre fine. C'est pourquoi la teneur en eau est si faible.

4.1.1.2 Teneur en résidus volatils

La teneur en résidus volatils est aussi très faible (2%). Cette teneur indique que l'incinération est efficace, elle élimine la quasi totalité des composés organiques. Ce résultat est intéressant car il indique, qu'après l'enfouissement du mélange, l'activité bactérienne sera très faible. En effet, ce milieu, pauvre en matière organique et très basique, est peu propice au développement des micro-organismes. Cette remarque est vraie dans le cas où le mélange de cendres volantes et de chaux usée est enfoui seul, dans des cellules connues sous le terme anglais "monofill" et non mélangé aux déchets urbains comme c'est actuellement le cas à Québec.

4.1.1.3 Masse volumique

La masse volumique est de l'ordre de 0,51 g/cm³. Cette faible densité est due principalement aux particules de cendres volantes qui ont des tailles diverses allant du micromètre au centimètre. La chaux usée, de plus faible granulométrie, est plus dense.

De par cette faible densité, la gestion du mélange présente deux problèmes. Le premier est que les cendres auront tendance à s'envoler lors de leur transport. Pour palier à ce problème, le mélange est mouillé avant son transport. Le deuxième est que le mélange prend beaucoup de place dans les dépotoirs. Deux des avantages du traitement à l'eau sont l'obtention de cendres mouillées de plus grande densité ($0,57 \text{ g/cm}^3$).

4.1.1.4 Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique d'un matériau est un paramètre important car elle renseigne sur la vitesse d'écoulement d'un fluide à travers ce matériau. Pour notre étude en colonne, il était nécessaire de connaître la conductivité hydraulique du mélange pour savoir d'une part si la vitesse d'écoulement que l'on imposait était réaliste et d'autre part pour éviter le colmatage de la colonne (cas où l'on impose une vitesse d'écoulement très supérieure à la conductivité hydraulique). La mesure de la conductivité hydraulique s'est avérée très difficile et peu reproductible. Les variations étaient probablement dues à la création de chemins préférentiels.

Les valeurs de conductivité trouvées étaient de $0,6 \text{ m/j}$ pour le mélange brut et de $0,3 \text{ m/j}$ pour le mélange traité. D'après Rawls et Brakensiek (1989), ces valeurs de conductivités se situent entre le loam et le loam sableux. La conductivité hydraulique est deux fois moins élevée dans le mélange traité que dans le mélange brut. Ce résultat peut expliquer les problèmes obtenus pour les séries S5M-B et S5N-B. En effet, lors de ces expériences, deux colonnes de mélange brut et deux colonnes de mélange traité étaient alimentées de la même manière. Or le débit en sortie des colonnes de mélange traité était deux fois inférieur à celui du mélange brut. Sachant que la pompe péristaltique ne permettait pas d'imposer un débit constant, la perte de charge dans le mélange traité devait être deux fois plus grande que dans le mélange brut. La perte de charge peut être reliée à la conductivité hydraulique. En effet, plus la conductivité est faible, et plus la résistance au passage du fluide est grande provoquant une perte de charge importante. Pour régler ce problème, des essais avec les colonnes de mélange traité ont été stoppés. D'autres colonnes ont ensuite été préparées et alimentées par un tuyau de diamètre supérieur, délivrant un débit deux fois plus grand (S6M-B, S6N-B). Ainsi les débits de sortie de toutes les colonnes étaient du même ordre.

4.1.1.5 Volume de pores

L'avantage d'exprimer les résultats de lixiviation en fonction du nombre de volume de pores est qu'il les affranchi de la taille des colonnes. En effet, un volume de pores correspond à la quantité d'eau ayant percolé à travers un volume de colonne.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats, il est intéressant de ramener le nombre de volume de pores au nombre d'années simulées en sachant qu'il tombe en moyenne 1067 mm d'eau par année dans la région de Québec (MENVIQ, 1993). Le Tableau IV.1 donne la correspondance entre le nombre d'années simulées et le nombre de volume de pores pour les colonnes de mélange brut et traité.

Tableau IV.1 Correspondance entre le nombre de volume de pores et le temps simulé.

Nombre de volume de pores	Temps simulé
1	20 jours
2	40 jours
3	60 jours
10	200 jours
20	1 ans
40	2 ans
60	3 ans
80	4 ans
100	5 ans
200	10 ans
400	20 ans
600	30 ans
800	40 ans
1000	50 ans
1200	60 ans

4.1.2 Propriétés chimiques

4.1.2.1 Composition chimique

Les cendres volantes sont riches en calcium (130 g/kg) et en aluminium (100g/kg). Ces deux éléments ont en commun qu'ils sont abondants dans la lithosphère. On trouve en

effet 3,4% de calcium sous forme de carbonates dans l'aragonite, les roches calcaires et sous forme de sulfate dans l'anhydrite et le gypse (Greenwood et Earnshaw, 1984). L'aluminium, largement distribué dans les roches ignées, représente 7,4% de la lithosphère (Greenwood et Earnshaw, 1984). La grande teneur en aluminium dénote la présence importante de cannettes et de films d'aluminium dans les déchets incinérés. Les autres composés comme le potassium, le sodium et le fer ont des teneurs de l'ordre de 30 g/kg et les teneurs de magnésium et de phosphore sont faibles (<8 g/kg). Les teneurs de silice obtenues par digestion sont inexactes car la dernière étape de la digestion nécessitait l'ajout d'acide fluorhydrique qui forme un gaz avec la silice (SiF_4). Les valeurs reportées dans l'ANNEXE B sont donc sous-estimées. Dans le tableau des oxydes (Tableau 3.5), le SiO_2 est l'oxyde majeur dans les cendres volantes (19,8%). On peut donc estimer la concentration de la silice dans les cendres volantes à 200 g/kg. Cette silice provient principalement de l'incinération des verres.

Les deux principaux métaux lourds présents dans les cendres volantes sont le zinc (24 g/kg) et le plomb (5 g/kg). Les autres métaux comme le cadmium, le cuivre, le chrome, le manganèse et le nickel sont faiblement présents, ils ont des teneurs inférieures à 1 g/kg. Les teneurs en cadmium sont faibles en valeur relative mais importantes en valeur absolue car c'est un élément très toxique pour l'environnement. D'après la théorie de Klein et al. (1975), le cadmium, le plomb, le cuivre et le zinc devraient se trouver dans les cendres volantes car leurs températures de volatilisation sont inférieures à la température de combustion (1000°C). Le chrome et le nickel devraient être répartis dans les cendres de grille et dans les cendres volantes. Le manque de données sur la composition des cendres de grilles ne permet pas de vérifier cette théorie car on ne peut pas savoir si, par exemple, la faible teneur en cadmium est due à sa faible présence dans les déchets ou à une plus grande répartition dans les cendres de grille. Les résultats de lixiviation en colonne peuvent néanmoins donner un indice car les métaux qui sont volatilisés puis condensés à la surface des particules de cendres volantes devraient être les premiers à se solubiliser. Lors des tests, le zinc, le plomb et le cadmium ont été fortement solubilisés, ils feraient donc partie de la classe 2 selon Klein et al. (1975) (voir section 1.2.4). En revanche, le cuivre, le chrome et le nickel sont faiblement lixiviés, ils seraient donc présents dans la matrice des particules (classe 1). Ces résultats ne sont pas entièrement en accord avec la théorie de Klein et al. (1975) pour le cuivre. Linak et

Wendt (1993) ont apporté des modifications à la théorie précédente. D'après eux, il faut tenir compte de la spéciation du métal et non de sa forme élémentaire. Wu et Biswa (1993) ont développé un modèle de prédiction pour déterminer la spéciation des métaux dans les conditions standard d'incinération. Selon le modèle, le cadmium reste sous forme élémentaire, le chrome forme des oxydes et le plomb forme des composés chlorés. Linak et Wendt (1993) ont montré que la forme chlorée du plomb est plus volatile que sa forme élémentaire. Le chrome qui a tendance à former des oxydes sera moins volatil que le plomb car la forme oxydée des métaux a une pression de vapeur inférieure à la forme chlorée. D'après Linak et Wendt (1993), il est difficile de prédire le comportement des métaux en présence des chlorures, car il y a une compétition possible avec les ions hydrogènes et entre les métaux eux même.

Dans notre cas, le zinc, le plomb et le cadmium sont plus solubles que le cuivre, le chrome et le nickel. À ce stade, deux hypothèses peuvent être formulées. La première est que le zinc, le plomb et le cadmium sont sous des formes plus volatiles que le cuivre, le chrome et le nickel. Ainsi, lors de l'incinération, ils sont volatilisés puis se condensent à la surface des particules de cendres volantes. La deuxième est qu'une partie de ces métaux, non retenue par les filtres électrostatiques, vient s'adsorber sur la chaux. Cette dernière étant très soluble dans l'eau, le zinc, le plomb et le cadmium sont donc facilement solubilisés. Le Tableau IV.2 montre que cette deuxième hypothèse pourrait être fondée car il apparaît que les métaux peu lixiviés sont faiblement présents dans la chaux usée (Cr, Ni). Néanmoins cette remarque ne s'applique pas pour le cuivre. Mais il est connu que le cuivre ne se solubilise pas lorsque le POR est inférieur à 200 mV ce qui est le cas ici. Il a tendance à former Cu_2S ou Cu° (Theis et Hayes, 1980).

Hjelmar a réalisé des essais en colonne avec un mélange de cendres volantes et de cendres de grille. Leur étude montre que la lixiviation du plomb, du zinc et du cadmium est très faible (< 0,02 mg/L). En revanche Cernushi et al. (1980) ont réalisé le même type d'expérience mais avec des colonnes remplies d'un mélange de cendres volantes et de résidu de neutralisation des gaz acide. Ils ont constaté une lixiviation importante de zinc et de plomb. Ils ont aussi noté une importante lixiviation de zinc, de plomb et de cadmium provenant des colonnes de cendres volantes seulement. Il est donc difficile de donner la

tendance générale de la solubilisation des métaux lourds dans les résidus d'incinération, car chaque résidu semble un cas particulier.

La chaux usée $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contient principalement du calcium (320 g/kg) et du soufre. Le soufre provient possiblement de la neutralisation de l'acide sulfurique. Il en est de même pour les chlorures qui proviennent de la neutralisation à l'acide chlorhydrique. Dans ce processus, les ions hydrogènes des acides se neutralisent avec les ions hydroxydes présents dans la chaux, tandis que les sulfates et les chlorures prennent les sites libérés par les hydroxydes pour former du CaSO_4 et du CaCl_2 .

Tableau IV.2 Concentrations des métaux lourds dans les cendres volantes, la chaux usée et dans le lixiviat des colonnes de mélange.

	Cendres volantes (mg/kg)	Chaux usée (mg/kg)	Teneur totale lixiviée (mg/kg)
Zn	22270	1360	338
Pb	4722	507	86
Cd	373	34	14
Cu	908	61	1
Cr	968	6,2	0,2
Ni	71	1,7	ND

ND = non détecté

4.1.2.2 pH lors de la mise en solution

La basicité de la chaux (pH = 12,22) s'explique facilement car, au contact de l'eau, la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se dissocie en Ca^{2+} et OH^- . En revanche la basicité des cendres volantes (pH = 11,63) est plus surprenante car Sawell et Constables (1988) donnent une gamme de pH pour les cendres volantes allant de pH 6,24 à pH 10,26. Theis et Gardner (1990) ont deux arguments pour expliquer le caractère basique des cendres volantes. D'une part, ils disent que les acides comme CO_2 , H_2SO_4 et HCl ne se retrouvent pas

dans les cendres, ils sont volatilisés puis neutralisés en fin de procédé par la chaux. D'autre part, ils attribuent la basicité à la solubilisation des oxydes de calcium. En effet, CaO est un oxyde basique qui se dissout très facilement dans l'eau pour donner un dihydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui est une base forte (Charlot, 1983). La forte teneur en oxyde de calcium CaO qui représente 25,5% en poids du mélange brut (voir Tableau III.5) peut donc expliquer la réaction basique lors de la mise en solution.

4.1.2.3 Pourcentages des différents oxydes dans les mélanges brut et traité

Les principaux oxydes présents dans le mélange brut sont le SiO_2 et le CaO ainsi que le Al_2O_3 . Après les six lavages à l'eau, la proportion de CaO, K_2O et Na_2O diminue alors que la proportion des autres oxydes augmente. Ceci s'explique par la solubilité des différents oxydes dans l'eau. La chaux vive (CaO) et l'oxyde de potassium sont très solubles dans l'eau et l'oxyde de sodium se décompose facilement. C'est pourquoi leur proportion diminue après les 6 lavages à l'eau. Le périclase (MgO) et le P_2O_5 se décomposent aussi mais en faible quantité. Quant aux SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 et MnO , ils sont insolubles (Astle et Beyer, 1987). Lors des lavages à l'eau (voir Figure 3.5), 55% du calcium, 95% du potassium et 70% du potassium sont solubilisés tandis que la silice, l'aluminium, le fer et le phosphore sont faiblement solubilisés. Ces résultats corroborent donc les données précédentes.

4.1.2.4 Capacité de neutralisation de l'acide

La Figure 3.3 montre que la capacité de neutralisation de l'acide du mélange brut et du mélange traité est très importante. En effet, la quantité d'acide nitrique à rajouter pour diminuer le pH à 7 est de 600 méq/L. Sachant que les pluies sur une année contiennent en moyenne 63,3 $\mu\text{éq/L}$ d'acide (MENVIQ, 1993), 550 méq/L correspondent donc à 10000 années si toute la pluie percole verticalement et que un mètre de pluie par année percole à travers un mètre de cendres. Comme une bonne partie de l'eau ruisselle en surface, la durée risque d'être allongée. Les métaux atteignent leur maximum de solubilité à des pH voisin de 5-6, ils seront donc très stables dans le temps.

4.2 Tests de lixiviation

Le test de lixiviation actuellement appliqué au Québec est le test sur les déchets dangereux (MENVIQ, 1988) appelé ici test de lixiviation acide. Lorsque le mélange brut est soumis à ce test, le cadmium dépasse la norme sur les déchets dangereux (Tableau IV.3). Ces résultats ne sont pas cohérents avec les résultats de Tincelin (1993) qui a soumis le même mélange, prélevé à une autre date mais au même endroit, à ce même test de lixiviation. Elle trouvait en effet que le zinc dépassait de beaucoup la norme (290 mg/L). De plus en appliquant le test de lixiviation neutre, elle notait une forte solubilisation du plomb (105 mg/L) alors qu'en appliquant ce même test, 8,6 mg/L de plomb était lixivié dans la présente étude. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que Tincelin (1993) avait utilisé une chaux qui était très concentrée en métaux.

Ces premiers résultats indiquent que deux facteurs peuvent influencer les résultats de lixiviation. Il s'agit de la variation temporelle de la composition des résidus d'incinération ainsi que de la spéciation des métaux dans ces résidus. Ces deux points sont liés à la nature des déchets qui sont incinérés et aux conditions de fonctionnement de l'incinérateur (par exemple la température de combustion).

En regard des normes sur les déchets dangereux, le mélange de cendres volantes et de chaux usée est donc un déchet dangereux. Les trois métaux qui posent problème sont le zinc (Tincelin, 1993), le cadmium (test de lixiviation acide) et le plomb (test de lixiviation neutre). En revanche, après six lavages à l'eau, le mélange traité est conforme aux normes sur les déchets dangereux du MENVIQ. Ce résultat est très intéressant car selon les règlements, le mélange traité peut être enfoui dans un site régulier.

Aux États-Unis il n'y a pas encore de normes sur les résidus d'incinération. Il nous est pourtant apparu intéressant de soumettre les mélanges brut et traité aux normes américaines (TCLP) car le Canada tend à uniformiser ses normes avec les États-Unis. Au vu des résultats (Tableau IV.3), il apparaît que le TCLP est très agressif. Soumis au TCLP, le mélange brut solubilise une grande quantité de zinc (425 mg/L), de plomb (16,1 mg/L) et de cadmium (10,5 mg/L). Dans le mélange traité une grande quantité de zinc (358 mg/L) et de cadmium (8,5 mg/L) est solubilisée mais beaucoup moins de plomb (0,52 mg/L). En regard des normes américaines, le mélange brut est considéré comme

déchet dangereux pour le plomb et le cadmium, le zinc n'étant pas soumis à une norme. Quant au mélange traité, il est aussi classifié comme déchet dangereux pour le cadmium.

La principale différence entre le test de lixiviation acide et le TCLP est le pH. Le test de lixiviation acide utilise comme milieu lixiviant, un tampon acétique à pH 4,5. Or le pH en fin de lixiviation est de 9 pour le mélange brut et de 9,7 pour le mélange traité. Ceci signifie que le tampon acétique utilisé n'est pas suffisant pour tamponner le mélange de cendres volantes et de chaux usée. Lors de l'application du TCLP, comme le pH du mélange est supérieur à pH 5, le tampon utilisé est à pH 2,95. Là encore, le tampon n'est pas suffisant pour abaisser le pH à 2,95. Le pH est de 6,5 pour le mélange brut et de 6,7 pour le mélange traité. Néanmoins, le pH est suffisamment bas pour solubiliser le zinc, le plomb et le cadmium.

Tableau IV.3 Concentration des métaux dans le lixiviat lors des essais appliqués sur le mélange brut et le mélange traité ($\bar{X} \pm ET$, $n = 3$) et pH des lixiviats.

		Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	pH
Mélange brut	Test acide	0,9±0,6	3,3±2,8	3,5±3,6	ND	ND	ND	9±1
	Test neutre	8,6±0,9	0,02±0,004	1,7±0,5	ND	ND	ND	11,3±0,1
	TCLP	16,1	10,5	425	0,82	0,82	0,17	6,5
Mélange traité	Test acide	0,04±0,01	0,06±0,03	0,2±0,1	ND	ND	ND	9,7±0,5
	Test neutre	0,09±0,03	0,01±0,01	0,17±0,06	ND	ND	ND	11,4±0,1
	TCLP	0,52	8,5	358	0,22	0,22	0,16	6,7
Normes déchets dangereux*		5,0	2,0	10	5,0	10,0	10	4,5
Normes américaines (TCLP)		5,0	1,0	—	5,0	—	—	2,95

ND : non détecté

ET : écart type

* MENVIQ, 1988

4.3 Traitement du mélange brut

Six lavages à l'eau ont été réalisés sur le mélange de cendres volantes et de chaux usée. Durant ces lavages, les métaux lourds ont eu des comportements très différents. Le plomb était fortement solubilisé alors que le zinc et le cadmium l'étaient très faiblement (Figure 3.4). Pourtant, lorsque le même mélange était soumis à une eau acidifiée à pH 4,4 (essai en colonne), ces trois métaux se sont trouvés très fortement lixiviés.

Les prochains paragraphes visent à expliquer ces différences de comportement. Pour cela un modèle de calcul des équilibres chimiques (MINEQL) a été utilisé. L'usage du logiciel MINEQL est délicat dans le cas d'un résidu d'incinération car certaines hypothèses de base de MINEQL ne sont pas valides. En effet, il implique une force ionique maximale de 0,1 M alors que lors des lavages, la force ionique est quelque fois supérieure à 0,1 M. Par conséquent, il est probable que les résultats donnés par le modèle soient imprécis. MINEQL a toutefois été utilisé dans le but de donner un aperçu qualitatif de la spéciation des différents composés.

Pour utiliser le modèle il est important de poser les bonnes hypothèses de départ. La première hypothèse est qu'il n'y a pas de précipités dans l'eau de lavage. Cette hypothèse est réelle du fait que le surnageant recueilli a été filtré sur filtre nucléopores 0,4 μm . Cette faible porosité retient tous les précipités ainsi que la majorité des colloïdes. La deuxième hypothèse utilisée est que l'activité des éléments est égale à leur concentration (ce qui n'est pas le cas). Et la troisième hypothèse est que la solution n'est pas en contact avec l'atmosphère. Il est important d'éliminer l'action du $\text{CO}_2(\text{g})$ car, comme les eaux de lavage sont très basiques (pH = 12,5), le modèle calculerait une importante quantité de CO_2 gazeux dissoute à l'équilibre. Ceci impliquerait une surestimation de la concentration en carbonate dans la solution. En effet, dans la réalité, compte tenu que le temps de brassage lors des lavages n'est que de 2 minutes, le CO_2 de l'air n'a pas le temps de se dissoudre dans l'eau.

Avec ces hypothèses, le modèle a été utilisé en entrant les concentrations totales des différents composés mesurés (Ca, K, Na, Cl, NO_3 , SO_4 , CO_3 , Pb, Zn et Cd) et en reportant le pH du surnageant. Les différentes simulations sont présentées dans les ANNEXES F.1, F.2 et F.3.

Dans un premier temps, des simulations ont été réalisées pour interpréter le comportement des différents éléments dans le surnageant des lavages à l'eau. Afin d'alléger la discussion, seuls ont été considérés le premier et le sixième lavage.

Dans l'eau du premier lavage, le zinc est sous forme d'hydroxydes (Zn(OH)_4^{2-} et Zn(OH)_3^-). Il ne forme pas de complexes avec les chlorures, ni avec les sulfates et les carbonates. Le zinc est un composé amphotère; Zn(OH)_2 précipite vers $\text{pH} = 6,5$ (10^{-2} M) et se redissout vers $\text{pH} = 14$ (Charlot, 1983). Comme le pH de l'eau de lavage est de 12,4, le zinc sera faiblement lixivié. En effet, les formes hydroxydes du zinc sont très peu solubles à ce pH . Une simulation a été réalisée pour le lixiviat du sixième lavage pour mettre en évidence des éventuels changements de spéciation. Les résultats rapportés en ANNEXE F.1 montrent que le zinc est encore sous forme d'hydroxydes. Ce résultat s'explique en considérant que le pH de l'eau du sixième lavage est aussi très basique ($\text{pH} = 12,8$). Au terme de ces simulations il apparaît donc que le pH est le principal facteur régissant la solubilisation du zinc. Or, comme le pH des eaux des six lavages est inférieur au pH de dissolution des hydroxydes de zinc ($\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$), la lixiviation du zinc est très faible (1,2%, figure 3.4).

Tout comme le zinc, les simulations montrent que le **plomb** soluble est sous forme d'hydroxydes (Pb(OH)_4^{2-} et Pb(OH)_3^-). Le plomb est aussi un composé amphotère qui précipite à $\text{pH} 7,5$ (10^{-2} M) et se redissout vers $\text{pH} 13$ (Charlot, 1983). Pourtant, contrairement au zinc, le plomb est fortement solubilisé lors des lavages à l'eau : 20% du plomb au premier lavage (figure 3.4) et 35% du plomb après 6 lavages (figure 3.5). Cette différence est due aux pH de redissolution de l'hydroxyde de plomb ($\text{pH} 13$) et de l'hydroxydes de zinc ($\text{pH} 14$). En effet, le pH des eaux de lavages est de l'ordre de 12,5, soit un pH proche du pH de dissolution du $\text{Pb(OH)}_2(\text{s})$ mais pas du $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$.

Dans l'eau du premier lavage, le **cadmium** forme des complexes hydroxydes mais aussi chlorés dans un rapport semblable. Le cadmium a un comportement différent du zinc et du plomb, il ne présente pas de propriétés amphotères. Il précipite vers $\text{pH} 8$ (10^{-2} M) et se redissout à peine en milieu très alcalin sous forme de Cd(OH)_4^{2-} et Cd(OH)_5^{3-} (Charlot, 1983). Le pH de l'eau étant très basique, le cadmium sera donc faiblement solubilisé. La figure 3.4 corrobore ces résultats puisqu'au premier lavage, seulement 0,3% du cadmium est solubilisé.

Le **calcium** est le cation majeur dans le mélange de cendres volantes et de chaux usée, il est présent à raison de 192 g/kg. Lors des lavages basiques, le calcium est fortement solubilisé (35% au premier lavage et 55% après six lavages). La simulation sur MINEQL indique que dans l'eau du premier lavage, 3/4 du calcium est présent sous forme ionique et 1/4 sous forme d'hydroxyde CaOH^+ . Les concentrations en $\text{CaCO}_3(\text{aq})$ et $\text{CaSO}_4(\text{aq})$ sont très faibles. Les hydroxydes de calcium sont des bases fortes pour la deuxième dissociation et assez forte pour la première. D'ailleurs la basicité des cendres volantes est attribuée à leur grande concentration en calcium (section 4.1.2.2). Vers pH 13.5, le calcium précipite sous forme $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Charlot, 1983). Comme l'eau de lavage est à pH 12,4, une partie du calcium se trouve sous forme de CaOH^+ .

Il est intéressant de suivre l'évolution des anions hydroxydes, sulfates et carbonates au cours des 6 lavages (ANNEXE C). Il apparaît en effet que leurs concentrations restent constantes à chaque lavage. Ceci signifie qu'un cation contrôle la solubilité de ces trois anions. Ce cation n'est autre que le calcium. En effet, le calcul du produit de solubilité pour les phases $\text{CaSO}_4(\text{s})$, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ montre que l'eau de lavage est saturée en hydroxydes, en sulfates et en carbonates. La simulation sur MINEQL indique que 3/4 du calcium est sous forme ionique. Ces ions calcium ne proviennent pas de la dissolution des phases citées précédemment car il contrôle leur solubilité. Il provient plutôt de la dissociation du CaCl_2 . La figure 3.6 montre une importante concentration de chlorures dans l'eau du premier lavage (100 g/L). Ces chlorures proviennent de la neutralisation de l'acide chlorhydrique par la chaux qui engendre des composés de CaCl_2 . Les chlorures étant très solubles, les ions calcium liés aux chlorures se retrouvent donc dissociés.

La simulation sur MINEQL indique que le **sodium** et le **potassium** se trouvent à 99,8% sous forme ionique. Ces deux éléments ne forment pas de précipité avec les sulfates et les hydroxydes et seul le sodium peut précipiter avec les carbonates mais pas au pH très basique des eaux. Leur solubilité n'est donc pas contrôlée. La figure 3.5 montre que le potassium et le sodium sont très solubles lors des lavages basiques. Après six lavages, 92% du potassium et 70% du sodium présents dans le mélange sont solubilisés. Là

encore, cette grande solubilité peut être expliquée par la présence des chlorures. En effet, lors de la neutralisation de l'acide chlorhydrique, il est probable que les chlorures forment des sels KCl et NaCl.

La Figure 4.1 présente la concentration des anions solubilisés pendant les six lavages à l'eau. Les carbonates et les nitrates n'apparaissent pas sur le graphique à cause de leurs faibles concentrations. Les sulfates, dont la concentration est négligeable devant celle des chlorures aux 4 premiers lavages, sont lixiviés de manière constante car leur solubilité est contrôlée par le calcium. La concentration des chlorures présente une forme exponentielle décroissante. Au premier lavage, la concentration en chlorures est très élevée (0,81 éq/L) et au sixième lavage, elle n'est que de 0,02 éq/L. La comparaison de la Figure 4.1 et de la Figure 4.2 indique que les deux figures ont la même allure. Sur ces graphiques, les concentrations des anions majeurs (Figure 4.1) et des cations majeurs (Figure 4.2) sont reportées en aires cumulées afin de mettre en évidence le bilan de matière. En effet, comme les concentrations sont exprimées en éq/L, la somme des concentrations des anions devrait être égale à celle des cations. Au premier lavage, le bilan n'est pas équilibré, il y a un déficit de 0,02 éq/L en anions. En revanche le bilan est équilibré pour les 5 autres lavages. Globalement, cette comparaison montre que tous les ions principaux ont été pris en compte, la différence du premier lavage pouvant être attribuée aux imprécisions dans la mesure des chlorures et du calcium (la mesure des chlorure a nécessité une dilution de 10000 et la concentration en calcium était proche de la limite supérieur de la gamme de mesure à l'ICP). La Figure 4.2 montre que le calcium, le potassium et le sodium présentent, tout comme les chlorures, une allure exponentielle décroissante. Il apparaît donc que la solubilité des calcium, sodium et potassium est étroitement liée à celle des chlorures. Comme les chlorures proviennent principalement de la chaux usée, le calcium, le potassium et le sodium proviennent aussi de la chaux usée.

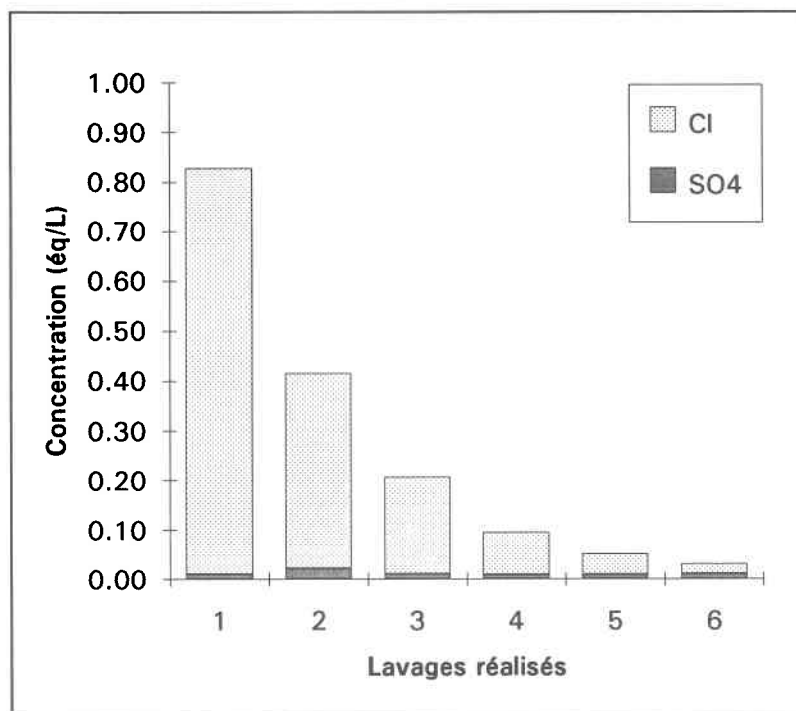


Figure 4.1 Concentration des chlorures et des sulfates solubilisés lors des six lavages du mélange brut.

En résumé, les simulations sur MINEQL ont permis de mettre en évidence que les cations majeurs (Ca, Na, K) présents dans les eaux de lavage sont issus de la chaux utilisée qui constitue 1/3 du mélange. Du fait de sa grande concentration dans la chaux et dans les eaux de lavage, le calcium contrôle la solubilité des sulfates, des hydroxydes et des carbonates. La solubilité des métaux lourds (Zn, Pb, Cd) n'est pas liée à la solubilité des chlorures comme les cations majeurs mais plutôt au pH. En effet au pH très basique des eaux de lavage (pH 12,8), ces métaux ne forment pas de complexes avec les chlorures mais avec les hydroxydes. À un tel pH, les hydroxydes de cadmium sont insolubles et les hydroxydes de zinc qui se dissolvent à pH 14, ne sont pas dissous à pH 12,8. Seul le plomb est solubilisé car le pH correspond au pH de dissolution des hydroxydes de plomb. C'est pourquoi le plomb est le seul métal solubilisé lors des lavages.

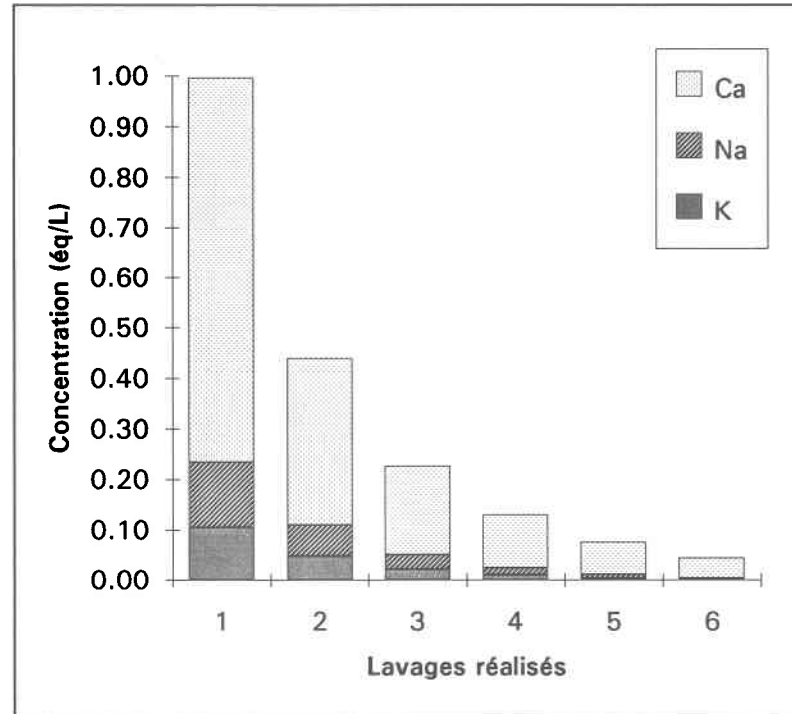


Figure 4.2 Concentration des ions calcium, sodium et potassium solubilisés lors des six lavages du mélange brut.

4.4 Lixiviation des métaux dans les mélanges brut et lavé - étude en colonne

4.4.1 Lixiviation des métaux dans la colonne de mélange brut

Afin de bien comprendre la chimie impliquée dans la lixiviation des métaux lourds présents dans le mélange brut, le modèle de calcul des équilibres chimiques MINEQL a été utilisé. La manipulation de ce logiciel étant fastidieuse, seuls les résultats de percolation suivants ont été analysés sur MINEQL : S5M-A1, S5M-A2, S5M-A6, S5M-A11 et S5M-A25. Les hypothèses de départ étaient les mêmes que pour l'analyse des eaux de lavage (section 4.3).

Il a été vu dans la section précédente (4.3) que le pH du lixiviat a une grande influence sur la chimie des composés et notamment pour les métaux lourds. L'allure du pH

représentée sur la figure 3.18 indique que le pH du premier percolat (S5M-A1) est de 11,5, il atteint un maximum de 12,8 autour de 3 volumes de pores (S5M-A6) puis il diminue lentement pour se stabiliser autour de pH 10. Il est à rappeler que le pH de l'eau acidifiée alimentant les colonnes est de 4,4.

Dans le premier percolat, à pH 11,5, les concentrations en calcium et en chlorures sont très importantes ($[Ca]=2,5 \text{ mol/L}$, $[Cl]=7 \text{ mol/L}$), les concentrations en sodium et en potassium sont de l'ordre de $0,5 \text{ mol/L}$. Les sulfates et les carbonates sont présents à raison de $5E-3 \text{ mol/L}$ (ANNEXE F.2). Contrairement aux eaux de lavages, le percolat du mélange brut contient une grande concentration de zinc ($1E-2 \text{ mol/L}$) et de cadmium ($3,6E-4 \text{ mol/L}$). Le plomb est présent à raison de $1,3E-3 \text{ mol/L}$.

La simulation sur MINEQL met en évidence une différence entre la spéciation des métaux dans les eaux de lavage et dans le premier percolat du mélange brut. Cette différence est la présence de plomb et de zinc sous des formes chlorées (ANNEXE F.2). À pH 11,5, 60% du plomb, 30% du zinc et 100% du cadmium sont complexés à des chlorures. La lixiviation de ces trois métaux peut donc être attribuée à ce changement de spéciation.

La lixiviation du calcium, présent à 60% sous forme ionique ainsi que celle du sodium et du potassium, à 100% sous forme ionique, peuvent être expliquées par la présence des ions chlorures. Le calcul des produits de solubilité montre que le calcium contrôle la solubilité des hydroxydes et des carbonates. En revanche, il ne contrôle pas la dissociation du $CaSO_4(s)$.

Dans le deuxième percolat, la concentration de sulfate devient très élevée ($2,8E-2 \text{ mol/L}$). La solution est sous-saturée en sulfate. Cette concentration augmente jusqu'à ce que la constante de solubilité K_S soit atteinte (4^{ième} percolat). La dissolution du $CaSO_4$ est ensuite contrôlée par le calcium. Après 100 volumes de pores, la solution est sous-saturée en SO_4^{2-} , le calcium ne contrôle plus sa solubilité. Les simulations sur MINEQL permettent de calculer que le calcium contrôle la solubilité du $Ca(OH)_2$ pendant les 10 premiers volumes de pores. Ensuite le pH est contrôlé par d'autres phases qui sont difficiles à déterminer.

L'allure de la lixiviation des métaux lourds (Zn, Pb, Cd) suit celle des chlorures, elle présente une forme exponentielle décroissante. MINEQL indique justement que ces métaux se trouvent en partie complexés avec des chlorures. Lorsque le pH atteint son maximum après trois volumes de pores (S5M-A6), le plomb, le zinc et le cadmium sont sous les formes hydroxydes et leurs solubilités sont faibles. Par la suite, lorsque le pH diminue, la concentration en chlore est si faible que les métaux ne peuvent plus former de complexes avec les chlorures, ils restent sous formes hydroxydes. Leur solubilité est donc étroitement liée au pH du percolat. Tant que le pH sera basique, le plomb, le zinc et le cadmium ne seront pas solubilisés.

4.4.2 Lixiviation des métaux dans la colonne de mélange traité

Lorsque le mélange est préalablement lavé six fois à l'eau, la solubilisation des métaux lourds est faible. La simulation sur MINEQL indique que le plomb, le zinc et le cadmium sont sous formes hydroxydes (ANNEXE F.3). Il a été vu précédemment qu'à un pH de 12.2, le zinc et le cadmium sont insolubles. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus avec les colonnes de mélange traité qui montrent une concentration de zinc inférieure à 0,3 mg/L et une concentration de cadmium inférieure à la limite de détection du spectromètre à flamme (0,002 mg/L). Seul le plomb présente une concentration plus élevée (1 mg/L). Le plomb est en effet le seul métal des trois dont la forme hydroxyde se solubilise à pH 12,2. Après 500 volumes de pores, une partie du plomb solubilisé est sous forme complexée avec les carbonates. Le zinc reste sous forme hydroxyde.

Le pH n'est pas contrôlé par le calcium car le produit de $[Ca]$ et $[OH]^2$ est inférieur à la constante de solubilité (KS) de $Ca(OH)_2(s)$. En revanche, le calcium contrôle la solubilité des sulfates jusqu'à environ 1000 volumes de pores.

4.4.3 Comparaison de la lixiviation des mélanges brut et traité

La compréhension des phénomènes chimiques est très difficile car le système étudié est complexe. Les simulations sur MINEQL ont permis de formuler des hypothèses

expliquant la solubilisation des différents composés présents dans le mélange brut et le mélange traité.

Au vu de l'ensemble des résultats, il apparaît que le mélange brut, soumis à une eau acidifiée à pH 4,4, a engendré une solubilisation massive du plomb, du zinc et du cadmium. Les teneurs de ces éléments dépassent de beaucoup les normes sur les déchets solides (section 4.5) et présentent donc un danger pour l'environnement.

Les six lavages à l'eau du mélange brut ont réduit de beaucoup les concentrations de plomb, de zinc et de cadmium et ceci pour deux raisons principales. La première est que les lavages solubilisent la majeure partie du plomb. Ce dernier n'est donc plus lixivié lorsque le mélange lavé est mis en colonne. La deuxième raison est que les lavages solubilisent la grande quantité de chlorures présents dans le mélange. Or, c'est la complexation avec les chlorures qui engendre la solubilisation du zinc et du cadmium dans le mélange brut (Wendling et Couillard, 1994).

4.4.4 Comparaison des résultats avec la littérature

Il est intéressant de comparer les résultats obtenus lors d'une expérience avec les résultats d'une étude similaire trouvée dans la littérature. Une telle comparaison permet en effet de connaître la représentativité de l'expérience. En effet, si les résultats sont semblables, c'est que l'expérience revêt un caractère général et que les résultats trouvés peuvent être transposés à d'autres études. Si, en revanche, les résultats ne concordent pas, alors il est intéressant de déterminer le "pourquoi" en cherchant le facteur principal qui influence les résultats.

Cernushi et al. (1990) ont réalisé des expériences en colonne contenant un mélange de cendres volantes et d'un résidu de neutralisation des gaz acides composé de CaCl_2 , MgCl_2 , SO_4 et de la chaux. La colonne de grande dimension (50 cm de diamètre et 70 cm de hauteur) était alimentée par un simulateur de pluie. Le milieu lixiviant était une eau

de pluie récoltée, à pH 4,3. Au terme de leur expérience, ils ont noté une forte lixiviation de plomb (1000 mg/L) et de zinc (200 mg/L). L'allure de la lixiviation du plomb et du zinc avait une forme exponentielle décroissante. Le cadmium, le chrome, le cuivre et le magnésium étaient quant à eux faiblement lixiviés (< 2 mg/L). Le pH des percolats a évolué de pH 10 à pH 12.

Dans la présente étude, les concentrations de plomb maximales étaient de 200 mg/L et de 700 mg/L pour le zinc. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux de Cernushi et al. (1990) sauf pour le cadmium qui était fortement lixivié dans notre étude (40 mg/L).

Dans les deux études, le pH était très élevé quoique un peu plus grand dans notre étude (pH 11,5 à pH 12,8). Cernushi et al. (1990) ne font aucune interprétation chimique. Ils ne mentionnent pas non plus l'importance de la lixiviation des chlorures qui nous a permis d'expliquer pourquoi le cadmium était solubilisé (formation de complexes chlorés).

Les seuls autres auteurs qui ont essayé de déterminer la spéciation des différents métaux présents dans des résidus d'incinération sont Theis et Gardner (1990). Malheureusement ils n'ont pas fait une étude en colonne sur des cendres volantes mais sur la chaux usée seulement. Les résultats ne pourront donc pas être directement comparés. Pour un débit de lixiviation de 0,5 mL/min, ils observent des comportements similaires aux nôtres. En effet, ils notent une importante lixiviation du zinc, du plomb et du cadmium ainsi que des chlorures, du calcium, du potassium et du sodium pendant les premiers 500 volumes de pores. L'utilisation d'un modèle de calcul des équilibres chimiques HYDRAQL qui est comparable à MINEQL leur a permis de déterminer que la solubilité du calcium était contrôlée par le $\text{CaSO}_4(\text{s})$ dans un premier temps puis par le $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Dans notre cas, c'est le calcium qui contrôlait la dissolution de ces deux phases. De plus ils ont déterminé que le plomb est lié à la solubilisation du $\text{PbSO}_4(\text{s})$ puis du $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ quand le pH augmente. Dans notre étude, la solubilité du plomb est liée au pH du milieu. Enfin ils trouvent que le zinc est contrôlé par le $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ puis par $\text{ZnSiO}_3(\text{s})$ quand le pH décroît et que la concentration de silice croît. Dans leur discussion, Theis et Gardner (1990) ne tiennent pas compte de la présence des chlorures qui sont pourtant très importants (10 g/L). Or la lixiviation des métaux lourds

présentent la même allure exponentielle décroissante que les chlorures. Il y aurait donc peut-être un lien.

Cette comparaison avec deux autres études montre qu'il est difficile de comparer les résultats de différentes études car les matériaux étudiés ainsi que le procédé utilisé ne sont pas toujours les mêmes. Au vu de l'ensemble des résultats, il y a quand même confirmation que les cendres volantes et la chaux usée solubilisent des teneurs importantes de zinc, de plomb et de cadmium et que cette lixiviation est très rapide. Ces résidus d'incinération présentent réellement un danger pour l'environnement.

4.5 Les normes sur les déchets solides

Tous les déchets placés en dépotoirs sont soumis aux normes sur les déchets solides. Ces normes s'appliquent sur le lixiviat de ces déchets (Tableau IV.3).

Tableau IV.4 Normes sur les déchets solides du MENVIQ (1989)

	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cr (mg/L)	Ni (mg/L)
Normes	1	0,1	0,1	1	0,5	1

4.5.1 Lixiviat du mélange brut

Dans le mélange de cendres volantes et de chaux usée, les éléments qui présentent un danger pour l'environnement sont le plomb, le zinc et le cadmium. La Figure 4.3 montre que ces trois éléments dépassent les normes d'un facteur 1000 pour le zinc, d'un facteur 2000 pour le plomb et d'un facteur 400 pour le cadmium.

La lixiviation du plomb, du zinc et du cadmium est aussi très rapide. La presque totalité de ces métaux est lixiviée en dedans de 1 volume de pores, soit en moins d'un mois (Tableau IV.1). Ainsi, lorsque le mélange est mis en décharge, l'impact de pollution n'est pas diffus dans le temps mais risque au contraire d'être très brutal. D'où la nécessité de traiter le mélange avant sa disposition.

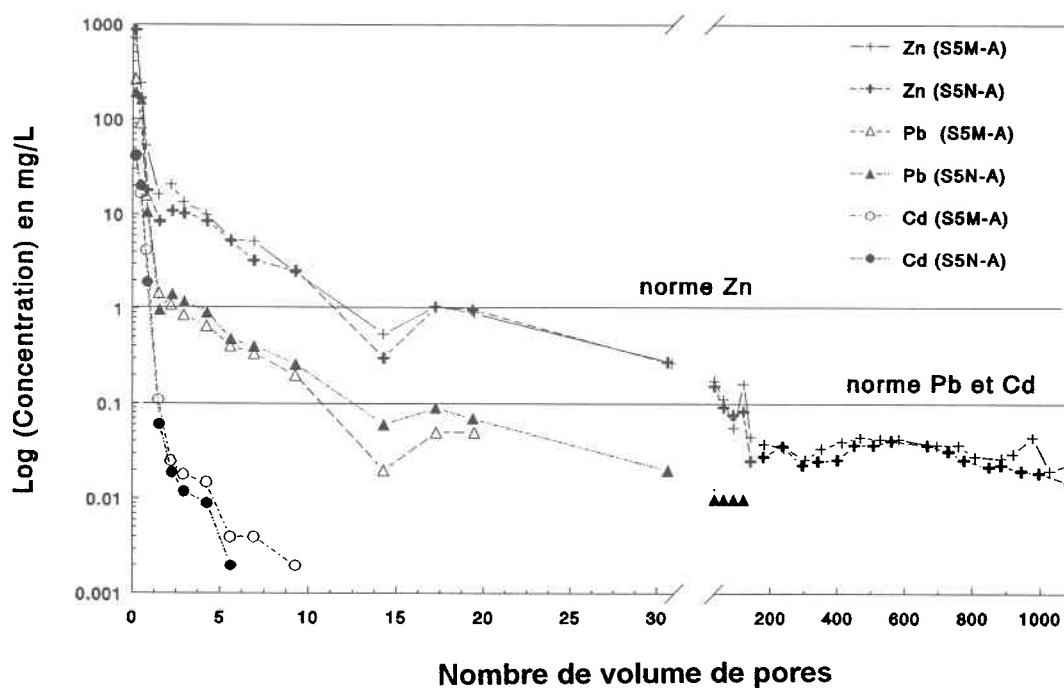


Figure 4.3 Lixiviation du plomb, du zinc et du cadmium dans le mélange brut

4.5.2 Lixiviation du mélange traité

Les lavages à l'eau ont été réalisés pour diminuer l'impact de la pollution lors de la mise en décharge du mélange. La Figure 4.4 montre que les six lavages préalables à la lixiviation du mélange en colonne diminuent considérablement l'impact de la pollution. Le zinc et le cadmium sont sous la norme des déchets solides et le plomb est légèrement au dessus de cette norme.

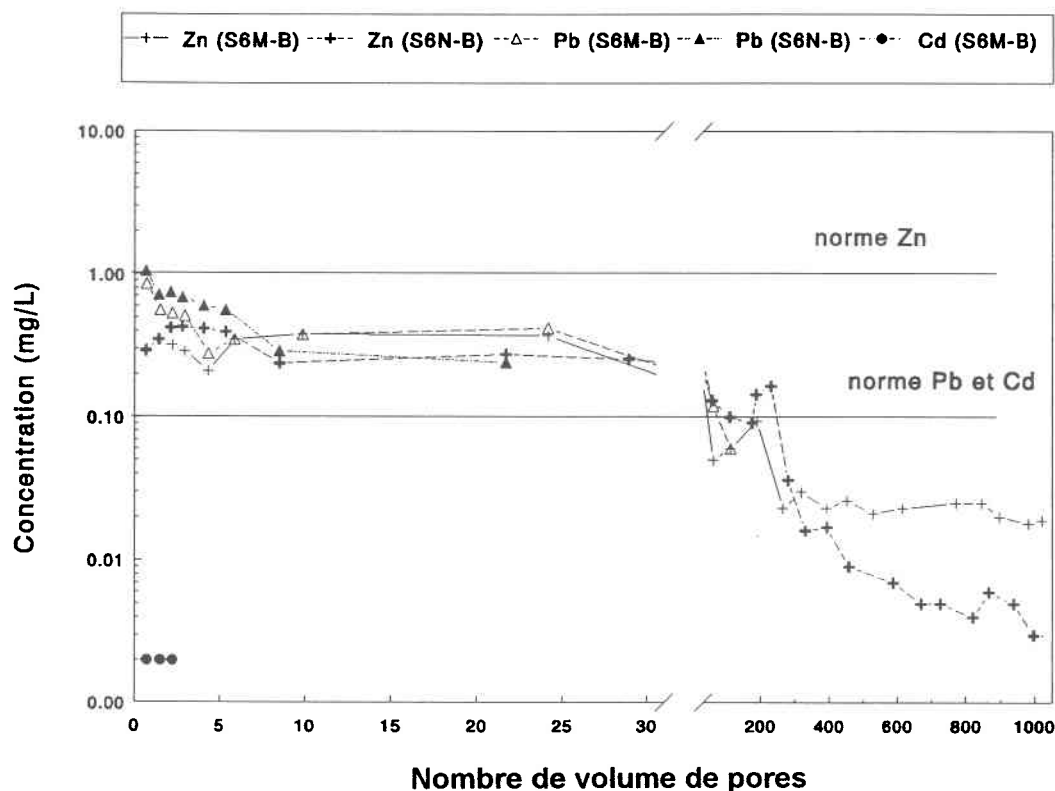


Figure 4.4 Lixiviation du plomb, du zinc et du cadmium dans le mélange traité

En regard des normes sur les déchets solides, le mélange est encore non acceptable à cause des teneurs en plomb mais il faut remarquer que les six lavages à l'eau diminuent l'impact de pollution d'un facteur 2000 pour le zinc, d'un facteur 300 pour la plomb et 20000 pour le cadmium.

Les comparaisons des concentrations en métaux lourds des lixiviats des colonnes avec les normes sur les déchets solides doivent être considérées avec prudence car une colonne ne peut simuler le comportement réel dans un site d'enfouissement. Les déchets sont généralement mis dans des cellules sur une épaisseur de quelques mètres et sont recouverts d'une couche de terre. Ainsi, les site d'enfouissement ont un effet atténuateur de pollution. Les essais en colonnes présentent les conditions d'enfouissement les plus défavorables.

4.6 Discussion sur les tests de lixiviation

Le Tableau IV.3 présente les résultats des tests de lixiviation effectués sur le mélange brut et le mélange traité. Une remarque générale peut être formulée sur la comparaison des résultats de lixiviation en appliquant le test québécois et le test américain. Le test québécois amène à la conclusion que seul le cadmium dépasse la norme sur les déchets dangereux alors que le TCLP indique que le plomb et le cadmium dépassent les normes américaines. Il y a donc une discordance frappante entre les deux tests. Pourtant ces métaux présentent les mêmes dangers pour l'environnement et la santé humaine que ce soit au Québec ou aux États-Unis. Ceci soulève la question de la pertinence des normes. Est-ce que les normes sont déterminées avec raison? Pourquoi, par exemple, le zinc fait l'objet d'une norme au Québec mais pas aux États-Unis? De plus, est-ce que les tests de lixiviation s'adaptent à tous les types de déchets (capacité tampon suffisante?).

La présente recherche donne un très bon exemple de la pertinence des tests de lixiviation. En effet, lorsque le test de lixiviation du Québec est appliqué au mélange traité, ce dernier est considéré comme un déchet non dangereux alors que le TCLP le fait basculer dans la classe des déchets dangereux à cause des hautes teneurs de cadmium. Pourtant, les essais en colonne qui simulent un enfouissement réel ont montré que le mélange traité ne présente plus aucun danger pour le cadmium et le zinc; le cadmium étant sous la limite de détection du spectromètre à la flamme. De simples lavages à l'eau, qui représentent un procédé de traitement facile et peu coûteux, diminuent considérablement l'impact de la pollution. Or, ce procédé ne serait pas accepté aux États-Unis car le mélange traité est classé déchet dangereux.

Cette discussion visant à soulever la complexité des règlements sur les déchets, est fictive dans la mesure où il n'y a pas encore de normes sur les résidus d'incinération ni au Canada, ni aux États-Unis. À Québec, le Ministre de l'Environnement du Québec a fait des pressions suite à des débats publics pour que la CUQ envoie la chaux usée chez Stablex. Stablex ont développé un procédé de stabilisation de la chaux par mélange avec des silicates hydratés, de l'alumine ou du ciment Portland (Tecsult, 1993).

5 CONCLUSION

Cette étude a porté sur un mélange de résidus d'incinération de l'incinérateur de Québec composé de 2/3 de cendres volantes et de 1/3 de chaux usée. Les cendres volantes sont les particules qui sont emportées par le flux gazeux et récoltées au niveau des filtres électrostatiques. Elles sont riches en calcium, en aluminium et en silice. Elles contiennent également du zinc, du plomb et, dans des proportions plus faibles, du cadmium. La chaux usée est le résidu du processus de neutralisation des gaz acides comme HCl, H₂SO₄ et CO₂(g). La chaux usée contient 30% de calcium, 50% de chlorures et des sulfates. Les teneurs en métaux sont plus faibles que dans les cendres volantes. Soumis au test de lixiviation du ministère de l'Environnement du Québec (MENVIQ), le mélange de cendres volantes et de chaux usée dépasse les normes pour le cadmium. Il est donc classé déchet dangereux.

Le premier objectif de cette étude était de développer un procédé permettant de rendre le mélange de cendres volantes et de chaux usée conforme aux normes sur les déchets dangereux du MENVIQ. Ce procédé consistait en 6 lavages successifs à l'eau, à 20% de solides totaux. Ces lavages à l'eau ont solubilisé 55% du calcium, 35% du plomb ainsi que la presque totalité des chlorures. Le calcium contrôlait la solubilité des sulfates, des carbonates ainsi que des hydroxydes. Le pH des eaux de lavage est resté constant à 12,8 au cours des six lavages. En raison de la basicité du mélange, seul le plomb a été solubilisé. Le zinc et le cadmium sont restés dans la matrice. Au terme des six lavages à l'eau, le mélange traité respectait les normes sur les déchets dangereux du MENVIQ. Le simple fait de réaliser ces lavages à l'eau a rendu le mélange non toxique.

Le deuxième objectif était de comparer la lixiviation du mélange brut et du mélange traité (mélange brut lavé six fois à l'eau) dans un dépotoir. Cette étude visait à connaître les risques de contamination de la nappe phréatique. Pour simuler l'enfouissement, des essais ont été réalisés dans des colonnes alimentées par le bas avec un eau acidifiée à

pH 4,4, pH moyen de la pluie dans la région de Québec. Cette expérience consistait en deux colonnes de mélange brut et trois colonnes de mélange traité qui ont fonctionné en continu pendant trois mois.

Les analyses du lixiviat des colonnes de mélange brut ont révélé une solubilisation importante et rapide du plomb, du zinc et du cadmium. Les concentrations initiales étaient de 800 mg/L pour le zinc, 300 mg/L pour le plomb et 40 mg/L pour le cadmium. Ces teneurs sont très supérieures aux normes sur les déchets solides du MENVIQ (1 mg/L pour le zinc et 0,1 mg/L pour le plomb et le cadmium). Après deux jours d'expérience les concentrations de zinc, de plomb et de cadmium ont atteint des valeurs non détectables. Le modèle MINEQL a permis d'attribuer la lixiviation au pH et à la présence de chlorures. En effet, à des pH de 11,5, le zinc, le plomb et le cadmium forment des complexes chlorés très solubles.

Les colonnes de mélange traité ont présenté un comportement très différent de celui du mélange brut. En effet, les concentrations de zinc et de cadmium étaient, dès les premiers percolats, conformes aux normes du MENVIQ. Seul le plomb (0,8 mg/L) était légèrement au dessus des normes. Le simple fait de laver le mélange six fois à l'eau a diminué la pollution d'un facteur 20000 pour le cadmium, 2000 pour le zinc et 300 pour le plomb.

Les expériences en colonne réalisées en continu pendant trois mois ont simulé 70 années d'enfouissement. Après 70 années, le pH du lixiviat était encore très basique (pH supérieur à 10) que ce soit pour le mélange brut ou le mélange traité. La forte capacité de neutralisation de l'acide des mélanges a permis de calculer que le pH devrait rester basique pendant de nombreuses années, le pH ne sera égal à 7 qu'après 7000 années. Le zinc, le plomb et le cadmium présents dans le mélange traité devraient donc être très stables dans le temps.

Les essais en colonnes ne sont qu'une représentation de la réalité. Un site d'enfouissement présente un effet atténuateur de la pollution de par l'importante épaisseur de déchets qui augmente le temps de résidence de la pluie. Ce temps de résidence favorise les réactions lentes d'oxydoréduction, de précipitation et d'adsorption.

Les essais en colonnes représentent donc les conditions d'enfouissement les plus défavorables.

Ces expériences ont montré que l'enfouissement du mélange brut présente des risques de contamination de la nappe phréatique par le plomb, le zinc et le cadmium. En revanche, de simples lavages à l'eau ont rendu ce mélange peu dangereux. Seul le plomb dépasse légèrement la norme sur les déchets solides du MENVIQ mais l'atténuation naturelle de pollution des sites d'enfouissement devrait cependant rendre le lixiviat conforme aux normes. Les lavages à l'eau apparaissent donc comme un procédé facile à mettre en oeuvre, peu coûteux, qui permet de diminuer considérablement l'impact de pollution du mélange de cendres volantes et de chaux usée.

Pour compléter ce travail, il faudrait vérifier la reproductibilité des résultats trouvés car la quantité des métaux présents dans le mélange peut varier d'un facteur 4 selon les saisons. L'étape suivante serait l'optimisation du procédé de détoxification du mélange par lavages l'eau et notamment la détermination du nombre de lavages à réaliser. Les résultats montrent l'atteinte d'un plateau au quatrième lavage pour la solubilisation des chlorures. Comme la lixiviation des métaux est liée à celle des chlorures, les deux derniers lavages ne seraient peut-être pas nécessaire. Il faudrait aussi étudier les possibilités de récupération du plomb présent dans les eaux de lavages, par exemple en précipitant le plomb par ajout de sulfates puis en recyclant ce précipité.

6 BIBLIOGRAPHIE

- APHA (1985). *Standard methods*, sixteenth edition. Washington, APHA, 1268 p.
- Astle, M. J. et W. H. Beyer (1987). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc.
- Bagchi, A. et D. Sopcich (1989). Characterization of MSW incinerator fly ash. *J. of Environ. Engrg.*, 115 (2): 447-452.
- Bastille, C., S. St-Pierre et B. Dubreuil (Juin 1989). *Manuel des méthodes de laboratoire*, Institut National de la Recherche Scientifique, 225 p.
- Bridle, T. R., P. L. Côté, T. W. Constable et J. L. Fraser (1987). Evaluation of heavy metal leachability from solid wastes. *Wat. Sci. Tech.*, 19: 1029-1036.
- Cahill, C. A. et L. W. Newland (1982). Comparative Efficiencies of Trace Metal Extraction from Municipal Incinerator Ashes. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 11: 227-239.
- Cernushi, S., M. Giugliano et I. Paoli (1990). Leaching of residues from MSW incineration. *Waste Management & Research*, 8: 419-427.
- Charlot, G. (1983). *Les réactions chimiques en solution aqueuses*. 7e édition refondue. Paris, Masson, 405 p.
- Clapp, T. L., J. F. Magee, R. C. Ahlert et D. S. Kosson (1988). Municipal solid waste composition and the behavior of metals in incinerator ashes. *Environ. Prog.*, 7: 22-30.
- Denison, R. A. (1988). The hazards of municipal incinerator ash and fundamental objectives of ash management. *AIChE SYMPOSIUM SERIES: Resources and Recovery of Municipal Solid Waste.*, 84 (265): 148-153.
- DiPietro, J. V., M. R. Collins, M. Guay et T. Eighmy (1989). Evaluation of pH and oxydation-reduction potentiel on leachability of municipal solid waste incinerator residues. *International conference on municipal waste combustion*, Hollywood, Florida, U.S.A.: 2B-21 - 2B-43.
- Environnement Canada (1991). *Le programme d'essai et d'évaluation national des incinérateurs*, Rapport SPE 3/HA/8 :27.

- Federal register (1990). *Hazardous waste management system, identification and listing of hazardous waste; toxicity characteristics revisions, Final rule part II* Environmental Protection Agency 40CFR Part 261 et al , Vol SS No61 : 11798-11877.
- Francis, C. W. et White G. H. (1987). Leaching of toxic metals from incinerator ashes. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 59 (11): 979-985.
- Goldman, M. (1988). Waste-to-energy ash: hazardous or non hazardous? *81st APCA Annual Meeting*, june 19-24; Dallas, Texas, 4: 2-16.
- Greenwood, N. N. et A. Earnshaw (1984). *Chemistry of the elements*. Toronto, Pergamon Press, 470 p.
- Hjelmar, O. (1987). Leachate from incinerator ash disposal sites. *International incinerator and evaluation programme*. Montréal, Québec : 287-318
- Jackson, D. R., B. C. Garret et T. A. Bishop (1984). Comparison of batch and column methods for assessing leachability of hazardous waste. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 688-673.
- Kirby, C. S. et D. J. Rimstidt (1993). Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 652-660.
- Klein D. H., A. W. Andren, J. A. Carter, J. B. Emery, C. Feldman et W. Ulderson (1975). Pathways of thirtyesven trace elements through coal fired power plants. *Environ. Sci. Technol.*, 9: 973.
- Legiec, I. A., C. A. Hayes et D. S. Kosson (1989). Continuous recovery of heavy metals from MSW incinerator ashes. *Environ. Prog.*, 8 (3): 212-216.
- Linak, W. P. et J. O. L. Wendt (1993). Toxic metal emissions from incineration - mechanisms and control. Progress in *Energy and Combustion Science*. 19(2) : 145-185.
- Lisk, D. J. (1988). Environmental implication of incineration of municipal solid waste and ash disposal. *The Science of the Total Environ.*, 74: 39-66.
- MENVIQ (Avril 1993). *Sommaire des données de la qualité des eaux de précipitation de 1990*, Précipitations acides QEN/PA-49, 105 p.
- MENVIQ (1988). *Procédure d'évaluation des caractéristiques physiques et chimiques des déchets solides et liquides*. Direction des laboratoires du gouvernement du Québec : 13.
- MENVIQ (1989). *Règlement sur les déchets solides*. Gazette officielle Q-2, r.12.1.

- Montenay. *Centre de récupération de la communauté urbaine de Québec*, Brochure explicative fournie par l'incinérateur de Québec.
- Ontiveros, J. L., T. L. Clapp et D. S. Kosson (1989). Physical properties and chemical species distribution within municipal waste combustor ashes. *Environ. Prog.*, 8 (3): 200-106.
- PEENI: *Programme d'essai et d'évaluation national des incinérateurs*. (1991). Environnement Canada. EN 21-97, 131 p.
- Petitpas, A. et F. LaFortune (1992). *Le recyclage : est-ce la seule solution?*. *Chimiste*, 8: 23.
- Rawls W. J. et D. L. Brakensiek (1989). *Estimation of soil water retention and hydraulic properties, unsaturated flow in hydrologic modeling*. Morel-Seytoux H.I. Kluwer Academic Publishers. 234 p.
- Sawell, S. E., T. R. Bridle et T. W. Constable (1986). *Assessment of ash contaminant leachability*. NIPEP Phase II - Testing of the FLAKT air pollution control technology at the Québec city municipal energy from waste facility, (IP-70).
- Sawell, S. E. et T. W. Constable (1988). *National incinerator testing evaluation program Vol. 5 : Assessment of contaminant leachability from residues*. Wastewater technologie center, Environnement Canada (IP-82).
- Sawell, S. E., T. W. Constable et R. Klicius (1989). *Evaluation of contaminant leachability from residues collected at a refuse derived fuel municipal waste combustion facility*, (IP-96).
- Sawell, S. E. et T. W. Constable (1993). *Le programme national d'essai et d'évaluation des incinérateurs : résumé des études de caractérisation et de traitement des résidus d'incinération de déchets solides urbains*. Environnement Canada, Rapport SPE 3/UP/8, 64 p.
- Sawhney, B. L. et Frink C. R. (1991). Heavy metals and their leachability in incinerator ash. *Water, air, Soil Pollut.*, 57-58: 289- 296.
- Schecher, W. D. et D. C. MacAvoy (1991). *MINEQL+ : a chemical equilibrium program for personal computers*. Environmental research software, Hallowel, ME : 1-1 - 6-1.
- Tecsult (1993). *Etude de la gestion des résidus d'incinération de déchets solides, de déchets biomédicaux et de boues de stations d'épuration d'eaux usées*, Ministère de l'environnement :69-77.
- Theis, T. L. (1989). *Characterization of leachates from municipal incinerator ash materials*. Progress report, project 4890, New York Solid Waste Combustion Institute, Cornell University, Ithaca, NY.

- Theis, T. L. et K. H. Gardner (1992). Dynamic evaluation of municipal solid waste ash leachate: Presented before the Meeting on scientific and regulatory aspects of leaching protocols, Burlington, Ontario, 16 p.
- Theis, T. L. et K. H. Gardner (1990). Environmental Assessment of Ash Disposal. *Crit. Rev. Environ. Contr.*, 20 (1): 21-42.
- Theis, T. L. et T. D. Hayes (1980). *Chemistry of wastewater technologie*. Alan J. Rubin (ed.). Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 403-419.
- Tincelin, C. (1993). *Etude de l'enlèvement des métaux lourds contenus dans les cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères*, Ms.c., INRS-EAU, Sainte-Foy, Québec, 110 p.
- U.S.EPA (1987). *Charaterization of MSC ashes and leachates from MSW landfills, monofills, and co-disposal sites*, D.C., U. S. Government Printing Office, Washington.
- VARIAN (1979). *Analytical methods for flame spectroscopy*, No. 85-100009-00, Springvale, Australia, 123 p.
- Wadge, A. et M. Hutton (1987). The leachability and chemical speciation of selected trace elements in fly ash from coal combustion and refuse incineration. *Environ. Pollut.*, 48: 85-99.
- Wending, P. et D. Couillard (1994). Étude de la lixiviation des résidus d'incinération de déchets municipaux, bruts et traités, soumis à l'action des pluies acides. Dans : *Programme technique de l'Association Québécoise des techniques de l'Eau (AQTE), Assises annuelles*. Centre des congrés, Québec, 16-18 Mars 1994.
- Wu, C. Y. et P. Biwas (1993). An equilibrium analysis to determine the speciation of metals in an incinerator. *Combustion and Flame*, 93: 31- 40.

ANNEXE A

Protocoles des tests de lixiviation

ANNEXE A.1

Protocole du test de lixiviation acide (test en vigueur)

- a) Préparer un litre de solution tampon en dissolvant 47 mL d'acide acétique glacial et 37 g d'acétate de sodium anhydre (ou 61,37 g d'acétate de sodium trihydraté) dans un litre d'eau distillée.
- b) Dans un contenant en plastique ou en verre, un volume de 45 mL d'eau distillée et de 10 mL de solution tampon sont mélangés avec 5,0 g d'échantillon solide sec.
- c) Fermer le contenant hermétiquement et débiter l'agitation qui doit être assez vigoureuse.
- d) Lixivier pendant 24 heures à la température de la pièce.
- e) Après la lixiviation, laisser décanter 30 minutes.
- f) Séparer la phase liquide de la phase solide par filtration sur une membrane de 0,45 μm (membrane nucléopores 110607).
- g) Conserver 20 mL ou plus de lixiviat dans un contenant de plastique. Acidifier le lixiviat en ajoutant 1 mL de HCl concentré à 19 mL de l'échantillon. Analyser ce dernier dans les 15 jours qui suivent.

ANNEXE A.2

Protocole du test de lixiviation neutre.

- a) Dans un contenant en plastique ou en verre, un volume de 100 mL d'eau du robinet est mélangé avec 5,0 g d'échantillon solide sec (1/20).
- b) Fermer le contenant hermétiquement et débiter l'agitation qui doit être assez vigoureuse.
- c) Lixivier pendant 24 heures à la température de la pièce.
- d) Après lixiviation, laisser décanter le lixiviat pendant 30 minutes.
- e) Séparer la phase liquide de la phase solide par filtration sur une membrane de 0,45 μm (membrane Nucleopores 110607).
- f) Conserver 20 mL ou plus de lixiviat dans un contenant de plastique. Acidifier le lixiviat en ajoutant 1 mL de HCl concentré à 19 mL de l'échantillon. Analyser ce dernier dans les 15 jours qui suivent.

ANNEXE A.3

Protocole du test de lixiviation américain TCLP

a) Préparation de la solution tampon #1

- diluer 114 mL d'acide acétique glacial dans 500 mL d'eau déionisée.
- ajouter lentement 257 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium 5 N et laisser refroidir.
- compléter à 1000 mL avec de l'eau déionisée.
- le pH de 5 mL de solution tampon avec 100 g d'eau devrait être de $4,93 \pm 0,05$.

b) Préparation de la solution tampon #2

- diluer 114 mL d'acide acétique glacial dans 1 L d'eau désionisée.
- le pH de 5 mL de solution tampon avec 100 g d'eau devrait être de $2,93 \pm 0,05$.

c) Évaluation du pH de l'échantillon

- transférer 5,0 g d'échantillon dans un bêcher de 500 mL
- Ajouter 95 mL d'eau désionisée , couvrir le bêcher et agiter pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique.
- mesurer le pH.
- si le pH est inférieur à 5, utiliser le tampon #1
- si le pH est supérieur à 5: ajouter 3,5 mL d'une solution HCl 1N, couvrir le bêcher et chauffer le tout à 50°C pendant 10 minutes puis laisser refroidir et mesurer le pH.
 - si le pH est inférieur à 5, utiliser le tampon #1
 - si le pH est supérieur à 5, utiliser le tampon #2

d) Condition de lixiviation

- 95 mL d'eau déionisée et 5 mL de solution sont mélangés avec 5 g d'échantillon sec.
- fermer hermétiquement le contenant de verre ou de plastique et agiter à une vitesse de rotation de 15 ± 5 RPM.
- lixivier pendant 18 ± 2 heures à la température de la pièce.
- laisser décanter pendant 30 minutes et filtrer le surnageant à l'aide d'un filtre de $0,45 \mu\text{m}$ préalablement lavé à l'eau distillée.
- pour l'analyse des métaux incluant Hg, As et Se, les lixiviats sont conservés à $\text{pH} < 2$ à l'aide de HNO_3 8N pour une durée maximale de 28 jours.

ANNEXE B

**Composition chimique des cendres volantes,
de la chaux usée et du mélange des deux.**

**Composition chimique des cendres volantes, de la chaux usée
et du mélange de cendres volantes (2/3) et de chaux usée (1/3).**

$(\bar{X} \pm ET, n = 3)$

	Cendres volantes g/Kg	Chaux usée g/Kg	Mélange g/Kg
Ca	129,5 ± 0,6	330 ± 30	192 ± 4
K	31 ± 8	4 ± 2	29 ± 3
Mg	11,9 ± 0,3	2,9 ± 0,4	9,0 ± 0,6
Na	38,4 ± 0,6	5 ± 5	27 ± 5
Al	95 ± 7	5,3 ± 0,2	72 ± 6
Fe	24 ± 2	2,020 ± 0,005	16,2 ± 0,8
P	7 ± 2	0,087 ± 0,005	3 ± 3
S	26,2 ± 0,5	58 ± 1	41 ± 3
Si	0,5 ± 0,7	1,1 ± 1,4	7 ± 3
Zn	22,3 ± 0,5	1,4 ± 0,2	15,1 ± 0,6
Pb	4,7 ± 0,3	0,51 ± 0,07	3,2 ± 0,3
Cd	0,37 ± 0,01	0,034 ± 0,004	0,26 ± 0,01
Cr	0,9 ± 0,1	0,006 ± 0,003	0,5 ± 0,1
Cu	0,908 ± 0,006	0,061 ± 0,002	0,69 ± 0,03
Mn	1,02 ± 0,03	0,046 ± 0,006	0,68 ± 0,02
Ni	0,071 ± 0,004	0,0017 ± 0,0003	0,049 ± 0,002

ANNEXE C

Traitement du mélange brut

**Composition chimique
des eaux de lavage**

Lavages réalisés (mg/kg)						
	A	B	C	D	E	F
Pb	690 ± 80	250 ± 30	130 ± 15	80 ± 15	50 ± 8	30 ± 3
Cd	0,7 ± 0,1	0,12 ± 0,03	0,03 ± 0,01	0,005 ± 0,002	ND	ND
Zn	190 ± 30	40 ± 12	15 ± 2	9 ± 1	7,1 ± 0,2	3,0 ± 0,6
Cu	1,9 ± 0,1	0,82 ± 0,02	0,51 ±	0,27	0,14 ± 0,02	0,06 ± 0,03
Ca	53000 ± 2000	23000 ± 2000	13000 ± 1500	8000 ± 1000	5000 ± 500	3000 ± 200
K	14000 ± 2000	6800 ± 1000	3200 ± 500	1500 ± 300	700 ± 160	270 ± 30
Na	10400 ± 400	5200 ± 800	2500 ± 300	1200 ± 200	600 ± 140	220 ± 20
Si	3 ± 1	1,2 ± 0,2	0,95 ± 0,004	0,94 ± 0,08	1,0 ± 0,2	7 ± 7
Cl	10E5 ± 1E5	50E3 ± 8E3	26E3 ± 5E3	11E3 ± 3E3	58E2 ± 9E2	28E2 ± 7E2
SO4	640 ± 50	1300 ± 10	650 ± 180	560 ± 130	564 ± 4	700 ± 5
CO3	39 ± 9	27 ± 7	36	36	42	45
NO3	2,34 ± 0,09	1,10 ± 0,02	0,63 ± 0,05	0,36 ± 0,03	0,21 ± 0,03	0,12

Pourcentage d'enlèvement

Lavages réalisés (% enlèvement)						
	A	B	C	D	E	F
Pb	21,5	7,8	4	2,4	1,65	0,94
Cd	0,28	0,047	0,011	0,002		
Zn	1,23	0,26	0,095	0,061	0,046	
Cu	0,27	0,12	0,07	0,04	0,02	0,009
Ca	27,85	12,4	6,86	4,21	2,62	1,66
K	49,55	23,46	11,08	5,16	2,43	0,93
Na	37,86	19,11	9,25	4,41	2,15	0,81
Si	0,004					

ANNEXE D

SÉRIE 2 à 4

**Résultats des essais en colonne
à trois débits différents.**

(choix du débit de percolation)

ANNEXE D.1

SÉRIE 2

Résultats des essais en colonne
à un débit de 0,7 mL/min.

	heure	Volume	Débit	V.cumu.	Nbr vol.	pH	POR	Conduc.	dilution
		mL	mL/min	mL	pores		mV	mS/cm ²	
départ	11h								
S2-A1	11h11	4	0,36	4,0	0,13	11,66	22	298	10
S2-A2	11h22	5	0,45	9,0	0,28	11,71	62	253	10
S2-A3	11h42	5	0,56	14,0	0,44	11,61	57	214	10
S2-A4	11h52	7,7	0,77	14,8	0,46	11,59	55	141	10
S2-A5	12h05	10	0,77	15,5	0,49	12,09	14	42,8	4
S2-A6	12h18	10	0,77	41,7	1,30	12,29	-1	15,72	4
S2-A7	12h32	10	0,71	51,7	1,62	12,3	4	9,92	4
S2-A8	12h58	20	0,77	71,7	2,24	12,65	-3	7,22	2
S2-A9	13h50	38	0,73	72,4	2,26				
S2-A10	15h	48	0,69	73,1	2,28	12,71	-6	3,9	0
S2-A11	16h	42	0,70	115,1	3,60	12,48	-11	3,35	0
S2-A12	16h45	31	0,69	115,8	3,62	12,38	-4	2,43	0
S2-A13	17h33	32	0,67	116,5	3,64	12,29	-5	2,23	0

	Plomb	Cadmium	Zinc	Chlorures
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
S2-A1	1981	13	693	3,55E + 05
S2-A2	1216	20	361,5	2,10E + 05
S2-A3	823,6	11,5	194,7	1,60E + 05
S2-A4	307,7	2,6	79,5	9,00E + 04
S2-A5	56,32	0,04	31,04	2,40E + 04
S2-A6	20,88	0,032	20,84	3,20E + 03
S2-A7	15,8	0,012	15,12	1,40E + 03
S2-A8	14,6	0,016	15,82	7,00E + 02
S2-A9	----	----	----	----
S2-A10	6,45	0,007	7,35	2,10E + 02
S2-A11	3,75	0,014	4,39	1,35E + 02
S2-A12	2,37	0,004	2,98	73
S2-A13	2,22	0,008	2,44	63,5

	Ca	K	Na	S	Si
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
S2-A1	127000	21720	12100	816	16,9
S2-A2	92110	25790	18930	551	ND
S2-A3	62310	20330	17830	438	ND
S2-A4	30290	11810	11320	542	ND
S2-A5	8988	2961	2348	790	1,7
S2-A6	3216	500	440	1030	0,9
S2-A7	2195	205	180	990	0,8
S2-A8	1961	122	103	1006	0,5
S2-A10	1254	51	27	818	0,3
S2-A11	1165	38	23	782	ND
S2-A12	1035	29	17	718	0,2
S2-A13	888	26	16	651	0,2

ANNEXE D.2

SÉRIE 3

Résultats des essais en colonne
à un débit de 0,1 mL/min.

	heure	Volume	Débit	V.cumu	Nbr vol	pH	POR	Conduc.	dilution
		mL	mL/min	mL	pores		mV	mS/cm ²	
départ 8h15									
S3-A1	9h20	5	0,08	5	0,16	10,7	24	272	10
S3-A2	10h15	5,8	0,11	10,8	0,34	11,1	6	239	10
S3-A3	11h44	6,3	0,07	17,1	0,53	12,2	-75	194	10
S3-A4	13h10	12	0,14	29,1	0,91	12,5	-71	90	4
S3-A5	14h08	5	0,09	34,1	1,07	12,5	-69	56,8	10
S3-A6	15h31	11,2	0,14	45,3	1,42	12,3	-60	23,2	4
S3-A7	17h19	11	0,10	56,3	1,76	12,2	-51	11,2	4
S3-A8	22h04	30	0,11	86,3	2,70	12,6	47	6,48	0
S3-A9	8h40	69	0,11	155,3	4,85	12,6	60	5,56	0
S3-A10	15h38	42	0,10	197,3	6,17	12,4	72	3,58	0

	Plomb	Cadmium	Zinc	Chlorures
	ppm	ppm	ppm	ppm
S3-A1	413,4	30,5	479	2,30E+05
S3-A2	111	3,1	316	1,95E+05
S3-A3	42	6,9	142,2	1,30E+05
S3-A4	17	2,52	45,36	7,60E+04
S3-A5	4,7	ND	9,2	2,30E+04
S3-A6	1,6	ND	6,4	6,60E+03
S3-A7	0,88	ND	5,56	1,90E+03
S3-A8	0,97	ND	5,17	5,20E+02
S3-A9	0,76	ND	2,06	2,80E+02
S3-A10	0,35	ND	1,16	1,95E+02

	Ca	K	Na	S	Si
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
S3-A1	96630	23030	18040	525	ND
S3-A2	76520	21250	17930	562	ND
S3-A3	46550	15930	11110	611	9,9
S3-A4	22776	11288	S	756	12,6
S3-A5	8212	4422	1948	896	13,0
S3-A6	4216	1598	1076	879	14,7
S3-A7	1952	362	175	771	17,3
S3-A8	1734	162	60	872	16,4
S3-A9	1375	51	23	756	7,7
S3-A10	1171	20	14	790	4,4

ANNEXE D.3

SÉRIE 4

**Résultats des essais en colonne à des débits de
0,35 mL/min (S4M-A) et de 0,36 mL/min (S4N-A).**

Échant.	heure	Volume	Débit	V. cumu	Nbr vol	pH	POR	Conduc.	dilution
		mL	mL/min	mL	pores		mV	mS/cm ²	
départ = 7h									
S4M-A1	7h35	11	0,31	11	0,34	11,0	-16	450	2
S4M-A2	8h08	11	0,33	22	0,69	11,6	-44	300	2
S4M-A3	8h39	12,5	0,4	34,5	1,08	12,0	-49	172,6	2
S4M-A4	9h41	23	0,37	57,5	1,80	12,4	-54	63,2	0
S4M-A5	10h43	22	0,35	79,5	2,48	13,0	-70	6,46	0
S4M-A6	11h46	23	0,36	79,86	2,50	12,6	36	5,16	0
S4M-A7	12h51	22	0,34	124,5	3,89	12,6	53	4,85	0
S4M-A8	13h47	22	0,4	146,5	4,58	12,6	36	4,52	0
S4M-A9	15h25	33	0,3	146,8	4,59	12,5	83		0
S4M-A10	16h56	32	0,35	147,15	4,60	12,4	69	3,69	0
S4M-A11	18h47	40	0,36	147,51	4,61	12,3	74	2,83	0

	Plomb	Cadmium	Zinc	Chlorures
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
S4M-A1	409,4	13,4	311	1,95E+05
S4M-A2	43,36	5,9	155,5	1,16E+05
S4M-A3	17,72	2,8	84,6	6,40E+04
S4M-A4	7,23	0,58	29,36	2,30E+04
S4M-A5	1,1	0,04	10,79	1,70E+03
S4M-A6	1	0,03	10,43	3,00E+02
S4M-A7	0,6	0,02	9,27	2,75E+02
S4M-A8	0,45	0,015	7,57	1,50E+02
S4M-A9	0,38	0,011	6,76	8,85E+01
S4M-A10	0,28	0,007	5,07	6,70E+01
S4M-A11	0,22	0,006	4,13	5,35E+01

	Ca	K	Na	S	Si
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
S4M-A1	81060	22540	2718	532	26,7
S4M-A2	3382	1784	22	ND	11,9
S4M-A3	24750	7332	6048	ND	1,1
S4M-A4	9884	3293	107	867	3,4
S4M-A5	353	233	ND	12	1,5
S4M-A6	1621	47	5	59	1,4
S4M-A7	1572	27	2	104	1,1
S4M-A8	1408	21	ND	132	1,0
S4M-A9	1209	16	ND	123	0,8
S4M-A10	1099	13	ND	107	0,8
S4M-A11	1004	10	10	690	0,4

Échant.	heure	Volume	Débit	V. cumu	Nbr vol	pH	POR	Conduc.	dilution
		mL	mL/min	mL	pores		mV	mS/cm2	
départ = 7h									
S4N-A1	7h28	10,5	0,37	10,5	0,35	10,8	-10	566	2
S4N-A2	7h58	11,1	0,37	21,6	0,72	11,5	-50	332	2
S4N-A3	8h28	11	0,37	32,6	1,09	12,2	-63	114,2	2
S4N-A4	9h28	21	0,35	53,6	1,79	12,9	-77	10,5	0
S4N-A5	10h30	22	0,35	75,6	2,52	13,2	-60	6,78	0
S4N-A6	11h35	23	0,35	98,6	3,29	12,7	45	5,75	0
S4N-A7	12h40	22	0,34	120,6	4,02	12,7	52	5,13	0
S4N-A8	13h37	21	0,37	141,6	4,72	12,6	25	4,48	0
S4N-A9	15h24	37	0,31	178,6	5,95	12,4	76	3,95	0
S4N-A10	16h56	33	0,35	211,6	7,05	12,4	84	3,85	0
S4N-A11	18H47	39	0,35	250,6	8,35	12,3	89	3,08	0

	Plomb	Cadmium	Zinc	Chlorures
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
S4N-A1	495,2	23,6	536,4	2,43E + 05
S4N-A2	50,68	15,6	528,8	1,35E + 05
S4N-A3	10,38	0,22	40,4	4,00E + 04
S4N-A4	1,91	ND	18,05	5,00E + 03
S4N-A5	1,07	ND	13,75	6,20E + 02
S4N-A6	0,85	ND	9,49	2,40E + 02
S4N-A7	0,62	ND	8,38	1,80E + 02
S4N-A8	0,47	ND	6,25	1,35E + 02
S4N-A9	0,36	ND	5,03	7,75E + 01
S4N-A10	0,24	ND	3,61	6,10E + 01
S4N-A11	0,2	ND	2,99	4,90E + 01

	Ca	K	Na	S	Si
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
S4N-A1	104000	27220	4208	710	5,8
S4N-A2	52240	17332	15164	649	3,5
S4N-A3	16726	5396	4616	1134	4,8
S4N-A4	4308	763	59	1124	4,2
S4N-A5	2199	148	17	912	2,3
S4N-A6	1831	81	9	800	1,4
S4N-A7	1569	67	25	758	1,0
S4N-A8	1473	61	8	758	0,8
S4N-A9	1389	54	17	806	0,6
S4N-A10	1103	46	1	628	0,6
S4N-A11	1152	43	11	759	0,5

ANNEXE E.1

SÉRIE 5M-A

**Résultats de lixiviation de la
colonne de mélange brut (M)**

Échant.	date	heure	Volume mL	V cumu mL	Nbr vol pores	Débit mL/min	pH	POR mV	Conduc mS/cm ²	dilution
départ	15/09/93	9h43								
S5M-A1	15/09/93	10h00	5,4	5	0,17	0,32	11,5	29	162	4
S5M-A2		10h27	9,3	15	0,46	0,34	11,3	7	198	2
S5M-A3		10h56	10,2	25	0,78	0,35	11,4	0	108	2
S5M-A4		12h	22,9	48	1,49	0,36	12,4	4	42	1
S5M-A5		13h05	22,8	71	2,21	0,35	12,8	70	7,5	1
S5M-A6		14h10	23	94	2,93	0,35	12,8	80	6,4	1
S5M-A7		16h13	42	136	4,24	0,34	12,7	86	4,9	1
S5M-A8		18h18	43,7	179	5,60	0,35	12,6	40	4,84	1
S5M-A9		20h24	42,6	222	6,93	0,35	12,5	44	4,1	1
S5M-A10	16/09/93	0h03	75	297	9,28	0,34	12,3	48	3,28	1
S5M-A11		8h45	160	457	14,28	0,31	11,7	45	1,81	1
S5M-A12		13h43	96	553	17,28	0,32	11,7	42	1,62	1
S5M-A13		17h06	70	623	19,47	0,35	11,7	52	1,01	1
S5M-A14	17/09/93	11h11	365	988	30,87	0,34	11,1	82	0,887	1
S5M-A15		17h19	130	1118	34,93	0,35	11,8	91	0,984	1
S5M-A16	19/09/93	11h16	855	1973	61,65	0,34	11,0	128	0,56	1
S5M-A17	21/09/93	9h24	937	2910	90,93	0,34	11,0	118	0,421	1
S5M-A18	23/09/93	8h34	970	3880	121,25	0,34	10,4	110	0,356	1
S5M-A19	24/09/93	17h40	676	4556	142,37	0,34	10,3		0,37	1
S5M-A20	27/09/93	8h54	1250	5806	181,43	0,33	8,8	118	0,364	1
S5M-A21	1/10/93	8h54	1930	7736	241,75	0,34	9,7	104	0,352	1
S5M-A22	5/10/93	8h40	1990	9726	303,93	0,35	9,7	72	0,317	1
S5M-A23	8/10/93	11h34	1560	11286	352,68	0,35	9,7	88	0,323	1
S5M-A24	12/10/93	9h22	1995	13281	415,03	0,35	9,8	107	0,287	1
S5M-A25	15/10/93	17h26	1720	15001	468,78	0,36	9,8	106	0,28	1
S5M-A26	19/10/93	11h46	1910	16911	528,47	0,35	9,8	111	0,272	1
S5M-A27	22/10/93	21h50	1750	18661	583,15	0,36	9,8	111	0,235	1
S5M-A28	29/10/93	18h36	3580	22241	695,03	0,36	10,2	114	0,166	1
S5M-A29	2/11/93	16h45	2080	24321	760,03	0,37	10,0	136	0,098	1
S5M-A30	5/11/93	16h32	1540	25861	808,15	0,36	10,3	142	0,078	1
S5M-A31	10/11/93	9h45	2490	28351	885,97	0,37	9,6	139	0,057	1
S5M-A32	12/11/93	14h40	1110	29461	920,65	0,35	9,9	155	0,047	1
S5M-A33	16/11/93	9h50	1845	31306	978,31	0,40	9,8	173	0,044	1
S5M-A34	19/11/93	15h30	1610	32916	1028,6	0,34	10,3	178	0,042	1
S5M-A35	24/11/93	10h48	2690	35606	1112,6	0,38	9,9	128	0,042	1

	Pb mg/L	Cd mg/L	Zn mg/L	Fe mg/L	Cu mg/L	Cr mg/L
S5M-A1	262,29	40,782	715,260	58,09	4,03	1,01
S5M-A2	90,59	16,569	238,350	14,55	0,28	0,32
S5M-A3	15,67	4,137	53,445	2,29	0,15	0,02
S5M-A4	1,47	0,110	16,275	ND	0,05	0,02
S5M-A5	1,10	0,025	20,612	ND	0,05	ND
S5M-A6	0,86	0,018	13,493	ND	0,02	ND
S5M-A7	0,66	0,015	9,996	ND	0,03	ND
S5M-A8	0,41	0,004	5,481	ND	0,01	ND
S5M-A9	0,34	0,004	5,219	ND	0,01	ND
S5M-A10	0,20	0,002	2,405	ND	ND	ND
S5M-A11	0,02	ND	0,546	ND	ND	ND
S5M-A12	0,05	0,001	1,050	ND	ND	ND
S5M-A13	0,05	ND	0,903	ND	ND	ND
S5M-A14	ND	ND	0,272	ND	ND	ND
S5M-A15	ND	ND	0,175	ND	ND	ND
S5M-A16	ND	ND	0,112	ND	ND	ND
S5M-A17	ND	ND	0,056	ND	ND	ND
S5M-A18	ND	ND	0,163	ND	ND	ND
S5M-A19	ND	ND	0,045	ND	ND	ND
S5M-A20	ND	ND	0,038	ND	ND	ND
S5M-A21	ND	ND	0,035	ND	ND	ND
S5M-A22	ND	ND	0,026	ND	ND	ND
S5M-A23	ND	ND	0,034	ND	ND	ND
S5M-A24	ND	ND	0,040	ND	ND	ND
S5M-A25	ND	ND	0,045	ND	ND	ND
S5M-A26	ND	ND	0,043	ND	ND	ND
S5M-A27	ND	ND	0,043	ND	ND	ND
S5M-A28	ND	ND	0,037	ND	ND	ND
S5M-A29	ND	ND	0,037	ND	ND	ND
S5M-A30	ND	ND	0,028	ND	ND	ND
S5M-A31	ND	ND	0,027	ND	ND	ND
S5M-A32	ND	ND	0,03	ND	ND	ND
S5M-A33	ND	ND	0,045	ND	ND	ND
S5M-A34	ND	ND	0,02	ND	ND	ND
S5M-A35	ND	ND	0,025	ND	ND	ND

	Ca mg/L	K mg/L	Na mg/L	S mg/L	Si mg/L	Al mg/L
S5M-A1	110520	14332	19844	956	ND	168,3
S5M-A2	53320	20860	2108	85	2,3	ND
S5M-A3	26680	15036	1113	125	1,2	ND
S5M-A4	4376	2274	1754	129	0,9	ND
S5M-A5	2594	229	85	554	0,5	ND
S5M-A6	493	25	33	233	0,3	ND
S5M-A7	1161	35	18	868	ND	ND
S5M-A8	1224	20	15	836	0,2	ND
S5M-A9	1098	14	11	840	0,2	ND
S5M-A10	928	10	10	803	0,2	ND
S5M-A11	582	7	6	611	0,2	0,3
S5M-A12	528	5	5	700	0,3	0,6
S5M-A13	482	ND	4	632	0,4	0,9
S5M-A14	395	ND	3	496	0,6	1,6
S5M-A15	321	ND	2	437	0,7	2,2
S5M-A16	211	ND	1	263	0,7	5,6
S5M-A17	140	ND	1	234	0,8	11,4
S5M-A18	134	ND	1	153	1,1	12,3
S5M-A19	90	ND	ND	132	1,1	1,7
S5M-A21	93	ND	ND	68	2,6	1,2
S5M-A22	85	ND	ND	127	3,0	0,9
S5M-A23	83	ND	ND	136	3,5	0,6
S5M-A24	75	ND	ND	97	3,6	0,4
S5M-A25	74	ND	ND	102	3,3	0,4
S5M-A26	67	ND	ND	69	3,6	0,4
S5M-A27	62	ND	ND	75	3,6	0,3
S5M-A28	43	ND	ND	50	3,8	0,3
S5M-A29	25	ND	ND	41	3,6	0,3
S5M-A31	12	ND	ND	4	3,3	0,2
S5M-A32	10	ND	ND	1	3,3	0,2
S5M-A33	10	ND	ND	1	3,3	0,2
S5M-A34	9	ND	ND	0	3,0	0,2
S5M-A35	8	ND	ND	0	2,8	ND

	Cl mg/L	NO ₃ mgN/L	SO ₄ mgS/L	CO ₃ mgC/L	C.organique mgC/L	PO ₄ µgP/L
S5M-A1	246400	5,69	103	68,8	21,0	ND
S5M-A2	151000	3,35	463	36,4	6,5	ND
S5M-A3	77200	2,35	572	27,8	5,0	ND
S5M-A4	11100	0,53	484	17,4	2,3	ND
S5M-A5	1630	0,16	367	11,4	2,6	ND
S5M-A6	940	ND	386	10,5	1,5	ND
S5M-A7	161	ND	381	5,2	1,5	ND
S5M-A8	101	ND	390	5,9	1,4	ND
S5M-A9	76	ND	404	6,9	1,1	ND
S5M-A10	60	ND	379	8,4	1,2	ND
S5M-A11	31	ND	321	4,6	1,0	ND
S5M-A12	21	ND	263	3,3	0,7	ND
S5M-A13	22	ND	236	10,7	0,6	ND
S5M-A14	13	ND	206	8,1	0,2	ND
S5M-A15	9	ND	162	1,9	0,5	ND
S5M-A16	8	ND	111	9,2	0,7	ND
S5M-A17	7	ND	61	8,4	0,2	ND
S5M-A18	11	ND	55	14,5	0,7	ND
S5M-A19	5,0	ND	55	6,7	0,6	ND
S5M-A21	3,1	ND	46	12,4	0,7	ND
S5M-A22	1,3	ND	44	15,2	0,7	ND
S5M-A23	0,9	ND	33	13,8	0,2	ND
S5M-A24	0,8	ND	40	13,7	1,2	ND
S5M-A25	0,6	ND	32	13,6	0,2	ND
S5M-A26	0,9	ND	36	12,5	ND	ND
S5M-A27	0,4	ND	27	11,5	ND	ND
S5M-A28	0,2	ND	17	10,0	ND	ND
S5M-A29	ND	ND	11	8,7	ND	ND
S5M-A31	ND	ND	15	7,3	ND	ND
S5M-A32	ND	ND	2	6,8	ND	ND
S5M-A33	ND	ND	2	6,7	ND	ND
S5M-A34	ND	ND	2	6,8	ND	ND
S5M-A35	ND	ND	2	6,5	ND	ND

ANNEXE E.2

SÉRIE 5N-A

**Résultats de lixiviation de la
colonne de mélange brut (N)**

Échant.	date	heure	Volume mL	V.cumu mL	Nbr vol pores	Débit mL/min	pH	POR mV	Conduc. mS/cm ²	dilution
départ	15/09/93	9h36								
S5N-A1		9h53	6,1	6	0,19	0,36	11,3	2	145	4
S5N-A2		10h19	9,4	16	0,48	0,36	11,3	-4	181	2
S5N-A3		10h53	11,8	27	0,85	0,35	11,7	-30	107	2
S5N-A4		11h59	22,5	50	1,56	0,34	12,5	-66	13,6	1
S5N-A5		13h05	23	73	2,28	0,35	12,7	-63	7,43	1
S5N-A6		14h10	22,2	95	2,97	0,34	12,8	-51	6,39	1
S5N-A7		16h13	42	137	4,28	0,34	12,7	44	5,6	1
S5N-A8		18h18	43	180	5,63	0,34	12,7	35	4,72	1
S5N-A9		20h24	42	222	6,94	0,33	12,6	34	3,71	1
S5N-A10	16/09/93	0h03	75,6	298	9,30	0,35	12,5	46	2,94	1
S5N-A11		8h45	160	458	14,30	0,31	12,5	73	1,73	1
S5N-A12		13h45	95	553	17,27	0,32	11,8	55	1,61	1
S5N-A13		17h06	68	621	19,39	0,34	11,7	59	1,54	1
S5N-A14	17/09/93	11h11	360	981	30,64	0,33	11,1	82	1,04	1
S5N-A15		17h19	128	1109	34,64	0,35	11,8	69	0,99	1
S5N-A16	19/09/93	11h16	853	1962	61,30	0,34	11,1	82	0,622	1
S5N-A17	21/09/93	9h24	926	2888	90,24	0,33	11,0	116	0,448	1
S5N-A18	23/09/93	8h34	955	3843	120,08	0,34	10,4	108	0,382	1
S5N-A19	24/09/93	17h40	672	4515	141,08	0,34	10,3	110	0,351	1
S5N-A20	27/09/93	8h55	1190	5705	178,27	0,32	8,8	110	0,345	1
S5N-A21	1/10/93	8h54	1860	7565	236,39	0,32	9,7	101	0,342	1
S5N-A22	5/10/93	8h40	1910	9475	296,08	0,33	9,7	71	0,324	1
S5N-A23	8/10/93	11h34	1460	10935	341,71	0,33	9,7	79	0,316	1
S5N-A24	12/10/93	9h22	1880	12815	400,46	0,33	9,8	102	0,287	1
S5N-A25	15/10/93	17h26	1600	14415	450,46	0,33	9,9	98	0,288	1
S5N-A26	19/10/93	11h46	1840	16255	507,96	0,34	9,9	95	0,285	1
S5N-A27	22/10/93	21h50	1700	17955	561,08	0,35	9,9	101	0,268	1
S5N-A28	29/10/93	18h36	3400	21355	667,33	0,34	10,3	115	0,211	1
S5N-A29	2/11/93	16h45	2000	23355	729,83	0,35	10,0	123	0,098	1
S5N-A30	5/11/93	16h32	1500	24855	776,71	0,35	10,3	160	0,069	1
S5N-A31	10/11/93	9h45	2350	27205	850,14	0,35	9,5	134	0,054	1
S5N-A32	12/11/93	14h40	1105	28310	884,68	0,35	10,0	151	0,047	1
S5N-A33	16/11/93	9h50	1940	30250	945,30	0,42	10,0	160	0,046	1
S5N-A34	19/11/93	15h30	1620	31870	995,93	0,41	10,3	163	0,044	1
S5N-A35	24/11/93	10h48	2900	34770	1086,5	0,41	9,9	120	0,04	1

	Pb mg/L	Cd mg/L	Zn mg/L	Fe mg/L	Cu mg/L	Cr mg/L
S5N-A1	190,26	42,168	869,820	77,91	1,96	2,35
S5N-A2	159,60	20,034	164,220	17,87	0,33	0,40
S5N-A3	10,61	1,911	17,955	0,6636	0,04	0,02
S5N-A4	0,97	0,061	8,453	ND	0,01	ND
S5N-A5	1,43	0,019	10,878	ND	0,02	ND
S5N-A6	1,19	0,012	10,227	ND	0,01	ND
S5N-A7	0,91	0,009	8,537	ND	0,02	ND
S5N-A8	0,48	0,002	5,240	ND	0,00	ND
S5N-A9	0,40	ND	3,245	ND	0,00	ND
S5N-A10	0,26	ND	2,541	ND	ND	ND
S5N-A11	0,06	ND	0,305	ND	ND	ND
S5N-A12	0,09	ND	1,050	ND	ND	ND
S5N-A13	0,07	ND	0,977	ND	ND	ND
S5N-A14	0,02	ND	0,275	ND	ND	ND
S5N-A15	0,01	ND	0,154	ND	ND	ND
S5N-A16	0,01	ND	0,092	ND	ND	ND
S5N-A17	0,01	ND	0,076	ND	ND	ND
S5N-A18	0,01	ND	0,083	ND	ND	ND
S5N-A19	ND	ND	0,025	ND	ND	ND
S5N-A20	ND	ND	0,028	ND	ND	ND
S5N-A21	ND	ND	0,036	ND	ND	ND
S5N-A22	ND	ND	0,023	ND	ND	ND
S5N-A23	ND	ND	0,025	ND	ND	ND
S5N-A24	ND	ND	0,026	ND	ND	ND
S5N-A25	ND	ND	0,037	ND	ND	ND
S5N-A26	ND	ND	0,037	ND	ND	ND
S5N-A27	ND	ND	0,041	ND	ND	ND
S5N-A28	ND	ND	0,037	ND	ND	ND
S5N-A29	ND	ND	0,032	ND	ND	ND
S5N-A30	ND	ND	0,026	ND	ND	ND
S5N-A31	ND	ND	0,022	ND	ND	ND
S5N-A32	ND	ND	0,023	ND	ND	ND
S5N-A33	ND	ND	0,020	ND	ND	ND
S5N-A34	ND	ND	0,019	ND	ND	ND
S5N-A35	ND	ND	0,015	ND	ND	ND

	Ca mg/L	K mg/L	Na mg/L	S mg/L	Si mg/L	Al mg/L
S5N-A1	153520	25796	15004	912	ND	378,4
S5N-A2	74120	27640	23320	889	ND	87,9
S5N-A3	20520	9142	8360	1077	ND	4,0
S5N-A4	4172	818	651	851	0,7	ND
S5N-A5	2213	88	71	565	0,5	ND
S5N-A6	1874	37	30	673	0,3	ND
S5N-A7	1528	23	19	688	0,2	ND
S5N-A8	1246	16	14	610	0,2	ND
S5N-A9	1063	13	11	583	0,2	0,3
S5N-A10	922	11	10	530	0,2	ND
S5N-A11	666	7	7	579	0,3	0,3
S5N-A12	630	5	5	603	0,4	0,5
S5N-A13	585	ND	4	543	0,4	0,7
S5N-A14	436	ND	3	424	0,5	1,7
S5N-A15	365	ND	2	426	0,6	2,8
S5N-A16	238	ND	1	204	0,8	6,6
S5N-A17	171	ND	1	154	0,8	11,0
S5N-A18	148	ND	1	111	1,1	13,8
S5N-A19	89	ND	ND	70	1,3	1,8
S5N-A21	84	ND	ND	60	2,8	1,0
S5N-A22	83	ND	ND	119	3,8	0,8
S5N-A23	82	ND	ND	115	4,2	0,6
S5N-A24	75	ND	ND	102	4,2	0,4
S5N-A25	76	ND	ND	127	4,1	0,4
S5N-A26	69	ND	ND	100	3,9	0,3
S5N-A27	63	ND	ND	86	3,8	0,3
S5N-A28	46	ND	ND	65	3,7	0,3
S5N-A29	24	ND	ND	32	4,0	0,3
S5N-A30	15	ND	ND	10	3,8	0,2
S5N-A31	12	ND	ND	4	3,8	0,2
S5N-A32	11	ND	ND	2	3,8	0,2
S5N-A33	10	ND	ND	1	3,7	0,2
S5N-A34	10	ND	ND	1	3,6	0,2
S5N-A35	9	ND	ND	1	3,5	0,2

	Cl mg/L	NO ₃ mgN/L	SO ₄ mgS/L	CO ₃ mgC/L	C.organique mgC/L
S5N-A1	296082	5,5	116	88	19,3
S5N-A2	185373	3,1	427	40,8	7,4
S5N-A3	44988	1,6	833	37,8	4,6
S5N-A4	8607	0,4	489	20,9	2,64
S5N-A5	887	0,1	419	8,1	2,76
S5N-A6	790	ND	418	8,6	1,68
S5N-A7	160	ND	413	6,5	1,41
S5N-A8	118	ND	403	7,6	1,14
S5N-A9	90	ND	385	8,2	1,23
S5N-A10	62	ND	356	8,7	0,7
S5N-A11	32	ND	313	3,8	0,7
S5N-A12	22	ND	272	7,6	0,25
S5N-A13	0	ND	241	5,5	0,35
S5N-A14	0	ND	205	2,3	0,62
S5N-A15	9	ND	175	3,6	0,62
S5N-A16	8	ND	116	4,5	0,08
S5N-A17	6	ND	67	5,9	0,26
S5N-A18	7	ND	57	8,8	0,26
S5N-A19	5	ND	58	10,05	ND
S5N-A21	1	ND	47	13,28	ND
S5N-A22	1	ND	30	16,92	ND
S5N-A23	1	ND	31	17,47	ND
S5N-A24	1	ND	31	15,67	ND
S5N-A25	1	ND	30	19,74	ND
S5N-A26	1	ND	25	18,42	ND
S5N-A27	1	ND	27	17,02	ND
S5N-A28	0	ND	22	13,07	ND
S5N-A29	0	ND	12	9,89	ND
S5N-A30	ND	ND	6	8,67	ND
S5N-A31	ND	ND	4	8,17	ND
S5N-A32	ND	ND	3	7,57	ND
S5N-A33	ND	ND	2	7,35	ND
S5N-A34	ND	ND	2	7,38	ND
S5N-A35	ND	ND	2	6,91	ND

ANNEXE E.3

SÉRIE 6M-B

**Résultats de lixiviation de la
colonne de mélange traité (M)**

Échant.	date	heure	Volume mL	V.cumu mL	Nbr vol pores	Débit mL/min	pH	POR mV	Conduc. mS/cm ²
départ	22/09/93	12h27							
S6M-B1		13h06	21,3	21	0,71	0,55	12,1	60	3,46
S6M-B2		13h46	23,8	45	1,50	0,60	12,1	71	1,92
S6M-B3		14h22	21,5	67	2,22	0,60	12,0	75	1,52
S6M-B4		14h58	21,5	88	2,94	0,60	11,9	72	1,35
S6M-B5		16h10	41,7	130	4,33	0,58	11,8	78	1,44
S6M-B6		17h30	46,8	177	5,89	0,59	11,8	84	1,26
S6M-B7		20h50	119,5	296	9,87	0,60	11,2	84	1,15
S6M-B8	23/08/93	9h02	428	724	24,14	0,59	11,1	54	1,05
S6M-B9		15h32	224	948	31,60	0,57	11,6	58	1,19
S6M-B10	24/09/93	17h40	900	1848	61,60	0,58	11,0	60	0,935
S6M-B11	27/09/93	8h57	1550	3398	113,27	0,41	9,0	93	0,562
S6M-B12	1/10/93	8h54	2320	5718	190,60	0,40	10,0	93	0,361
S6M-B13	5/10/93	8h40	2260	7978	265,94	0,39	9,9	60	0,324
S6M-B14	8/10/93	11h34	1580	9558	318,60	0,35	9,9	68	0,331
S6M-B15	12/10/93	9h22	2210	11768	392,27	0,39	10,1	78	0,262
S6M-B16	15/10/93	17h26	1800	13568	452,27	0,38	10,1	84	0,261
S6M-B17	19/10/93	11h46	2320	15888	529,60	0,43	10,2	72	0,266
S6M-B18	22/10/93	21h50	2580	18468	615,60	0,52	10,3	84	0,232
S6M-B19	29/10/93	18h36	4630	23098	769,94	0,47	10,4	96	0,211
S6M-B20	2/11/93	16h45	2260	25358	845,27	0,40	10,2	118	0,198
S6M-B21	5/11/93	16h32	1580	26938	897,94	0,37	10,6	116	0,176
S6M-B22	10/11/93	9h45	2520	29458	981,94	0,37	10,1	102	0,156
S6M-B23	12/11/93	14h40	1180	30638	1021,27	0,37	10,3	118	0,138
S6M-B24	16/11/93	9h50	1750	32388	1079,60	0,38	10,3	125	0,134
S6M-B26	19/11/93	15h30	1515	33903	1130,10	0,33	10,7	109	0,044
S6M-B26	24/11/93	10h48	2625	36528	1217,60	0,37	10,5	129	0,122

	Pb mg/L	Cd mg/L	Zn mg/L	Fe mg/L	Cu mg/L	Cr mg/L
S6M-B1	0,85	ND	0,30	ND	0,005	ND
S6M-B2	0,56	ND	0,35	ND	ND	ND
S6M-B3	0,53	ND	0,32	ND	ND	ND
S6M-B4	0,51	ND	0,29	ND	ND	ND
S6M-B5	0,28	ND	0,21	ND	ND	ND
S6M-B6	0,35	ND	0,35	ND	ND	ND
S6M-B7	0,38	ND	0,38	ND	ND	ND
S6M-B8	0,42	ND	0,37	ND	ND	ND
S6M-B9	0,21	ND	0,18	ND	ND	ND
S6M-B10	0,12	ND	0,050	ND	ND	ND
S6M-B11	0,06	ND	0,060	ND	ND	ND
S6M-B12	ND	ND	0,094	ND	ND	ND
S6M-B13	ND	ND	0,023	ND	ND	ND
S6M-B14	ND	ND	0,030	ND	ND	ND
S6M-B16	ND	ND	0,023	ND	ND	ND
S6M-B16	ND	ND	0,026	ND	ND	ND
S6M-B17	ND	ND	0,021	ND	ND	ND
S6M-B18	ND	ND	0,023	ND	ND	ND
S6M-B19	ND	ND	0,025	ND	ND	ND
S6M-B20	ND	ND	0,025	ND	ND	ND
S6M-B21	ND	ND	0,020	ND	ND	ND
S6M-B22	ND	ND	0,018	ND	ND	ND
S6M-B23	ND	ND	0,019	ND	ND	ND
S6M-B24	ND	ND	0,018	ND	ND	ND
S6M-B25	ND	ND	0,014	ND	ND	ND
S6M-B26	ND	ND	0,012	ND	ND	ND

	Ca mg/L	K mg/L	Na mg/L	S mg/L	Si mg/L	Al mg/L
S6M-B1	893,3	181,8	58,8	514,3	0,71	ND
S6M-B2	575,4	67,1	1,3	386,4	0,37	0,61
S6M-B3	483,0	44,3	2,2	335,2	0,18	0,92
S6M-B4	458,1	38,3	18,0	313,8	0,68	1,13
S6M-B5	391,6	30,0	23,7	303,7	0,61	1,11
S6M-B6	354,4	22,2	16,9	284,0	0,63	1,31
S6M-B7	333,6	9,9	7,4	252,4	0,58	1,05
S6M-B8	471,3	ND	1,9	3.45.2	0,64	0,94
S6M-B9	462,0	ND	1,1	567,0	0,64	0,99
S6M-B10	283,2	ND	0,1	314,2	0,28	0,29
S6M-B12	90,8	ND	ND	104,2	0,38	1,30
S6M-B13	85,9	ND	ND	105,7	1,25	1,20
S6M-B14	85,9	ND	ND	125,9	3,58	0,74
S6M-B15	80,3	ND	ND	105,7	2,78	0,75
S6M-B16	76,6	ND	ND	107,4	3,29	0,56
S6M-B17	67,8	ND	ND	90,19	3,57	0,45
S6M-B18	54,8	ND	ND	101,2	3,66	0,35
S6M-B19	51,0	ND	ND	70,64	3,46	0,37
S6M-B20	47,2	ND	ND	72,17	3,76	0,34
S6M-B21	45,2	ND	ND	71,85	3,43	0,35
S6M-B22	39,4	ND	ND	70,77	3,63	0,32
S6M-B23	37,6	ND	ND	64,47	3,90	0,31
S6M-B24	36,5	ND	ND	49,45	3,92	0,32
S6M-B25	34,5	ND	ND	48,7	3,25	0,35
S6M-B26	32,66	ND	ND	48,51	4,22	0,34

	Cl ppm	SO₄ mgS/L	NO₃ mgN/L
S6M-B1	737,2	470,4	0,38
S6M-B2	235,2	307,8	0,14
S6M-B3	156,7	257,7	ND
S6M-B4	135,1	244,6	ND
S6M-B5	125,3	230,2	ND
S6M-B6	90,2	197,5	ND
S6M-B7	34,2	199,6	ND
S6M-B8	3,98	279,2	ND
S6M-B9	2,72	274,0	ND
S6M-B10	1,91	211,6	ND
S6M-B12	3,05	56,6	ND
S6M-B13	0,89	59,9	ND
S6M-B14	0,80	51,0	ND
S6M-B15	0,83	50,3	ND
S6M-B16	1,05	48,9	ND
S6M-B17	0,90	38,0	ND
S6M-B18	0,46	29,0	ND
S6M-B19	0,99	32,8	ND
S6M-B20	0,54	30,6	ND
S6M-B21	0,20	24,6	ND
S6M-B22	0,14	21,9	ND
S6M-B23	0,13	19,7	ND
S6M-B24	0,16	18,0	ND
S6M-B25	ND	18,2	ND
S6M-B26	ND	17,0	ND

ANNEXE E.4

SÉRIE 6N-B

**Résultats de lixiviation de la
colonne de mélange traité (N)**

Échant.	date	heure	Volume mL	V.cumu mL	Nbr vol pores	Débit mL/min	pH	POR mV	Conduc. mS/cm ²
départ	22/09/93	12h30							
S6N-B1		13h12	20,08	20	0,67	0,48	12,2	56	3,43
S6N-B2		13h54	21,8	42	1,40	0,52	12,2	61	1,99
S6N-B3		14h35	21	63	2,10	0,51	12,1	73	1,8
S6N-B4		15h18	21,2	84	2,80	0,49	12,0	78	1,56
S6N-B5		16h31	37,5	122	4,05	0,51	12,0	76	1,67
S6N-B6		17h48	39	161	5,35	0,51	12,1	75	1,47
S6N-B7		20h50	95	256	8,52	0,52	11,3	81	1,36
S6N-B8	23/09/93	9h02	395	651	21,69	0,54	11,0	51	0,933
S6N-B9		15h32	217	868	28,92	0,56	11,4	60	0,783
S6N-B10	24/09/93	17h40	898	1766	58,85	0,57	10,9	59	0,799
S6N-B11	27/09/93	8h59	1575	3341	111,35	0,42	9,0	92	0,568
S6N-B12	1/10/93	8h54	1950	5291	176,35	0,34	9,9	94	0,348
S6N-B13	5/10/93	8h40	370	5661	188,69		9,9	64	0,387
S6N-B14	8/10/93	11h34	1250	6911	230,35	0,28	9,9	64	0,354
S6N-B15	12/10/93	9h22	1490	8401	280,02	0,27	9,9	70	0,314
S6N-B16	15/10/93	17h26	1500	9901	330,02	0,31	10,0	82	0,302
S6N-B17	19/10/93	11h46	1900	11801	393,35	0,35	10,2	84	0,273
S6N-B18	22/10/93	21h50	1950	13751	458,35	0,40	10,5	78	0,242
S6N-B19	29/10/93	18h36	3890	17641	588,02	0,39	10,6	82	0,208
S6N-B20	2/11/93	16h45	2460	20101	670,02	0,44	10,3	102	0,192
S6N-B21	5/11/93	16h32	1660	21761	725,35	0,39	10,4	111	0,174
S6N-B22	10/11/93	9h45	2860	24621	820,69	0,42	10,1	100	0,164
S6N-B23	12/11/93	14h40	1360	25981	866,02	0,43	10,3	107	0,145
S6N-B24	16/11/93	9h50	2180	28161	938,69	0,47	10,3	104	0,127
S6N-B25	19/11/93	15h30	1750	29911	997,02	0,38	10,6	102	0,125
S6N-B26	24/11/93	10h48	2710	32621	1087,35	0,39	10,7	103	119

	Pb mg/L	Cd mg/L	Zn mg/L	Fe mg/L	Cu mg/L	Cr mg/L
S6N-B1	1,05	ND	0,289	ND	0,004	ND
S6N-B2	0,72	ND	0,349	ND	ND	ND
S6N-B3	0,75	ND	0,421	ND	ND	ND
S6N-B4	0,69	ND	0,427	ND	ND	ND
S6N-B5	0,60	ND	0,416	ND	ND	ND
S6N-B6	0,56	ND	0,396	ND	ND	ND
S6N-B7	0,29	ND	0,238	ND	ND	ND
S6N-B8	0,24	ND	0,274	ND	ND	ND
S6N-B9	0,15	ND	0,254	ND	ND	ND
S6N-B10	ND	ND	0,131	ND	ND	ND
S6N-B11	ND	ND	0,100	ND	ND	ND
S6N-B12	ND	ND	0,092	ND	ND	ND
S6N-B13	ND	ND	0,144	ND	ND	ND
S6N-B14	ND	ND	0,165	ND	ND	ND
S6N-B15	ND	ND	0,036	ND	ND	ND
S6N-B16	ND	ND	0,016	ND	ND	ND
S6N-B17	ND	ND	0,017	ND	ND	ND
S6N-B18	ND	ND	0,009	ND	ND	ND
S6N-B19	ND	ND	0,007	ND	ND	ND
S6N-B20	ND	ND	0,005	ND	ND	ND
S6N-B21	ND	ND	0,005	ND	ND	ND
S6N-B22	ND	ND	0,004	ND	ND	ND
S6N-B23	ND	ND	0,006	ND	ND	ND
S6N-B24	ND	ND	0,005	ND	ND	ND
S6N-B25	ND	ND	0,003	ND	ND	ND
S6N-B26	ND	ND	0,003	ND	ND	ND

	Ca mg/L	K mg/L	Na mg/L	S mg/L	Si mg/L	Al mg/L
S6N-B1	1083	172	126	588	0,7	ND
S6N-B2	1022	92	2,2	626	0,5	0,9
S6N-B3	633	47	1,7	403	0,6	1,1
S6N-B4	585	38	20,3	374	0,4	1,4
S6N-B5	529	31	24,0	376	0,7	1,6
S6N-B6	481	25	19,3	365	0,7	1,9
S6N-B7	405	13	9,9	317	0,6	2,0
S6N-B8	343	ND	1,9	257	0,6	2,5
S6N-B9	296	ND	0,3	207	0,6	2,1
S6N-B10	225	ND	ND	247	0,6	0,3
S6N-B12	85	ND	ND	113	0,7	1,1
S6N-B13	95	ND	0,1	199	0,5	1,4
S6N-B14	90	ND	ND	159	0,7	1,3
S6N-B15	82	ND	ND	141	1,4	1,1
S6N-B16	75	ND	ND	135	2,4	0,8
S6N-B17	68	ND	ND	109	3,3	0,7
S6N-B18	58	ND	ND	128	3,5	0,4
S6N-B19	52	ND	ND	92	3,6	0,4
S6N-B20	44	ND	ND	78	3,7	0,3
S6N-B21	43	ND	ND	59	3,7	0,3
S6N-B22	37	ND	ND	71	3,5	0,3
S6N-B23	33	ND	ND	73	3,6	0,3
S6N-B24	34	ND	ND	73	4,0	0,3
S6N-B25	34	ND	0,05	74	4,2	0,3

	Cl ppm	SO ₄ mgS/L	CO ₃ mgC/L	NO ₃ mgN/L	C.organique mgC/L
S6N-B1	691,6	519	7,6	0,15	ND
S6N-B2	220,3	385	4,7	ND	ND
S6N-B3	160,8	326	7,6	ND	ND
S6N-B4	136,8	302	7,2	ND	ND
S6N-B5	122,2	281	3,8	ND	ND
S6N-B6	100,0	259	4,5	ND	ND
S6N-B7	47,6	242	4,8	ND	ND
S6N-B8	8,7	177	5,6	ND	ND
S6N-B9	2,4	162	11,0	ND	ND
S6N-B10	1,5	162	8,9	ND	ND
S6N-B12	1,7	47	12,2	ND	ND
S6N-B13	1,5	55	14,5	ND	ND
S6N-B14	2,0	44	14,3	ND	ND
S6N-B15	2,1	55	10,7	ND	ND
S6N-B16	1,9	50	12,5	ND	ND
S6N-B17	1,8	46	11,8	ND	ND
S6N-B18	1,6	40	13,9	ND	ND
S6N-B19	1,3	33	12,9	ND	ND
S6N-B20	1,2	32	13,0	ND	ND
S6N-B21	1,7	22	13,8	ND	ND
S6N-B22	1,0	21	11,3	ND	ND
S6N-B23	1,0	19	11,4	ND	ND
S6N-B24	1,3	19	11,7	ND	ND
S6N-B25	1,3	18	10,5	ND	ND
S6N-B26	1,1	17	10,2	ND	ND

ANNEXE E.5

SÉRIE 6P-B

**Résultats de lixiviation de la
colonne de mélange traité (P)**

Échant.	date	heure	Volume mL	V.cumu mL	Nbr vol pores	Débit mL/min	pH	POR mV	Conduc. mS/cm ²
départ	22/09/93	13h14							
S6P-B1		14h37	21,2	21,2	0,71	0,26	12,3	48	4,16
S6P-B2		15h41	20	41,2	1,37	0,31	12,3	52	3,56
S6P-B3		17h34	35	76,2	2,54	0,31	12,3	51	2,54
S6P-B4		20h50	64	140,2	4,67	0,33	11,7	82	2,22
S6P-B5	23/09/93	8h42	254	394,2	13,14	0,36	11,1	78	1,69
S6P-B6		15h32	150	544,2	18,14	0,38	11,5	47	1,35
S6P-B7	24/09/93	17h40	552	1096,2	36,54	0,35	11,2	55	1,08
S6P-B8	27/09/93	8h35	1283	2379,2	79,31	0,34	11,2	53	0,642
S6P-B9	1/10/93	8h54	1940	4319,2	143,97	0,34	9,8	92	0,436
S6P-B10	5/10/93	8h40	1830	6149,2	204,97	0,32	9,8	62	0,303
S6P-B11	8/10/93	11h34	1550	7699,2	256,64	0,35	9,9	68	0,265
S6P-B12	12/10/93	9h22	1910	9609,2	320,31	0,34	9,8	77	0,236
S6P-B13	15/10/93	17h26	1600	11209,2	373,64	0,33	9,9	82	0,195
S6P-B14	19/10/93	11h46	1750	12959,2	431,97	0,32	9,9	90	0,2
S6P-B16	22/10/93	21h50	1625	14584,2	486,14	0,33	10,2	78	0,195
S6P-B16	29/10/93	18h36	3000	17584,2	586,14	0,30	10,4	85	0,182
S6P-B17	2/11/93	16h45	1630	19214,2	640,47	0,29	10,2	111	0,174
S6P-B18	5/11/93	16h32	1245	20459,2	681,97	0,29	10,6	116	0,135
S6P-B19	10/11/93	9h45	1750	22209,2	740,31	0,26	9,9	120	0,139
S6P-B20	12/11/93	14h40	870	23079,2	769,31	0,27	10,3	111	0,131
S6P-B21	16/11/93	9h50	1420	24499,2	816,64	0,30	10,3	110	0,142
S6P-B22	19/11/93	15h30	1380	25879,2	862,64	0,30	10,7	112	0,131
S6P-B23	24/11/93	10h48	2170	28049,2	934,97	0,31	10,9	108	0,122

	Pb mg/L	Cd mg/L	Zn mg/L	Fe mg/L	Cu mg/L	Cr mg/L
S6P-B1	1,26	ND	0,399	ND	ND	ND
S6P-B2	1,34	ND	0,567	ND	ND	ND
S6P-B3	1,69	ND	0,546	ND	ND	ND
S6P-B4	1,08	ND	0,349	ND	ND	ND
S6P-B5	0,32	ND	0,232	ND	ND	ND
S6P-B6	0,05	ND	0,077	ND	ND	ND
S6P-B7	ND	ND	0,075	ND	ND	ND
S6P-B8	ND	ND	0,102	ND	ND	ND
S6P-B9	ND	ND	0,066	ND	ND	ND
S6P-B10	ND	ND	0,040	ND	ND	ND
S6P-B11	ND	ND	0,054	ND	ND	ND
S6P-B12	ND	ND	0,038	ND	ND	ND
S6P-B13	ND	ND		ND	ND	ND
S6P-B14	ND	ND		ND	ND	ND
S6P-B16	ND	ND		ND	ND	ND
S6P-B16	ND	ND		ND	ND	ND
S6P-B17	ND	ND		ND	ND	ND
S6P-B18	ND	ND		ND	ND	ND
S6P-B19	ND	ND		ND	ND	ND
S6P-B20	ND	ND		ND	ND	ND
S6P-B21	ND	ND		ND	ND	ND
S6P-B22	ND	ND		ND	ND	ND
S6P-B23	ND	ND		ND	ND	ND

	Ca mg/L	K mg/L	Na mg/L	S mg/L	Si mg/L	Al mg/L
S6P-B1	1218,0	255,5	200,4	587	1,7	ND
S6P-B2	1105,0	165,9	124,1	600	0,6	ND
S6P-B3	931,4	54,3	41,0	555	0,9	ND
S6P-B4	851,0	10,2	7,0	565	0,9	0,3
S6P-B5	581,3	ND	2,5	465	0,8	0,4
S6P-B6	507,3	ND	1,5	366	0,7	1,1
S6P-B7	296,7	ND	0,1	344	0,5	0,4
S6P-B8	188,5	ND	0,1	215	0,5	0,8
S6P-B9	114,3	ND	ND	108	1,1	0,9
S6P-B10	73,81	ND	ND	84	1,9	0,7
S6P-B11	67,96	ND	ND	72	2,1	0,6
S6P-B12	62,95	ND	ND	59	2,4	0,6
S6P-B13	53,43	ND	ND	42	2,5	0,5
S6P-B14	50,08	ND	ND	42	2,5	0,4
S6P-B15	43,23	ND	ND	72	2,5	0,4
S6P-B16	40,55	ND	ND	52	2,5	0,4
S6P-B17	40,6	ND	0,1	48	2,9	0,4
S6P-B18	38,79	ND	ND	41	3,1	0,4
S6P-B19	38,37	ND	ND	48	3,3	0,3
S6P-B20	35,88	ND	0,1	47	3,3	0,3
S6P-B21	34,04	ND	0,1	45	3,3	0,3
S6P-B22	33,9	ND	0,1	55	3,3	0,3
S6P-B23	27,19	ND	ND	41	3,0	0,3

	Cl mg/L	SO ₄ mgS/L	CO ₃ mgC/L	NO ₃ mgN/L	C.organique mgC/L
S6P-B1	999,0	530	4,0	0,3	ND
S6P-B2	637,9	518	3,2	0,06	ND
S6P-B3	175,4	481	3,6	ND	ND
S6P-B4	23,0	452	4,2	ND	ND
S6P-B5	4,9	399	2,9	ND	ND
S6P-B6	3,8	318	7,2	ND	ND
S6P-B7	2,8	219	11,1	ND	ND
S6P-B8	2,2	117	10,9	ND	ND
S6P-B9	1,6	66	14,7	ND	ND
S6P-B10	1,1	36	14,1	ND	ND
S6P-B11	0,9	30	16,5	ND	ND
S6P-B12	1,2	35	15,2	ND	ND
S6P-B13	1,1	33	14,6	ND	ND
S6P-B14	0,8	32	13,1	ND	ND
S6P-B15	1,3	30	12,4	ND	ND
S6P-B16	1,0	29	12,0	ND	ND
S6P-B17	1,5	28	11,7	ND	ND
S6P-B18	1,4	19	11,8	ND	ND
S6P-B19	1,5	18	11,4	ND	ND
S6P-B20	1,5	17	11,1	ND	ND
S6P-B21	1,5	17	10,7	ND	ND
S6P-B22	1,4	17	11,3	ND	ND
S6P-B23	1,3	16	9,5	ND	ND

ANNEXE F

**Détermination de la spéciation des éléments
chimiques à l'aide du modèle de calcul
des équilibres chimiques MINEQL**

ANNEXE F.1

Spéciation des composés présents dans les eaux de lavages.

Conditions d'entrée pour toutes les simulations:

- pas d'échange avec le CO₂ de l'air.
- pas de formation de précipités.
- correction de la force ionique.
- température de 25°C.

Valeurs d'entrée du lavage A

pH : 12,4

Métaux :	Zn = 8,1E-4 M	Pb = 9,6E-4 M	Cd = 1,8E-6 M
Cations :	Ca = 3,8E-1 M	Na = 1,3E-1 M	K = 1E-1 M
Anions :	Cl = 8,2E-1 M	SO ₄ = 5,7E-3 M	CO ₃ = 9,4E-4 M
	NO ₃ = 4,8E-5 M		

Valeurs d'entrée du lavage F:

pH : 12,8

Métaux :	Zn = 1,2E-5 M	Pb = 3,8E-5 M	Cd = 0 M
Cations :	Ca = 2,1E-2 M	Na = 2,5E-3 M	K = 1,8E-3 M
Anions :	Cl = 2E-2 M	SO ₄ = 5,6E-3 M	CO ₃ = 9,6E-4 M
	NO ₃ = 2,2E-6 M		

Résultats des simulations :

	Lavage A	Lavage F
Zn ²⁺	0 % (8,4E-13 M)	0% (3,1E-6 M)
Zn(OH) ₄ ²⁻	59 %	73,2 %
Zn(OH) ₃ ⁻	38,5 %	26 %
Zn(OH) ₂ aq	2,5 %	
Pb ²⁺	0 % (3E-14 M)	0 % (4,15E-17 M)
Pb(OH) ₃ ⁻	4,3 %	2,4 %
Pb(OH) ₄ ²⁻	95,6 %	97,6 %
Cd ²⁺	0 % (4E-11 M)	
Cd(OH) ₃ ⁻	17,9 %	
Cd(OH) ₄ ⁻	1,5 %	
Cd(OH) ₂ aq	32,4 %	
CdOHCl _{aq}	47,7 %	
Ca ²⁺	74,6 % (0,283 M)	47,1 % (0,0065 M)
CaOH ⁺	24,1 %	44,7 %
CaSO ₄ aq	1,1 %	5,4 %
CaCO ₃ aq		2,9 %
K ⁺	99,8 % (0,098 M)	98,9 % (0,0017 M)
KSO ₄ ⁻		1,1 %
Na ⁺	99,8 % (0,13 M)	99 % (0,0017 M)
Cl ⁻	100 % (0,82 M)	100 % (0,02 M)
SO ₄ ²⁻	19 % (1E-3 M)	79,2 % (,0044 M)
CaSO ₄ aq	74,3 %	20,1 %
KSO ₄ ⁻	3,5 %	
NaSO ₄ ⁻	3,2 %	
CO ₃ ²⁻	3,5 % (2,85E-6 M)	36 % (3,4E-4 M)
CaCO ₃ aq	94,3	63,3 %
NaCO ₃ ⁻	2,2 %	
NO ₃ ⁻	100 % (4,8E-5 M)	100 % (2,2E-6 M)

ANNEXE F.2

Spéciation des composés présents dans le lixiviat des colonnes de mélange brut.

Les simulations ont été réalisées sur les résultats de lixiviation de la colonne S5M-A sur 5 percolats : S5M-A1, S5M-A2, S5M-A6, S5M-A11, S5M-A25.

Conditions d'entrée pour toutes les simulations:

- pas d'échange avec le CO₂ de l'air.
- pas de formation de précipités.
- correction de la force ionique.
- température de 25°C.

Valeurs d'entrée

	S5M-A1 (M)	S5M-A2 (M)	S5M-A6 (M)	S5M-11 (M)	S5M-A25 (M)
pH	11,5	11,3	12,75	11,72	9,8
Zn ²⁺	1,1E-1	3,65E-3	2,1E-4	1,67E-5	7E-7
Pb ²⁺	1,27E-3	4,37E-4	4,2E-6	1,11E-7	
Cd ²⁺	3,63E-4	1,5E-4	1,6E-7	4E-8	
Ca ²⁺	2,75	1,33	1,2E-2	1,45E-2	1,85E-3
K ⁺	3,67E-1	5,33E-1	6,3E-4	1,7E-4	
Na ⁺	8,64E-1	9,17E-2	1,4E-3	2,82E-4	
Cl ⁻	6,95	4,26	2,6E-2	8,8E-4	1,69E-5
SO ₄ ²⁻	3,2E-3	1,45E-2	1,2E-2	1E-2	1E-3
CO ₃ ²⁻	5,7E-3	3,03E-3	8,7E-4	3,83E-4	1,13E-3

Résultats des simulations exprimés en %

Seuls les composés ayant un pourcentage supérieur à 0,2 sont reportés. La concentration de l'ion libre est donnée entre parenthèse pour le calcul du produit de solubilité.

Zn ²⁺	0 (6,9E-9 M)	0 (2,44E-9 M)	0 (8,4E-15 M)	0 (1,8E-12 M)	0 (1,2E-9 M)
Zn(OH) ₄ ²⁻			70,6	11	
Zn(OH) ₃ ⁻	7,9	22,7	28,4	62,9	1,6
Zn(OH) ₂ aq	60,6	69,3			69,5
Zn(OH) ₂ ⁻				26,2	
ZnOHCl _{aq}	26,7	7,5			
ZnCO ₃ aq					4,5
Zn(CO ₃) ₂ ²⁻					23,2
Pb ²⁺	0 (6,1E-11 M)	0 (2,8E-18 M)	0 (7,3E-18 M)	0 (2,4E-15 M)	
Pb(OH) ₂ aq	27,9	40,7		3,1	
Pb(OH) ₃ ⁻	13,2	48,3	2,7	27,5	
Pb(OH) ₄ ²⁻		5,8	93,7	69,4	
PbCl ₂ aq	6,6				
PbCl ₃ ⁻	36,1	1,9			
PbCl ₄ ²⁻	15,7	2			
Cd ²⁺	0 (7,1E-12 M)	0 (4,4E-10 M)	0 (8,5E-13 M)	0 (4,1E-11M)	
Cd(OH) ₃ ⁻			47,3	7,5	
Cd(OH) ₄ ⁻			6,6		
Cd(OH) ₂ aq			44,9	87,8	
Cd(OH) ⁺				3,1	
CdOHCl _{aq}	9,9	39	1,1		
CdCl ₃ ⁻	73,3	43,8			
CdCl ₂ aq	16,8	16,3			

Ca²⁺	61,9 (1,7 M)	89,6 (1,19 M)	45,5 (0,0054 M)	69,6 (0,01 M)	78,2 (0,0014 M)
CaOH⁺	37,8	9,1	38,6	6,4	
CaSO₄aq		1,1	12,4	22	7,3
CaCO₃ aq				2	14,1
K⁺	100 (0,367 M)	100 (0,533 M)	97,4 (6,1E-4 M)		
KSO₄⁻			2,6		
Na⁺	100 (0,864 M)	100 (0,91 M)	97,9 (1,3E-3 M)		
NaSO₄⁻			1,8		
Cl⁻	100	100	100		
SO₄²⁻	0 (2,68E-9 M)	0 (3,91E-6 M)	87,2 (0,01 M)	68 (0,0068 M)	86,5 (0,65E-4 M)
CaSO₄aq	100	99,5	12,4	31,9	13,5
CO₃²⁻	0 (6,9E-10 M)	0 (1,18E-7 M)	50 (4,3E-4 M)	23,4 (8,97E-5 M)	21,4 (2,42E-4 M)
CaCO₃aq	100	99,9	49,5	76	23,1
HCO₃⁻					54,9

ANNEXE F.3

Spéciation des composés présents dans le lixiviat des colonnes de mélange traité.

Les simulations ont été réalisées sur les résultats de lixiviation de la colonne de mélange traité S6N-B sur 4 percolats : S6N-B1, S6N-B9, S6N-B18, S6N-B25.

Conditions d'entrée pour toutes les simulations:

- pas d'échange avec le CO₂ de l'air.
- pas de formation de précipités.
- correction de la force ionique.
- température de 25°C.

Valeurs d'entrée

	S6N-B1 (M)	S6N-B9 (M)	S6N-B18 (M)	S6N-B25 (M)
pH	12,21	11,37	11,72	10,62
Zn ²⁺	4,4E-6	3,9E-6	1,4E-7	4,82E-8
Pb ²⁺	5,1E-6	8,6E-7	1,5E-7	
Ca ²⁺	2,7E-2	7,6E-3	11,4E-3	8,5E-4
K ⁺	4,4E-3			
Na ⁺	5,5E-3	1,4E-5		
Cl ⁻	1,9E-2	6,7E-54,26	4,5E-5	3,7E-5
SO ₄ ²⁻	1,6E-2	5E-3	1,3E-3	5,4E-4
CO ₃ ²⁻	6,4E-4	9,1E-4	1,2E-3	8,7E-4

Résultats des simulations exprimés en %

	S6N-B1	S6N-B9	S6N-B18	S6N-B25
Zn ²⁺	0 1,43E-14 M	0 3,65E-12 M	0 1,38E-11 M	0 2,11E-12 M
Zn(OH) ₄ ²⁻	38,1	3,2		
Zn(OH) ₃ ⁻	55,3	48,1	8,8	12,7
Zn(OH) ₂ aq	6,6	48,7	83,9	84,4
Zn(CO ₃) ₂ ²⁻				2,4
Pb ²⁺	0 1,25E-15 M	0 3,43E-13 M	0 7,79E-12 M	
Pb(OH) ₂ aq		12,5	26,6	
Pb(OH) ₃ ⁻	9,1	44,7	2,4	
Pb(OH) ₄ ²⁻	90,6	42,6	10,1	
Ca ²⁺	63,3 0,017 M	71,3 0,0054 M	65,3 9,13E-4 M	68,5 5,82E-4 M
CaOH ⁺	15,8			
CaSO ₄ aq	19,1	17,1	8,2	4,2
CaCO ₃ aq	1,8		26	26,6
K ⁺	97,3 4,28E-3 M			
KSO ₄ ⁻	2,7			
Na ⁺	98 5,39E-3 M	98,7 1,38E-5 M		
NaSO ₄ ⁻	1,9			1
Cl ⁻	100	100	100	100
SO ₄ ²⁻	66,4 0,01 M	73,9 0,0037 M	91,1 0,00118 M	93,4 5,04E-4 M
CaSO ₄ aq	32,2	26,1	8,9	6,6
CO ₃ ²⁻	22,7 1,43E-4 M	28,6 12,6E-4 M	44,9 5,38E-4 M	52,9 4,61E-4 M
CaCO ₃ aq	76,3	69,9	30,3	26
HCO ₃ ⁻		1,5	24,6	21