

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Centre Eau, Terre et Environnement

**OPTIMISATION DE L'ENLÈVEMENT ET DE LA RÉCUPÉRATION
DES MÉTAUX À PARTIR DE CENDRES VOLANTES
D'INCINÉRATEURS DE DÉCHETS MUNICIPAUX**

Par

Béatrice Levasseur
D.E.A. Sciences et technologies
Licence en Chimie

Thèse présentée
pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Sciences de l'Eau

Jury d'évaluation

Examineur Externe	Professeur Jean-Sébastien Dubé École de Technologie Supérieure
Examineur Externe	Professeur Emmanuel Naffrechoux Université de Savoie, France
Examinatrice Interne	Professeure Fatiha Zidane Université Hassan II, Maroc
Examineur Interne	Docteur Hamel Benmoussa Centre de recherche industrielle du Québec CRIQ
Directeur de recherche	Professeur Jean-François Blais INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Professeur Guy Mercier INRS-ETE

Décembre 2004

© Droits réservés de Béatrice Levasseur

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements s'adresseront à mon directeur de thèse, le professeur Jean-François Blais ainsi que mon co-directeur le professeur Guy. Mercier. À tous deux, j'aimerai leurs témoigner une profonde reconnaissance pour m'avoir donné toute leur confiance et ce, dès le début de ce projet de recherche, mais également pour leur soutien, ainsi que leur très grande disponibilité, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Enfin, je tiens à leur témoigner toute ma gratitude pour l'enrichissement acquis au gré des partages et de leur enseignement durant cette collaboration de quatre années.

J'adresse mes remerciements les plus vifs et tout aussi indispensables à madame M. Chartier ainsi que madame D. Leblanc pour leur précieuse aide et bonne humeur, sans quoi, il aurait été difficile de finaliser dans des temps raisonnables, les analyses de laboratoires, un grand merci également au personnel de l'INRS-ETE pour leur généreuse collaboration.

J'aimerai adresser mes remerciements aux professeurs Jean-Sébastien Dubé (École de Technologie Supérieure), Emmanuel Naffrechoux (Université de Savoie, France), Fatiha Zidane (Université Hassan II, Maroc), ainsi qu'au Docteur Hamel Benmoussa (CRIQ) pour avoir accepté d'évaluer cette thèse.

Enfin, à toutes les personnes et elles sont nombreuses sur les deux continents, qui m'ont été fidèles dans leur soutien et qui ont partagé ma vie durant ces années, je leur livre mes remerciements les plus chers (: « merci à Sue ...tes bras toujours grands ouverts, à Marie-Claude et sa famille Doux-Coeur ...une deuxième maman ici au Québec, à Lynou, à Anne, à San, à Sophinette et merci à Pierre...tu m'as prise sous ton aile et j'en suis repartie grandie, Jean-guy ...mon plus fidèle sourire, toujours présent beau temps, mauvais temps, possédant l'art de parler aux ordinateurs et autres engins du même genre, et enfin à toi mon précieux ami, mon frère, mon compagnon de tous les jours ...merci pour tout ce que tu as donné, merci pour tout ce que tu es, merci de cette abondance de générosité, celle du cœur »).

PRÉFACE

Cette recherche a été réalisée dans le but de développer de nouvelles connaissances théoriques et appliquées pouvant contribuer à la mise au point de nouvelles technologies visant à résoudre le problème croissant de la contamination des résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA) des incinérateurs de déchets municipaux solides (DMS). Une bonne partie des connaissances acquises dans le cadre de cette thèse ont d'ailleurs fait l'objet de divers articles publiés ou soumis à des revues scientifiques internationales :

Levasseur B., J.F. Blais et G. Mercier (2003) Optimisation d'un procédé de lixiviation en milieu basique et acide pour la décontamination (Cd, Pb) d'un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres d'incinérateur de déchets municipaux. *J. Environ. Eng. Sci.* **2(5)**, 355-368.

Levasseur B., G. Mercier et J.F. Blais (2004) Étude de la précipitation des métaux de lixiviats basiques de cendres volantes d'incinérateurs de déchets municipaux. *Environ. Technol.* (accepté le 26 novembre 2004).

Levasseur B., G. Mercier et J.F. Blais (2004) Metals removal from municipal waste incinerator fly ashes and reuse of treated leachates. *J. Env. Eng. Div. ASCE* (soumis le 17 mai 2004).

Levasseur B., G. Mercier et J.F. Blais (2004) Procédé optimisé de décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux : enlèvement et récupération des métaux (Cd, Pb, Al, Zn) avec recirculation des lixiviats traités. *J. Env. Eng. Sci.* (accepté le 12 novembre 2004).

RÉSUMÉ

La problématique liée à la gestion et plus particulièrement à la décontamination des résidus du contrôle de la pollution de l'air (RCPA) provenant de l'incinération de déchets municipaux solides (DMS) représente l'un des nombreux axes de recherche orchestré par les chercheurs de l'INRS-ETE. Plus particulièrement, les chercheurs en assainissement en collaboration avec l'industrie Alex-Environnement (Groupe SITA) ainsi que la Ville de Québec, exploitant et régisseur de l'incinérateur de DMS de la Ville de Québec, ont réalisé de nombreux travaux dans le but de développer une nouvelle technologie économiquement concurrentielle pour la décontamination des RCPA. À l'issue de cette première collaboration un procédé a été élaboré et breveté, permettant de décontaminer un mélange de RCPA. Ce projet de recherche s'inscrit donc dans la continuité des travaux et connaissances établies antérieurement, avec cependant l'objectif de répondre plus spécifiquement à l'élaboration d'un procédé de décontamination d'un mélange de cendres de chaudières et de cendres d'électrofiltres (cendres volantes).

L'élaboration de ce procédé portait sur un concept nouveau, permettant à la fois de décontaminer les cendres volantes tout en optimisant la réduction des rejets liquides et solides. L'application de ce concept a nécessité différentes phases de recherche dont l'optimisation des lixiviations en milieu basique et acide d'un mélange de cendres volantes, l'étude et la sélection de divers réactifs chimiques pour l'enlèvement des métaux contenus dans les lixiviats, l'élaboration d'un procédé opérant en circuit fermé pour la lixiviation chimique de cendres et l'enlèvement des métaux des lixiviats et, enfin, l'optimisation d'un procédé de décontamination et d'enlèvement incluant la recirculation du rejet liquide traité.

La première partie de cette thèse a été consacrée à la détermination des paramètres optimaux pour les lixiviations basiques (LB) et acides (LA) des cendres volantes. La première série d'essais sur LB a été réalisée en faisant varier deux paramètres, soit la teneur en solides totaux (ST) (de 10% à 60% en base sèche) et le temps de contact (T_c) échelonné sur 30 min (durée du lavage). L'étude cinétique a révélé une solubilisation du Pb maximale avec un très court T_c de l'ordre de 2 min. La deuxième série d'essais a été réalisée en utilisant un T_c optimum de 2 min avec les mêmes teneurs en ST et ce, pour trois lavages consécutifs. Ces essais ont démontré de meilleurs rendements d'enlèvement (par kilogramme de cendres traitées) du Pb suivant l'ordre décroissant de la concentration en ST. De plus, une série de trois lavages est requise pour décontaminer en Pb, en deçà des normes associées au test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Cependant, une série de deux lavages a été suggérée et permettrait de décontaminer tout en réduisant le nombre des opérations ainsi que le coût affilié à cette étape ci. En tenant compte de l'aspect économique et des rendements d'enlèvement, la teneur en ST retenue correspond au ratio 30% (p/v). Une fois les paramètres optimums établis, la reproductibilité de la lixiviation basique a été vérifiée à l'aide d'autres échantillons de cendres. L'optimisation des paramètres correspondant à la LA a été réalisée en tenant compte du procédé breveté. L'acidification a été réalisée avec une solution de H_2SO_4 et une eau de lavage d'environ 45 à 50°C (au début des essais) comme il l'est stipulé dans le brevet, par contre des modifications importantes sur le nombre de lavages, la teneur en ST, le T_c , la température de l'eau de lavage et le pH d'acidification ont été réalisées en vue de diminuer aussi bien le coût d'opération que la consommation en produits chimiques.

La première série d'essais a été réalisée en couplant trois paramètres fixes, le pH d'acidification ($\text{pH} = 2.5$), la durée du Tc, ainsi que le nombre de lavages (2) avec trois teneurs différentes de ST (5.0, 7.5 et 10%). Cette première étude cinétique indique une solubilisation maximale du Cd et du Pb avec un Tc de 30 min. Une deuxième étude cinétique a été réalisée avec des Tc inférieurs à 30 min et ce pour les deux lavages. Les cendres traitées issues de ces essais ont été stabilisées par ajout de 0.95% (base sèche) de H_3PO_4 , lesquelles ont été ensuite neutralisées par deux ajouts distincts de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Le test TCLP a été appliqué à l'ensemble de ces cendres afin de valider ces premières modifications. Le respect des normes affiliées au TCLP ainsi que d'excellents rendements d'enlèvement du Cd et du Pb ont conduit à optimiser davantage le procédé en remplaçant l'eau chaude des LA par de l'eau froide, permettant de diminuer le coût du procédé. Une troisième série d'essais a été réalisée avec les trois mêmes teneurs en ST (5.0, 7.5 et 10%) et ce pour deux LA (H_2SO_4) à l'eau froide du robinet durant 30 min. Les cendres, traitées de façon similaire aux essais précédents ont été soumises au test TCLP révélant une fois de plus le respect des normes associées à ce test.

À ce stade ci de l'optimisation, certains paramètres ont pu être fixés, comme la teneur en ST ainsi que le dosage de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à ajouter aux cendres traitées. Ainsi, le procédé optimisé comportait deux LB à l'eau froide durant 2 min avec une teneur en ST de 30% (p/v) et deux LA (à $\text{pH} = 2.5$, H_2SO_4) à l'eau froide durant 30 min, avec une teneur en ST de 10% (p/v). Une dernière amélioration a été apportée en vue de diminuer la consommation en H_2SO_4 et par le fait même, apporter une réduction du coût d'opération. Le pH de lixiviation acide a donc été augmenté à $\text{pH} = 3.0$ tout en continuant à respecter les normes associées au test TCLP. À la fin de cette première partie de la recherche, un procédé optimisé permettant d'enlever 85% du Cd et 25% du Pb a été élaboré tout en réduisant de 57% les coûts en produits chimiques et en réduisant la consommation en eau de l'ordre de 83%. Ce procédé optimisé a été validé par l'application du test TCLP sur les cendres traitées une fois la stabilisation et la neutralisation effectuée.

Lors de la deuxième partie de cette thèse, l'emphase a porté sur le traitement des lixiviats générés durant la décontamination des cendres. Le traitement par précipitation chimique représentait la technologie qui semblait s'adapter le mieux pour l'enlèvement des métaux d'un tel rejet. Les différentes options explorées comprenaient : la précipitation sélective ($\text{pH} = 5.0$) et totale ($\text{pH} = 8.5$) à l'aide de deux bases différentes ($\text{Na}(\text{OH})$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$), l'ajout de réactifs chimiques (H_3PO_4 , Na_2S , et FeCl_3) testés sur une gamme de pH variant de $\text{pH} = 6.0$ à $\text{pH} = 9.0$.

Pour réaliser ces différents tests, deux essais de décontamination (LB + LA) ont été réalisés à l'échelle du pilote de laboratoire afin d'obtenir des mélanges de lixiviats basiques et acides similaires du point de vue de leur composition. Les essais réalisés à $\text{pH} = 8.5$, par addition d'une base dans le mélange des LB et LA ont permis de mettre en évidence une précipitation efficace de l'ensemble des métaux étudiés, avec des rendements d'enlèvement $\geq 90\%$ pour les essais utilisant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\geq 83\%$ pour les essais utilisant NaOH . La précipitation sélective à $\text{pH} = 5.0$ a donné des résultats intéressants pour certains métaux, tels que le Cr ($\geq 97\%$), Al et Pb (entre 75 et 87%). Enfin, les essais réalisés à partir d'un ajout stœchiométrique de Na_2S ont permis de mettre en évidence la précipitation du Cd ($\geq 99\%$) et du Zn ($\geq 71\%$) sous forme de sulfures (CdS et ZnS). Des simulations réalisées avec le logiciel MINEQL⁺ ont permis de corroborer ces résultats et de déterminer la présence de CdS (99.9%), PbS (98.4%) et ZnS (100%). Les essais utilisant l'ajout à une base de réactifs chimiques comme H_3PO_4 et FeCl_3 n'ont pas donné les résultats escomptés et ne semblent pas représenter un grand potentiel quant à la précipitation de ce type de rejet.

Du point de vue économique, l'option la plus intéressante semble être la neutralisation des lixiviats à pH = 7.0 avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ combinée à la recirculation des lixiviats traités au niveau des étapes de décontamination des cendres. Les coûts de la précipitation à pH = 7.0 ont été estimés à 22.7 \$ CAN tct^{-1} avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$, contre 26.7 \$ CAN tct^{-1} avec NaOH. Cependant du point de vue de la validation du procédé à l'aide du test TCLP, il a été suggéré d'opérer deux précipitations ; la première à pH = 5.0 permettant d'effectuer un premier dégrossissage, mais non suffisante pour la recirculation et la deuxième à pH = 7.0 permettant de recirculer les lixiviats traités durant la LA des cendres.

Enfin, la troisième partie de cette thèse correspond à l'étude de faisabilité d'un procédé combinant la décontamination de cendres volantes avec le traitement des lixiviats générés, tout en recirculant le rejet liquide traité durant la LA. Le premier essai a été réalisé sur dix boucles de recirculation permettant de traiter 2 kg de cendres. La décontamination a été réalisée selon le procédé optimisé de lixiviation avec, toutefois, l'ajout d'une LB et le traitement des lixiviats par précipitation successives et ce, à deux pH distincts (pH = 5.0 pour la première précipitation et pH = 7.0 pour la deuxième). Ce concept d'opération en circuit fermé a été validé puisque les performances quant à l'enlèvement du Cd et du Pb contenu dans les cendres restent très proches des résultats obtenus pour la lixiviation optimisée avec 72% d'enlèvement en Cd et 30% d'enlèvement pour le Pb. La plus forte solubilisation du Pb serait due à la présence des ions chlorures présents dans le liquide de recirculation. Le procédé a été validé selon l'application de trois tests de lixiviation différents sur les cendres traitées. Le test TCLP, permettant de caractériser les cendres comme matière dangereuse ou non dangereuse, le test SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) qui permet de simuler le lessivage des cendres soumises à des pluies acides et, enfin le test à l'eau neutre qui lui simule le lessivage des cendres au simple contact d'une eau neutre. Les cendres traitées ont été stabilisées et neutralisées avant de subir les trois tests sélectionnés. Pour les dix boucles de recirculation, les cendres traitées respectaient les normes du TCLP, alors que les concentrations en métaux solubilisés lors des tests SPLP et à l'eau neutre étaient quasiment nulles.

Les différentes étapes d'enlèvement des métaux par précipitation ont donné des rendements d'enlèvement de l'ordre de 21% pour le Cd, 99% pour le Pb, 100% pour Al et 63% pour le Zn. De plus, la recirculation a permis d'enrichir le résidu métallique issu de la précipitation à pH = 7.0 jusqu'à 23% de Zn. Les taux de production obtenus pour les deux résidus sont respectivement de 4.6% RM5 (résidu de la précipitation à pH = 5.0) et 1.8% pour le résidu RM7 (précipitation à pH = 7.0). Néanmoins, ces deux résidus ont été caractérisés comme des matières dangereuses du point de vue du TCLP.

Le concept d'opérer en circuit fermé a permis de réduire de 60% la consommation en eau. Malgré les différents avantages obtenus lors de la réalisation de ce procédé, il a été suggéré d'optimiser davantage la phase du traitement des lixiviats et ce, afin de réduire la production des résidus métalliques dangereux et ainsi améliorer au final, le coût du procédé.

Finalement, un deuxième essai a été réalisé sur cinq boucles de recirculation permettant de traiter 1 kg de cendres. L'étape de décontamination n'a pas été modifiée, seul le traitement des cendres a été ajusté en supprimant la stabilisation par H_3PO_4 , ne gardant qu'une simple étape de neutralisation à la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). La précipitation à pH = 5.0 a été remplacée par une étape correspondant à une étape de nucléation, suivie de la précipitation à pH = 7.0. Des essais de stabilisation et de

neutralisation ont été réalisés sur les deux résidus afin d'en diminuer le caractère dangereux. La recirculation du rejet traité comme eau de lavage durant les LA n'interfère pas de manière significative avec la décontamination des cendres puisque les rendements d'enlèvement obtenus pour le Cd et pour le Pb ont été évalués à $70 \pm 3\%$ de Cd et $18 \pm 4\%$ de Pb. Une légère augmentation de la solubilisation du Pb attribuée à la présence de chlorures dans le liquide recyclé a été observée. L'augmentation du Cd dans le liquide recyclé ne semble pas avoir interféré sur la solubilisation du Cd provenant des cendres. Ce concept de procédé opérant en circuit fermé a été validé à la fois avec le test TCLP, donnant pour le Cd des concentrations moyennes de $[Cd] = 0.11 \text{ mg/L}$ et proche de zéro pour le Pb. La validation a aussi été vérifiée avec le test SPLP et le test à l'eau neutre qui ont donné des valeurs moyennes près de zéro.

L'optimisation du traitement des lixiviats a contribué à l'amélioration de plusieurs points. Lors de cette étape, deux résidus ont été générés dans des proportions égales à 1.3% pour RM1 (résidu issu de la nucléation) et 2.9% pour RM7 (précipitation à $\text{pH} = 7.0$). Les essais réalisés avec H_3PO_4 sur RM1 et RM7 ont permis de stabiliser RM1 en dessous des normes du test TCLP, ramenant la quantité de résidus dangereux produite au RM7 uniquement. Des réductions significatives de la consommation en eau de procédé (91%) et en produits chimiques (12%) ont été réalisées par rapport au procédé breveté, permettant de réduire les coûts d'opération du procédé de 36%.



Béatrice Levasseur
(Étudiante)



Jean-François Blais
(Directeur de recherche)

TABLE DES MATIÈRES

1	REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
1.1	Problématique.....	5
1.1.1	Historique.....	5
1.1.2	Pollution atmosphérique.....	7
1.1.3	Contamination des sources d'eau.....	9
1.1.4	Envergure du problème.....	11
1.2	Contexte de l'incinérateur de déchets de la Ville de Québec.....	12
1.2.1	Présentation technique.....	12
1.2.2	Gestion des déchets solides issus de l'incinérateur.....	15
1.3	Déchets municipaux solides.....	17
1.3.1	Composition et évolution dans le temps des déchets municipaux solides.....	19
1.3.2	Gestion des déchets municipaux solides.....	22
1.3.2.1	France.....	23
1.3.2.2	Allemagne.....	24
1.3.2.3	États-Unis d'Amérique.....	26
1.3.2.4	Canada, province de Québec.....	29
1.4	Incinération des déchets municipaux solides.....	34
1.4.1	Présentation technique.....	34
1.4.2	Résidus du contrôle de la pollution de l'air (RCPA).....	34
1.4.2.1	Cendres de chaudières.....	34
1.4.2.2	Cendres d'électrofiltres.....	35
1.4.2.3	Chaux usées.....	35
1.4.3	Caractérisation des RCPA.....	36
1.4.3.1	Propriétés physiques.....	36
1.4.3.2	Composition chimique.....	38
1.4.3.3	Composition organique.....	41
1.5	Phénomène de lessivage des RCPA dans l'environnement, impact et caractère toxique.....	42
1.5.1	Concept de base de la lixiviation.....	42
1.5.2	Spéciation et mobilité des métaux.....	45
1.6	Études des tests de lixiviation et réglementation en vigueur.....	48
1.6.1	Test TCLP (toxicity characteristic leaching procedure).....	50
1.6.2	Test à l'eau neutre (INRS-ETE).....	50
1.6.3	Test SPLP.....	51
1.7	Constat du caractère lixiviable des RCPA dans l'environnement.....	52
1.7.1	Étude sur le terrain et démonstration en laboratoire.....	52
1.7.2	Caractère toxique des métaux traces (Pb, Cd, Hg).....	55
1.7.2.1	Plomb.....	55
1.7.2.2	Mercure.....	56
1.7.2.3	Cadmium.....	56
1.8	Différentes alternatives de gestion des RCPA.....	57
1.8.1	Stabilisation par vieillissement des cendres.....	57
1.8.2	Recyclage ou réutilisation des cendres.....	60
1.8.3	Stabilisation des RCPA.....	61
1.8.3.1	Stabilisation avec des liants inorganiques.....	61
1.8.3.2	Stabilisation avec des liants organiques.....	66
1.8.3.3	Stabilisation par traitement thermique.....	67
1.8.4	Valorisation des RCPA, extraction des métaux selon divers traitements.....	68
1.8.4.1	Revue de différents procédés de lavage.....	68
1.8.4.2	Procédé élaboré à l'INRS-ETE.....	71
2	HYPOTHÈSES DE RECHERCHE, OBJECTIFS SPÉCIFIQUES ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE.....	75
2.1	Hypothèses de recherche.....	75
2.2	Objectifs spécifiques de recherche.....	76

2.3	Démarche expérimentale	77
2.3.1	Détermination du caractère dangereux des cendres volantes avant et après traitement.....	77
2.3.2	Optimisation des étapes de lixiviation basique et acide	78
2.3.3	Détermination des paramètres optimaux de précipitation pour la récupération des métaux des lixiviats.....	79
2.3.4	Élaboration d'un procédé combinant la lixiviation des métaux et la récupération avec recirculation du rejet traité.....	80
2.3.5	Optimisation d'un procédé combinant la lixiviation des métaux et la récupération par précipitation avec recirculation du rejet liquide traité	80
3	OPTIMISATION DE LA LIXIVIATION EN MILIEUX BASIQUE ET ACIDE POUR LA DÉCONTAMINATION DES CENDRES VOLANTES D'INCINÉRATEURS DE DÉCHETS	83
3.1	Résumé	86
3.2	Abstract.....	87
3.3	Introduction.....	88
3.4	Matériel et méthodes.....	91
3.4.1	Échantillonnage des cendres volantes	91
3.4.2	Caractérisation des cendres avant traitement.....	91
3.4.3	Tests de lixiviation.....	91
3.4.4	Démarche globale d'optimisation du procédé.....	92
3.4.5	Essais comparatifs de lixiviation en milieu basique du plomb avec diverses teneurs en solides.....	92
3.4.6	Essais comparatifs de lixiviation en milieu basique du plomb lors de trois lavages successifs.....	93
3.4.7	Lixiviation acide selon un protocole de référence	93
3.4.8	Optimisation de la lixiviation acide.....	94
3.4.9	Mesures analytiques.....	95
3.5	Résultats et discussion	96
3.5.1	Effet de la teneur en solides sur la solubilisation du plomb en milieu basique	96
3.5.2	Effet de lavages successifs sur la solubilisation du plomb en milieu basique.....	97
3.5.3	Étude de la solubilisation du plomb et du cadmium lors de lavages en milieu acide	99
3.5.4	Bilan et coût du procédé optimisé	102
3.6	Conclusions.....	104
3.7	Remerciements	105
3.8	Références.....	106
4	OPTIMISATION DE LA PRÉCIPITATION DES MÉTAUX DES LIXIVIATS DE DÉCONTAMINATION DES CENDRES VOLANTES D'INCINÉRATEURS DE DÉCHETS	121
4.1	Résumé	124
4.2	Abstract.....	125
4.3	Introduction.....	126
4.4	Matériels et méthodes	128
4.4.1	Échantillonnage et caractérisation des cendres volantes	128
4.4.2	Tests de lixiviation TCLP et SPLP.....	128
4.4.3	Lixiviations basique et acide.....	128
4.4.4	Stabilisation et neutralisation des cendres traitées.....	129
4.4.5	Précipitation des métaux contenus dans le mélange des lixiviats basiques et acides.....	129
4.4.6	Mesures analytiques.....	131
4.5	Resultats et discussion	132
4.5.1	Lixiviation et décontamination des cendres	132
4.5.2	Précipitation des métaux.....	133
4.5.2.1	Utilisation des bases Ca(OH) ₂ et NaOH	133
4.5.2.2	Utilisation du chlorure ferrique et du NaOH	134
4.5.2.3	Utilisation du H ₃ PO ₄ , du Na ₂ S et du NaOH.....	134
4.5.2.4	Simulations avec MINEQL ⁺	136
4.5.3	Étude économique sur le résidu métallique et les produits chimiques	137
4.6	Conclusions.....	140
4.7	Remerciements	141

4.8	Liste des symboles	142
4.9	Références.....	143
5	METALS REMOVAL FROM MUNICIPAL WASTE INCINERATOR FLY ASHES AND REUSE OF TREATED LEACHATES	153
5.1	Résumé	156
5.2	Abstract.....	157
5.3	Introduction.....	158
5.4	Materials and Methods.....	160
5.4.1	Fly ash sampling and characterization.....	160
5.4.2	Acid and alkaline leaching steps.....	160
5.4.3	Metals precipitation	161
5.4.4	Stabilization and neutralization of treated ashes and metallic residues.....	162
5.4.5	Leaching tests	162
5.4.6	Analytical.....	163
5.5	Results and discussion	164
5.5.1	Alkaline treatment of fly ashes	164
5.5.2	Acid treatment of fly ashes	164
5.5.2.1	Lead	165
5.5.2.2	Cadmium	165
5.5.2.3	Aluminium.....	165
5.5.2.4	Zinc.....	166
5.5.3	Metals precipitation from alkaline and acid leachates.....	166
5.5.3.1	Lead	167
5.5.3.2	Cadmium	167
5.5.3.3	Aluminium.....	167
5.5.3.4	Zinc.....	168
5.5.4	Stabilization and neutralization of the metallic residues	168
5.5.5	Fly ash decontamination and leaching tests.....	168
5.5.6	Water balance	170
5.6	Conclusion.....	171
5.7	Acknowledgments	171
5.8	Appendix I. References.....	172
5.9	Appendix II. Notation.....	177
6	PROCÉDÉ OPTIMISÉ DE DÉCONTAMINATION DES CENDRES VOLANTES D'INCINÉRATEUR DE DÉCHETS MUNICIPAUX : ENLÈVEMENT ET RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX (CD, PB, AL, ZN) AVEC RECIRCULATION DES LIXIVIATS TRAITÉS	189
6.1	Résumé	192
6.2	Abstract.....	193
6.3	Nomenclature.....	194
6.4	Introduction.....	196
6.5	Matériel et méthodes.....	198
6.5.1	Échantillonnage et caractérisation des cendres volantes	198
6.5.2	Tests de lixiviation TCLP, SPLP et H ₂ O.....	198
6.5.3	Lixiviation basique et acide	198
6.5.4	Nucléation et précipitation des métaux contenus dans les mélanges MLB et MLA.....	200
6.5.5	Neutralisation des cendres traitées.....	201
6.5.6	Neutralisation et stabilisation des résidus RM1 et RM7	201
6.5.7	Mesures analytiques.....	201
6.6	Résultats et discussion	203
6.6.1	Décontamination des cendres par lixiviation basique	203
6.6.2	Décontamination des cendres par lixiviation acide	204
6.6.2.1	Plomb	204
6.6.2.2	Cadmium	205
6.6.2.3	Aluminium et Zinc.....	205
6.6.3	Tests TCLP, SPLP et H ₂ O sur les cendres traitées et non traitées	206

6.6.4	Traitement des lixiviats.....	207
6.6.4.1	Nucléation.....	207
6.6.4.2	Précipitation.....	208
6.6.5	Bilans volumique, massique et métallique	210
6.6.6	Bilan économique	211
6.7	Conclusions.....	212
6.8	Remerciements	213
6.9	Références.....	214
7	DISCUSSION GÉNÉRALE.....	227

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Réduction des émissions atmosphériques de l'industrie de l'incinération * (Tiré de Vogg, 1988).....	8
Tableau 1.2	Évolution de la composition des déchets municipaux solides, dans le temps au Royaume-Uni (% en poids) (Tiré de Baker, 1990)	19
Tableau 1.3	Variations de la composition en poids des déchets résidentiels, commerciaux, institutionnels et industriels (% p/p) (Tiré de Gore et Storrie, 1992)	21
Tableau 1.4	Variation de la composition (% p/p) de déchets avec les saisons (Tiré de Bird et Hale, 1977).....	21
Tableau 1.5	Gestion des DMS en Allemagne (Tiré de Rijpkeman, 1992)	26
Tableau 1.6	Résumé des installations d'incinération de déchets solides municipaux aux Etats-Unis (Adapté de Waste Age, 1992).....	29
Tableau 1.7	Liste des installations EFW (Energy From Waste) au Canada (Tiré de Sawell 1993)	32
Tableau 1.8	Teneur en métaux (mg/kg sec) d'un échantillon moyen des cendres de la Ville de Québec et gamme des teneurs retrouvées aux Etats-Unis (Tiré de Environnement Canada, 1986)	41
Tableau 1.9	Éléments traces (en $\mu\text{g/L}$) relargués en phase aqueuse pour deux types de cendres et gamme de pH associée (rapport eau/cendre : 20/1; 18 h) (Tiré de Sawell et Constable, 1988)	47
Tableau 1.10	Concentrations maximales d'un contaminant dans une matière liquide ou dans le lixiviat d'une matière solide au Québec (Tiré de l'article 3 du Règlement sur les matières dangereuses, Québec, 1997).....	49
Tableau 1.11	Concentration en métaux (mg/L) de lixiviat de cendres volantes provenant d'un site d'enfouissement du type « monofill » (Tiré de Theis et Gardner, 1990).....	53
Tableau 1.12:	Gamme de concentration et disponibilité * des RCPA (Tiré de Hjelmar, 1991 ; Kosson et al., 1993a,b ; Versluijs et al., 1990 ; Whitehead, 1992).....	54
Tableau 1.13	Avantages et désavantages de la stabilisation (S/S) avec ciment.....	63
Tableau 3.1	Conditions des essais de lixiviation acide et tests de stabilité des cendres traitées.....	110
Tableau 3.2	Résultats des essais de lavages successifs sur la solubilisation du Pb en milieu basique	111
Tableau 3.3	Comparaison économique sommaire du procédé optimisé et du procédé de référence	112
Tableau 4.1	Solubilisation et enlèvement des métaux (Cd, Pb) lors des essais de lixiviation et de caractérisation des cendres traitées	147
Tableau 4.2	Concentrations métalliques résiduelles (mg l^{-1}) pour les étapes de précipitation et de décantation sur les lixiviats issus du duplicata I'	148
Tableau 4.3	Concentrations métalliques résiduelles (mg l^{-1}) pour les étapes de précipitation et de décantation sur les lixiviats issus du duplicata I'	149

Tableau 4.4	Résultats des simulations avec le logiciel MINEQL ⁺ des espèces (ioniques, complexes, solides) les plus abondantes pour les ions Al ³⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ et les ions HS ⁻ 150
Tableau 4.5	Production et coût de gestion du résidu métallique, coût en produits chimiques et coût total de la phase de précipitation 151
Table 5.1	Initial Pb content in untreated fly ashes and soluble Pb concentrations in alkaline leachates 180
Table 5.2	Metal contents (mg/kg) in the metallic residues (MR5 and MR7)..... 181
Table 5.3	TCLP test (mg/L) on metallic residues (MR5 _{L10} and MR7 _{L10}) * 182
Table 5.4	TCLP, SPLP and water leaching tests (mg/L) on untreated fly ashes 183
Table 5.5	Water balance (kg) for the 10 successive assays of water reusing..... 184
Tableau 6.1	Résultats des tests de lixiviation SPLP, TCLP* et H ₂ O effectués sur différents échantillons de cendres non traitées..... 219
Tableau 6.2	Résultats des tests de lixiviation SPLP, TCLP* et H ₂ O effectués sur les cendres (Nov 2002) traitées issues des cinq boucles du procédé 220
Tableau 6.3	Composition (mg/kg) des résidus RM1 _{B5} et RM7 _{B5} et production (kg sec/tct) de RM1 _{B5} et RM7 _{B5} pour un procédé comprenant cinq boucles de recirculation du rejet traité..... 221
Tableau 6.4	Tests TCLP (mg/L) sur les résidus métalliques (RM1 _{B5} et MR7 _{B5})* issus de la boucle B5..... 222
Tableau 6.5	Bilan volumique, massique et métallique (Pb, Cd, Al, Zn) pour une tonne de cendres traitées (tct)..... 223
Tableau 6.6	Étude économique partielle du procédé optimisé et du procédé de référence* 224

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schéma du procédé de l'incinérateur de la Ville de Québec (Tiré de Ville de Québec, 1996).....	14
Figure 1.2	Statistiques sur la génération des déchets par habitant en 1989 (Tiré de Environnement Canada, 1989).....	18
Figure 1.3	Composition des déchets municipaux solides en Allemagne (%) (Tiré de Vehlow, 1996).....	25
Figure 1.4	Composition des déchets municipaux solides aux États-Unis (Tiré de l'agence USEPA, 1992) ...	27
Figure 1.5	Utilisation des différents moyens de gestion des déchets municipaux solides au cours du temps (Tiré de USEPA, 1991).....	28
Figure 1.6	Composition des DMS au Canada (%) (Tiré de Environnement Canada, 1996).....	30
Figure 1.7	Gestion des DMS au Canada (1992) (Tiré de Environnement Canada, 1996).....	31
Figure 1.8	Statistiques et gestion des déchets solides municipaux au Québec (Tiré de MENVIQ, 1992).....	33
Figure 1.9	Variables du système de lixiviation: pH, pE, L/S, T, I.....	43
Figure 1.10	Interférence et concept de base relié à la lixiviation.....	45
Figure 1.11	Schéma global du procédé de décontamination (Tiré de Painchaud et al., 1994).....	73
Figure 1.12	Comparaison des facteurs de coûts de gestion des RCPA d'incinérateur de DMS (Tiré de Painchaud et al., 1995).....	74
Figure 3.1	Variation du plomb en solution lors des essais de lixiviation en milieu basique pour différents ratios (p/v). Symboles: (●) 10% (p/v), (○) 20% (p/v), (■), 30% (p/v), (□) 40% (p/v), (•) 50% (p/v).....	113
Figure 3.2	Variation de l'enlèvement du plomb lors des essais de lixiviation en milieu basique pour différents ratios (p/v). Symboles: (●) 10% (p/v), (○) 20% (p/v), (■), 30% (p/v), (□) 40% (p/v), (•) 50% (p/v).....	114
Figure 3.3	Variation du plomb en solution après 2 min lors des essais de lixiviation en milieu basique lors de trois lavages successifs. Symboles: LB1 (lavage basique no. 1), LB2 (lavage basique no. 2), LB3 (lavage basique no. 3).....	115
Figure 3.4	Variation de l'enlèvement du plomb après 2 min lors des essais de lixiviation en milieu basique lors de trois lavages successifs. Symboles: LB1 (lavage basique no. 1), LB2 (lavage basique no. 2), LB3 (lavage basique no. 3).....	116
Figure 3.5	Cinétique du plomb et du cadmium solubilisés lors du premier lavage lors des essais de lixiviation acide comportant deux lavages successifs.....	117
Figure 3.6	Cinétique resserrée du plomb et du cadmium solubilisés lors des essais de lixiviation acide comportant deux lavages successifs.....	118
Figure 3.7	Variation du plomb et du cadmium en solution lors des essais de lixiviation comportant deux lavages acides à l'eau froide. Symboles: LA1 (lavage acide no. 1), LA2 (lavage acide no. 2)	119

Figure 3.8	Bilan et schéma du procédé optimisé.....	120
Figure 4.1	Protocole et montage expérimental portant sur les essais de lixiviation (A-B) et de précipitation.....	152
Figure 5.1	Flowsheet of the decontamination process including treated effluent	185
Figure 6.1	Schéma du procédé optimisé de décontamination par lixiviation, nucléation et précipitation incluant la recirculation de l'effluent traité.....	225
Figure 6.2	Suivi des métaux en solution au cours de différentes étapes du procédé : liquide recirculé (LR), mélange des lixiviats basiques (MLB), mélange des lixiviats acides (MLA), surnageant de la nucléation (S1), surnageant de la précipitation (S2) pour les cinq boucles du procédé B1, B2, B3, B4 et B5.....	226

INTRODUCTION

L'incinération des déchets municipaux solides (DMS) génère deux classes de déchets, les cendres de grilles (mâchefer) et les résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA). Les cendres de grilles représentent entre 80% et 90% de la masse totale des résidus d'incinération des déchets (Abanades et al., 2002; Sabbas et al., 2003). Elles sont relativement inertes, amorphes, peu solubles et les métaux sont difficilement lixiviables (Hjelmar, 1996; Kosson et al., 1996). Ces propriétés caractérisent habituellement les cendres de grilles comme des déchets non dangereux (Bawkon, 1991; Bridle et al., 1987; CCME .1991). La gestion de ce type de cendres comporte actuellement plusieurs possibilités dont l'enfouissement sanitaire et la revalorisation dans divers domaines comme la construction de route, ou encore la fabrication de divers matériaux dont la brique et la céramique. Une étude exhaustive concernant, entre autres, la gestion, la chimie et le comportement des résidus d'incinération de DMS a d'ailleurs été publiée récemment par Sabbas et al. (2003).

D'autre part, les procédés avancés d'épuration des gaz des incinérateurs de DMS génèrent entre 10 et 50 kg de RCPA par tonne de déchets incinérés (Lundtorp et al., 2002; Sabbas et al., 2003). Les RCPA comprenant les cendres volantes (cendres de chaudières et d'électrofiltres) et les chaux usées sont, en partie solubles (10 à 40 %) et contiennent des teneurs élevées en contaminants métalliques sous des formes liées au soufre, au chlore et sous forme d'oxydes (plomb, cadmium, zinc et mercure dans les chaux usées) (Abanades et al., 2002; Bridle et al., 1987; Pinzani et al., 2002; Theis et Gardner, 1990). De ce fait, les RCPA sont habituellement considérés comme des déchets dangereux (Buchholz et Landsberger, 1993; Kosson et al., 1993a,b).

De part leur caractère dangereux, la gestion des RCPA nécessite le développement de procédés économiques et suffisamment efficaces afin de les stabiliser, ou encore, de les décontaminer. Les différents modes de gestion les plus couramment utilisés sont la stabilisation chimique, la vitrification et l'enfouissement sanitaire (Camacho, 1994; Frugier, et al. 2002 ; Hollander et al., 1995; Lyons, 1994 ; Park et Heo, 2002). La stabilisation avec des agents chimiques tels que les

phosphates, les sulfures, la chaux, le sulfate ferreux, les argiles, le ciment, le bitume et les carbonates constitue probablement l'option la plus étudiée pour réduire les risques associés au relarguage des métaux dans l'environnement à partir des RCPA (Christensen, 2001; Collivignarelli et Sorlini, 2002; Ecke et al., 2003; Fix et Kramer, 1997; Lundtorp et al., 2002; Youcai et al., 2002).

Une autre approche envisageable consiste en la décontamination des RCPA par enlèvement des métaux potentiellement dangereux à l'aide de procédés de lixiviation chimique. Les travaux de recherche dans ce domaine ont permis de mettre en évidence l'utilisation d'agents complexants (citrate, oxalate, EDTA, acides humiques) l'utilisation d'acides inorganiques (HCl, H₂SO₄) (Frey, 1996; Janos et al., 2002; Legiec et al., 1994, Nugteren et al., 2002; Theis et Gardner, 1990), ou encore, l'utilisation de CO₂ supercritique comme extractant (Kersch et al., 2004). D'autres chercheurs ont étudié la possibilité de combiner la biolixiviation avec la lixiviation acide (H₂SO₄ à pH = 1.0) sur plusieurs mélanges de cendres volantes et cendres de grilles (Paul et al., 2004). Cependant, l'application de ces recherches à l'échelle industrielle est souvent limitée par la faisabilité économique à court, moyen et long terme.

D'autres chercheurs de l'INRS-Eau Terre et Environnement (INRS ETE) en collaboration avec la société Alex Environnement inc (filiale de SITA) ont utilisé l'expertise acquise dans le domaine de l'enlèvement des métaux pour se consacrer à la problématique des RCPA. Ces recherches ont permis de déterminer les métaux potentiellement lixiviables, aussi bien en phase basique qu'en phase acide (Couillard et al., 1995; Mercier et al., 1997b; Tincelin, 1993). De cette collaboration, un procédé a été breveté pour la décontamination chimique des RCPA (Mercier et al., 2002). Néanmoins, ce procédé représente quelques inconvénients du point de vue de l'aspect technique, comptabilisant un nombre important de lavages. De plus, durant l'élaboration de ce premier procédé, l'emphase a été davantage portée sur la décontamination d'un mélange de RCPA. Actuellement, la problématique concernant l'incinérateur de la ville de Québec repose plus spécifiquement sur la décontamination du mélange des cendres volantes (cendres de chaudières et cendres d'électrofiltres), les chaux usées étant traitées séparément par la société Alex-Environnement.

Dans l'optique de remédier à la problématique actuelle, les chercheurs de l'INRS ETE se sont de nouveaux associés et la société Alex Environnement, afin de concevoir une technologie nouvelle permettant de décontaminer les 6 000 tonnes de cendres volantes produites annuellement à l'incinérateur de la Ville de Québec. La particularité de ce projet était d'amener une démarche nouvelle, plus respectueuse pour l'environnement et plus économique que la technologie brevetée, reposant sur un concept beaucoup plus global qui tiendrait compte à la fois des cendres à traiter mais également du traitement des différents rejets (liquide et solide) générés par le système. La réflexion sur un tel système a amené à concevoir un procédé opérant en circuit fermé qui permettrait de minimiser les apports d'eau et limiter les rejets liquides. De plus, ce système pourrait concevoir une phase de récupération des métaux de manière à générer des résidus concentrés en métaux. L'ensemble de cette étude, présentée dans cette thèse, reposera sur le respect du test en vigueur, à savoir le test TCLP mais également deux autres tests, le test SPLP et le test à l'eau neutre.

Cette thèse de doctorat, laquelle a été conçue sous la forme d'une thèse par articles, a été divisée en sept chapitres. Le premier chapitre présente une revue bibliographique portant sur l'incinération des DMS, ainsi que la gestion et le traitement des RCPA de ces incinérateurs. Les hypothèses technologiques, les objectifs spécifiques de recherche ainsi que la démarche expérimentale sont présentés au second chapitre. Les chapitres 3 à 6 regroupent les quatre articles scientifiques issus de ces travaux de doctorat. Le septième chapitre présente une synthèse de cette recherche sous forme d'une discussion générale. Cette thèse se termine par une courte présentation des principales conclusions et recommandations tirées de cette étude.

CHAPITRE I

1 REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Problématique

L'augmentation de la population ainsi que l'évolution des connaissances industrielles a particulièrement culminé au cours du 19^{ème} siècle. Cette révolution industrielle a favorisé l'accroissement des grandes villes urbaines tout en générant un réel bond en avant dans les conditions de vie. Par conséquent, la production de déchets domestiques a augmenté tant sur le plan de la quantité que sur la diversité de ces nouveaux résidus. En effet, l'arrivée d'une génération de nouveaux matériaux, non biodégradables et toxiques, va entraîner dès lors des impacts, au devenir, de plus en plus significatifs, sur l'environnement.

1.1.1 Historique

En Amérique du Nord, au 19^{ème} siècle, le système de collecte sélective était déjà pratiqué au sein des foyers. Ainsi, les déchets organiques de table étaient recyclés pour constituer la nourriture du bétail. De même, les matériaux potentiellement revendables, comme le textile, les chaussures, le verre, le métal et la laine étaient reconvertis. On retrouve ce système en Europe, à la fin du 19^{ème} siècle. Parallèlement, certaines grandes villes, commenceront à transporter leurs déchets en dehors de leur agglomération, afin de les déverser dans des lieux appropriés. C'est le début des dépotoirs à ciel ouvert. Dans les années 1900, le taux de production de déchets générés par habitant est en pleine croissance. Par exemple, à New York, il est estimé à 540 kg par année. À Londres, il excède 300 kg par année, tandis qu'à Budapest, Munich et Zurich, il est de l'ordre de 230 kg par année (Chandler et al. 1997).

Conscients des quantités toujours plus grandissantes et encombrantes de cette matière résiduelle, certains pays développés vont s'intéresser de près au problème. Pour y remédier les Anglais utilisèrent la technique d'incinération. Le premier incinérateur de déchets municipaux fût construit en 1876 à Manchester. Certains chercheurs de l'époque utilisèrent les sous produits de

cette nouvelle technologie, afin de les recycler. Comme par exemple, l'utilisation de la chaleur de combustion pour produire de la vapeur et générer de l'électricité, ou encore, le recyclage des cendres dans certains matériaux de construction. En 1910, 194 villes d'Angleterre sont pourvues d'un incinérateur à déchets. L'un des modèles le plus couramment rencontré, a été élaboré par Horsefall Destructor Company de Leeds, puis modifié par Heenan & Froude Ltd. de Worcester.

À cette époque, le seul dispositif contrôlant la pollution de l'air, permettait seulement de retenir les particules grossières ainsi que les papiers enflammés. Bien qu'il ne disposait pas de système de ventilation, certaines de ces unités furent utilisées jusqu'en 1960 (Chandler et al. 1997).

Le développement de cette technologie sera plus lent dans les autres pays. Ce n'est qu'en 1892, que la ville de Hambourg a construit son premier incinérateur, basé sur le modèle de Horsefall. Cette technologie a été utilisée dans le reste de l'Europe et plus particulièrement dans les villes de Bruxelles, Stockholm et Zurich. Les derniers incinérateurs construits sur ce modèle, datent de 1904. Ils comprenaient 12 fours et 2 chaudières pouvant générer alors 150 kW d'électricité. Ils furent modifiés par Heenan & Froude et utilisés jusqu'en 1969.

Ce premier type d'incinérateur ne connut toutefois pas de grande performance. En effet, la combustion incomplète des déchets et des gaz était essentiellement due à une mauvaise conception des grilles dans le schéma du procédé. Une deuxième génération d'incinérateur fut élaborée, après la première guerre mondiale. Ce nouveau concept allemand, basé sur un mécanisme de grille inclinée va améliorer nettement la distribution d'air, permettant d'atteindre une combustion efficace et des températures plus élevées. Cette technologie a été brevetée en 1926 et appliquée quelques années plus tard.

Au Danemark, en 1932, la société Volund de Copenhague a innové en élaborant un procédé plus original. Ce procédé comprenait la réutilisation de l'ancien schéma de grille et le remplacement du four traditionnel par un four rotatif. Ce mécanisme fut amélioré avec les années et opérationnel jusqu'en 1993.

L'incinération des déchets municipaux, au cours des premières années 1900 est populaire, mais reste néanmoins réservée aux zones urbaines. Dans les régions plus rurales, c'est la technique d'enfouissement des déchets qui est pratiquée.

C'est durant la deuxième guerre mondiale et suite à la grande dépression, que le tri sélectif, le recyclage, bref toute forme de moyen permettant de conserver les ressources potentielles, fut le plus exploité. De par le climat social et politique de cette époque, il existe très peu de données sur les déchets municipaux incinérables. Le boom économique, survenu après cette seconde guerre, provoqua de nombreux changements dans les modes de vie et ce, de façon irréversible. On assista à une augmentation sans précédent dans la consommation. C'était l'effervescence industrielle dans bien des domaines (alimentaire, automobile, plasturgie, chimie, etc.). Dès lors, les denrées alimentaires seront stockées et envoyées en quantités colossales. Afin de préserver leur intégrité, les industries vont développer de nouveaux emballages, remplaçant ainsi le verre, le bois, le fer par le papier et différentes formes de plastique. À cette époque, aucune prévention n'est menée, pour le devenir après utilisation de ces nouveaux emballages, ni même sur leur éventuel recyclage (ou si peu).

1.1.2 Pollution atmosphérique

Pour faire face à l'augmentation rapide des volumes à traiter, il sera construit durant ces années (1960 à 1970) un nombre significatif de nouveaux incinérateurs. La technologie de l'incinération ainsi que son marché deviennent alors une véritable industrie, avec tout ce que cela implique comme conséquences dommageables.

Une grande partie des nouvelles constructions était basée sur des plans d'incinérateur datant des années 1920. L'autre partie, sur un modèle datant de 1957 et élaboré par Von Roll Borsigstrame à Hambourg. De ce premier modèle de construction, on peut noter le progrès concernant l'efficacité de la combustion ainsi que la fiabilité des opérations, pour le deuxième modèle, il faut souligner l'amélioration technique, qui a permis de réduire les émissions toxiques et améliorer la qualité des cendres, mais ce, de façon minime. Malgré ce premier effort, on va assister à une forte opposition de la part du grand public, face à l'industrie de l'incinération des DMS dans le courant des années 1970 à 1980. En effet, les publications sur la piètre qualité des gaz émis, dénoncent la production de dioxines et de furannes, de composés organiques volatils, ainsi que la présence de métaux lourds dans les cendres. S'en suit un déclin dans la construction d'incinérateurs, phénomène illustré avec le moratoire temporaire en 1986 sur les installations en Suède.

L'industrie de l'incinération devient alors un chaînon non négligeable des rouages gouvernementaux dans le problème complexe lié à la défense de l'environnement et à la santé publique.

Forcée de s'adapter et de diminuer sa pollution atmosphérique, cette industrie répondra rapidement au problème en innovant sur de nouvelles technologies. Ainsi, à partir des années 1980, une amélioration notoire sur les rejets atmosphériques est enregistrée. C'est sans équivoque le progrès le plus notable alors rencontré dans le domaine qu'est l'incinération des DMS (Vogg, 1988). Le Tableau 1.1 dresse les résultats de cette réduction significative.

Tableau 1.1 Réduction des émissions atmosphériques de l'industrie de l'incinération *
(Tiré de Vogg, 1988)

Année	Technologie APC	Fines	HCl	SO ₂	NO _x	CO	Hg	PCDD/ PCDF **
1900	Aucune	5 000	1 000	500	300	1 000	0.5	N/A [†]
Avant 1970	Cyclones	500	1 000	500	300	1 000	0.5	N/A
1970-1980	ESP's	100	1 000	500	300	500	0.5	N/A
1980-1990	ESP + APC [‡]	50	100	200	300	100	0.2	10
Après 1990	Dernier APC	< 10	< 10	< 50	< 100	< 10	< 0.05	< 0.1

* Unités exprimées en mg/m³, excepté PCDD/PCDF exprimé en ng/m³

** PCDD : polychlorodibenzo-X-dioxine, PCDF : polychlorodibenzofurane

[†] N/A : non disponible

[‡] APC : Air Pollution Control

En 1989, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) déclare ne plus considérer ces émissions atmosphériques comme un danger potentiel pour l'environnement et la santé publique. Ces déclarations furent établies pour les incinérateurs les plus modernes, pouvant respecter la réglementation sur les émissions toxiques.

Les normes concernant la qualité des émissions atmosphériques étant respectées pour l'ensemble des nouveaux incinérateurs, le problème de pollution fut déplacé des rejets gazeux vers les rejets solides générés par les incinérateurs.

1.1.3 Contamination des sources d'eau

Cette réduction des rejets atmosphériques est la conséquence de l'utilisation de nouvelles technologies disposées sur le parcours des gaz de combustion.

L'incinération présente certains avantages pour faire face à la disposition des milliers de tonnes de déchets domestiques produites chaque année. La plupart des pays industrialisés l'auront compris. En effet, l'incinération de ces déchets permet de réduire de 90% le volume initial (Karstensen et Lund, 1989), ce qui n'est pas négligeable. Néanmoins, de cette incinération sont générées des quantités significatives de résidus solides, représentant 20 à 35% du poids initial (Bawkon, 1991).

Il faut distinguer trois catégories de résidus solides, dont deux types de cendres : les cendres de grilles (ou mâchefer), les cendres volantes, et un résidu appelé les chaux usées. Ces trois types de résidus sont associés à trois étapes distinctes du procédé d'incinération. Les cendres de grilles représentent le résidu solide qui reste sur les grilles après combustion du déchet, les cendres volantes qui comprennent les cendres de chaudières et les cendres de précipitateurs électrostatiques représentent les résidus solides après épuration des gaz de combustion et, enfin, les chaux usées représentent le résidu solide issu de la précipitation des gaz acides (finaux) sur la chaux.

Bien souvent, on retrouve dans la littérature l'ensemble des cendres volantes avec les chaux usées associées au terme RCPA, ce qui signifie résidu du contrôle de la pollution de l'air, ou encore en anglais, APCR (*Air Pollution Control Residue*).

La diversité de la composition élémentaire des DMS représente, de nos jours, une liste interminable de composés chimiques et de différents métaux. La répartition de ces composés, au travers de la combustion, se retrouve précisément dans l'ensemble des RCPA.

Les cendres de grilles renferment des métaux à même la matrice, ce qui rend leur solubilisation plus difficile (Hjelmar, 1996 ; Kosson et al., 1996). Celles-ci ne représentent pas de réel danger pour l'environnement et peuvent être disposées de façon sécuritaire dans des sites d'enfouissement ordinaires (Bridle et al., 1987 ; CCME, 1991 ; ILSR, 1987). D'autres moyens visant leur réutilisation comme agrégat dans la construction de route furent également développés (Hjelmar, 1996 ; Kosson et al., 1996). Plus récemment, l'équipe de l'INRS-ETE a démontré la valorisation des cendres de grilles de l'incinérateur de la Ville de Québec en technique routière.

Les RCPA sont, quant à eux, considérés dangereux du fait de leur forte teneur en métaux (Pb, Cd, Hg, Zn) possédant une grande mobilité dans l'eau et lors des tests de lixiviation. Ces tests de lixiviation permettent pour chacune des législations de valider ou non un résidu solide comme un déchet dangereux potentiel.

Durant la combustion, une quantité considérable de métaux vont être volatilisés pour ensuite être précipités en s'adsorbant sur les particules de cendres volantes, ou encore, sur la chaux hydratée. Cette altération de la matrice chimique transforme les métaux sous des formes plus mobiles, leurs permettant d'être relargués lors des tests de lixiviation. Cette mobilité représente un risque de contamination lors de l'enfouissement dans des sites non appropriés. Les métaux ainsi libérés au contact des pluies contaminent les cours d'eau et les nappes phréatiques.

Le constat est souvent identique dans bien des pays (États-Unis, Canada, pays d'Europe) ; les RCPA générés par l'industrie de l'incinération constituent un déchet dangereux. La forte capacité à rejeter des métaux toxiques dans l'environnement va fortement influencer la recherche de nouveaux moyens de gestion.

1.1.4 Envergure du problème

Le problème est conséquent, puisqu'en Amérique du Nord 325 incinérateurs municipaux génèrent plus de 1.5 millions de tonnes de RCPA par année. Aux États-Unis, une étude a montré que neuf échantillons de RCPA testés sur 11 dépassaient les limites du test de lixiviation TCLP, test de lixiviation du règlement des matières dangereuses de la législation américaine (ILSR, 1987). Une autre étude indique que 100% des 19 échantillons de RCPA ayant subi le test TCLP ne respectaient pas les normes permises (Dennison, 1988).

Au Québec, malgré le danger potentiel pour l'environnement, on continue de disposer ces déchets dangereux sur des sites d'enfouissement sanitaires, lesquels ne respectent pas les normes sécuritaires exigées pour enfouir un déchet dangereux.

Aux États-Unis, un litige entre l'agence USEPA et l'industrie de l'incinération a permis de dénoncer des pratiques douteuses quant à l'application du test de lixiviation (TCLP).

Il faut tout d'abord situer le contexte économique en rapport à l'enfouissement des déchets non dangereux et des déchets dangereux. En 1985, le coût de revient pour enfouir une tonne de déchet non dangereux (DMS) est estimé à 13 \$ US/tonne, alors qu'il en coûte 200 \$ US pour une tonne de déchets dangereux (ILSR, 1987). Pour les moins scrupuleux, le calcul sera rapidement fait. Il est nécessairement plus avantageux de disposer les RCPA en sites d'enfouissement sanitaire. Pour se conformer aux normes exigées et rendre le TCLP positif, certains mélangeaient les RCPA avec les cendres de grilles moins contaminées, ainsi il disposait d'une nouvelle matrice ne possédant pas la caractéristique technique de déchets dangereux.

Ce subterfuge fut très clairement dénoncé avec l'étude réalisée par le groupe international de travail sur les cendres (*International Ash Working Group*). Suite à ce travail, il fut recommandé de ne plus mélanger les RCPA avec les cendres de grilles et de les collecter séparément (Chesner, 1995).

Sur cette même réflexion, le Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME, 1991) demande alors que les RCPA soient séparées des cendres de grilles et qu'elles soient traitées avant d'être disposées de façon sécuritaire.

Pour une meilleure contribution au maintien de l'équilibre entre l'environnement et le devenir de ces résidus dangereux, il devient incontournable en cette décennie de développer de nouveaux procédés, toujours plus économiques qui favoriseront, à long terme et sans aucun danger, leur éventuelle intégration dans notre environnement.

1.2 Contexte de l'incinérateur de déchets de la Ville de Québec

1.2.1 Présentation technique

L'incinérateur de la Ville de Québec est situé dans le quartier Limoilou. Il fut construit en 1974 par la compagnie Dominion suivant le modèle de Von Roll. Il est classé parmi les incinérateurs de type combustion massive, en anglais : *mass burn facilities*. Il a subi depuis, de nombreuses transformations. Particulièrement, suite à la nouvelle réglementation sur les émissions de gaz acides (Environnement Canada, 1988).

La conception de ce type d'incinérateur est illustrée à la Figure 1.1. On peut distinguer plusieurs sections dont cinq blocs principaux représentés par la chambre de combustion, la chaudière, les électrofiltres, l'épurateur des gaz acides et la cheminée. L'incinération des DMS produit en moyenne 250 tonnes par jour de cendres de grilles et 25 tonnes par jour de RCPA. Les 25 tonnes par jour de RCPA sont constituées de (% en poids) :

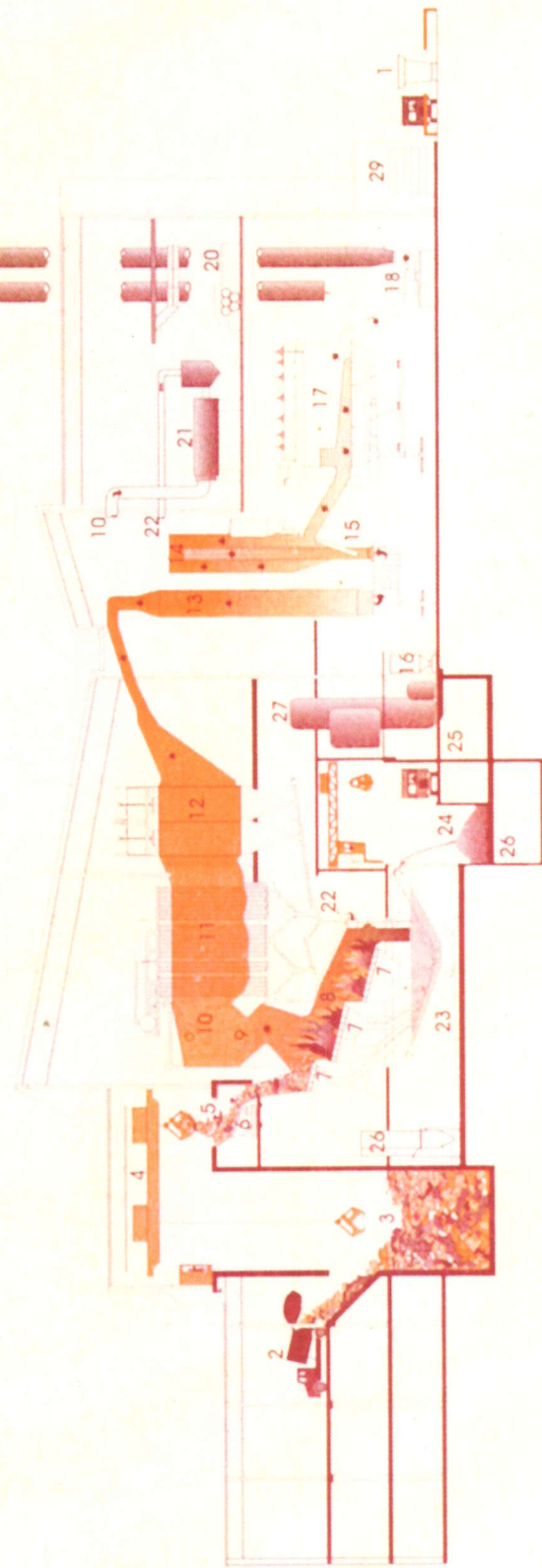
- 25.9% de cendres de chaudières : résidu solide formé lors du passage du flux gazeux dans la chaudière. Les particules du flux vont se déposer sur les tubulures de la chaudière à leur contact. La vapeur générée par cette chaudière fut réutilisée et vendue durant plusieurs années à l'usine de pâtes et papier Daishowa (maintenant Stadacona) située à proximité de l'incinérateur ;

- 41.4% de cendres des électrofiltres : résidu solide récupéré grâce à un système de précipitateur électrostatique ;
- 32.9% de chaux usées : résidu solide formé au contact des gaz acides et des plus fines particules neutralisées à la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et au charbon activé (en moindre quantité) dans l'épurateur des gaz.

Les fumées qui s'échappent de l'incinérateur après le traitement à la chaux sont vérifiées en continu à l'aide d'un opacimètre et d'un analyseur de CO_2 , CO , HCl , SO_2 et NO_x . La combinaison de ces deux appareils contrôle l'émission des gaz sortants et permet d'ajouter les quantités de chaux nécessaires à la neutralisation.

Comme il a déjà été présenté, la gestion de ces résidus solides reste une préoccupation majeure actuellement. Plus précisément, les RCPA caractérisés de matières dangereuses, font l'objet d'un vif intérêt auprès de la législation de cette province et des administrateurs de l'incinérateur de la Ville de Québec.

L'INCINÉRATEUR RÉGIONAL ET LA STATION DE TRAITEMENT DES EAUX USEES



- | | | | |
|---------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--|
| 1. Poste de pesée | 9. Injection des boues séchées | 17. Dépoussiéreurs à manches | 24. Fosse à mâchefers |
| 2. Quai de déchargement | 10. Prélèvement des gaz chauds | 18. Ventilateur de tirage | 25. Réservoir d'eau de procédé |
| 3. Fosse à déchets | 11. Chaudière | 19. Cheminée | 26. Traitement des effluents |
| 4. Pont-roulant | 12. Electrofiltres | 20. Filtre à bandes | 27. Traitement de l'eau des chaudières |
| 5. Trémie d'alimentation | 13. Tour de refroidissement | 21. Séchoir | 28. Atelier et magasin |
| 6. Table vibrante | 14. Réacteur | 22. Retour des gaz humides (buées) | 29. Expédition des boues |
| 7. Grilles d'incinération | 15. Injection de chaux | 23. Extraction des mâchefers | |
| 8. Chambre de combustion | 16. Dosage du charbon actif | | |

Figure 1.1 Schéma du procédé de l'incinérateur de la Ville de Québec (Tiré de Ville de Québec, 1996)

1.2.2 Gestion des déchets solides issus de l'incinérateur

Avant le récent règlement sur la gestion des déchets solides, le Ministère de l'Environnement du Québec (MENV) autorisait de par les différentes lois, la combinaison des cendres de chaudières et d'électrofiltres aux cendres de grilles (mâchefers). Le mélange résultant pouvait alors être enfoui sur un site d'enfouissement sanitaire à Saint-Tite-des-Caps. Le coût résultant pour une tonne enfouie était de l'ordre de 17 \$ CAN/tonne en septembre 2000, augmentant à 33 \$ CAN/tonne en 2001.

De cette méthode de gestion, le résidu solide restant à caractère dangereux se composait uniquement des chaux usées. La solution la plus économique adoptée, pour disposer de ce matériel dangereux, était jusqu'en 2001, la stabilisation opérée par Stablex Canada. Ce traitement vise à stabiliser les déchets dangereux dans une matrice cimentaire qui par la suite est enfouie dans un site spécifique de la compagnie. Le coût associé à cette méthode est de 275 \$ CAN/tonne traitée, transport compris. Désormais, c'est la société Alex Environnement qui remplit ce contrat. Leur nouveau procédé de décontamination développé à l'INRS-ETE est applicable aux chaux usées et permet de respecter un coût de traitement de 160 \$ CAN/tonne. Aucune donnée technique concernant le procédé n'est disponible. De plus, il faut savoir qu'au début de ce projet (janvier 2000), l'idée fût de répondre en premier lieu à la demande la plus urgente concernant la gestion des résidus, qui consistait en fait à l'élaboration d'un nouveau procédé de décontamination des chaux usées, moins coûteux que l'ancien opéré par Stablex. La compagnie Alex Environnement ayant inauguré un procédé permettant la décontamination des chaux usées, avant même la fin des recherches menées à l'INRS-ETE, l'emphase a été mise plus spécifiquement sur la décontamination des cendres volantes (les cendres de chaudières et des électrofiltres). De plus, ce revirement a permis de répondre plus adéquatement au problème de la gestion compte tenu de la nouvelle réglementation.

Les interdictions de ce nouveau règlement sur la gestion des matières résiduelles ont conséquemment développé le problème de gestion à l'ensemble des RCPA. Dans le futur, il ne sera plus envisageable de mélanger les cendres de grilles avec les cendres volantes. De même, les trois types de RCPA devront être récupérés séparément et enfouis dans des cellules à sécurité maximale à défaut d'être traités.

Avec ses 9 000 tonnes de RCPA annuellement produites, la Ville de Québec fait face à un problème de taille. Étant donné les coûts qu'entraînerait l'enfouissement de celles-ci dans des sites techniques (à sécurité maximale), la Ville de Québec a dû innover sur des moyens de disposition beaucoup plus économiques, voire même plus avantageux que le traitement chez Stalex.

Cette réorientation, a permis d'élaborer une collaboration des plus efficaces entre l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE), la société Alex Environnement et la Ville de Québec. De cette collaboration, établie en 1991, résulte un premier projet de recherche visant la décontamination des RCPA. L'expérience dans le domaine de la décontamination des métaux dans les boues, les sols et les sédiments de l'équipe de l'INRS-ETE a contribué grandement au développement d'un procédé chimique qui fût réalisé à l'échelle du laboratoire de 1993 à 1995. La démonstration technique à l'échelle pilote fut réalisée lors du deuxième projet en décembre 1996. La description de la technologie est présentée plus loin.

La réussite de l'ensemble du projet est sans conteste, la somme de multiples objectifs atteints comme :

- Un coût de procédé compétitif comparativement aux autres traitements les plus utilisés (stabilisation, vitrification) ;
- Diminution du potentiel de lixiviation des RCPA ;
- Élimination du caractère dangereux pour certains mélanges de RCPA et potentiellement pour les chaux usées.

Néanmoins, le développement de ce procédé combinant la solubilisation et la précipitation des métaux connaît, encore aujourd'hui, des ouvertures potentielles quant à son amélioration.

1.3 Déchets municipaux solides

Il est difficile de définir de façon précise une matrice, lorsque le contenu de celle-ci dépend de la juridiction administrative de chaque pays.

Voici deux exemples démontrant les deux extrêmes dans l'interprétation de cette définition.

- « *Les déchets solides regroupent les déchets résidentiels, les déchets de petites industries, les déchets d'institution qui sont collectés par la municipalité ou encore par une entreprise de ramassage contractée par la municipalité* ». (Première définition tirée de Environnement Canada, 1991) ;
- « *Tous déchets, résidus, boues issues des usines de traitements de déchets et des usines de traitement d'eaux, ou provenant d'installations contrôlant la pollution de l'air et les autres matériaux rejetés incluant les solides, les liquides, les semi-solides ou les gaz issus des différents contenant résultant des activités industrielles, commerciales, agricoles et résidentielles* » (Deuxième définition tirée de RCRA, 1984).

Ces deux extrêmes dénoncent bien la difficulté existante à vouloir comparer des informations sur les DMS provenant d'agences ou de groupes de travail dont les motivations sont totalement disparates. Cette difficulté étant davantage soulignée lorsqu'il s'agit de pays différents.

Par exemple, l'agence USEPA a estimé que 11 à 13% des déchets municipaux solides étaient potentiellement recyclables. Dans ce calcul de donnée, on y avait inclus les rebuts de voitures et de construction, ce qui en fait permettait de doubler la proportion de recyclage par citoyen. Parallèlement, d'autres pays comme le Japon, excluent ce type de débris recyclables des DMS.

En vue de standardiser cette définition, l'office d'évaluation technologique des États-Unis (OTA) proposa une nouvelle définition : « *Les déchets solides regroupent les déchets générés par les résidences, les établissements commerciaux (bureau, restaurant, magasin) et les institutions (hôpital, école). Ne peuvent être inclus les débris de construction/démolition, par exemple les*

débris de voiture et les déchets médicaux/pathogènes » United States Office of Technology Assessment (OTA, 1989).

Cette définition peut être considérée comme étant le compromis approprié pour la suite de ce travail. En retenant toutefois que les statistiques données ont pu être établies sur des critères de base différents. Malgré cet exercice difficile de comparer la production de DMS, on propose, à la Figure 1.2, une étude réalisée par Environnement Canada (1989). Très souvent, ces données sont exprimées par habitant. Cela permet de réduire le problème à l'échelle humaine malgré le fait que les conditions socio-économiques, géographiques, les coutumes sociales et le rapport national des générations, sont autant de biais pour l'interprétation de statistiques de différents pays.

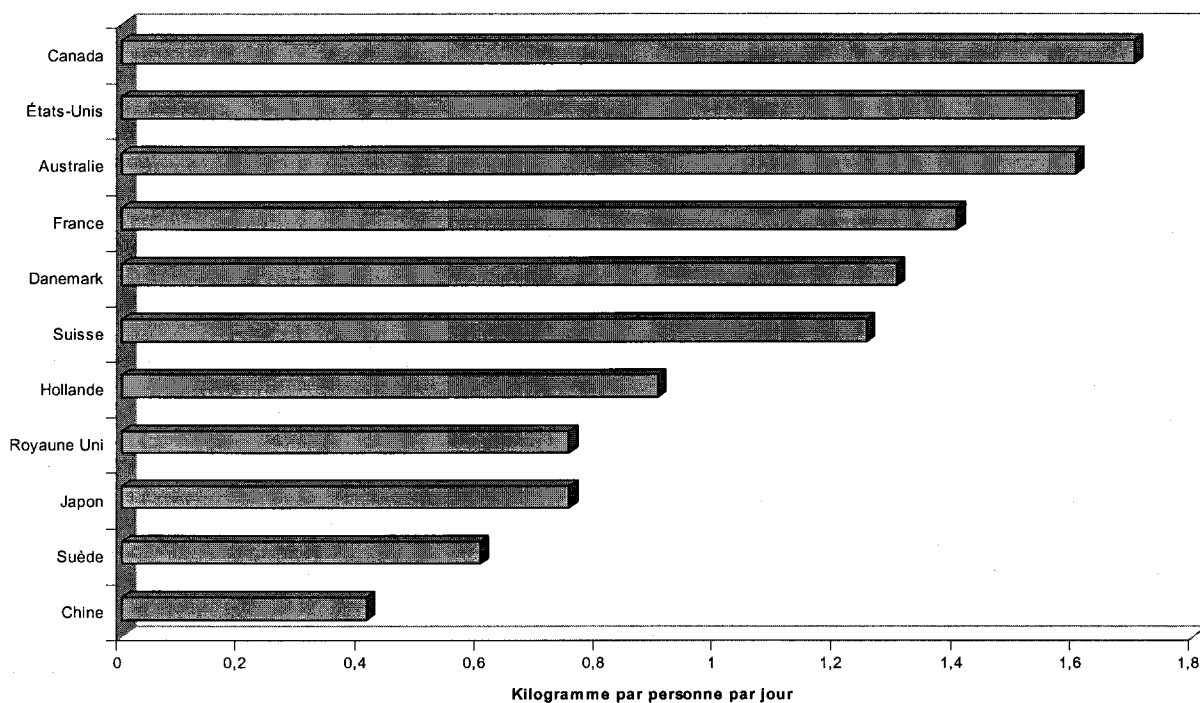


Figure 1.2 Statistiques sur la génération des déchets par habitant en 1989 (Tiré de Environnement Canada, 1989)

Le Canada est le pays qui produit le plus de déchets au monde avec ses 1.7 kg par habitant et par jour. L'objectif de ce travail n'étant pas d'établir des statistiques à l'échelle mondiale, nous présenterons le contexte actuel, seulement pour certains pays d'Europe, pour les États-Unis et enfin, pour le Canada et le Québec.

1.3.1 Composition et évolution dans le temps des déchets municipaux solides

L'introduction de ce travail, ayant résumé la constante évolution des DMS durant ces deux décennies, on se contentera de donner un exemple statistique (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 Évolution de la composition des déchets municipaux solides, dans le temps au Royaume-Uni (% en poids) (Tiré de Baker, 1990)

Catégorie de déchets	1935	1963	1968	1974	1975	1978	1980	1982	1986	1988
Plastique	-	-	1	2.9	3	5.7	7	8.8	6	7.5
Papier	14	23	37	26.8	31.1	25.2	29	22.8	33	25
Putrescible	14	14	18	21.3	35.5	28.3	25	23.7	20	22.8
Métaux	4	8	9	8.5	5.3	7.2	8	9.6	8	13.4
Verre	3	9	8	9.5	9.3	11.8	10	9.6	9	3.5
Poussière	57	39	22	19.8	12.3	13.9	14	16.7	10	13.4
Textile	2	3	2	3.5	1.7	2	3	2.6	4	7.6
Autre	5	4	3	6.9	1.8	5.9	4	6.2	10	5.8

La composition chimique et physique des DMS étant très hétérogène, il a été établi différentes catégories de matériaux, permettant de caractériser plus facilement cette matrice. On peut identifier ces catégories au Tableau 1.2 (le plastique, le papier, les matières putrescibles, etc.). Comme précédemment, il sera difficile d'établir une définition du terme catégorie qui soit générale à l'ensemble des pays. De ce fait, la comparaison entre ces différentes données reste limitée. Les pays d'Europe ont néanmoins su collaborer et établir une liste déterminant le contenu exact des différentes catégories de matériaux (Williams, 1984) :

- **Matières putrescibles** : reste de table, déchets végétaux, déchets jardiniers ;
- **Papiers et cartons** : papier et papier recouvert d'un film plastique, journaux, cartons et carton ondulés ;
- **Plastiques** : tous les matériaux plastiques incluant les films et les matériaux denses ;
- **Métaux** : tous les matériaux métalliques ;
- **Textiles** : tous les textiles naturels et les textiles fait mains ;
- **Combustibles divers** : laine, chaussures, cuir ;
- **Non combustibles divers** : céramiques, pierres, cendres et verres ;
- **Fines** : matériel inférieur à 20 mm.

Ce qu'il faut en retenir, c'est que malgré les efforts mis en place depuis quelques années pour établir plus concrètement le contenu potentiel de ces diverses catégories, il reste encore des matériaux ou des objets inclassables, de par leur complexité. Souvent on les retrouve dans deux catégories différentes, ce qui rend la caractérisation plus aléatoire.

On peut noter deux autres facteurs pouvant influencer la caractérisation des DMS, à savoir :

- La provenance de ces déchets générés par les foyers urbains, les institutions, les commerces ou les petites industries ;
- Et les changements climatiques.

Les deux phénomènes sont illustrés aux Tableaux 1.3 et 1.4.

Tableau 1.3 Variations de la composition en poids des déchets résidentiels, commerciaux, institutionnels et industriels (% p/p) (Tiré de Gore et Storrie, 1992)

Composé	Résidentiel	Institutionnel	Commercial	Industriel
Papier	36	41	50	40
Métal	7	5	5.5	4.5
Plastique	7	15	15	13
Organique	31	29	18	6
Verre	7.5	6	4	9
Laine	2	0	3	12
Déchets de construction	2	0	0.5	2
Divers	7.5	4	4	13.5

Tableau 1.4 Variation de la composition (% p/p) de déchets avec les saisons (Tiré de Bird et Hale, 1977)

Catégorie	Composé	Printemps	Été	Automne	Hiver
Combustibles	Papier	33.9	38.9	36.6	36.5
	Déchet alimentaire	28.4	24.6	24.9	32.9
	Résidu jardinier	12.3	4.4	6.1	0.8
	Plastique, caoutchouc	4.7	5.4	5.7	5.1
	Textile	3.7	4.3	4.4	4.7
	Laine	2.7	5.0	5.7	3.5
	Organiques divers	0.9	0.9	1.7	1.2
Non combustibles	Verre, céramique	7.6	9.7	8.1	8.1
	Métal	5.8	6.8	6.8	7.2

Pour faciliter la caractérisation dans son ensemble et la manipulation de quelques données statistiques, il est recommandé de suivre les règles suivantes :

- Disposer de la liste la plus compréhensible et non la plus longue des différents matériaux, il en résultera une meilleure définition des déchets municipaux solides ;

- Vérifier que les données proviennent d'une seule juridiction ;
- Vérifier que les données soient collectées durant la même période de l'année.

1.3.2 Gestion des déchets municipaux solides

La Figure 1.2 démontre la variation des déchets générés par habitant et par jour avec ses 0.5 kg par jour en Chine et jusqu'à 1.7 kg par jour au Canada (Environnement Canada, 1989).

Il serait normal d'imaginer à l'heure actuelle, une diminution de ces données, si l'on tenait compte des mesures déployées pour le contrôle des matières résiduelles au sein de ces divers pays. Ceci est paradoxal, mais la réalité est tout autre. En effet, malgré des taux de natalité de plus en plus faibles, voire semblables dans ces pays, la quantité de déchets générés par habitant n'a cessé d'augmenter. Les États-Unis ont progressé de 2% par année et par habitant au cours des années 2000, tandis que le Japon a atteint 4% par année et par habitant.

Cette incontournable évolution nécessite de nos jours la mise en place d'une gestion à multiples facettes. Celle-ci va permettre de réduire les quantités de déchets à disposer et, ainsi, améliorer le processus de traitement. Les différents moyens utilisés dans la gestion des DMS sont :

- Tri et collecte pour la récupération ;
- Tri et collecte pour le recyclage ;
- Tri et collecte pour le compostage ;
- Incinération ;
- Enfouissement dans des sites spécifiques.

Dans de nombreux pays industrialisés, l'enfouissement des déchets est de loin la technique la plus utilisée de cette époque. Les limites rencontrées pour chacune de ces méthodes regroupent un ensemble de paramètres comme la nature, la résistance, la qualité du déchet, ou encore, la faisabilité du ramassage.

D'autres considérations comme l'opinion publique, l'emplacement géographique d'un terrain, l'espace disponible, ou encore, la viabilité économique sont à envisager sérieusement pour le choix d'une méthode appropriée.

Concrètement, la gestion des DMS appartient à chaque pays. Cette situation va nous permettre d'exposer en bref le contexte actuel des pays suivants : la France, l'Allemagne, les États-Unis et le Canada (incluant la province du Québec).

1.3.2.1 France

En 1990, 18 millions de tonnes de DMS ont été générés annuellement pour une population de 56 millions d'habitants. Si on inclut à ces données les déchets résidentiels volumineux (meubles, gros électroménagers) on augmente ce chiffre à 19.5 millions de tonnes. Ce qui représente 0.88 (0.95) kg/personne/jour (Baltzinger, 1991). De ces 18 millions, 0.6 million de tonnes seront collectés et recyclés; le reste, soit 42.3% sera incinéré, 9.2% composté et 13.7% sera enfoui dans des sites spécifiques (Baltzinger, 1991). En 2002, 46 millions de tonnes de déchets ont été générés dont 24 millions constituaient les ordures ménagères. Les ordures ménagères sont définies comme les déchets issus de l'activité domestique des ménages et ceux pris en compte par les collectes municipales usuelles (ADEME, ITOM 2002). La répartition des ordures ménagères par mode de traitement en 2002, est définie comme :

- Centre de stockage : 41% ;
- Incinération avec récupération : 41% ;
- Tri : 8% ;
- Compostage : 6% ;
- Incinération : 3% ;
- Méthanisation : 1% ;

L'incinération comportait en 2002, 116 unités (incinérateurs) avec récupération d'énergie traitant 11 804 kt d'ordures ménagères et 52 unités sans récupération d'énergie traitant 779 kt d'ordures

ménagères. Le parc des usines d'incinération a considérablement diminué depuis l'application de l'arrêté du 25 janvier 1991. La fermeture des usines de faible capacité mais également d'usines non-conformes a permis de passer de 253 unités en 1999 à 165 en 2002. En 2003, grâce à une action énergétique, les 123 usines restantes étaient en conformité avec l'arrêté du 25 janvier 1991.

1.3.2.2 Allemagne

Les données statistiques concernant la gestion des déchets, avant la réunification des deux Allemagnes ont été volontairement écartées. Il était plus intéressant de présenter l'effort lié à la politique de gestion des déchets durant la période post-réunification. L'Allemagne reste l'un des pays les plus innovateurs face au problème de la gestion des DMS. En 1993, les Allemands ont généré 43.3 millions de tonnes de DMS pour 90 millions d'habitants, ce qui représente un volume non négligeable. Malgré ces grands volumes, on assiste à une gestion que l'on pourrait qualifier de réussie.

En 1986, les Allemands élaborent une politique nationale de la gestion des déchets, basée sur la prévention contre le gaspillage des déchets. Plusieurs ordonnances sont alors mises à exécution :

- Réutilisation des contenants à breuvage à l'aide d'un système de consigne ;
- 1990 : ordonnance sur les matériaux d'emballage visant leur réutilisation ou leur recyclage ;
- 1991 : ordonnance sur le papier permettant de détourner des sites d'enfouissement, tout matériau constitué à base de papier ;
- 1991 : ordonnance sur le plastique visant à réutiliser ou recycler 80% des matériaux plastiques.

Soucieux de mieux contrôler l'utilisation et la disposition des divers matériaux à recycler, les allemands transforment et adoptent un nouveau règlement (*Closed Cycle Economy Law*). Ainsi, le potentiel énergétique de chaque ressource recyclée devra être optimisé (Vehlow, 1996). L'initiative de tous ces efforts a permis de détourner des sites d'enfouissement 45% des DMS

vers le recyclage, ou encore, leur réutilisation. Ce qui est plus élevé comparativement aux statistiques de 1992.

La composition des DMS en Allemagne est donnée à la Figure 1.3. La fraction la plus importante représente 27% de l'ensemble des DMS, elle constitue en fait la matière putrescible. Les déchets de table, très chargés en matière organique, ne peuvent être disposés en site d'enfouissement. Ils seront acheminés plus vers le compostage ou l'incinération, l'incinération avec reconversion d'énergie étant la plus utilisée.

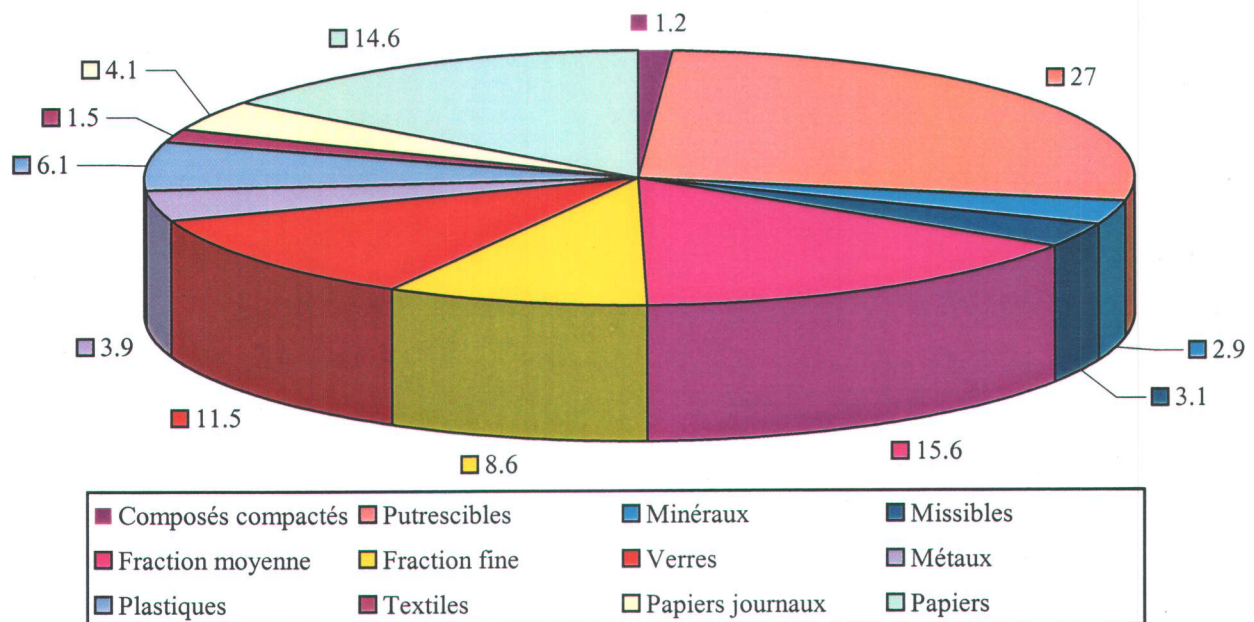


Figure 1.3 Composition des déchets municipaux solides en Allemagne (%) (Tiré de Vehlow, 1996)

Près de 11 millions de tonnes de DMS sont incinérés, soit 36% du total des DMS (Reimann, 1991 ; Rijpkema et al., 1992). Le Tableau 1.5 résume les différentes alternatives de gestion pour le traitement des DMS.

Tableau 1.5 Gestion des DMS en Allemagne (Tiré de Rijpkeman, 1992)

Composantes	Municipal (ktonnes/année)	% déchets solides
Recyclage	4000	16
Compostage	500	2
Enfouissement	11500	46
Incinération	9000	36
Total	25000	100

1.3.2.3 États-Unis d'Amérique

Aux États-Unis, 300 à 320 millions de tonnes de déchets résidentiels, commerciaux et de petites industries ont été générés durant les années 1990 à 1993. La moitié, c'est-à-dire 163 millions de tonnes, représente des DMS (Steuteville, 1995 ; USEPA, 1991). Cela représentait alors 1.8 kg par habitant et par jour.

Les déchets à base de papier représentent 40% de la masse globale des DMS (Figure 1.4), ce qui représente 72 millions de tonnes. Ce matériel constitue la composante majeure de la composition des DMS aux États-Unis.

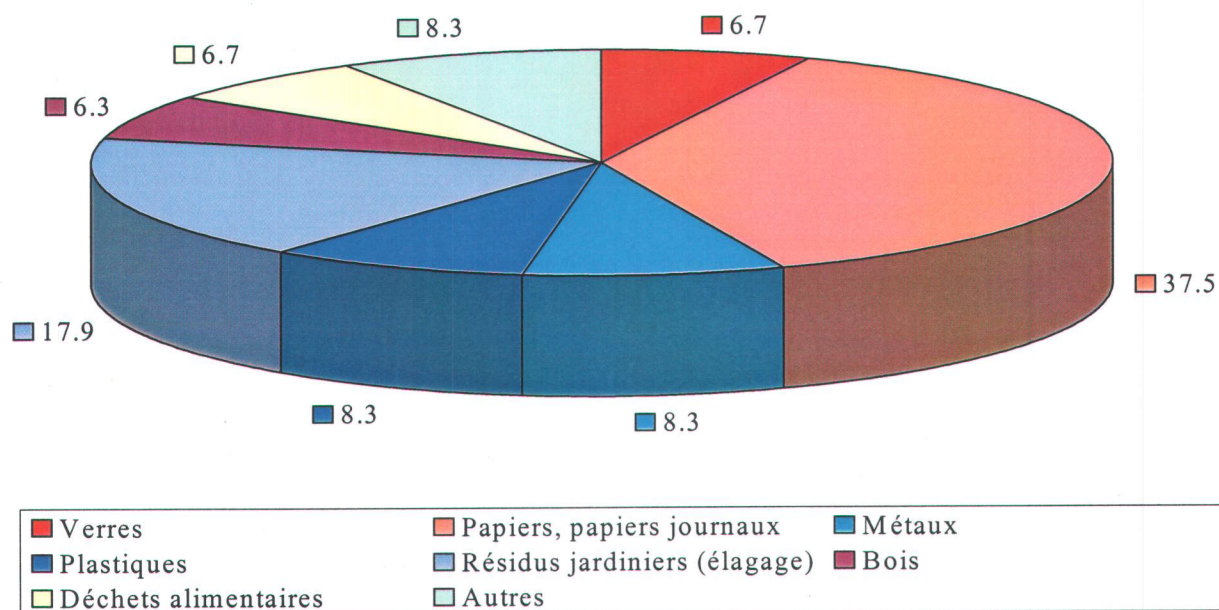


Figure 1.4 Composition des déchets municipaux solides aux États-Unis (Tiré de l'agence USEPA, 1992)

Aux États-Unis, la politique fédérale de la gestion des DMS est basée sur le principe des 4R (Réduction, Réutilisation, Recyclage, Récupération). Les dernières statistiques indiquent que 62 à 67% des DMS sont disposés dans des sites d'enfouissement, 10 à 16% sont incinérés et 21 à 23% sont recyclés. Quant à la quantité des DMS utilisés pour le compostage, elle est négligeable.

De même qu'au Canada, les États-Unis ne possèdent pas une seule et unique loi « nationale » pour appliquer leur politique de gestion. Le contrôle et la gestion de DMS reviennent à la juridiction et au gouvernement de chacun des États qui constituent les États-Unis.

Étant donné le nombre élevé de juridictions différentes, on se limitera à une présentation du contexte actuel d'ordre national. À l'échelle nationale, les données statistiques sont données par

l'agence USEPA. L'évolution au cours des années 1960 à 2000, de la gestion des DMS aux États-Unis est représentée à la Figure 1.5.

Il est intéressant de noter une diminution concernant l'enfouissement des DMS. En effet, cette technique tend à disparaître pour être remplacée par l'incinération et le recyclage.

L'incinération, avec reconversion d'énergie, représente le procédé le plus utilisé. Sur 175 incinérateurs opérationnels en 1992, 135 étaient dotés d'un système de reconversion. La capacité totale pour l'ensemble des incinérateurs représentait 92000 tonnes de déchets par jour. Le Tableau 1.6 dresse un sommaire des incinérateurs développés aux États-Unis.

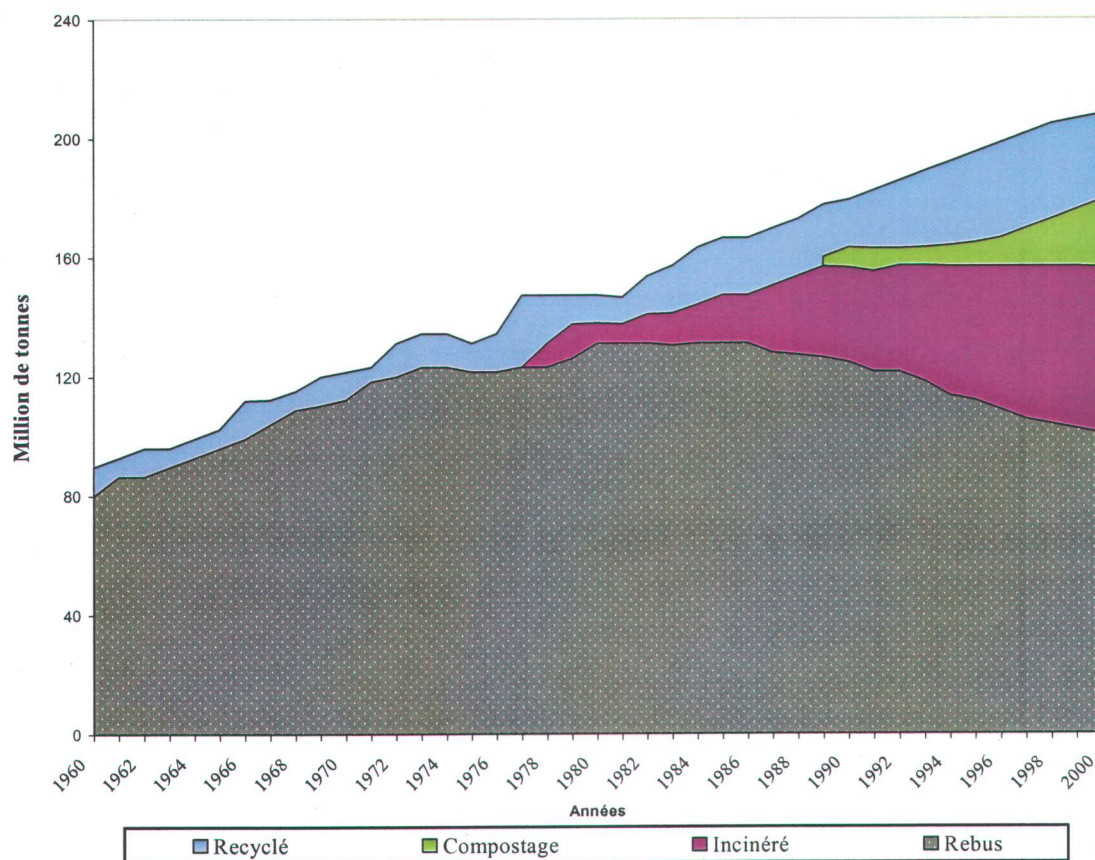


Figure 1.5 Utilisation des différents moyens de gestion des déchets municipaux solides au cours du temps (Tiré de USEPA, 1991)

Tableau 1.6 Résumé des installations d'incinération de déchets solides municipaux aux États-Unis (Adapté de Waste Age, 1992)

Type d'incinérateur	Capacité (tonnes/jour)	Nombre d'installations	Avec récupération d'énergie	Capacité totale (tonnes/jour)
	>500	44	39	51 275
Combustion massive	100<x<500	25	21	6 760
	<100	30	-	950
Combustion en deux étapes	>100	16	16	3 145
	<100	34	33	1 957
RDF (semi-suspension)	>500	18	18	25 320
	<500	9	8	2 200
Total		176	135	91 607

1.3.2.4 Canada, province de Québec

On peut comparer le système de gestion politique du Canada à celui des États-Unis. Ces deux pays sont divisés en différentes provinces ou États, lesquels sont indépendants du point de vue de la législation. Le Canada regroupe au total 10 provinces possédant chacune leur propre système de législation et de juridiction. De part cette structure, on observe parfois une grande variation sur la législation d'une province à l'autre.

Dans le cas des règlements sur la gestion des DMS, on peut noter une certaine volonté pour unifier davantage les politiques provinciales et fédérales. En effet, le Conseil Canadien du Ministère de l'Environnement (CCME) comprend désormais un comité regroupant à la fois des députés du fédéral et du provincial dont la priorité est d'établir les directives et les normes de base liées aux préoccupations sur les ressources et l'environnement.

En 1996, le Canada génère 30 à 35 millions de tonnes de déchets non dangereux. Environ la moitié est constituée des DMS, ce qui équivaut à 1.7 kg de DMS généré/habitant/jour (Environnement Canada, 1989). Le Canada, et les États-Unis, représentant les deux plus importants contributeurs du point de vue des quantités générées (kg/hab) de DMS.

Une récente étude estime la composition des DMS de ces deux pays à peu près similaire. Pour le Canada, les deux catégories les plus importantes constituant les DMS sont les matériaux à base de papier (37.5%) et les matériaux de type organiques (34.5%). La Figure 1.6 donne la composition des DMS au Canada.

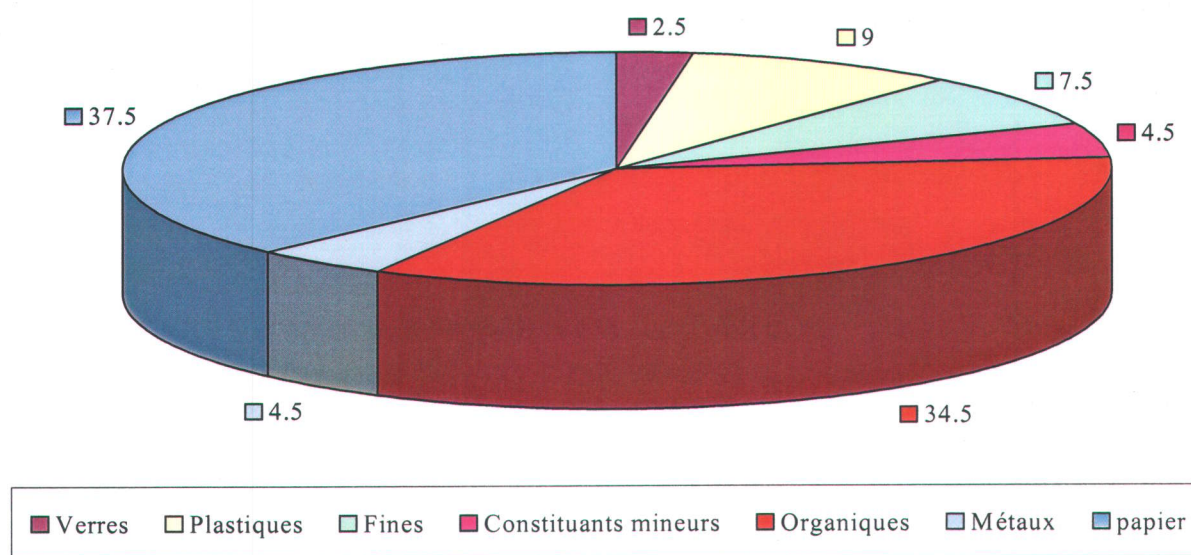


Figure 1.6 Composition des DMS au Canada (%) (Tiré de Environnement Canada, 1996)

Du point de vue de la gestion des DMS, il faut soulever une importante diminution concernant l'usage de la technique d'enfouissement. Ce phénomène est le résultat d'une nouvelle politique (4R : Réduction à la source, Réutilisation, Recyclage, Réinsertion) mise en place par le CCME dans les années 1990. L'objectif fixé au début de ces années était de détourner 50% des DMS destinés aux sites d'enfouissement avant l'an 2000. Les moyens utilisés pour réduire à la source la production de déchets ont été grandement améliorés suite au Protocole National sur l'Emballage. En effet, celui-ci a permis de réduire de moitié le volume des emballages, et ce, en favorisant le développement du recyclage.

Cette prévention à l'usage plus modéré et mieux contrôlé de l'enfouissement a permis de réduire de 82% (en 1990) à 75% (en 1996) les volumes de DMS destinés aux sites (Environnement Canada, 1996) (Figure 1.7).

Actuellement, de 15 à 19% des DMS est destiné au recyclage et 5 à 6% à l'incinération. L'autre variante, soit la technique du compostage, est encore peu développée.

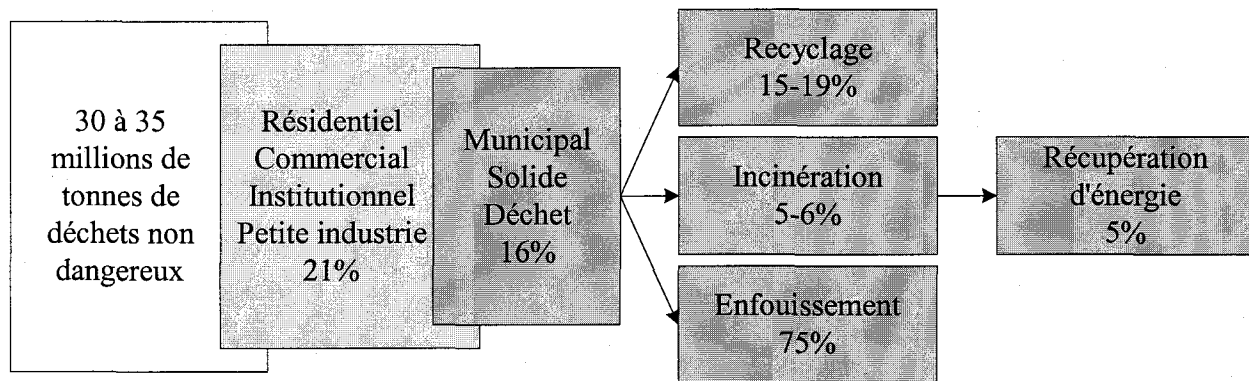


Figure 1.7 Gestion des DMS au Canada (1992) (Tiré de Environnement Canada, 1996)

La distribution des incinérateurs au Canada est plus élevée en ce qui concerne les incinérateurs à reconversion d'énergie (*EFW : Energie from waste*).

Les régions à plus forte densité de population, comme la Colombie-Britannique, l'Ontario et le Québec regroupent l'essentiel de ces installations. En 1991, la capacité à incinérer les 16 millions de tonnes de DMS générées était estimée de 11 à 12% (Finkelstein, 1991). Cependant, en réalité, seulement 5 à 6% des DMS ont été incinérés.

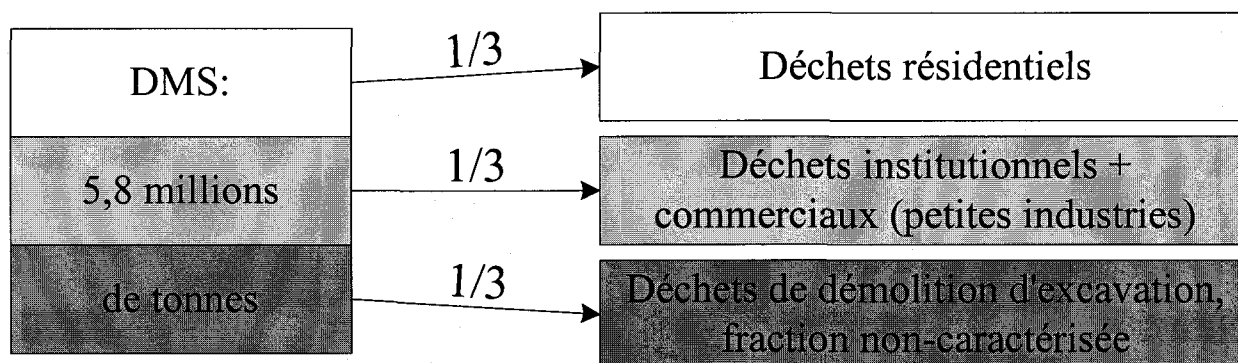
Malgré la construction en Ontario d'un nouvel incinérateur, au cours de l'année 1992, la capacité d'incinérer au Canada a été grandement affectée par la fermeture, en 1999, de l'incinérateur de Montréal (au Québec).

Tableau 1.7 Liste des installations EFW (Energy From Waste) au Canada (Tiré de Sawell et Constable 1993)

Type d'incinérateur	Nombre d'installations	EFW	Avec reconversion d'énergie	Capacité totale tonne/jour
Combustion massive	5	2	3	1800
Combustion en deux étapes	11	0	5	1000
Semi-suspension	1	0	1*	550
TOTAL	17	2	9	3350

Dans la province de Québec, ce sont 7.2 millions de tonnes de résidus qui sont générées annuellement. Ce chiffre exclut les très abondants déchets miniers, forestiers, agricoles et industriels. De ces 7.2 millions de tonnes, 1.4 millions de tonnes sont directement recyclées par certains commerces et industries.

Le reste, c'est-à-dire 5.8 millions de tonnes, représente les DMS qui peuvent s'illustrer de la façon suivante :



Dans les faits, chaque citoyen produit en moyenne 1 kg de déchets par jour, et plus encore à son travail. La gestion municipale de ces 5.8 millions de tonnes est représentée à la Figure 1.8.

La Commission Charbonneau a, d'autre part, estimé que de 0.5 à 1% des déchets solides enfouis étaient constitués des déchets dangereux, tels que :

- Batteries automobiles ;
- Peinture et solvants ;
- Huiles mécaniques usées, antigel ;
- Médicament ;
- Essence ;
- Produits de nettoyage domestique, pesticide, etc.

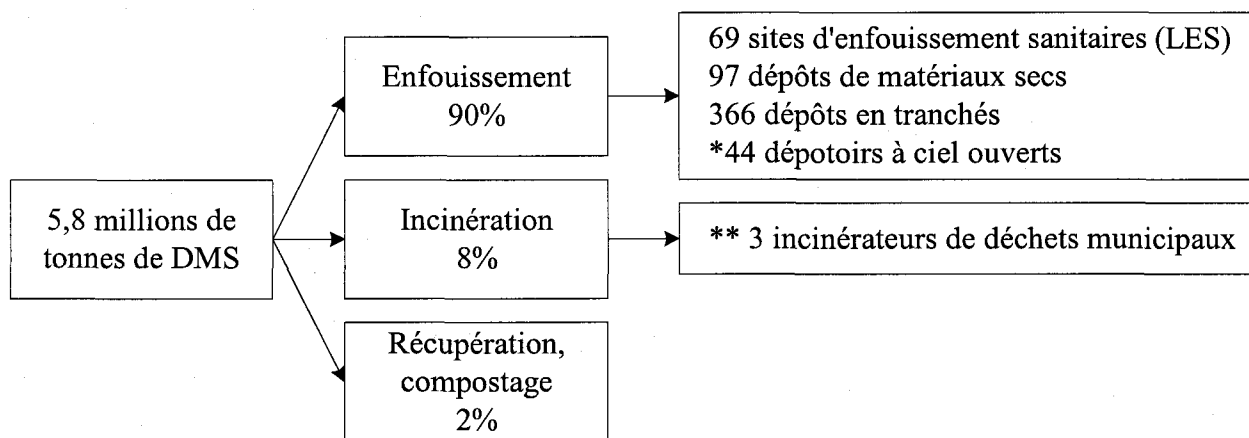


Figure 1.8 Statistiques et gestion des déchets solides municipaux au Québec (Tiré de MENVIQ, 1992)

* Bannis depuis 1978, ils sont progressivement éliminés

** L'incinérateur de Montréal fût fermé en 1994

1.4 Incinération des déchets municipaux solides

1.4.1 Présentation technique

La recherche du développement de nouveaux procédés d'incinération a permis depuis ces 15 dernières années d'améliorer grandement la technologie de cette industrie. Comme il a déjà été souligné, la plus grande performance réalisée est, sans conteste, la réduction des émissions atmosphériques toxiques.

Cette avancée technologique a permis de doter les incinérateurs de l'ancienne génération de système antipollution, ou encore, la construction d'incinérateurs plus conformes et plus sécuritaires.

D'autres aspects de cette évolution technique, comme la conception de l'incinérateur, les méthodes d'exploitation, les caractéristiques de combustion, ont été étudiés afin de créer de nouveaux procédés sur le marché. Il en existe à l'heure actuelle un nombre considérable.

1.4.2 Résidus du contrôle de la pollution de l'air (RCPA)

L'incinération des DMS génère quatre types de RCPA, dont trois types ont été présentés lors du contexte de l'incinération de la Ville de Québec. Les prochaines sections s'attarderont désormais aux résidus produits dans les différentes structures d'un incinérateur situées après les grilles de combustion. Les cendres issues en amont, autrement dit, les cendres de grilles ne présentant pas un caractère dangereux potentiel.

1.4.2.1 Cendres de chaudières

Très souvent, on rencontre un dispositif (chaudière) situé dans le prolongement, ou encore, à la suite de la chambre de combustion. L'utilisation de cette chaudière permet de produire de la vapeur qui peut être ensuite recyclée sous forme d'énergie. Par exemple, la vapeur produite à l'incinérateur de la Ville de Québec était vendue à l'usine de pâtes et papier située à proximité de l'incinérateur ; d'autres l'utiliseront pour la production d'électricité. À ce stade-ci, il y a donc une partie des fines particules entraînées par le flux gazeux qui va se déposer dans la chaudière et

constituer ainsi les cendres de chaudières. Ce type de cendres représente 25.9% du poids total de RCPA produits par la Ville de Québec, soit 50 kg/h.

1.4.2.2 Cendres d'électrofiltres

L'essentiel des fines particules, présentes dans le flux gazeux après le passage dans la chaudière, vont être récupérées à ce stade-ci. En effet, les fines particules sont chargées négativement durant leurs passages au travers d'une série d'électrodes pour ensuite être collectées ou précipitées par injection d'une contre-charge. Les particules collées aux plaques sont alors détachées par martèlement et récupérées au fond du collecteur. Ainsi, les précipitateurs électrostatiques génèrent un second type de cendre appelée : cendres d'électrofiltres. Aux États-Unis, ce type de cendres constitue la majeure partie des RCPA produits ; pour la Ville de Québec, elles représentent 41.4% du poids total de RCPA produits soit 80 kg/h. Ce type de cendres représente dans l'ensemble les plus grands volumes à gérer.

Il faut noter un autre type de cendres issu de l'utilisation d'un système fonctionnant à l'eau (*Wet Scrubber*). Ce procédé colmate les fines particules par l'introduction d'eau et génère ainsi des boues de cendres. Ces boues résiduelles constituent également une menace pour l'environnement car elles ne répondent pas aux normes du TCLP (Bagchi et Sopcich, 1989).

Les vitesses au travers du précipitateur sont de l'ordre de 0.7 à 1.3 m/s tout dépendant du nombre de bancs utilisés dans le précipitateur électrostatique. L'efficacité des précipitateurs va dépendre de la taille des particules ; pour un matériel supérieur à 50 μm la récupération est de 100%, pour un matériel de 5 μm la récupération est de 99% et, enfin, pour un matériel $\leq 1\mu\text{m}$, la récupération est de 98%.

1.4.2.3 Chaux usées

Ce type de cendres a été produit dans les quinze dernières années à cause de normes plus sévères sur les émissions aériennes de mercure, d'acide chlorhydrique, de plomb et de cadmium. Après les électrofiltres, les gaz de combustion débarrassés des particules les plus grossières, sont refroidis de 270°C à 110-140°C à l'aide d'un système de jets d'eau. Il est ensuite envoyé dans un cyclone situé au fond de l'épurateur sec qui élimine les cendres volantes aux dimensions plus

importantes. Les gaz sont ensuite traités à la chaux hydratée en poudre à l'aide d'une buse dirigée tête en bas dans le passage du gaz. Les gaz de combustion, refroidis et conditionnés arrivent au bac filtrant, qui représente le dernier dispositif de dépollution (Stegemann et Côté, 1991). La faible température dans la dernière partie de ce dispositif permet de récupérer l'acide chlorhydrique, le mercure ainsi que le plomb et le cadmium. Le troisième type de cendres, appelées les chaux usées, est ainsi récupéré. À la Ville de Québec, les chaux représentent 32.9% du poids total de RCPA produit, soit 63.5 kg/h.

La situation aux États-Unis, durant les années 1987 à 1992, permet de démontrer une nette augmentation de la production de chaux usées par rapport aux cendres d'électrofiltres. En fait, l'utilisation des précipitateurs électrostatiques sera de moins en moins observée favorisant le traitement à la chaux (Berenyi, 1996).

1.4.3 Caractérisation des RCPA

1.4.3.1 Propriétés physiques

Il est souvent rapporté que les propriétés physiques et chimiques des différents types de cendres peuvent être fortement modifiées selon certains paramètres comme le matériel parent incinéré, le régime de la combustion, le mode des opérations et, enfin, le mode de collecte des cendres.

L'ensemble des caractéristiques physiques des cendres volantes a été résumé de la façon suivante (Theis et Gardner, 1990) :

- Taille des particules : 20 à 230 μm
- Aire spécifique : 2.8 à 36.9 m^2/g
- Densité : 0.78 à 1.04 g/cm^3
- Pourcentage de solides volatils (imbrûlés) : 2 à 4%

Les quantités de cendres volantes produites dépendent très souvent du type d'incinérateur et de la température de combustion. Par exemple, pour les cendres volantes générées lors de l'incinération des boues de traitement d'eaux usées, on peut observer des différences notables

tout dépendamment du type de combustion utilisé, soit une combustion effectuée sur lit fluidisé ou une combustion à multiples foyers. Les quantités de matières volatiles dans les cendres sont, elles aussi, dépendantes de la température des opérations dans la chambre de combustion de 850 à 1000°C.

D'autres auteurs relatent l'importance du temps de séjour dans la chambre de combustion ainsi que l'alimentation d'air, le chargement du matériel parent par rapport à la qualité et la distribution des cendres volantes (Environnement Canada, 1988).

La caractérisation du point de vue de la morphologie des particules s'est avérée, pour de nombreux chercheurs, reliée aux grandes fluctuations de température tout au long de la combustion. On rapporte, dans bien des cas, non pas une seule morphologie particulière mais trois à quatre types différents et cela pour un même échantillon. Par exemple, Taylor et al. (1982) en ont fait la démonstration en caractérisant les cendres volantes par quatre formes particulières distinctes : « *shredded sponge* », « *rolled paper* », « *paint chip* » et les sphériques. Une autre étude a permis de révéler que 75% en poids des cendres volantes sont concentrées dans les trois plus petites fractions (< 20 µm, 20-38 µm, 38-63 µm). Les analyses ont permis de mesurer le nombre total d'éléments indifféremment de leurs formes physiques et chimiques et de les localiser ainsi dans les fractions les plus petites (Buchholz et Landsberger, 1993).

Jung et al. (2004) ont démontré suite à leur étude comparative de plusieurs données et autres références de la littérature, l'influence de divers paramètres (température, capacité et type de la chambre de combustion, caractéristiques des déchets entrant) sur le comportement des métaux durant l'incinération. Le paramètre le plus significatif quant à la concentration des métaux dans les cendres volantes et les cendres de grilles correspondrait au déchetage des résidus les plus volumineux, incinérés. D'autre part, ils ont établi une relation entre le point de fusion des métaux et leur distribution dans les cendres. Les métaux « *lithophilic* », comme le Fe, le Cu, le Cr et l'Al se retrouveront principalement dans les cendres de grilles tandis que le Cd très volatile (point d'ébullition faible 767°C) sera transféré dans les cendres volantes. Quant au Pb, malgré son caractère volatile, les deux tiers se retrouveront dans les cendres de grilles. Cette classification des espèces métalliques susceptibles d'être incluses dans la matrice ou déposées en surface des cendres, selon leur point de fusion a été proposée antérieurement par Cahill et

Newland (1982). Les métaux caractérisés par un point d'ébullition faible ($< 1550^{\circ}\text{C}$) sont déposés en surface selon un processus de volatilisation/condensation et sont facilement extractibles, alors que les métaux caractérisés par un point d'ébullition élevé ($> 1550^{\circ}\text{C}$) sont inclus à même la matrice.

Une étude plus approfondie fait également état de la relation entre, les différents paramètres orchestrant la combustion des DMS (déchets municipaux solides) et la composition chimique, la morphologie ainsi que la minéralogie des cendres qui en résultent (Li et al. 2004). Les analyses chimiques de cette étude démontrent la relation entre la température de la chambre de combustion et la répartition des éléments dans deux types de cendres. Les éléments les moins volatiles dans des conditions de températures élevées seront particulièrement déplacés dans les cendres de grilles tandis que les éléments les plus volatiles dans des conditions de plus faibles températures seront quant à eux capturés dans les cendres volantes. Par exemple le Cd, le Pb, le Hg ainsi que l'As ayant de faible température de vaporisation caractériseront essentiellement les cendres volantes, tandis que le Ni, moins volatile, caractérisera davantage les cendres de grille. Quant au Cu, au Cr et au Zn, ils seront distribués entre ces deux types de cendres. L'étude minéralogique révèle la présence de NaCl, de KCl et de cristobalite en grande quantité ainsi que la présence de CaCO_3 en plus faible quantité pour des cendres volantes provenant d'incinérateur avec fournaise. D'autres auteurs (Forestier et Libourel (1998) ; Mangialardi et al (1999)) ont observé la présence supplémentaire de CaSO_4 et SiO_2 .

1.4.3.2 Composition chimique

On retrouve dans la littérature, de nombreuses données généralisées à l'ensemble des cendres volantes. Étant donné que ce terme a été réactualisé pour inclure désormais les chaux usées, il faut signaler que dans la suite de ce texte l'ensemble de ces trois types de cendres (les cendres de chaudières, les cendres d'électrofiltres et les chaux usées) sont regroupées sous le terme de résidu du contrôle de la pollution de l'air (RCPA).

Tabaries (1995) a mis en évidence le fait que les oxydes majoritaires (CaO , MgO , K_2O et Na_2O) sont liés dans les résidus à des silico-aluminates de calcium (par exemple, l'anorthite $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Ces oxydes sont les produits de la calcination des formes carbonatées de ces éléments lors du passage des déchets dans le four. Ils sont très peu solubles en milieu aqueux et

leurs températures de fusion et de vaporisation sont très élevées (i.e. température de fusion de 1544°C pour CaO.SiO₂).

On retrouve dans les cendres volantes certains éléments majeurs comme le calcium (Ca), le potassium (K) et le sodium (Na). La composition minérale des cendres a été très largement étudiée. Souvent, elle se présente sous la forme de CaSO₄, KCl, NaCl (Ontiveros et al., 1989). La présence sous d'autres formes comme des oxydes, des phosphates, des sulfates a été établie, mais de façon théorique (Clapp et al., 1988). Ce type de cendres peut également contenir des éléments traces pouvant être 2 ou 3 fois supérieures à la normale observée dans la croûte terrestre. Particulièrement, de fortes teneurs en plomb (Pb), zinc (Zn), arsenic (As), cadmium (Cd) et quelques fois en mercure (Hg, dans les chaux usées), ont été mises en évidence. Le soufre est également en concentration assez élevée (Theis et Gardner, 1990).

Chen et al.(1998) ont étudié par simulation, l'effet de la variation de plusieurs paramètres lors de la combustion (concentration en oxygène, chlore, soufre et hydrogène) sur la spéciation de métaux lourds comme le Cd, le Cr, le Cu, le Pb et le Zn :

- dans un système de combustion « métal + oxygène », les oxydes sont la forme dominante ;
- dans un système « métal + oxygène + chlore », les chlorures métalliques deviennent majoritaires;
- en cas d'ajout de soufre au système précédent, tous les métaux à l'exception du plomb sont sous forme de sulfates métalliques en dessous de 727°C (1000K) et sous formes d'oxydes au dessus de 727°C (température habituelle des fours d'incinération d'ordures ménagères) ;
- en augmentant la température, on diminue la concentration du chlorure de plomb mais on augmente la concentration des autres chlorures métalliques.

Le pH de ces cendres volantes dans l'eau peut varier de 6.24 à 10.26. Cette variation peut être due à plusieurs facteurs dont la nature des déchets et le mode d'opération de l'incinérateur. (Sawell et Constable, 1988).

L'analyse des cendres volantes de la Ville de Québec durant les dix dernières années a permis d'en déterminer les différents constituants. On peut distinguer les composés majeurs comme étant : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , HgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO , P_2O_5 , les chlorures (Cl^-) et les sulfates (SO_4^{2-}).

La liste des métaux (teneur totale) est donnée au Tableau 1.8. On peut noter que les différentes teneurs en métaux des cendres de la Ville de Québec sont comparables à celles des États-Unis. Parallèlement, la détermination de la composition des chaux usées a révélé des teneurs en métaux, beaucoup moins importantes par rapport aux cendres de chaudières et d'électrofiltres. Elles sont caractérisées par de fortes concentrations en chlorures et en hydroxyde ainsi que des pics de mercure sporadiques.

Le phénomène de condensation des métaux sur différents ligands (organiques ou inorganiques) lors du refroidissement du flux gazeux, a permis d'expliquer la formation de plus grosses molécules appelées complexes, ou encore chélates. Les métaux sont généralement localisés en surface, ce qui leur confère une plus grande mobilité lors de la mise en solution des cendres.

Tableau 1.8 Teneur en métaux (mg/kg sec) d'un échantillon moyen des cendres de la Ville de Québec et gamme des teneurs retrouvées aux Etats-Unis (Tiré de Environnement Canada, 1986)

Métaux en (mg/kg sec)	Cendres volantes en général (Theis et Gardner, 1990)	Cendres Ville de Québec (Mélange 30-70%)
Cu	69 – 2 000	742
Zn	800 – 15 200	7 900
Mn	171 – 8 500	2 000
Ni	38.6 – 960	182
Cd	1 – 1 120	56
Pb	200 – 26 600	2 500
Cr	15 – 895	650
Hg	0.09 – 35	29 *
As	9.4 – 750	10*

* Dans les chaux usées seulement

1.4.3.3 Composition organique

La caractérisation complète des cendres d'incinérateur, du point de vue des composés organiques toxiques, reste souvent incomplète du fait de la complexité des analyses et des coûts associés. Néanmoins, une liste substantielle a été établie à partir de cinq familles de composés : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et polychlorodisbenzofurane (PCDF), les biphényles polychlorés (BPC), les chlorobenzènes (CB) et chlorophénols (CP) et enfin, les phtalates.

Les composés appartenant aux familles des HAP, CB, CP ont démontré un fort potentiel de lessivage, avec des valeurs allant de 10 à 240 mg/L. De plus, il est rapporté que les composés les plus solubles sont ceux qui présentent le moins de cycle (Harrison et al., 1985 ; Sawell et Constable, 1988 ; Theis et Gardner, 1990). La contamination en produits organiques est d'autant plus importante lorsque les cendres contiennent davantage de carbone total (imbrûlés). Le contrôle de cette contamination est directement lié à la température de combustion, qui pour être efficace, doit être maintenue à un minimum de 1 000°C (Bawkon, 1991 ; Theis et Gardner,

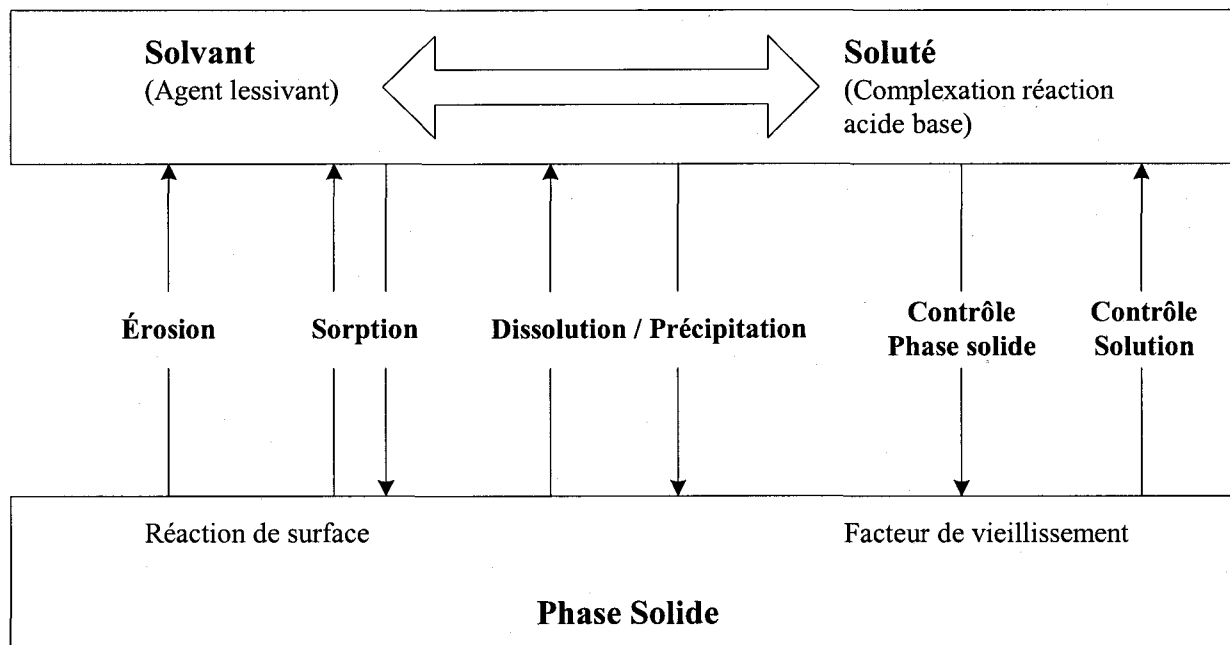
1990). Les paramètres opérationnels lors de la combustion représentent les variables principales pouvant éviter la présence de produits organiques toxiques dans les cendres.

Il est intéressant de signaler que la majeure partie des incinérateurs au Canada opère à des températures suffisamment élevées, afin de limiter le plus possible la contamination des cendres par les composés organiques. Les RCPA de la Ville de Québec ne dépassent généralement pas les normes associées aux déchets dangereux pour les PCDD et PCDF (Mercier et al. 1997a,b).

1.5 Phénomène de lessivage des RCPA dans l'environnement, impact et caractère toxique

1.5.1 Concept de base de la lixiviation

La lixiviation peut être définie de façon très générale comme la mobilisation, l'extraction ou encore le lessivage des constituants d'une phase solide lorsque ceux-ci sont mis en contact avec un solvant dont la composition peut être très variable (eau ou organique). La lixiviation des résidus d'incinération constitue très certainement un système complexe (phase solide/agent lessivant/soluté) et souvent étudié dans la littérature. La complexité d'un tel système repose en fait sur une multitude de phénomènes différents (sorption, dissolution, précipitation) dans lesquels vont intervenir une série de paramètres pouvant influencer sur les équilibres régissant le système. La Figure 1.9 illustre l'ensemble du système de lixiviation :



pE : Potentiel d'oxydoréduction ; L/S : ratio liquide-solide ; T : Temps ; I : force ionique

Figure 1.9 Variables du système de lixiviation: pH, pE, L/S, T, I

De plus, il faut souligner le caractère très complexe de la matrice solide. En effet, les cendres possèdent une structure minéralogique souvent très hétérogène pouvant intervenir sur le système illustré à la Figure 1.9. Notamment, la porosité interne des particules ainsi que la morphologie et la taille sont autant de paramètres pouvant influencer la disponibilité des aires de surface où ont lieu les réactions chimiques (précipitation, sorption).

Dans une étude réalisée par Theis et Gardner (1990), les données amassées dans la littérature leur ont permis de définir un lien direct entre la résistance de diffusion interne d'un soluté et le type de cendres via leurs plus ou moins grandes surfaces spécifiques. Ils conclurent que les cendres volantes, caractérisées par un diamètre de pores supérieur à celui des cendres de grilles démontraient une résistance de diffusion beaucoup moins importante que celle des cendres de grilles. Ce qui leur conférait un fort potentiel de dissolution.

L'aspect chimique de la lixiviation est tout aussi intéressant. Dans l'ensemble, les réactions chimiques sont réversibles et certaines seront plus rapides que d'autres. Les réactions en phase

aqueuse comme les réactions acides-bases, ou les réactions de complexation sont généralement rapides, de l'ordre d'une fraction de seconde à quelques secondes (Stummand et Morgan, 1981). Les réactions d'adsorption sont, par exemple pour le plomb et le cadmium à la surface d'oxyde, de l'ordre de l'heure à la journée (Cole, 1983). Les réactions de précipitation, de dissolution et d'oxydo-réduction en phase solide sont plus lentes, l'ordre de grandeur étant de l'heure à l'année (Stummand et Morgan, 1981).

On retrouve dans la littérature de nombreuses études permettant de relier d'autres paramètres impliqués dans le système de lixiviation. L'étude de tous ces paramètres n'étant pas le but final de ce travail, il est proposé une approche générale à la Figure 1.10. La compréhension du comportement fondamental des divers types de cendres durant la lixiviation requiert la considération de ces nombreux facteurs. Comme le démontre la Figure 1.10, la nature du lixiviat peut être fortement influencée par la spéciation des éléments dans la phase solide. D'autre part, les phénomènes de diffusion contrôlant les réactions de précipitation et d'adsorption sont étroitement liés à la morphologie et à la porosité des particules de la phase solide.

La caractérisation des procédés de lixiviation doit également tenir compte des grands principes de base de la cinétique et de la thermodynamique. De plus, les paramètres tels que le pH, le potentiel d'oxydo réduction (pE), les ligands, le ratio liquide/solide et le temps constituent également et finalisent la vue d'ensemble de ces dits facteurs.

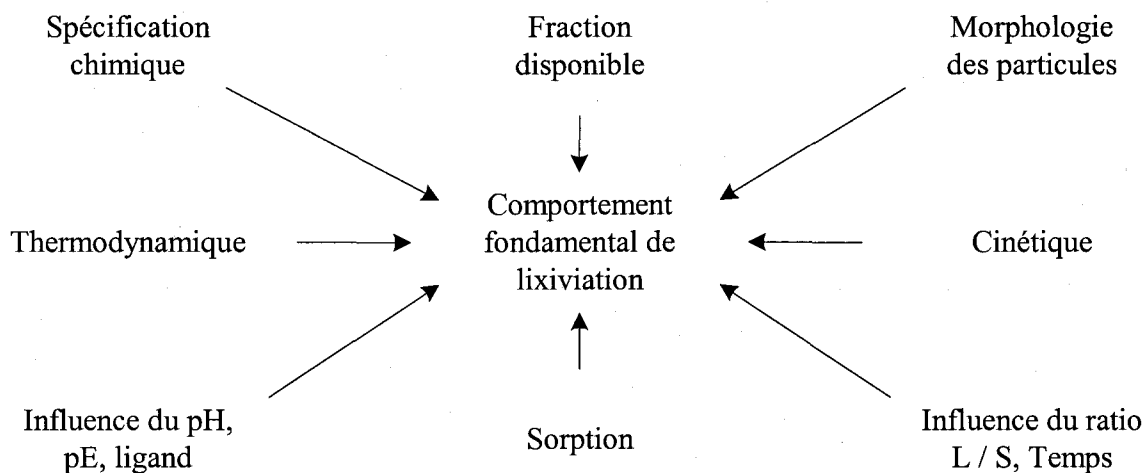


Figure 1.10 Interférence et concept de base relié à la lixiviation

1.5.2 Spéciation et mobilité des métaux

Le terme spéciation est utilisé pour définir l'ensemble des différentes formes d'un métal au sein d'une matrice. On a vu précédemment que les procédés de lixiviation pouvaient solubiliser les éléments d'une matière solide en divers composés dans la phase liquide. Ce phénomène a été étudié par de nombreux auteurs (Tincelin, 1993 ; Wendling, 1994) qui ont mis en évidence la grande solubilisation des chaux usées (de 30 à 55%). La forte solubilisation des cendres volantes serait en partie due à la très forte concentration d'ions chlorures lors de leur mise à l'eau (Cameron, 1988).

La présence des ions chlorures proviendrait des différentes formes du chlore présentes dans les matériaux plastiques (PVC, etc.). Les cendres volantes de la Ville de Québec libèrent jusqu'à 20 000 mg de Cl^- par litre lors de leur mise à l'eau (Wendling, 1994). Ces quantités d'ions libres (Cl^-) favorisent la formation de chlorocomplexes métalliques très solubles, tels que le Pb, Cd, Zn (Cameron, 1988 ; Couillard et al., 1995 ; Theis et Gardner, 1990 ; Tincelin, 1993 ; Wendling, 1994). La grande mobilité des ions métalliques en phase acide dans les cendres volantes serait principalement due à la solubilisation de ces complexes.

Les solutions issues de lixiviation (lixiviats) sont constituées de solutés qui se présentent sous forme de complexes solubles. Par exemple, les métaux traces (Pb, Cd) peuvent se complexer à des ligands (ex : Cl^- , OH^- , matière organique) et former des complexes solubles (PbCl^+ , PbCl_2^0 , $\text{Pb}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$, etc), ou encore, rester à l'état d'ions libres (Pb^{2+} , Cd^{2+}). Les ions libres sont cependant très minoritaires en solution comparativement au reste des complexes formés. Il existe deux formes de complexes solubles. Le premier type résulte de l'association des cations métalliques traces (Pb^{2+} , Cd^{2+}) avec des ligands anioniques (ex Br^-) ; les interactions sont de types électrostatiques et peuvent être considérées faibles. Ils sont alors caractérisés de complexes très solubles. Un autre type d'association faisant intervenir des liens covalents très forts entre les cations métalliques et des ligands (OH^-) va donner des complexes ($(\text{PbOH})^+$) beaucoup moins solubles.

De façon générale, la solubilisation ou la dissolution d'espèces chimiques, de la plus singulière à la plus complexe, lors de la mise à l'eau des cendres est souvent contrôlée par le pH et le pE du système cendre-eau.

La combustion des déchets municipaux se situe entre 850°C et $1\ 000^\circ\text{C}$. De ce fait, les composés volatils à caractère acide (CO_2 , H_2S , HCl) sont éliminés des déchets pour être volatilisés dans le flux gazeux. Il serait donc normal que les cendres résultantes lors de leur mise à l'eau donnent un pH basique puisque débarrassées de leurs composés acides. Ceci n'est cependant pas toujours le cas. En effet, le pH des cendres d'électrofiltres se situe entre 6.2 et 10.3 (Sawell et Constable, 1988 ; Theis et Gardner, 1990).

Certains auteurs attribuent cette diminution de pH à la présence d'acide sulfureux ou sulfurique lors de la formation des cendres et, également, à la présence d'hydroxyde de fer ou d'aluminium qui s'hydrolyserait au contact de l'eau et de ce fait libèrerait des ions H^+ dans le lixiviat (Theis et Gardner, 1990 ; Vehlow et Vogg, 1987).

Il semble possible, d'autre part, de pouvoir relier le relargage des métaux au type de cendres, qu'elles soient acides ou basiques, lors d'un contact à l'eau. La Tableau 1.9 donne les espèces relarguées en phase aqueuse dépendamment du type de cendres volantes issues de l'incinération de DMS.

Tableau 1.9 Éléments traces (en $\mu\text{g/L}$) relargués en phase aqueuse pour deux types de cendres et gamme de pH associée (rapport eau/cendre : 20/1; 18 h) (Tiré de Sawell et Constable, 1988)

Éléments	Cendres volantes acides	Cendres volantes basiques
As	—	—
B	4 600 – 5 200	3 380 – 4 140
Ba	—	—
Cd	19 000 – 51 000	30 – 1 300
Cr	< 5 – 10	30 – 180
Cu	60 – 190	6 – 8
Mn	—	—
Mo	—	—
Ni	50 – 160	< 5
Pb*	2 110 – 17 800	1 180 – 1 320 **
Se	—	—
Zn	33 000 – 1 116 000	50 – 2 820
pH	6.24 – 6.47	10.15 – 10.26

* Caractère amphotère¹ du Pb

** Des données plus récentes (INRS-ETE) indiquent un relarguage du Pb jusqu'à 200 000 $\mu\text{g/L}$

Il faut attribuer au terme cendres basiques ou cendres acides, le pH acide ou basique de la solution finale lorsque sont mélangées ensemble les cendres et l'eau. Il peut être constaté au travers de ces données que les métaux, sous forme de cations (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) sont plus solubles en milieu acide, qu'en milieu basique, à l'exception du Pb.

Cependant, il existe des exceptions, par exemple les chaux usées qui au contact de l'eau du robinet (pH = 7.0) peuvent libérer jusqu'à 100 mg Pb/L (20% ST) pour un pH du lixiviat égal à 12.0 (basique) (Tincelin, 1993).

¹ On dit d'un élément qu'il est amphotère lorsque celui-ci est soluble à la fois en milieu basique et en milieu acide.

Les espèces sous formes d'anions, comme le sélénium et l'arsenic, ont tendance à être préférentiellement solubles à des pH basiques ou proche de la neutralité, ce qui leur confère un haut potentiel de lixiviation dans des conditions naturelles non perturbées. D'autres métaux, comme le chrome et le molybdène, sont aussi facilement lixiviables en milieu basique (Theis et Gardner, 1990).

1.6 Études des tests de lixiviation et réglementation en vigueur

Après avoir introduit le concept de lixiviation, il est approprié de présenter les différents tests associés au phénomène de lixiviation. Ces tests sont appelés tests de lixiviation et sont appliqués à la fois pour expliquer les phénomènes de lixiviation et, également, en vue d'appliquer la réglementation sur les résidus. Dans de nombreux cas, les différentes législations ont utilisé ces tests dans leur réglementation sur les résidus dangereux, leur permettant ainsi de caractériser les cendres d'incinérateurs de DMS comme dangereux ou non.

De façon générale, les tests de lixiviation consistent à mettre en contact un matériel solide avec un lixiviant (phase liquide) dans le but de déterminer les éventuels constituants de la phase solide qui se seront dissous et formeront le lixiviat.

Ainsi, peuvent être déterminées les concentrations exactes de ces différents constituants relargués dans des conditions dites de référence, ou encore, des conditions simulant les phénomènes naturels dans un site d'enfouissement. Ces informations peuvent ensuite être utilisées dans des modèles mathématiques permettant de prédire une lixiviation à long terme.

L'ensemble de la documentation rapporte sans conteste la nécessité de procéder à plusieurs tests de lixiviation afin de déterminer le potentiel du caractère lixiviable d'un matériel solide. En effet, le phénomène de lixiviation peut être facilement perturbé par le facteur temps, ou encore, par des conditions telles que le pH, le pE, le ratio Solide/Liquide et la nature du lixiviant utilisé (Environnement Canada, 1996 ; Fallman, 1990 ; Fraser et al., 1983 ; Sawell et Constable, 1993).

Il existe une liste impressionnante de test de lixiviation résultant en fait de l'ensemble des législations sur les matières dangereuses, propres à chaque pays. Il est donc proposé de regarder l'aspect réglementaire (loi en vigueur) de ce type de tests.

Pour la province de Québec, le test de lixiviation utilisé pour le Règlement sur les matières dangereuses est le Test TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure Method 1311*). Ce test provient de nos voisins du sud et a été élaboré par l'agence USEPA. Les normes associées aux concentrations de contaminants dans le lixiviat sont données au Tableau 1.10.

Tableau 1.10 Concentrations maximales d'un contaminant dans une matière liquide ou dans le lixiviat d'une matière solide au Québec (Tiré de l'article 3 du Règlement sur les matières dangereuses, Québec, 1997)

Contaminants	Normes (mg/L)
Arsenic	5
Baryum	100
Bore	500
Cadmium	0.5
Cyanures totaux	20
Chrome	5
Fluorures totaux	150
Mercuré	0.1
Nitrates + nitrites	1 000
Nitrites	100
Plomb	5
Sélénium	1
Uranium	2

Les propriétés des matières dangereuses sont définies comme suit. Il est défini une matière lixiviable dangereuse de la façon suivante : « matière lixiviable : toute matière qui, lorsque mise à l'essai conformément à la méthode prévue dans la liste des méthodes d'analyses relatives à l'application des règlements découlant de la *Loi sur la qualité de l'environnement* publiée par le Ministère de l'Environnement et de la Faune, produit un lixiviat contenant un contaminant dont la concentration est supérieure à l'une des normes prévues au Tableau 1.10.

Le cuivre et le zinc ne sont plus normés actuellement au Québec ; la norme pour le Cd admise aux États-Unis est deux fois celle du Québec soit 1 mg Cd/L de lixiviat et celle du Hg aux États-Unis est deux fois celle du Québec soit 0.2 mg/L de lixiviat.

1.6.1 Test TCLP (toxicity characteristic leaching procedure)

Les échantillons à tester sont filtrés, puis leur pH est déterminé selon le test du pH du TCLP (pré-test au HCl) (USEPA, 2002b). Si le pH des échantillons à tester est supérieur à 5.0, c'est le liquide d'extraction à pH = 2.88 (± 0.05) qui doit être utilisé. Le liquide d'extraction à pH = 4.93 (± 0.05) est composé d'acide acétique glacial et de NaOH 1N (5.7 mL d'acide acétique glacial et de 64.3 mL de NaOH 1N complété à 1 L avec de l'eau millipore). Le liquide d'extraction à pH = 2.88 est composé d'acide acétique glacial (5.7 mL d'acide acétique glacial complété à 1 L avec de l'eau millipore). Les échantillons à tester sont placés dans des bouteilles étanches de HDPE de 1 L contenant le liquide d'extraction, dans un rapport de 50 g d'échantillon humide filtré pour 1 L de liquide d'extraction. Les bouteilles subissent une rotation complète (de type tête en haut – tête en bas) à un rythme de 30 ± 2 rotations à la minute pendant 18 ± 2 h. Le lixiviat est alors filtré, puis acidifié avec HNO₃ à pH < 2.

L'acide acétique glacial comme liquide extraction est utilisé dans le but de simuler le phénomène de lixiviation dans un site d'enfouissement réservé aux déchets domestiques lesquelles génèrent ce type d'acide (acide acétique) de façon naturelle lors de la décomposition de la matière organique. Comme il a déjà été mentionné, la gestion des cendres concernant la Ville de Québec s'effectue par l'enfouissement exclusif des cendres volantes sans déchet domestique. Or, ce type de matériel ne produit pas d'acide acétique.

Du fait de cette controverse, l'équipe de INRS-ETE a développé un autre test, plus simple mais permettant de simuler la lixiviation des métaux suite au contact d'une eau neutre. Il a été nommé simplement Test de lixiviation à l'eau neutre.

1.6.2 Test à l'eau neutre (INRS-ETE)

Il consiste en un test de lixiviation à l'eau du robinet (50 g de solide dans un litre d'eau) au rythme de 30 ± 2 rotations à la minute durant 18 ± 2 h. L'eau utilisée lors de ces travaux de recherche correspond à l'eau potable de la ville de Sainte-Foy, laquelle est alimentée par la

station de production d'eau potable de Sainte-Foy. Cette eau est caractérisée par des concentrations en cations majeurs et en métaux, de l'ordre de : [Ca] = 24.8 mg/L, [Na] = 10.1 mg/L, [K] = 1.3 mg/L, [Mg] = 5.5 mg/L, [Al] = 0.04 mg/L, [Cd] = <LD (LD = 0.0003 mg/L), [Cr] = 0.001 mg/L, [Cu] = 0.07 mg/L, [Fe] = 0.04 mg/L, [Pb] = <LD (LD = 0.002 mg/L), avec un pH variant de 7,0 à 7,2. Même s'il n'est pas réglementaire, il est d'intérêt scientifique de démontrer ce qu'il advient des contaminants (particulièrement le Pb) lors d'un simple contact avec de l'eau. L'utilisation de ce test supplémentaire sur les cendres non traitées et traitées, permettra de mettre en évidence le fort relargage du Pb dans le milieu récepteur durant l'enfouissement. L'information recherchée correspond notamment à l'effet d'un premier lessivage au contact de la pluie par exemple, ou encore d'une eau provenant de la fuite du réseau aqueduc sur une zone d'enfouissement. Quant au choix de l'eau du robinet, les caractéristiques de celle-ci (faible concentrations des alcalino-terreux) permettraient de refléter le relargage des métaux de manière naturelle. De plus, afin d'optimiser l'effet du pH du fluide d'extraction et ainsi étudier le lessivage du Pb à pH plus acide (pH = 4,2), un troisième test (SPLP) a été introduit.

L'ambiguïté quant à l'utilisation du test TCLP, pour évaluer l'efficacité d'un procédé de traitement de résidus, a été soulevée par de nombreux auteurs (Vander Sloot et al., 1994a, 1994b). C'est dans ce sens également que l'équipe de l'INRS-ETE suggère l'utilisation du test à l'eau neutre comme un outil supplémentaire.

1.6.3 Test SPLP

Un troisième type de test et sans doute le plus approprié pour la gestion des cendres en site d'enfouissement, est le test SPLP (*Synthetic Precipitation Leaching Procedure*). Il détermine la quantité de contaminants susceptibles d'être lixiviés par des pluies acides et est réalisé selon le protocole 1312 de l'agence USEPA (USEPA, 2002a).

Ce test est effectué à l'aide d'une solution lixivante synthétique se rapprochant de celle des pluies acides à l'Est de la rivière Mississippi ; ainsi un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique permet de constituer le lixiviant à pH = 4.2. La proportion Solide/Liquide utilisée est de 1 dans 20, avec une durée de 18 h comme le TCLP et le test à l'eau neutre. Ce type de test est néanmoins non reconnu dans le règlement sur les matières dangereuses au Québec. Afin de

justifier l'utilité de celui-ci, on procédera durant notre recherche à l'application des trois types de test.

1.7 Constat du caractère lixiviable des RCPA dans l'environnement

1.7.1 Étude sur le terrain et démonstration en laboratoire

Les résidus de l'incinération des déchets sont souvent disposés par enfouissement de type « *monofill* » (Adriano et al., 1980 ; Theis et Marley, 1979). Du point de vue de la contamination potentielle des eaux souterraines, ce système est de loin le moins approprié de par les fortes forces hydrauliques impliquées dans le mouvement des lixiviats formés entre les cendres et les eaux interstitielles du site. Les installations de type « *monofill* » destinées aux cendres volantes provenant d'incinérateur de DMS sont souvent caractérisées par un lixiviat de très mauvaise qualité. Par ailleurs, une double membrane imperméable est parfois installée (Cundari et Lauria, 1986 ; Gundle Systems, 1989).

Malgré l'incinération des DMS en quantité toujours plus volumineuse, et par conséquent l'augmentation des volumes de cendres enfouies, on relate peu d'études en ce qui concerne la contamination potentielle des eaux souterraines. Il faut souligner cependant trois études réalisées sur des cendres issues d'incinération de DMS. Ces études ont permis de mettre en évidence de très hautes concentrations de métaux traces dans les lixiviats de site d'enfouissement de type « *monofill* » (Theis et Gardner, 1990). Le Tableau 1.11 donne une synthèse de ces résultats.

Tableau 1.11 Concentration en métaux (mg/L) de lixiviat de cendres volantes provenant d'un site d'enfouissement du type « monofill » (Tiré de Theis et Gardner, 1990)

Éléments	Hjelmar (1987)	USEPA (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 – 1 530	1 – 91.4
Pb	1 – 190	12 – 2 920	5 – 2 920
Hg	0.05 – 1	1 – 8	0.005 – 8
Se	—	2.5 – 37	5 – 8

De plus, une étude réalisée à l'aide de lysimètres a dénoté la présence de lixiviats fortement chargés en plomb, ainsi que la présence de chlorure, de sulfate, de potassium, de sodium, de calcium, de strontium et de faibles teneurs de composés organiques et ce, pour un pH du lixiviat situé entre 10.0 et 12.0 (Eighmy et al., 1989).

Une autre équipe de recherche (Wadge, 1987) a simulé en laboratoire les phénomènes de lixiviation dans un site d'enfouissement. Ces recherches ont plus spécifiquement porté sur la spéciation des métaux, ainsi que leur potentiel de solubilisation, estimant ainsi la biodisponibilité des éléments traces ainsi que leur mobilité environnementale. Il a été confirmé lors de cette étude que la lixiviation des métaux traces s'échelonnait sur une période de cinq ans (cinq années de précipitation), ce qui représente une période de temps relativement courte dans le contexte d'un écosystème. Pour conclure, les données sur différents métaux ont permis de classer le sélénium, le plomb et le cadmium comme étant les trois métaux les plus solubles. Le sélénium étant particulièrement soluble et ce, même à de très faibles concentrations.

D'autres auteurs (Hjelmar, 1991 ; Kosson et al., 1993a,b ; Versluijs et al., 1990 ; Whitehead, 1992) ont mis en évidence la relation entre la fraction soluble des RCPA et la disponibilité des métaux traces. La très grande fraction soluble des RCPA (10 à 65%) constitue un facteur important dans l'évaluation de la contamination des eaux souterraines. La fraction soluble totale est définie comme étant la quantité maximale de la masse initiale d'un matériel solide, pouvant

être lixiviée durant une période de 1 000 à 10 000 jours. À l'exception des sels (Ex : NaCl, vitesse de solubilisation élevée) et ce dans des conditions de lixiviation plutôt acides. À partir de ce concept, ces auteurs ont déterminé la disponibilité et la fraction lixiviée en métaux et sels contenu initialement dans les RCPA.. Le Tableau 1.12 présente un résumé de l'ensemble des résultats proposés par ces auteurs.

Tableau 1.12: Gamme de concentration et disponibilité * des RCPA (Tiré de Hjelm, 1991 ; Kosson et al., 1993a,b ; Versluijs et al., 1990 ; Whitehead, 1992)

Élément	Teneur totale (mg/kg)		Disponibilité (mg/kg)		Fraction lixiviée	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Ca	50 000	200 000	50 000	100 000	0.5	1
Cl	8 000	60 000	80 000	60 000	1	1
K	20 000	40 000	10 000	25 000	0.5	0.6
Mg	10 000	30 000	4 000	15 000	0.4	0.5
SO ₄	30 000	90 000	30 000	80 000	0.7	1
As	30	100	1	2	0.02	0.03
B	30	200	30	150	0.6	1
Ba	100	3 000	30	80	0.02	0.05
Cd	100	900	100	900	1	1
Cr	100	800	5	50	0.05	0.15
Cu	300	3 000	1	20	0.01	0.05
Hg	5	20	4	10	0.5	0.9
Pb	4 000	20 000	100	5 000	0.1	0.4
Sb	50	950	0.5	1	0.02	0.05
Zn	5 000	40 000	4 000	20 000	1	1

* *La disponibilité est très élevée en ce qui concerne le Pb, Zn, Ca, Mg (50%) et approche les 100% pour le Cd, Na, K, Cu, Cl, SO₄*

Au regard des différentes études réalisées en laboratoire ou sur le terrain, il est évident et nécessaire de souligner le phénomène de solubilisation des métaux contenus dans les RCPA. Ces concentrations élevées observées dans les lixiviats dépassent souvent les normes permettant de qualifier un matériel dangereux. Les principaux métaux constituant un danger potentiel du fait de leur forte concentration sont le Pb, le Cd et, quelques fois, le Hg. Bien souvent ces trois métaux ne rencontrent pas les normes québécoises relatives au règlement sur les déchets dangereux (Pb 5 mg/L, Cd 0.5 mg/L, Hg 0.1 mg/L).

1.7.2 Caractère toxique des métaux traces (Pb, Cd, Hg)

La libération des métaux toxiques par émission aérienne, ou par solubilisation dans les réseaux aqueducs et les réseaux hydrographiques, constitue une menace à la fois pour l'être humain et pour l'équilibre des écosystèmes de notre environnement (Darvison et al., 1993 ; Kauppinen et Pakkanen, 1990 ; Linak et Wendt, 1993 ; Wey et al., 1996).

1.7.2.1 Plomb

On retrouve, parmi les effets les plus nocifs du Pb, des problèmes de retard intellectuel ainsi que des problèmes d'apprentissage, remarqués plus spécifiquement lorsqu'il s'agit de jeunes enfants soumis à des expositions régulières ; lesquelles sont principalement dues à l'absorption de peinture contenant du Pb. L'absorption est plus importante chez les enfants ayant une carence en Fe et en Ca, entraînant de plus amples effets négatifs. La contamination en Pb provenant des sols se caractérise essentiellement chez les enfants âgés de 0 à 5 ans (Mercier et al., 2001)

Chez l'adulte, les symptômes relatifs au Pb sont aussi d'ordre neurologique. Les premiers effets observés sont : les nausées, les vomissements et les problèmes d'articulation. De plus, une plus grande exposition au Pb peut amener le sujet adulte jusqu'à une psychose toxique. Le Pb peut aussi causer d'autres effets secondaires comme l'hypertension, l'anémie, une détérioration au niveau rénal et des problèmes digestifs.

L'acétate de Pb et le phosphate de Pb sont tous deux cancérigènes chez les animaux et il est fort probable qu'ils puissent présenter les mêmes effets chez l'être humain (Kamrin et Leader, encyclopédie toxicologie, 2001).

1.7.2.2 *Mercur*

La toxicité du Hg est fortement dépendante de la forme sous laquelle il se présente. L'inhalation des vapeurs de mercure se caractérise par l'apparition de bronchites, de pneumonies et de dommages au sein du système nerveux central caractérisés par des tremblements ainsi que de l'excitabilité.

L'empoisonnement par le Hg inorganique est caractérisé par des ulcères, des hémorragies, des nécroses du système gastro-intestinal et de sévères effets sur le système rénal. L'exposition régulière au Hg peut aussi entraîner une détérioration de ce système.

Pour sa part, le Hg organique, plus particulièrement le méthyl-mercure, s'avère être la plus importante menace pour la santé publique. La consommation de poissons et/ou de céréales contenant du CH₃Hg a mené à des épidémies significatives au Japon, en Iraq, au Pakistan et à de moindres incidents ailleurs dans le monde. La plupart des symptômes observés sont d'ordre neurologiques comme des engourdissements, le manque de coordination, la détérioration de la parole et la sourdité. On retrouve des lésions tant au niveau du cervelet qu'au niveau du cortex cérébral. Le Hg organique peut aussi endommager gravement le développement du fœtus (Kamrin et Leader, 2001).

1.7.2.3 *Cadmium*

L'exposition répétée à de fortes concentrations de Cd cause des nausées, des vomissements et des crampes abdominales. De plus, l'inhalation de vapeurs de Cd entraîne de graves pneumonies et des œdèmes pulmonaires. L'exposition régulière au Cd amène une détérioration du système rénal, des maladies chroniques du système respiratoire (obstruction des poumons), une fragilité des os et de l'emphysème. L'absorption de Cd est, quant à elle, cancérigène chez les animaux mais non confirmée pour les êtres humains (Kamrin et Leader, 2001).

1.8 Différentes alternatives de gestion des RCPA

La gestion des RCPA peut être réalisée suivant différents objectifs, qu'ils soient d'ordre éthique, commercial, ou encore, fonction du temps, elle reste cependant dépendante du facteur technico-économique. De par ces objectifs fixés, on peut mettre en évidence quatre grandes catégories de gestion permettant ainsi aux industriels et organismes gouvernementaux de choisir la solution la plus appropriée par rapport au contexte de chacun. On peut ainsi distinguer le **vieillissement par entreposage**, le **recyclage**, le **traitement** suivi de leur enfouissement sécuritaire, et enfin, la **valorisation** des cendres.

1.8.1 Stabilisation par vieillissement des cendres

La maturation dans le temps des cendres correspond à la transformation lente et irréversible du résidu en des phases minérales plus stables. Chandler et al. (1997) ont dénombré six processus géochimiques majeurs du vieillissement des RCPA et des cendres de grilles (mâchefer) :

- les réactions d'oxydo-réduction sur les métaux ;
- l'hydrolyse des oxydes entraînant des réactions exothermiques ;
- l'adsorption du dioxyde de carbone de l'atmosphère et la formation de minéraux carbonatés (carbonatation);
- la formation de certaines phases minérales, spécifiquement dans les mâchefers, équivalentes à des pouzzolanes, favorisant l'agglomération des particules ;
- la formation de phases minérales sensiblement identiques aux argiles.

La carbonatation est une réaction très importante dans les résidus alcalins et se produit consécutivement aux oxydations et hydrolyses précédentes. Le processus est lent et dépend de nombreux paramètres comme la perméabilité, la teneur en eau, la composition minérale du matériau, la concentration en $\text{CO}_2(\text{g})$, l'humidité relative et la température de l'air environnant.

Le comportement à long terme a été étudié par de nombreux auteurs à la fois par simulation et par étude sur le terrain (« grandeur nature » spécifiquement pour les mâchefers).

Certains auteurs ont simulé le vieillissement en modélisant les courbes de relargage de polluants obtenues par percolation sur colonne et/ou par l'étude de lixiviats de zones de stockage (Belevi et Baccini, 1989 ; Lu, 1996 ; Baranger et al., 1999). Ces études ont permis de mettre en évidence le lessivage en faible proportion du contenu total en métaux de manière rapide (décales) en début de stockage.

Bozkurt et al., (1999) ont mis en évidence l'importance des changements de composition minérale et organique des cendres à plus long terme (centaines à milliers d'année) en fonction des conditions imposées par l'environnement. En conditions réductrices, les métaux sont souvent liés aux sulfures, tandis qu'en conditions oxydantes, ils peuvent être dégradés et ainsi être lessivés. Cependant la formation d'oxy-hydroxydes ferriques accompagnée de fortes capacités d'adsorption diminue grandement cette mobilité. Ils ont de plus estimé que la carbonatation et l'oxydation devenaient beaucoup plus lente en profondeur de stockage plutôt qu'en surface.

Ecke et al. (2003) ont expérimenté la carbonatation de cendres volantes en laboratoire afin d'étudier l'impact sur la mobilisation des métaux, notamment le Pb, le Zn, le Cr et le Cd. Au total quatre variables ont été testées, le débit de $\text{CO}_2(\text{g})$, la température, le temps et l'addition d'eau (humidité). La disponibilité d'éléments critiques comme le Pb et le Zn serait réduite, tandis que le Cr serait démobilisé avec l'addition d'eau puis remobilisé dans le temps par les conditions oxydantes du traitement. Contrairement aux métaux précédents, la mobilité du Cd augmente au cours du traitement, entraînant des risques de contamination.

D'autres auteurs ont spécifiquement travaillé sur les mâchefers. Knigt et al (1999) ont étudié le stockage des mâchefers sur un support minéral recouvert d'une géomembrane. Dans ces conditions réductrices de ce milieu anaérobie, ils ont observé la présence de bactérie appartenant au genre *thiobacillus*, lesquelles diminuent le pH en surface du mâcher tout en favorisant l'apparition de bactéries plus acidophiles comme *T. thiooxidans* responsables de la libération de polluants métalliques. Pascual et al. (1994) ont mis en évidence l'augmentation de la concentration en CaCO_3 sur plusieurs stocks de mâchefers à ciel ouvert, témoin de la carbonatation des mâchefers. Des augmentations de température (jusqu'à 80°C) provoquées par

des réactions d'oxydation et/ou d'hydrolyse des imbrûlés ont été également observées. La carbonatation serait pratiquement terminée après trois mois de stockage à l'air libre. Les rejets des polluants métalliques dans les lixiviats des mâchefers seraient alors peut importants. Seuls les chlorures (Cl⁻) seraient encore mobilisés en quantité importante après ces trois mois. Les travaux réalisés par Freyssinet et al. (1999) complète l'étude précédente. En effet, cette équipe a caractérisé les mécanismes de transformation d'un stock de mâchefer soumis aux conditions climatiques en France. Dans l'eau interstitielle du stock, le calcium et les sulfates sont dissous sous forme de complexes (CaOH⁺, CaCO_{3(aq)}, CaSO_{4(aq)}, NaSO₄⁻, KSO₄⁻) tandis que dans le lixiviat (eau d'élution s'écoulant par gravité sous un tas de résidu), le calcium est sous forme Ca²⁺ à 80%. Les métaux (Fe, Cu, Pb, Zn) dissous dans l'eau interstitielle sont majoritairement liés aux ions hydroxydes tandis que dans le lixiviat, le Cu et le Pb sont associés aux chlorures et le Zn est sous sa forme libre (Zn²⁺). Ils ont mis en évidence la phase prédominante néoformée après maturation des mâchefers correspondant à la calcite. Après cinq mois, période nécessaires à la maturation, 80% du calcium, du cuivre, du sodium et du chlore susceptible d'être mobilisés sont lixiviés et après 16 mois, 86% du matériel remobilisable est enlevé dont 35% des chlorures totaux.

La stabilisation par maturation est une des techniques très étudiées actuellement. L'application de celle-ci « grandeur nature » a été considérablement exploitée en France avec les MIOM (Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères) puisque leur valorisation en technique routière doit être précédée d'un délai de maturation. L'efficacité de cette technique semble être reconnue mais à long terme. À court terme, cependant on observe la présence de métaux dans les lixiviats dès les premières précipitations de pluie (Drouadaine 1999). L'état actuel des recherches en laboratoire sur la stabilisation par carbonatation des RCPA (Amérique du Nord) ou des REFIOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères, en Europe) ne permet pas de stipuler sur l'efficacité de ce traitement à court terme. En effet, le lessivage à court terme de métaux notamment le Cd, reste encore problématique (Ecke 2003).

Dans le contexte de l'incinérateur de la ville de Québec, la gestion des cendres volantes est assuégée au règlement sur les matières résiduelles. Afin de répondre aux exigences de ce règlement, la ville de Québec a mandaté la compagnie Alex Environnement pour décontaminer les cendres volantes aux moyens de procédés d'extraction. Une fois décontaminées, les cendres

sont enfouies avec les autres matières résiduelles admissibles en site d'enfouissement technique. Le mandat de notre recherche était principalement d'aider la compagnie Alex-Environnement à élaborer un procédé permettant l'extraction des métaux (Pb et Cd) en vue d'enfouir les cendres une fois traitées. L'étude de la stabilisation des cendres par maturation ne constituait pas une avenue possible à retenir du fait de la législation en vigueur au Québec. D'autre part, certains aspects comme les fortes précipitations de neige, les variations importantes de température ainsi que le caractère dangereux des RCPA laisse supposer un lessivage important des métaux lourds et ce à court terme.

1.8.2 Recyclage ou réutilisation des cendres

Il faut souligner l'utilisation du terme cendres et non RCPA. En effet, les différentes applications relevées dans la littérature concernent majoritairement les cendres de grilles (ou mâchefer) ou les cendres issues des centrales thermiques au charbon.

Ces deux matériaux ont fait l'objet de nombreuses études depuis les années cinquante. Leurs applications ou réutilisation sont très variées (Theis et Gardner, 1990) :

- Addition au ciment Portland. Ce type d'application est basé sur les propriétés pouzzolaniques² des cendres de charbon. Le mélange final est formé d'hydrates (silico-calciques ou alumino-calciques) peu solubles possédant des propriétés liantes (Benezet, 1997). Ce moyen pourrait également figurer au sous-chapitre de la stabilisation des cendres ;
- Application dans le domaine de construction en tant que matériel de remplissage, matériel de stabilisation des routes ;
- Application dans le domaine agricole : amendement en micro nutriments pour les sols, adsorbant des substances toxiques ;

² La propriété pouzzolanique d'un matériau est définie comme la faculté de se combiner à la chaux (CaO) en présence d'eau pour former des hydrates silicieux ou silico-alumineux ayant des propriétés liantes.

- Application dans le domaine environnemental : restauration de sols ou de lacs eutrophisés (enrichi en nutriments) par addition de cendres, recouvrement des divers matériaux d'un site d'enfouissement par addition d'une couche de cendres (Glick, 1984) ;
- Les seules applications relevées dans la littérature concernant les cendres provenant d'incinérateur de DMS sont : la fabrication de briques, ou encore, la fabrication de céramique. Plus récemment, la valorisation des mâchefers ou cendres de grilles de l'incinérateur de la Ville de Québec, en technique routière a été expérimentée.

Malgré l'utilisation fréquente de ce moyen de gestion, il faut dénoncer certaines limites relevées dans la littérature. Le caractère phytotoxique (Haas et Macak, 1985), la réglementation concernant le phénomène de lixiviation d'un matériel solide (Faber, 1979) et, enfin, les coûts de transport que suscite l'application des cendres.

L'utilisation des cendres volantes issues de l'incinération des DMS est, quant à elle, inappropriée du fait de leurs fortes concentrations en métaux lixiviables. On peut distinguer deux moyens pour remédier de façon durable, à leur gestion. Soit les cendres sont traitées permettant ainsi d'obtenir une nouvelle matrice stable, soit-elles sont décontaminées de leurs métaux toxiques dans le but de les revaloriser.

1.8.3 Stabilisation des RCPA

Le terme solidification peut également être utilisé. Ces deux termes englobent les différentes techniques permettant de transformer un déchet dans une matrice beaucoup moins problématique du point de vue de l'environnement. Ainsi, le contaminant est stabilisé sous une forme beaucoup moins soluble, moins mobile et donc moins toxique. La stabilisation peut s'opérer avec deux types de liants, soit organique ou inorganique. Du fait de leur faible coût, les liants inorganiques sont préférentiellement utilisés.

1.8.3.1 Stabilisation avec des liants inorganiques

Cette technique repose sur l'addition de ciment à un autre matériel solide, mélangé à une certaine quantité d'eau. La matrice cimentaire ainsi obtenue présente des caractéristiques plus

sécuritaires : comme une mauvaise conductivité hydraulique, une faible porosité, une meilleure tortuosité et une plus grande durabilité. La mobilité du contaminant est ainsi considérablement réduite. Le Tableau 1.13 résume les principaux avantages et inconvénients de cette technique.

Ce procédé utilise généralement les Ciments Portland (*Portland Cement*), avec parfois l'ajout d'additif permettant d'améliorer la matrice cimentaire finale. La mobilité des métaux ioniques (Fe^{2+} , Pb^{2+} , Ti^{2+} , etc.) se trouve diminuée du fait de leurs nouvelles morphologies (hydroxyde ou carbonate de métaux) moins solubles.

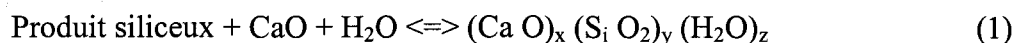
Deux études ont été réalisées afin d'optimiser la formulation de cette technique. La première, réalisée par Environnement Canada à l'aide du Programme d'essai et Évaluation Nationale des Incinérateurs (Environnement Canada 1991) a permis d'optimiser la phase de solidification du procédé et démontre la stabilisation à la fois chimique et physique des métaux traces dans les RCPA.

La deuxième étude a été réalisée par l'agence USEPA (Kosson et al., 1993a) et portait sur une formulation de stabilisation permettant de réduire le relargage du Pb dans un mélange de cendres de grilles et de RCPA.

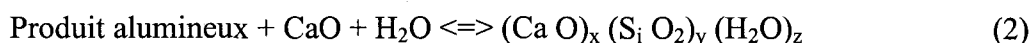
Tableau 1.13 Avantages et désavantages de la stabilisation (S/S) avec ciment

Avantages	Désavantages
Coût du traitement raisonnable	La matrice cimentaire est très volumineuse
Grande expertise du traitement	Un pré traitement est parfois requis pour des déchets contenant des impuretés pouvant affecter la composition et le durcissement du ciment
Équipement conventionnel et facilement disponible	Les mélanges de faible résistance sont plus vulnérables aux solutions lixiviantes acides
Grande tolérance aux variations chimiques des déchets	La matrice ne peut lier les sels de chlorure
La perméabilité et la résistance du produit final peuvent être contrôlées par la quantité de ciment ajouté	

Il existe d'autres composés pouvant être utilisés comme liants inorganiques. En général, ces matériaux possèdent la propriété d'un matériel pouzzolanique. La grande différence avec les ciments réside dans la forte concentration de silicate, ou encore d'aluminate, qui leur confère cette propriété. Les produits siliceux ou encore alumineux vont réagir avec la chaux en présence d'eau de la façon suivante :



Silicate de calcium hydraté



Silicate de calcium hydraté

Ce type de réaction peut être défini comme une dissolution-précipitation en milieu aqueux à température ambiante, entre la chaux et un matériel siliceux ou silico alumineux ne possédant pas de propriétés cimentieuses. Les hydrates formés possèdent de grandes propriétés liantes (Benezet, 1997 ; Ricout, 1998).

L'utilisation de ces matériaux, ou déchets pouzzolaniques, nécessite de plus faibles coûts que l'utilisation de ciment. Néanmoins, les quantités pour obtenir un matériel suffisamment résistant sont supérieures à celles des techniques du ciment. Les déchets possédant des propriétés pouzzolaniques sont les cendres volantes issues de centrales thermiques à charbon (*Coal Fly*

Ash), les cendres issues de la combustion de DMS sur lit fluidisant, les résidus de combustion de ciment (*Cement Kiln Dust*) et les scories.

En ce qui concerne les RCPA issues de l'incinération de DMS, l'étude réalisée par Huang et Chu (2003) a permis d'une part de caractériser deux types de RCPA (« Bag filter » et les cendres issues du traitement par voie semi-humide avec addition de chaux « semidry lime scrubbing system ») du point de vue de leur composition (CaO , SiO_2 et Al_2O_3) et d'autre part d'établir une relation linéaire entre le ratio (CaO/SiO_2) et le caractère lixiviable du Pb. Ainsi, ils concluent que les deux types de cendres étudiées présentent des propriétés pouzzolaniques permettant de les recycler dans la fabrication de ciments portland.

Dans le passé, le moyen de stabiliser les chaux usées de l'incinérateur de la Ville de Québec était la stabilisation opérée chez Stablex Canada. Le procédé étant confidentiel, aucune donnée sur la technique n'est disponible ; seuls les coûts globaux ont été rendus publics (275 \$ CAN/tonne, stabilisation plus enfouissement et transport compris). De plus, certaines techniques tolèrent difficilement l'ajout de matériel basique. Cet effet notoire affecte directement la solidification de la matrice cimentaire en la rendant cassante et plus friable (Bridle et al., 1987).

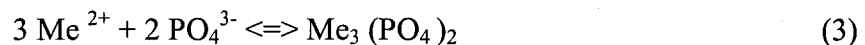
Le procédé de stabilisation a également été étudié chez nos voisins de l'Ouest. Le centre canadien de traitement des eaux usées de Burlington en collaboration avec la société en Monténay ont fait des recherches pour l'élaboration d'un nouveau procédé de stabilisation des cendres volantes provenant de l'incinérateur du district régional de Vancouver (*Greater Vancouver Regional District - GVRD*). Le procédé basé sur l'ajout de ciment permettait de stabiliser les cendres volantes sous une forme plus rigide (blocs de ciment) mais cela a très court terme. La durabilité des blocs ne dépassait pas deux ans. En ce sens, le CCME (1991) a exigé un prétraitement des RCPA afin de diminuer les teneurs en chaux et augmenter la durabilité des matrices cimentaires finales.

Il faut également souligner l'intérêt de la stabilisation dite chimique qui consiste à utiliser des agents de fixation chimique comme l'acide phosphorique, les apatites, mais également l'EDTA et le TGA (acide thiodiglycolic) ou encore des agents chimiques commerciaux.

La stabilisation chimique consiste à modifier des espèces très solubles sous une forme beaucoup moins mobile. Par exemple, les métaux contenus dans les RCPA se présentent majoritairement sous forme de sels (CdCl_2 , PbCl_2 ou HgCl_2), lesquels sont facilement solubles au contact de l'eau. Ces mêmes espèces une fois rendues solubles (Pb^{2+}) peuvent être alors immobilisées à l'aide d'additifs chimiques (phosphate). La forme solide qui en résulte est thermodynamiquement très stable. La principale caractéristique du solide obtenu est sa grande insolubilité (Eighmy et al., 1989). Le procédé WES-PHix^R utilise du phosphate sous forme soluble (orthophosphate) lequel va réagir avec les métaux, et d'autres espèces ioniques (Cl^- , OH^-) pour donner des minéraux insolubles sous forme de phosphates de métaux ($\text{Me}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). Ce procédé est actuellement le plus répandu aux Etats-Unis, il est opéré par la compagnie Wheelabrator Environmental Systems Inc. Il a été dénombré dans 22 incinérateurs utilisant cette technologie (Lyons 1994).

Les principales réactions d'immobilisation sont (Eighmy et al., 1989) :

- Réaction d'immobilisation pour les métaux – phosphate ; (Métal : Me) :



- Réaction d'immobilisation pour les chloropyromorphites :



- Réaction d'immobilisation pour les hydroxypyromorphites :



L'efficacité de ce procédé repose sur la démonstration effectuée à partir de cendres combinées. En effet, la compagnie insiste clairement sur le fait que la démonstration n'a pas été réalisée sur les cendres issues de l'épurateur des gaz acides (chaux usées), mais sur un mélange cendres de grille et cendres volantes (Lyons, 1994). Parallèlement, l'étude réalisée par Kosson et al. (1993a) démontre et confirme l'inefficacité du procédé WES-PHix^R pour traiter les chaux usées seules.

Des recherches ont permis d'introduire d'autres types de liants de la famille des inorganiques. Par exemple, Huang et Lo (2004) ont synthétisé et caractérisé un nouvel agent de fixation

chimique, essentiellement sous forme d'oxyde d'aluminium colloïdal leur permettant de réduire de 94,8% la lixiviation du Pb contenu initialement dans des cendres volantes. Cependant l'étude ne révèle aucun coût quant à la production et à l'utilisation de ce nouvel agent.

Lundtorp et al. (2003) ont quant à eux, élaboré un procédé (Procédé Ferrox) basé sur la capacité des oxydes de fer à pouvoir emprisonner en grande quantité certains métaux lourds comme le Pb et le Cd. Les RCPA sont mélangés à une solution de sulfate ferreux puis aérés durant 24 h de manière à oxyder les ferrihydroxydes en ferrihydrite. La suspension ainsi obtenue est par la suite transférée dans un site d'enfouissement model, spécifiquement élaboré pour ce procédé lequel possède un système de drainage qui permettra de séparer par percolation les lixiviats des cendres traitées. Ce traitement permet de solubiliser les sels en grande quantité dans les lixiviats percolés (Cl : 14-30 g/L, Na : 4-9 g/L, K : 5-11 g/L, Ca : 2-12 g/L) mais également de réduire le caractère lixiviable du Pb et du Cd contenu initialement dans les cendres. Des tests de lixiviation ont été réalisés directement dans la cellule d'enfouissement, à la fois sur des cendres traitées et non traitées. Les lixiviats recueillis présentaient de très faibles concentrations métalliques (Pb : < 120 µg/L, Cd : < 2 µg/L, Cr : < 485 µg/L). L'atout essentiel de ce procédé, correspondant au faible coût de l'utilisation du sulfate ferreux puisqu'il correspond à un sous produit de la production de titanium. Par contre, la nécessité de traiter les cendres directement sur le site d'enfouissement peut constituer un désavantage si le site ne possède pas la place requise. De plus, le model de cellule d'enfouissement décrit dans cette étude, peut ne pas correspondre au site d'enfouissement déjà existant. D'autre part aucunes données sur la stabilité à long terme des métaux entrapés dans les cendres traitées ne sont données.

1.8.3.2 Stabilisation avec des liants organiques

Ce procédé repose sur la micro encapsulation des différents composés contenus dans un matériel résiduel solide. Aucune réaction chimique n'est possible, à l'exception des sels, entre le matériel encapsule et la matrice à stabiliser. Très souvent, les liants organiques appartiennent à la famille des matériaux thermoplastiques. Les plus fréquemment utilisés sont les bitumes, la paraffine et le polyéthylène. La stabilisation peut également se faire par fixation d'agent chimique regroupant les groupes fonctionnels tels que les carboxyls, les thiols et les carbamates.

Pour les procédés incorporant les bitumes, la matrice finale après refroidissement est rendue hydrophobe (imperméable) permettant ainsi de limiter les effets de contact avec l'eau. Les matériaux résiduels fortement chargés en sels (nitrates, chlorures) sont peu recommandés, du fait des réactions chimiques observées entre le bitume et ces groupements. Le mélange résultant (déchets/bitume) est incorporé dans des barils d'acier avant d'être disposés.

L'encapsulation avec la paraffine ou le polyéthylène est similaire à celle du bitume. Le matériel thermoplastique est mélangé à la boue, chauffé à haute température (>100°C), pour ensuite être refroidi et coulé dans un contenant.

Les désavantages sont nombreux. Parmi eux, le facteur économique ne permettant pas d'envisager la stabilisation de volumes colossaux. De plus, les risques d'inflammabilité des matériaux thermoplastiques sont élevés et la volatilisation de certains contaminants reste possible.

1.8.3.3 Stabilisation par traitement thermique

Deux procédés demeurent encore aujourd'hui étudiés soit la vitrification et la fusion. Ces deux techniques utilisent des températures très élevées de l'ordre de 1 100°C à 1 500°C permettant d'obtenir, pour l'une, un solide monophasique homogène et amorphe et, pour l'autre, un matériel cristallin contenant de multiples phases cristallines.

Les sous produits issus de la vitrification présents sous forme granulaire sont parfois réutilisés comme matériel de remblai dans les travaux de chaussée. Les coûts associés à ce type de procédé ne représentent pas une alternative attrayante. En effet, d'après une étude réalisée par Edward (1994), la fraction économique associée au procédé seul varie de 150 à 750 \$ US/tonne de déchets traités. Cependant, une estimation plus juste a déterminé le coût final entre 200 et 250 \$ US/tonne. Cette estimation n'englobe pas les coûts associés à la disposition du résidu. Une autre étude américaine portant sur la vitrification de cendres combinées a estimé les coûts pour une tonne de mélange sur un intervalle de 98 \$ US à 175 \$ US, associés à des capacités de 350 et 50 tonnes par jour (Hollander, 1995). Le principal inconvénient réside dans le fait que la matrice initiale est un mélange de cendres de grilles et de cendres volantes, ce qui représente de 5 à 10 fois plus de tonnes à traiter. D'autres aspects négatifs ont été mis en évidence, comme la

difficulté technique de purifier les gaz issus de la vitrification ainsi que l'augmentation du volume initial à vitrifier (Hollander, 1995).

1.8.4 Valorisation des RCPA, extraction des métaux selon divers traitements

De toutes les techniques présentées précédemment, l'objectif commun réside dans la transformation des éléments à caractère dangereux sous des formes moins disponibles. Ainsi, les résidus obtenus n'étant plus considérés comme dangereux, la perspective de les envoyer à l'enfouissement sanitaire devient envisageable. Cependant, bien que ce premier objectif soit atteint, il faut souligner les coûts conséquents à ces différentes techniques. De nouveaux axes de recherche mettant l'accent sur la valorisation des cendres ont permis de mettre en évidence la récupération de différents éléments. Souvent, les objectifs recherchés sont la décontamination des cendres permettant leurs éventuelles réutilisations ou l'enfouissement à coûts modiques et également la valorisation du résidu final.

1.8.4.1 Revue de différents procédés de lavage

Les principales familles d'éléments problématiques pour le lavage des cendres sont les métaux traces et les sels. Ces deux espèces étant plus ou moins solubles au contact de l'eau. Les nombreuses études effectuées mentionnent différentes techniques de lavage. Les lixiviats recueillis au contact de l'eau sont pour la plupart basiques ($9.5 < \text{pH} < 12.0$). Ainsi, l'extraction des métaux traces par simple lavage à l'eau est peu efficace à l'exception des métaux amphotères (Pb et Zn), mais reste cependant idéale pour solubiliser les sels (chlorure) (Sawell et Constable, 1993 ; Vander Sloot et al., 1992).

Beaucoup de chercheurs optimisent et rentabilisent, encore aujourd'hui, les procédés de lavage afin d'extraire les métaux, ou encore, les sels. Les techniques de lavage (milieu basique et/ou milieu acide) génèrent cependant des eaux résiduelles chargées qui bien souvent devront à leur tour être décontaminées. La décontamination de ces eaux peut se faire à l'aide des technologies conventionnelles de traitement des eaux usées, mais les coûts associés (résines échangeuses, technologies membranaires, etc.) ne permettraient pas d'obtenir un coût final du procédé compétitif. De nombreux aspects sont donc à considérer pour optimiser ces procédés, tels que les rejets à l'égout, le recyclage de l'eau, la teneur ou la pureté du résidu métallique ou salin.

Différents composés ont été soumis aux études d'extraction et cela pour différents types de cendres. Par exemple, l'extraction du phosphate et des métaux par lavage acide (H_2SO_4 60%) et électroplacage, sur des cendres d'incinération de boues d'épuration, s'est avérée possible selon les travaux de Oliver et Carey (1976). Ce type de cendres contient cependant beaucoup plus de phosphates que celles issues d'incinération des DMS. Une autre étude réalisée sur un type de cendres différent a permis l'extraction et la valorisation (production d'aide floculant) de deux métaux : l'aluminium et le fer (Smith et Condra, 1983). Néanmoins, les aides floculants ainsi obtenus possèdent des teneurs en métaux toxiques conséquentes à une utilisation avec des boues d'épuration. De plus, les cendres utilisées (cendres volantes issues de la combustion de charbon) sont généralement plus concentrées en Fe et Al que les RCPA (Theis et Gardner, 1990).

Une étude effectuée sur des cendres d'incinérateur de DMS et réalisée par Legiec et al. (1989) a permis d'élaborer un procédé de décontamination basé sur la formation de chlorocomplexes. Les lavages sont effectués à $pH = 3.0$ en présence d'acide chlorhydrique (HCl) et de chlorure de sodium (NaCl) pour un rapport de 5% ST. De plus, la récupération potentielle des métaux par électroplacage (Pb, Zn, Cd, Ni, Cu) s'est avérée être un échec de par les trop fortes quantités de fer (Fe). Du point de vue économique, le coût associé à l'utilisation de l'acide chlorhydrique a été estimé à 85 \$ CAN/tonne, pour les RCPA de l'incinérateur de la Ville de Québec. En tenant compte de leur expérience sur l'évaluation technico-économique, l'équipe de l'INRS ETE a estimé le coût final de ce procédé à 340 \$ CAN/tonne, ce qui est très élevé comparativement aux techniques de stabilisation. Cet aspect économique représente dans bien des cas la viabilité des procédés.

D'autres chercheurs se sont intéressés à la décontamination des cendres d'incinérateur de DMS et, plus spécifiquement, aux cendres de chaudières et aux cendres de filtres (baghouse) (Vehlow, 1990 ; Vogg, 1984). Leur procédé (*3R Process*) intègre de façon brillante les eaux résiduelles du système « *Wet Scrubber* » lors de l'étape du lavage des cendres. Par contre, ceci implique une décontamination sur place. L'épurateur humide (*Wet Scrubber*) est un système permettant de neutraliser les gaz acides (HCl, SO_2 , HF, HBr, Hg) au travers d'un mur d'eau. L'eau acide générée est décontaminée du Hg à l'aide d'une résine échangeuse d'ion spécifique, puis acheminée comme lixiviant pour le lavage des cendres.

Le ratio L/S utilisé est de l'ordre 7-10/1 et le pH final de l'extraction se situe entre pH = 3.0 et pH = 4.0. L'efficacité d'extraction pour ce procédé est approximativement de 90% pour le Cd, 70% pour le Zn et 20 à 40% pour les autres métaux. Le résidu solide filtré est réinséré dans la chambre de combustion afin de stabiliser les métaux lourds éventuellement encore présents.

Malgré l'efficacité d'extraction démontrée pour certains métaux, de gros désavantages sont à souligner. En effet, cette technique implique la présence d'un système « *Wet Scrubber* » au sein même de l'incinérateur ; ce qui n'est pas souvent le cas. Notamment, aux États-Unis seulement 6.4% des installations en possède un (Berenyi, 1996). L'incinérateur de la Ville de Québec ne possède pas non plus ce type de système. De plus, le circuit des cendres lavées qui consiste à les restabiliser avec un passage secondaire dans la chambre de combustion ne représente pas une approche attrayante dans le contexte québécois. Enfin, il est fort probable que seule l'étape du lavage de ce procédé (*3R Process*) ne suffise pas à décontaminer et respecter le test TLCP pour les cendres de la Ville de Québec. Du point de vue économique, les auteurs ne présentent aucun coût relatif à l'ensemble de cette technologie, mais indique seulement le coût supplémentaire de l'incinération des cendres lavées (4 à 6 \$ US/tonne de DMS incinérés).

D'autres alternatives dans le domaine de la solubilisation des métaux ont favorisé le développement de procédés d'extraction biologique. L'expertise acquise au sein de l'équipe de recherche de INRS-ETE dans ce domaine porte essentiellement sur les substrats suivants : enlèvement des métaux lourds des boues d'épuration (Couillard et al., 1988a, 1988b, 1988c, 1988d), des sols contaminés (Couillard et al., 1989), des résidus miniers (Barette et Couillard, 1991) et des sédiments (Couillard et al., 1992). Les études réalisées à partir de la bactérie *Thiobacillus ferrooxidans* ont donné d'excellents pourcentages de solubilisation concernant le Cu, le Zn et Mn contenus dans des boues d'épuration. Bien que les cendres diffèrent des boues de par leur composition, cette même équipe a tenté d'expérimenter, avec cette bactérie, l'extraction de métaux sur un mélange de cendres volantes. Cependant, les résultats ne se sont pas avérés concluants. Les paramètres comme le pH et le POR (potentiel d'oxydo-réduction) se sont modifiés une fois l'inoculum mis au contact des cendres. En fait, l'acclimatation de la souche s'est avérée un échec (Tincelin, 1993). Les hypothèses attribuées à ce phénomène relatent l'absence de sulfures de métaux, ou encore, un manque de nutriments et enfin, le caractère toxique des métaux cumulés et des sels ajoutés.

En 1995, cette même équipe récidive et améliore davantage le procédé d'extraction biologique, des essais en cuvée de 30 L ont été réalisés avec un inoculum de 1% ST de sédiment (Mercier et al., 1997a). Les efforts de recherche contribuant à une meilleure acclimatation de la souche ont néanmoins pu permettre de respecter les objectifs économiques à l'origine de cette recherche. Néanmoins, l'enlèvement du Pb demeure faible puisque les normes relatives au TCLP ne sont pas respectées.

Parallèlement à cet axe de recherche, cette même équipe procédait à l'élaboration d'un procédé d'extraction des métaux du même mélange de cendres volantes, mais cette fois, basé sur le concept d'extraction chimique.

Les résultats sur l'enlèvement des métaux et les temps de réaction étant plus probants pour le procédé chimique, la filière biologique a été mise de côté pour se consacrer uniquement à l'optimisation d'un procédé chimique économiquement viable.

1.8.4.2 Procédé élaboré à l'INRS-ETE

Les chercheurs de l'INRS-ETE se sont inspirés de leurs connaissances sur l'enlèvement des métaux pour se consacrer au début des années 1990, à la problématique des RCPA. En collaboration avec la compagnie Alex Environnement et la Ville de Québec, ces chercheurs ont élaboré un procédé de décontamination chimique d'un mélange de RCPA. La démonstration de ce procédé fut réalisée à l'échelle pilote au cours des années 1996-1997 (Painchaud et al., 1994). La Figure 1.11 présente le schéma global de ce procédé.

Les recherches ont été accomplies sur un mélange de cendres de chaudières, de cendres d'électrofiltres et de chaux usées. Chaque type de cendres a été collecté séparément et l'homogénéisation des RCPA s'est faite en laboratoire. Les proportions dans lesquelles s'effectue ce mélange correspondent en fait aux proportions réelles qui sont générées à l'incinérateur de la Ville de Québec. Le mélange est tout d'abord soumis à une série de lavages basiques lesquels, sont laissés à décanter afin de séparer le surnageant de la phase solide. Cette première étape constitue le premier traitement. Le surnageant recueilli alors chargé en métaux est acheminé dans un autre réacteur où sera effectuée la précipitation des métaux. Le mélange issu

de la décantation du premier traitement basique est alors envoyé dans un second réacteur, afin d'y subir un traitement acide.

Ce deuxième traitement consiste en une série de lavages acides comprenant l'ajout d'acide et de produits chimiques dans un ordre de réaction et selon des temps étroitement contrôlés. Chaque lavage est suivi d'une décantation afin d'isoler le surnageant alors chargé en métaux. Les deux surnageants (basiques et acides) sont mélangés dans un même réacteur afin de procéder à la phase de précipitation.

Le résidu métallique issu de la précipitation est filtré sur un filtre-presse et envoyé pour la stabilisation comme déchets dangereux ou pour la récupération des métaux s'ils sont suffisamment concentrés. L'effluent provenant de la précipitation des métaux et les filtrats générés lors de la filtration sont tous deux conformes aux normes environnementales et sont donc rejetés à l'égout. Le mélange de RCPA traités est conditionné puis filtré. Le filtrat qui est aussi conforme est rejeté à l'égout (Painchaud et al., 1994).

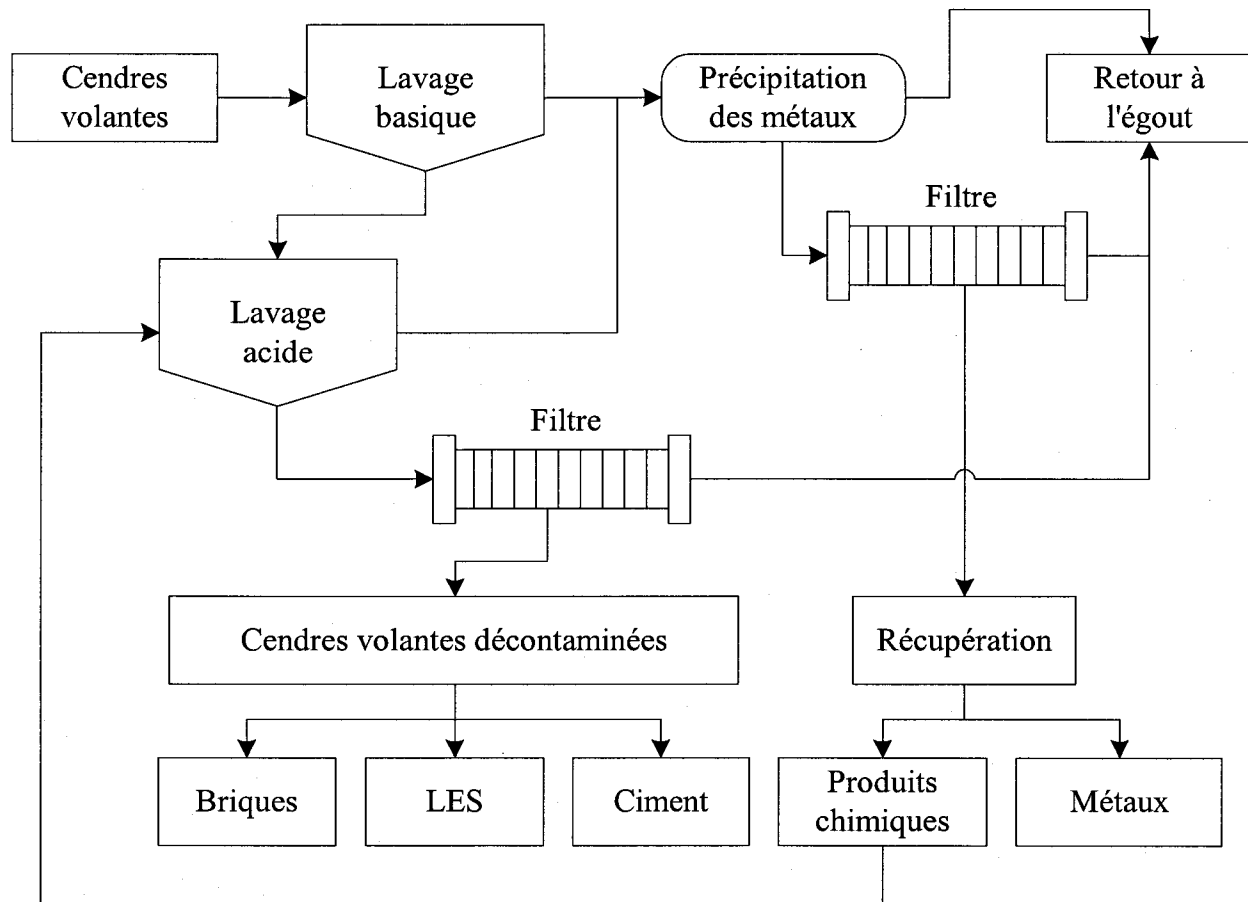


Figure 1.11 Schéma global du procédé de décontamination (Tiré de Painchaud et al., 1994)

Ce procédé de décontamination a donné de bons résultats pour l'enlèvement des principaux métaux reliés au problème de décontamination des cendres (Pb et Cd). Les résultats les plus prometteurs concernent le respect à 100% du test TCLP d'un mélange de RCPA avec 28.8% d'enlèvement pour le Pb et 94.6% pour le Cd. De plus, à l'issu de ce procédé, la réduction du pourcentage de Pb soluble à l'eau est envisageable puisque le test à l'eau neutre sur le mélange révèle une réduction de 99.9% (25 mg Pb/L avant traitement pour 0.03 mg Pb/L après traitement).

L'étude technico-économique conclue de pouvoir compétitionner directement avec les procédés les plus couramment utilisés (Painchaud et al., 1995). La Figure 1.12 présente l'évaluation économique du procédé en fonction des trois procédés concurrentiels disponibles sur le marché. Malgré certains aspects encourageants, il reste des objectifs à atteindre pour l'amélioration de ce premier procédé.

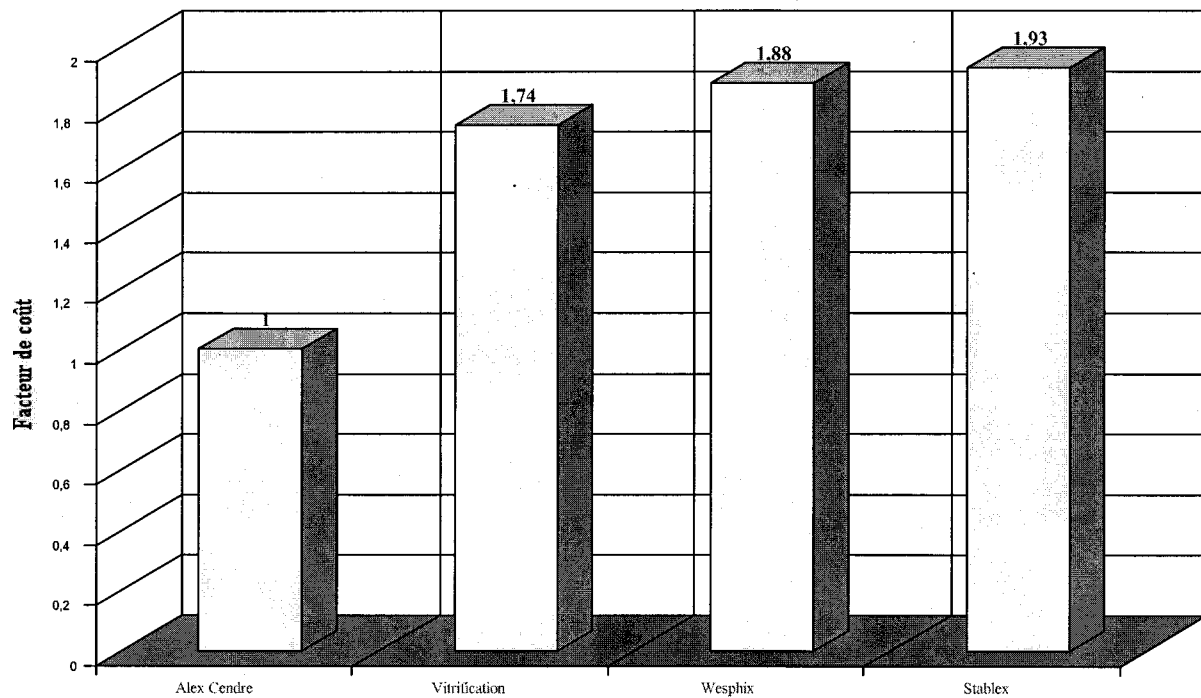


Figure 1.12 Comparaison des facteurs de coûts de gestion des RCPA d'incinérateur de DMS (Tiré de Painchaud et al., 1995)

CHAPITRE II

2 HYPOTHÈSES DE RECHERCHE, OBJECTIFS SPÉCIFIQUES ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

2.1 Hypothèses de recherche

Les hypothèses de recherche ont été établies suite à l'analyse de la documentation scientifique, spécifique au projet de recherche. Conséquemment, trois hypothèses de recherche principales ont été définies :

- Bien que le procédé chimique de décontamination, élaboré par INRS-ETE, ne constitue pas la solution finale pour décontaminer les cendres volantes, on peut toutefois lui soustraire un point très favorable, qu'est la solubilisation des métaux en milieu basique puis acide. Ainsi, la décontamination par lavages basiques et acides successifs représente une solution potentielle, laquelle sera en partie introduite dans le projet de recherche ;
- De plus, l'enlèvement des métaux par précipitation avec divers agents chimiques pourrait être opéré consécutivement à la lixiviation afin d'obtenir un rejet liquide traité permettant sa recirculation lors de la phase de lixiviation acide. Ainsi, le procédé serait opéré en circuit fermé, diminuant considérablement la consommation en eau ainsi que le rejet liquide sortant ;
- Le test TCLP démontrant des lacunes, il est impératif de considérer le relargage des métaux selon plusieurs scénarios de lixiviation, et ainsi gérer plus adéquatement les risques environnementaux reliés à la gestion des cendres volantes. Deux autres tests simulant la lixiviation des cendres soumises à des précipitations acides (Test SPLP), ainsi que la lixiviation des cendres soumises au contact d'une eau neutre (Test à l'eau neutre) permettront de mettre en évidence le caractère toxique des cendres avant et après traitement.

2.2 Objectifs spécifiques de recherche

L'objectif principal de ce projet de recherche est de développer un procédé de décontamination économiquement viable dans le but de solutionner la problématique actuelle liée à la gestion des cendres volantes (cendres de chaudières et d'électrofiltres) encourue à l'incinérateur de la Ville de Québec. Plus spécifiquement, le procédé vise dans un premier temps la lixiviation des métaux toxiques et, dans un deuxième temps, le traitement par précipitation du mélange des lixiviats acides et basiques. L'objectif second sera d'étudier la faisabilité de recycler le rejet liquide traité lors des boucles successives de décontamination comme eau de lavage au sein de la lixiviation acide. Cette phase vise également l'enrichissement des résidus métalliques issus du traitement des lixiviats, ainsi qu'une réduction de la consommation en eau. Enfin, ce procédé devra répondre aux normes du test TCLP mais également à deux autres tests, le test SPLP et le test à l'eau neutre. La réalisation de cet objectif principal reposera sur différents axes de recherche comprenant chacun un objectif secondaire spécifique, énoncé comme suit :

- 1 Mettre en évidence le fort potentiel de solubilisation métallique ainsi que le caractère dangereux des cendres volantes non traitées selon trois tests (TCLP, SPLP, Eau neutre) différents, permettant ainsi de simuler la lixiviation des cendres dans trois contextes d'enfouissement différents et ce, pour des échantillons répartis sur plusieurs années;
- 2 Déterminer les paramètres optimums pour la lixiviation basique d'un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres;
- 3 Déterminer les paramètres optimums pour la lixiviation acide d'un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres ayant subi un traitement préalable par lixiviation basique;
- 4 Tester et valider le procédé optimisé de décontamination par lixiviation chimique sur des cendres volantes échantillonnées sur plusieurs années;

- 5 Tester et déterminer le ou les agents chimiques pour le traitement par précipitation du mélange des lixiviats basiques et acides provenant de la décontamination de cendres volantes;
- 6 Tester et optimiser un procédé opérant séquentiellement la décontamination de cendres volantes, ainsi que le traitement des lixiviats générés et incluant la recirculation du rejet traité à l'étape des lavages acides;
- 7 Valider le procédé à l'aide des trois tests de lixiviation (TCLP, SPLP, test à l'eau neutre) et réaliser une étude critique soulignant les lacunes du test en vigueur, à savoir le TCLP;
- 8 Évaluer la faisabilité technico-économique du procédé final combinant la lixiviation par lavages successifs et la recirculation du rejet traité.

2.3 Démarche expérimentale

Le contenu de la démarche expérimentale est présenté de façon à rencontrer les différents objectifs spécifiques. Un bref énoncé résume la méthode expérimentale envisagée pour chacun des objectifs proposés.

2.3.1 Détermination du caractère dangereux des cendres volantes avant et après traitement

Cette étape constitue un point essentiel du point de vue de la réglementation affiliée à ce projet de recherche. Comme nous l'avons déjà relaté, les lacunes du TCLP constituent un fait reconnu qui nécessite matière à réflexion. En ce sens, deux autres tests de lixiviation ont été choisis avec lesquels a été testé le relargage des métaux pour des cendres non traitées et ayant subi un traitement. Les deux autres tests utilisés correspondent au test à l'eau neutre et au test SPLP.

Le potentiel de relargage des cendres avant traitement a été étudié sur différents échantillons de cendres volantes, échantillonnés sur plusieurs années (octobre 2000, mai 2001, mai 2002, novembre 2002). L'échantillonnage des cendres n'a pas été effectué selon nos exigences mais plus simplement selon la disponibilité de lots déjà échantillonnés avant le début de ce projet

comme les lots datant de octobre 2000 et mai 2001. Par la suite, il a été demandé aux administrateurs de l'incinérateur de la ville de Québec deux autres lots de cendres, lesquels ont été échantillonnés en mai 2002 et novembre 2002. De plus, la procédure d'échantillonnage des cendres volantes nécessitait l'installation de matériel entraînant un certain coût et une main d'œuvre supplémentaire qui n'a pas facilité le nombre d'échantillonnage. Malgré les difficultés rencontrées, il a été possible de travailler avec un panel d'échantillons variés dans le temps nécessaire pour établir une relation entre le vieillissement des cendres (sur 4 années) et le relargage des métaux. Chaque fraction de cendres traitées a été soumise aux trois tests de lixiviation. Le test TCLP permet de valider le procédé par rapport à la réglementation sur les matières dangereuses, le test SPLP démontre le caractère toxique des cendres une fois soumises à des précipitations acides et, enfin, le test à l'eau neutre démontre l'aptitude du procédé à diminuer le Pb disponible à la lixiviation à l'eau. De plus, la comparaison des résultats permettra de démontrer les risques éventuels relatifs à une situation réelle dans un site d'enfouissement.

2.3.2 Optimisation des étapes de lixiviation basique et acide

Les études antérieures réalisées au sein de l'INRS-ETE ont démontré la possibilité de lixivier en milieu basique certains métaux et plus particulièrement le Pb pour différentes matrices.

L'optimisation de la lixiviation basique (LB) a été réalisée en tenant compte du premier protocole élaboré et breveté. Ce premier protocole n'ayant pas été réalisé avec des cendres volantes (ou plus exactement un nombre d'essais insuffisant), il était indispensable de déterminer les paramètres optimums en LB pour ce type de cendres. L'optimisation visait des améliorations notoires sur l'aspect technique (diminution du nombre des opérations) mais également sur les teneurs en métaux solubilisés et, plus particulièrement, en ce qui concerne le Pb (métal amphotère, soluble à pH basique et acide). Le protocole existant issu du brevet américain (Mercier et al., 2002) ne demande pas d'ajout de produits chimiques sauf des polymères facilitant la décantation au laboratoire. En effet, le pH basique est atteint dès la mise à l'eau des cendres et c'est l'ensemble du nombre de lavages associés aux différents temps de contact (T_c) qui régit le protocole et permet de solubiliser les métaux. Malgré cet aspect protocolaire simple de la phase basique, plusieurs paramètres ont été testés et ce, dans l'ordre suivant : le T_c (2 à 30 min) et le nombre de lavages (3) simultanément à la teneur en solides totaux (ST) (10 à 60%

(p/v)). De plus, le protocole optimisé de la lixiviation basique a été testé sur deux autres types de cendres (octobre 2000 et mai 2002).

L'optimisation de la lixiviation acide (LA) a été réalisée également en se basant sur le premier protocole breveté. L'optimisation visait à simplifier l'aspect technique en diminuant le nombre de séquences de lavage tout en lixiviant suffisamment de Pb et de Cd pour respecter le test TCLP. Pour les mêmes raisons que précédemment, il était indispensable de déterminer les paramètres optimums en LA pour ce type de cendres.

L'optimisation de plusieurs paramètres a été réalisée comme : l'augmentation de la teneur en ST (30, 40, 45%), la diminution du nombre de lavages, le Tc du premier et du deuxième lavage, le pH d'acidification, la température de l'eau de lavage, ainsi que l'ajout d'agents de stabilisation (H_3PO_4) et de neutralisation ($Ca(OH)_2$) dans les cendres traitées. Finalement, l'étude de chaque paramètre testé a été validée par un test TCLP sur les cendres traitées.

2.3.3 Détermination des paramètres optimaux de précipitation pour la récupération des métaux des lixiviats

Le nouveau procédé de traitement de cendres volantes visait un concept permettant à la fois de décontaminer tout en optimisant la formation de rejets solides et liquides potentiellement réutilisables. Ainsi, le procédé fonctionnerait en boucles fermées, minimisant les entrants et générant un sous produit à valeur ajoutée. Une fois les cendres décontaminées et caractérisées comme non dangereuses du point de vue du test TCLP, le mélange des LB et LA, a été soumis à différents tests de précipitation dans le but d'obtenir un rejet moins chargé et, ainsi, le recycler comme eau de lavage lors des étapes de lixiviation acide.

Deux séries d'essais ont été réalisées. Lors du premier essai, le mélange des LB et LA provenait d'une première décontamination réalisée à l'échelle du pilote de laboratoire et ce, afin de travailler avec un mélange possédant les mêmes caractéristiques. Le deuxième essai a été réalisé dans les mêmes conditions que précédemment et au total six réactifs ont été testés ($NaOH$, $FeCl_3$, H_3PO_4 , Na_2S) et ce, sur une gamme de pH variant de $pH = 5.0$ à $pH = 9$.

Pour chaque essai, une étude économique a été réalisée ainsi que le calcul de la production des résidus métalliques. De plus, le test TCLP a été appliqué à chacun des résidus afin d'en évaluer le coût de gestion en terme de matériel dangereux ou non.

2.3.4 Élaboration d'un procédé combinant la lixiviation des métaux et la récupération avec recirculation du rejet traité

Suite aux différents essais de précipitation, il a été suggéré plusieurs alternatives pour l'enlèvement des métaux du mélange des LB et LA et cela en tenant compte de la recirculation du rejet liquide traité, ainsi que l'aspect économique du procédé.

Un premier procédé a été élaboré et testé permettant de décontaminer 200 g de cendres volantes par boucle de recirculation. L'enlèvement des métaux contenus dans le mélange des LB et LA a été opéré par deux précipitations à l'aide d'une solution de NaOH (10M). La première réalisée à pH = 5.0 et la deuxième à pH = 7. D'autre part, des essais de stabilisation à l'acide phosphorique (H_3PO_4) ainsi que des essais de neutralisation à la chaux hydratée ($Ca(OH)_2$) ont été testés sur chacun des résidus par différents ajouts (de 0.95% à 1.3% H_3PO_4 et de 1.0% à 4.0% de $Ca(OH)_2$). Les cendres traitées ont également été neutralisées par ajout (4.5% base sèche) de $Ca(OH)_2$. De plus, l'efficacité de l'ajout (0.95% H_3PO_4 base sèche) dans les cendres traitées a été vérifiée en tenant compte des résultats obtenus au test TCLP. Le test SPLP ainsi que le test à l'eau neutre ont été appliqués sur les cendres décontaminées afin de vérifier une diminution de la toxicité et, ainsi, amoindrir les risques de contamination lors de l'entreposage des cendres une fois celle-ci traitées.

2.3.5 Optimisation d'un procédé combinant la lixiviation des métaux et la récupération par précipitation avec recirculation du rejet liquide traité

L'élaboration de ce premier procédé opérant en circuit fermé permettait d'atteindre plusieurs des objectifs fixés comme par exemple la diminution de la consommation en eau entrant dans le procédé, mais également la faisabilité de recirculer le rejet liquide traité tout en décontaminant les cendres au seuil des normes du test TCLP. Cependant, ce premier procédé génère deux résidus métalliques caractérisés comme matériel dangereux respectivement au TCLP.

Une étape d'optimisation visant à réduire la production de résidu métallique dangereux a été réalisée et ce au travers de différentes modifications. Dans un premier temps, la précipitation à $\text{pH} = 5.0$ a été remplacée par une étape de nucléation afin d'effectuer un premier dégrossissage sur les différents cations majeurs (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+) et cations métalliques (Al^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}). Cette étape ne nécessitant aucun réactif chimique, cela permettait également de réduire le coût global du traitement des lixiviats. L'étape de précipitation à $\text{pH} = 7.0$ a été conservée et réalisée avec une solution 10M de NaOH.

Les essais de neutralisation à la chaux et de stabilisation à l'acide phosphorique ont été optimisés avec des ajouts variant de 2.0% à 8.0% pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et des ajouts variant de 0.95% à 7.0% pour H_3PO_4 . Les cendres traitées ont subi une simple étape de neutralisation à la chaux hydratée (4.5% base sèche), avant d'être soumises aux tests TCLP, SPLP et au test à l'eau neutre.

Enfin, une étude économique basée sur les coûts affiliés aux différentes étapes de décontamination a été réalisée pour le procédé optimisé travaillant en circuit fermé et également pour le procédé breveté ayant été élaboré à l'INRS-ETE. Cette étude comparative a été nécessaire afin de mettre en évidence les améliorations notoires sur les réductions en terme de coûts, mais également en terme de consommation de réactifs chimiques et de résidus produits, apportées durant ce projet de recherche.

CHAPITRE III

3 OPTIMISATION DE LA LIXIVIATION EN MILIEUX BASIQUE ET ACIDE POUR LA DÉCONTAMINATION DES CENDRES VOLANTES D'INCINÉRATEURS DE DÉCHETS

Le Chapitre 3 est constitué de l'article suivant : Levasseur B., J.F. Blais et G. Mercier (2003) **Optimisation d'un procédé de lixiviation en milieu basique et acide pour la décontamination (Cd, Pb) d'un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres d'incinérateur de déchets municipaux.** *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2(5), 355-368.

**Optimisation d'un procédé de lixiviation en milieu basique et acide
pour la décontamination (Cd, Pb) d'un mélange de cendres de chaudières
et d'électrofiltres d'incinérateur de déchets municipaux**

BÉATRICE LEVASSEUR, JEAN-FRANCOIS BLAIS* et GUY MERCIER

Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE),

Université du Québec, 490, rue de la Couronne,

Québec, QC, G1K 9A9, Canada

Courrier électronique : blaisjf@ete.inrs.ca

Tél: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600

* Auteur à qui la correspondance doit être adressée

3.1 Résumé

Cette étude constitue un premier élément de recherche visant à améliorer un procédé de décontamination en Cd et en Pb d'un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres d'incinérateur de déchets municipaux. L'objectif visait l'enlèvement en métaux contenus dans les cendres par lixiviation en milieux basique et acide. Cette étude a permis, dans un premier temps, de déterminer les conditions optimales de solubilisation du Pb en phase basique. Les essais réalisés avec diverses concentrations de solides (10 à 50% (p/v)) démontrent de meilleurs rendements d'enlèvement (par kg de cendres traitées) du Pb suivant l'ordre décroissant de la concentration de solides. Néanmoins, en considérant l'aspect économique un ratio de 30% (p/v) a été retenu en tant que condition optimale. L'étude cinétique a révélé que la solubilisation du plomb est maximale avec un très court temps de contact de l'ordre de 2 min. Une série de deux ou trois lavages en milieu basique est requise pour une élimination suffisante du plomb. Une fois les conditions de lixiviation en milieu basique optimisées, les recherches ont porté sur la mise en évidence des conditions optimales de lixiviation en milieu acide. Des rendements maximaux d'enlèvement du Pb et du Cd, respectivement de 25% et 85% ont été obtenus en utilisant deux lavages de 30 min à pH = 3.0 avec une teneur en solides voisine de 10% (p/v). Les cendres traitées par lixiviations en milieux basique et acide respectent les critères du test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Finalement, ce procédé amélioré du traitement des cendres, développé durant cette étude a permis une réduction substantielle de 57% des coûts en produits chimiques par rapport au procédé de référence développé antérieurement, ainsi qu'une réduction de la consommation d'eau de l'ordre de 83%.

Mots clés : cadmium, plomb, cendres volantes, lixiviation basique, lixiviation acide, enlèvement, TCLP, décontamination

3.2 Abstract

The purpose of this research was to improve a process for the removal of Cd and Pb from municipal incinerator fly ashes (boiler and electrofilter ashes). The first part of this study was to evaluate the optimum conditions for Pb extraction using alkaline washing steps. The tests carried out with various ash solid concentrations (10 to 50% (w/v)) have shown better Pb removal yields following the decrease of the solid concentrations. Nevertheless, by considering economic aspect a ratio of 30% (w/v) was retained as optimal condition for alkaline leaching steps. A very short contact time (2 min) allows a maximum lead solubilization during alkaline washings. A series of two or three alkaline washing steps is necessary for a sufficient lead removal. Once the alkaline leaching conditions optimized, research has been applied to the identification of the optimum conditions of acid leaching. Best Pb and Cd removal yields, respectively 25% and 85%, have been obtained by using two 30-min washing steps at pH = 3.0 with a 10% of pulp density (w/v). The treated ashes respect the TCLP criteria. Finally, the adapted process of ash treatment presented in this study allows a substantial reduction of 57% of the chemical costs compared to the conventional procedure, and a significant reduction (83%) of water consumption.

Key words : cadmium, lead, fly ash, alkaline leaching, acid leaching, removal, TCLP, decontamination

3.3 Introduction

L'incinération de ces déchets municipaux génère deux classes de déchets, les cendres de grilles (mâchefer) et les résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA). Les cendres de grilles représentent entre 80% et 90% de la masse totale des résidus d'incinération des déchets (Abanades et al. 2002; Sabbas et al. 2003). Elles sont relativement inertes, amorphes, peu solubles et les métaux y sont difficilement lixiviables (Hjelmar 1996; Kosson et al. 1996). Ces propriétés caractérisent habituellement les cendres de grilles comme des déchets non dangereux (Bawkon 1991; Bridle et al. 1987; CCME 1991). La gestion de ce type de cendres comporte actuellement plusieurs possibilités dont l'enfouissement sanitaire et la revalorisation dans divers domaines comme la construction de route, ou encore la fabrication de divers matériaux dont la brique et la céramique. Une étude exhaustive concernant, entre autres, la gestion, la chimie et le comportement des résidus d'incinération de déchets municipaux a d'ailleurs été publiée récemment par Sabbas et al. (2003).

D'autre part, les RCPA comprenant les cendres volantes (cendres de chaudières et d'électrofiltres) et les chaux usées sont, en bonne partie, solubles et contiennent des teneurs élevées en contaminants métalliques sous des formes liées au soufre et au chlore et sous forme d'oxydes (plomb, cadmium, zinc et mercure dans les chaux usées) (Abanades et al. 2002; Bridle et al. 1987; Pinzani et al. 2002; Theis et Gardner 1990). La composition minéralogique a été très largement étudiée. On y retrouve principalement les formes CaSO_4 , KCl , NaCl et CaCl_2 (teneur élevée dans les chaux usées) (Ontiveros et al. 1989). La présence sous d'autres formes comme des oxydes, des phosphates et des sulfates a été établie mais ce de façon théorique (Clapp et al. 1988).

Les procédés avancés d'épuration des gaz des incinérateurs de déchets municipaux génèrent entre 10 et 50 kg de RCPA par tonne de déchets incinérés (Lundtorp et al. 2002; Sabbas et al. 2003). Les RCPA, dont la production annuelle en Amérique du Nord, répartie sur 325 incinérateurs et évaluée à plus de 1.5 millions de tonnes métriques, sont la plupart du temps considérés comme des déchets dangereux (Buchholz et Landsberger 1993; Kosson et al. 1993). Aux États-Unis, 9 échantillons de RCPA testés sur 11 dépassaient les limites du test de lixiviation TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), test de lixiviation du règlement

des matières dangereuses de différentes législations dont celles des États-Unis et du Québec (ILSR 1987). Les normes québécoises relatives au Cd et au Pb pour qu'un déchet solide ne soit pas considéré comme dangereux, correspondent aux concentrations suivantes, [Cd] = 0.5 mg Cd/L et [Pb] = 5.0 mg Pb/L. Une autre étude indique que 100% des 19 échantillons de RCPA ayant subi le test TCLP ne respectaient pas les normes permises (Dennison 1988).

Les différents modes de gestion des RCPA les plus couramment utilisés par l'ensemble de ces 325 incinérateurs sont la stabilisation chimique, la vitrification et l'enfouissement sanitaire (Camacho 1994; Frugier et al. 2002 ; Hollander et al. 1995; Lyons 1994 ; Park et Heo 2002). La stabilisation chimique avec des agents chimiques tels que les phosphates, les sulfures, la chaux, le sulfate ferreux, les argiles, le ciment, le bitume et les carbonates constitue probablement l'option la plus étudiée pour réduire les risques associés au relarguage des métaux dans l'environnement à partir des RCPA (Collivignarelli et Sorlini 2002; Ecke et al 2003; Fix et Kramer 1997; Lundtorp et al. 2002; Youcai et al. 2002).

Une autre approche envisageable consiste en la décontamination des RCPA par enlèvement des métaux potentiellement dangereux à l'aide de procédés de lixiviation chimique. Par exemple, des recherches portant sur l'élimination des métaux par des agents complexants (citrate, oxalate, EDTA, acides humiques) ou des acides inorganiques (HCl, H₂SO₄) sont en cours dans divers laboratoires (Frey, 1996; Janos et al. 2002; Nugteren et al. 2002; Theis et Gardner 1990).

Des travaux de recherche menés antérieurement à l'Institut National de Recherche Scientifique (INRS-ETE) en partenariat avec la société Alex Cendre, ont permis le développement d'un procédé chimique de décontamination des chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux (Mercier et al. 2002). Ces recherches ont permis de déterminer les métaux potentiellement lixiviables aussi bien en phase basique qu'en phase acide (Couillard et al. 1997; Mercier et al. 1999; Tincelin 1993).

Un pH élevé favorise la solubilisation des métaux formant des hydroxocomplexes et des complexes avec les carbonates, ce qui est le cas du plomb en particulier. Une phase acide par contre, solubilise les métaux solubles formant des complexes avec les sulfates et les chlorures, dont en particulier le cadmium.

Ce procédé de base n'a jamais été testé sur un mélange constitué uniquement de cendres de chaudières et d'électrofiltres. Ce procédé de base pourrait donc être testé sur le mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres afin de l'utiliser comme protocole de référence. Ainsi, à partir de ces résultats, un procédé amélioré serait élaboré, lequel répondrait à la fois à la demande économique actuelle (diminution du nombre d'opérations), aux normes en vigueur et à l'enlèvement en Pb et Cd du mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres.

La présente étude a donc pour but de présenter l'optimisation des phases de lixiviation en milieu basique puis acide d'un procédé de décontamination par variation de divers paramètres (nombre et durée des lavages, concentration de solides (cendres), pH de traitement, température des solutions de lavage, stabilisation par ajout de produits chimiques) sur un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres. Cette optimisation sera orchestrée à la fois par le coût, l'enlèvement du Cd et du Pb et l'application du test TCLP.

3.4 Matériel et méthodes

3.4.1 Échantillonnage des cendres volantes

Le mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres utilisé dans cette étude provient de l'incinérateur de déchets municipaux de la ville de Québec. L'échantillonnage a été effectué au niveau d'un collecteur permettant de respecter les proportions réelles de production pour ces deux types de cendres, à savoir 39% (chaudières) et 61% (électrofiltres). Les cendres ont été échantillonnées sur place en octobre 2000, octobre 2001, mai 2002 et novembre 2002, puis ont été placées dans des contenants en polyéthylène de 20 L. Des sous-échantillons (soustraits au 1/4, 1/2 et au 3/4 du remplissage) ont été analysés et testés afin de déterminer les teneurs initiales en métaux ainsi que leur caractère dangereux (test TCLP, tiré de l'agence USEPA 2002b). Aucun pré-traitement ou broyage n'a été effectué sur les cendres avant les essais de décontamination. La granulométrie des cendres d'électrofiltres et de chaudières mesurée par Microtrac se situe entre 0.30 et 270 μm .

3.4.2 Caractérisation des cendres avant traitement

Une étape de broyage a été effectuée sur tous les échantillons digérés afin d'en augmenter l'homogénéité, du fait de la très faible quantité utilisée (0.5 g). Les teneurs initiales en métaux et cations majeurs ont été établies après digestions totales (dissolution complète) des sous échantillons et réalisées selon la méthode n° 3030I décrite dans APHA et al. (1995). Cette méthode comprend des attaques successives d'acides concentrés forts (HNO_3 , HClO_4 , HF , HCl) à hautes températures (200°C). Les échantillons digérés ont été dissous dans 5% HNO_3 . La validité de cette méthode a été vérifiée par la digestion en parallèle et en triplicata d'échantillons certifiés (PACS 2, ASH 3). Les digestions totales des cendres après traitement ont été réalisées selon cette même méthode afin de calculer les rendements d'enlèvement en Pb et Cd, et ce, en triplicata.

3.4.3 Tests de lixiviation

Trois différents tests de lixiviation ont été utilisés afin d'évaluer le potentiel de relargage des métaux à partir des cendres avant et après traitement. Le test principal est le TCLP (Toxicity

Characteristic Leaching Procedure) conformément à la méthode 1311 de l'agence USEPA (USEPA 2002b). Pour ce test, les échantillons (50 g) ont été soumis au contact d'un fluide d'extraction (1 L) composé d'une solution d'acide acétique à $\text{pH} = 2.88$ dans des bouteilles étanches de HDPE. Les bouteilles ont subi une rotation à un rythme de 30 ± 2 rpm pendant 18 ± 2 h. Le lixiviat était alors filtré sur une membrane Whatman GF/F (porosité de $0.7 \mu\text{m}$), puis acidifié avec HNO_3 concentré à $\text{pH} < 1$ (5% v/v). Un autre test utilisé est le SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) conformément à la méthode 1312 de USEPA (USEPA 2002a). Ce dernier utilise une solution tampon d'acide sulfurique et d'acide nitrique à $\text{pH} 4.2$. Finalement, un test de lixiviation à l'eau neutre développé à l'INRS a été effectué (Couillard *et al.*, 1997). Il s'agit d'un test utilisant 50 g de cendre mis en contact avec 1 L d'eau du robinet à pH neutre pendant 18 h et agité à 30 rpm. Chaque test a été réalisé en triplicata.

3.4.4 Démarche globale d'optimisation du procédé

Les travaux d'optimisation faisant l'objet de cette recherche portent sur un procédé comprenant, dans un premier temps, une série de lavages en milieu basique et, dans un deuxième temps, une série de lavages en milieu acide. La démarche retenue a donc consisté à d'abord optimiser les principaux paramètres des lavages en milieu basique soit : la concentration de solides (cendres) lors des lavages, la durée des lavages ainsi que le nombre de lavages. Ensuite, la deuxième partie de l'étude a été consacrée à l'optimisation des principaux paramètres des lavages acides, mais en traitant d'abord les cendres en milieu basique selon les conditions optimales établies au préalable. Les paramètres optimisés concernant les lavages en milieu acide sont les suivants: le nombre de lavage, la concentration en solides (cendres), le pH de traitement, la durée des lavages, la température des eaux de lavage, ainsi que l'ajout de produits stabilisants (H_3PO_4 et chaux).

3.4.5 Essais comparatifs de lixiviation en milieu basique du plomb avec diverses teneurs en solides

L'étude de l'effet de la teneur en solides (concentration de cendres) sur la lixiviation du plomb en milieu basique a été réalisée par une série d'essais menées en triplicata sur les cendres 2001. Six teneurs en solides différentes (10, 20, 30, 40, 50 et 60% p/v) ont été testées dans des béchers en verre d'une capacité de 4 L. Par exemple, pour l'essai réalisé à 10%, 200 g de cendres ont été

mélangées avec de l'eau froide du robinet jusqu'au volume total de 2 L. L'agitation était assurée à l'aide d'un mélangeur Caframo tournant à 200 rpm et muni d'une hélice axiale de 3 cm de diamètre. Chaque volume d'eau ajouté a été mesuré à l'aide d'un ballon jaugé de 2 L et d'un cylindre gradué. La lixiviation du plomb a été suivie sur une période de 30 min, aux temps 2, 5, 10, 20 et 30 min par échantillonnage de 20 mL de lixiviat filtré sur membrane Whatman 934-AH (porosité de 1.5 μm) et acidifié. Un ajout de polymère anionique (Percol E10, Allied Colloids) préparé à 1 g/L et dosé à 8 mL/L de lixiviat a été effectué afin de favoriser la séparation par décantation des cendres traitées. Les cendres traitées ont ensuite été filtrées sur une membrane Whatman no. 4 (porosité de 15-20 μm) avant d'être stockées. Des mesures de solides totaux ont été réalisées sur les gâteaux de cendres après la filtration afin de mesurer la perte de masse résultant du procédé de lixiviation.

3.4.6 Essais comparatifs de lixiviation en milieu basique du plomb lors de trois lavages successifs

Cette série d'essais a été réalisée sur les cendres 2001 avec quatre teneurs en solides (10, 20, 30 et 50% p/v). Le temps de contact optimal a été sélectionné précédemment et était de 2 min. Une série de trois lavages consécutifs a été réalisée. Les étapes de décantation, d'échantillonnage et de filtration ont été effectuées de façon identique aux conditions décrites antérieurement. Le test TCLP ainsi que les mesures de solides totaux ont été appliqués sur les gâteaux de cendres après filtration. Finalement, le protocole optimisé de la lixiviation en milieu basique a été testé sur deux autres types de cendres datant de octobre 2000 et mai 2002.

3.4.7 Lixiviation acide selon un protocole de référence

Le protocole de référence testé est décrit dans le brevet américain de Mercier et al. (2002) et a été appliqué sur le mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres de mai 2002. Pour ces essais, la partie testée de ce procédé correspond à la lixiviation acide. Les cendres ont d'abord subi une série de trois lixiviations en milieu basique de 2 min à une teneur en solides de 30% (p/v) correspondant aux paramètres optimisés lors de la lixiviation en milieu basique. Par la suite, le protocole de référence comporte la lixiviation acide consistant en une série de cinq lavages à l'eau chaude (45 à 50°C) avec une teneur en solides de 5% (p/v) dans un becher en verre d'une capacité de 4 L. Au premier lavage acide, le pH a été ajusté et maintenu à 4.0 sur 30

min, puis à pH 3.5 pendant 11 min. Les ajustements de pH ont été effectués avec de l'acide sulfurique concentré (93%). Au deuxième lavage acide, 0.158 g de solution de FeCl_3 (11% Fe) par g de cendre a été ajouté, puis agité pendant 11 min en maintenant le pH à 3.5. Au troisième lavage, 0.0395 g de solution de FeCl_3 par g de cendre a été ajouté et le pH a été maintenu à 3.5 pendant 11 min. Au quatrième lavage, un ajout de 0.0834 g de H_2SO_4 conc. par g de cendre a été fait et le pH a été maintenu à 3.5. L'agitation a été effectuée pendant 11 min. Au cinquième lavage, seul l'ajout d'acide sulfurique est requis pour maintenir le pH à 3.5 pendant 30 min. Les ajouts de chlorure ferrique servent à accroître le potentiel d'oxydo-réduction des solutions. Les étapes de décantation, d'échantillonnage et de filtration ont été réalisées conformément aux conditions appliquées lors des lavages en milieu basique. Le test TCLP, les mesures de solides totaux pour établir les pertes de masse et les digestions totales ont été effectués sur les cendres après filtration.

3.4.8 Optimisation de la lixiviation acide

L'optimisation de la lixiviation acide a été accomplie à partir des cendres de mai 2002, provenant de traitements en milieu basique optimisés et réalisés indépendamment. Pour chaque série d'essais, trois teneurs en solides (5, 7.5 et 10% p/v) ont été étudiées, et ce, en triplicata. De plus, les procédures relatives aux étapes de décantation et d'échantillonnage du lixiviat ont été suivies selon les conditions décrites précédemment. Le résumé des conditions employées lors des essais de lixiviation acide est présenté au Tableau 3.1. Pour chaque série d'essai, il est indiqué le nombre ainsi que la durée des lavages acides et le pH d'acidification (avec H_2SO_4). Des étapes de stabilisation avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et de neutralisation avec de la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ont été testées sur les cendres traitées et filtrées. Les pourcentages d'acide phosphorique et de chaux hydratée ajoutés figurent également au Tableau 3.1. La série d'essai de reproduction en batch (PA14 et PA16) correspond à l'application, l'un à la suite de l'autre, des procédés basiques et acides optimisés et visant une teneur en solides de 10% (% réel 8.7 et 7.9). Les deux derniers essais (PA15 et PA18) ont été réalisés afin de tester le procédé optimisé et final à pH = 3. Tous les essais ont été soumis à l'application du test TCLP.

3.4.9 Mesures analytiques

Les lectures de pH (électrode Beckman STAR à référence interne Ag/AgCl double jonction) ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre Fischer Accumet 805 MP. À pH basique, l'étalonnage a été effectué aux pH = 9.0, pH = 10.0 et pH = 12.25 et à pH acide aux pH = 2.0, pH = 4.0 et pH = 7. Les solides totaux ont été déterminés en triplicata selon la méthode 2504B décrite dans APHA et al. (1995). Les métaux (Cd, Pb) ont été suivis par spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP) à l'aide d'un appareil de marque Varian modèle Vista AX. Une matrice de 5% (v/v) HNO₃ concentré a été employée pour la préservation des échantillons solubles et digérés.

3.5 Résultats et discussion

3.5.1 Effet de la teneur en solides sur la solubilisation du plomb en milieu basique

La mise en contact de l'eau avec le mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres à 30% de solides conduit à un pH d'environ 12.4. Ce même mélange contient typiquement de 260 à 300 mg Cd/kg et 2900 à 3200 mg Pb/kg. La Figure 3.1 présente les courbes de solubilisation du Pb à partir du mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres et ce, pour diverses teneurs en solides. Un essai réalisé avec une teneur en solides de 60% a été interrompu du fait d'une agitation quasi impossible à réaliser. Cette expérience a permis de fixer la limite avec laquelle il était possible de travailler au laboratoire. De façon générale, les concentrations de Pb soluble augmentent en fonction de la teneur en solides. En effet, après 30 min de lixiviation, celles-ci passent de 8.6 mg Pb/L (10%) à 31.1 mg Pb/L (50%). De plus, le maximum de Pb solubilisé a été observé après seulement 2 min et atteint 10.0 mg Pb/L, 16.8 mg Pb/L, 27.3 mg Pb/L, 32.2 mg Pb/L et 37.9 mg Pb/L respectivement à l'ordre croissant de la teneur en solides. Les valeurs diminuent cependant rapidement aux environs de 10 min, pour ensuite stagner jusqu'à la fin, et ce, pour l'ensemble des teneurs en solides. En fait, cette diminution du Pb soluble pourrait être attribuée à la précipitation des hydroxydes de plomb. Cette tendance a été constatée lors des travaux de Tincelin (1993) et serait dû à la solubilisation rapide, typique des sels formés par les métaux lors de leur condensation à la surface des cendres. D'autre part, la mise en eau permettrait aux métaux (Pb, Zn) pouvant former, à pH basique, des complexes avec les hydroxydes de rester à l'état soluble en partie (Couillard et al. 1992). L'étude de Tincelin (1993), qui travaillait avec un mélange de cendres de chaudières, d'électrofiltres et de chaux usées a en fait permis de mettre en évidence, grâce à la modélisation à l'aide du logiciel MINEQL+, que les hydroxo-complexes expliquent la solubilisation du Pb, mais qu'ils sont en état de sursaturation donc instables aux valeurs atteintes après 2 min. La situation peut être légèrement différente ici car il n'y a pas de chaux usées qui sont particulières, en ce sens qu'elles contiennent beaucoup d'hydroxyde et de chlorure de calcium.

La Figure 3.2 présente les courbes d'enlèvement du plomb (par kg de cendres traitées) correspondant aux essais précédents avec diverses teneurs en solides. L'allure des courbes ressemble sensiblement à celles observé pour la solubilisation du plomb, mais cette fois en

suivant l'ordre inverse des teneurs en solides. L'enlèvement maximal est atteint au bout de 2 min et le plus élevé (93.5%) correspond à la teneur la plus faible en solides (10%). Dans l'ordre croissant des teneurs en solides et pour 2 min de lavage, les rendements d'enlèvement correspondant sont de 93.5 mg Pb/kg, 75.6 mg Pb/kg, 76.2 mg Pb/kg, 65.7 mg Pb/kg et 57.5 mg Pb/kg. Les valeurs de pH relevées au fil du temps (2, 5, 10, 20 et 30 min) se situent dans un intervalle de 12.20 pour la plus faible à 12.58 pour la plus élevée et cela indépendamment de la teneur en solides. La masse de cendres traitées n'influence pas de manière notable le pH de la pulpe de cendres. De plus, la hausse du pH observée au cours d'une mise à l'eau de ce type de cendres ne permet pas la solubilisation du Cd. En effet, celui-ci ne présente pas une solubilité théorique importante en phase basique (Couillard et al. 1997). La solubilisation du Cd en phase basique n'est donc pas représentée sur les figures car elle est très faible dans tous les essais.

3.5.2 Effet de lavages successifs sur la solubilisation du plomb en milieu basique

La Figure 3.3 illustre les histogrammes de solubilisation du plomb pour quatre teneurs en solides (10, 20, 30 et 50% p/v) au cours de trois lavages successifs (LB1, LB2 et LB3) à l'eau. Pour chaque teneur en solides étudiée, on peut observer le même comportement de la solubilisation du Pb que précédemment. Après 2 min de lavage, les teneurs en Pb lixivié sont de 9.0 mg Pb/L (10%), 14.0 mg Pb/L (20%), 27.9 mg Pb/L (30%) et 34.2 mg Pb/L (50%). Lors des deux autres lavages, les teneurs en Pb solubilisé, décroissent également en fonction de la teneur en solides et cela pour des valeurs respectivement inférieures à chaque lavage précédent.

Les volumes d'eau ajoutés lors du premier lavage sont représentatifs des essais précédents et varient de 1.8 L (10%), 1.8 L (20%), 1.6 L (30%) et 1.5 L (50% p/v), pour ce qui est du deuxième et troisième lavage, les volumes d'eau ajoutés sont identiques et diminuent à 1.4 L (10%), 1.0 L (20%), 0.56 L (30%) à 0.36 L (50%). Les volumes d'eau sont importants car la quantité de métaux extraits de la matrice provient de la multiplication de la concentration en solution par le volume de liquide séparé après la décantation.

En comparant les teneurs mesurées à la fin du deuxième et troisième lavage (2.70 mg Pb/L - 0.80 mg Pb/L) aux teneurs calculées (par dilution) du début de chaque lavage (1.80 mg Pb/L-0.49 mg Pb/L), on peut alors supposer que les concentrations retrouvées lors d'un lavage sont supérieures à la dilution de la quantité, laissée lors du lavage précédent. Comparativement, les

résultats obtenus pour l'enlèvement du Pb, illustrés à la Figure 3.4, démontrent une tendance inverse et identique à la Figure 3.2, puisque là encore ce sont les teneurs en solides (10% et 30%) les plus faibles qui présentent de meilleurs résultats (83.4 mg Pb/kg et 75.9 mg Pb/kg). Par contre, du point de vue du nombre de lavages, les résultats d'enlèvement sont sensiblement les mêmes, pour les deuxième et troisième lavages.

Les tests TCLP réalisés sur les cendres (2001) avant traitement ont été effectués à l'aide du fluide d'extraction à pH = 2.88. La forte basicité du mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres a donné des lixiviats basiques supérieures à 11.12, limitant ainsi la solubilisation du Cd lors du test TCLP ([Cd] = 0.00 mg/L, [Pb] = 0.27 mg/L). De plus, il faut souligner que le fluide d'extraction à pH = 2.88 n'étant pas un tampon, il est normal de voir le pH du lixiviat augmenter de 2.88 à 11.12. Cependant, le potentiel de relarguage des métaux, pour ce mélange de cendres, a été mis en évidence lors du test de lixiviation à l'eau neutre réalisé sur les cendres de mai 2002 et novembre 2002, avec des concentrations finales respectives dans l'eau de [Pb] = 6.11 mg/L et [Pb] = 13.44 mg/L, ainsi que lors de l'application du test SPLP sur ces mêmes cendres (mai 2002 ([Pb] = 7.47 mg/L et novembre 2002 [Pb] = 15.02 mg/L). Malgré, les résultats négatifs du TCLP sur les cendres étudiées, il serait fortement conseillé de ne pas sous-estimer le lessivage des métaux dans l'environnement, ou tout du moins, de ne pas le comparer à celui des cendres de grilles (Brunori et al. 2001; Sabbas et al. 2003, CCME 1991). Les tests TCLP réalisés après traitement sont présentés au Tableau 3.2 et démontrent une forte réduction de la teneur en plomb lixiviable suite au traitement en milieu basique. De plus, on constate une plus grande disponibilité du Cd au test TCLP suite à une série de lavages en milieu basique. Les cendres ayant subi déjà trois lavages à l'eau, ont un pouvoir basique moindre et permettent d'atteindre des pH de lixiviat beaucoup moins élevés (6.8 à 10%, 7.2 à 20%, 7.7 à 30%, 7.2 à 50%) et donc une plus grande solubilisation du Cd. Pour la suite de l'étude, il paraît évident que la lixiviation en milieu basique ne permet pas à elle seule la décontamination du Cd du mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres, mais permet cependant l'enlèvement du Pb. La teneur en solides de 30% (p/v) sera utilisée désormais pour la suite de l'étude puisqu'elle permet l'enlèvement du Pb dans des proportions supérieures aux teneurs 50% et 20% et de façon quasi égale à 10% (Tableau 3.2). De plus, la quantité de cendres entrant dans le procédé à 30% (p/v) est supérieure à celle correspondant à l'utilisation d'une pulpe à 10%, ce qui diminuerait le coût

par tonne traitée. Les trois lavages seront gardés de manière à diminuer le plus possible le potentiel de relargage du plomb dans l'environnement. Le procédé optimisé a été testé sur les trois cendres (octobre 2000, 2001, mai 2002) afin d'en vérifier la reproductibilité. La solubilisation du Pb au cours des trois lavages basiques, pour les cendres octobre 2000 est similaire à celle obtenue sur les cendres 2001, avec en moyenne 31.5 mg Pb/L pour LB1, 21.3 mg Pb/L pour LB2 et 15.8 mg Pb/L pour LB3. À l'inverse, les résultats obtenus pour les cendres mai 2002 sont de 4 à 5 fois supérieurs et la solubilisation atteint 164.5 mg Pb/L pour LB1. Cette réduction de la lixiviation du Cd et du Pb ainsi que d'autres métaux (Cu, Mo, Zn) pour des cendres plus vieilles, a été mise en évidence lors des travaux de Meima et Comans (1999). Cette réduction serait due à la neutralisation du pH des cendres et à la formation d'espèces moins solubles pour ces éléments, au cours du temps. Des études supplémentaires seraient requises pour évaluer l'applicabilité de laisser vieillir les cendres pendant plusieurs mois pour diminuer le relargage des métaux plutôt que de procéder à leur traitement.

3.5.3 Étude de la solubilisation du plomb et du cadmium lors de lavages en milieu acide

L'application d'un premier protocole (référence) établi antérieurement, a permis d'obtenir une série de résultats sur lesquels nous nous sommes basés pour élaborer un procédé moins complexe techniquement, plus avantageux économiquement et permettant de décontaminer les cendres tout en respectant le test TCLP. Ces résultats (PA1) présentés au Tableau 3.1, démontrent un rendement d'enlèvement très élevé ainsi que le respect du test TCLP. Cependant, plusieurs améliorations permettraient de diminuer considérablement le coût d'exploitation (voir Tableau 3.3) tout en respectant les normes du TCLP. Afin d'augmenter les quantités de cendres entrant dans le procédé, deux autres teneurs en solides (7.5 et 10% (p/v)) ont été testées pour la suite de l'étude.

En vue d'une première amélioration, la diminution du nombre (5 à 2) de lavages a été vérifiée. Afin de solubiliser suffisamment de Cd en deux lavages, le pH d'acidification a été abaissé à 2.5. Les essais correspondant (PA2, PA3, PA4) figurent au Tableau 3.1. La première cinétique réalisée sur 120 min lors du premier lavage est présentée à la Figure 3.5. La solubilisation du Cd et du Pb est maximale au bout de 30 min de lixiviation et, est proportionnelle à la teneur en solides. Les rendements d'enlèvement sont légèrement inférieurs au protocole de référence pour

le Cd et supérieurs pour le Pb. Le test TCLP n'a pas été réalisé à cette étape-ci, le but étant d'étudier l'effet de l'allègement du nombre de lavages sur les rendements d'enlèvement, et ce, comparativement au protocole de référence. Afin de vérifier une diminution possible du temps de contact lors des deux lavages, un second ajustement de la cinétique a été réalisé sur 30 min. Les essais correspondants (PA5, PA6, PA7) sont présentés au Tableau 3.1 et les résultats de la solubilisation en Cd et en Pb sont illustrés à la Figure 3.6. Cette deuxième cinétique a permis de confirmer que le temps optimal se situait à 20 min, pour la solubilisation du Cd et du Pb au cours des deux lavages successifs. Pour le deuxième lavage, 5 min semble donner des résultats optimaux. Cependant, un temps de 30 min a été conservé pour les deux lavages acides lors essais subséquents et ce, afin de pas faire fonctionner trop près de la zone limite permettant l'obtention de bonnes performances.

Les rendements d'enlèvement obtenus sont d'autant plus intéressants qu'ils respectent le test TCLP à l'exception de l'essai PA7 à 2.4% de chaux ajoutée qui respecte le TCLP à la limite de la norme ($[Cd] = 0.5 \text{ mg/L}$, $[Pb] = 5.0 \text{ mg/L}$). L'abaissement du temps de contact de 120 min à 30 min pour le premier lavage ne permet pas d'atteindre d'aussi bons rendements d'enlèvement du Pb, en effet, une diminution d'environ 10% a été observée. Néanmoins, les résultats correspondants aux TCLP sont en deçà de ceux observés pour le protocole de référence, plus particulièrement pour le Pb. La double solubilisation (milieux basique et acide) caractérise le Pb de métal amphotère, ce caractère a été mis en évidence lors des recherches antérieures par une augmentation du métal soluble lors d'une diminution de pH de 5 à 1.5 (Couillard et al. 1997).

La stabilisation chimique des métaux lourds, par addition de phosphate soluble (PO_4^{3-}) représente une technologie actuellement très utilisée aux Etats-Unis, ainsi qu'au Japon. Elle permettrait de réduire la lixiviation des métaux lourds en augmentant leurs stabilités géochimiques. Une étude réalisée par Eighmy et al. (1997) démontre qu'il est possible de réduire la fraction disponible à la lixiviation de 38% pour le Cd et 99% pour le Pb par un simple ajout de 1.2 mole de H_3PO_4/kg . De plus, l'ajout de phosphates solubles sous forme d'acide (H_3PO_4) favoriserait la solubilisation initiale de phases minérales contenant du Ca, Pb, Cd et Zn. Pour nos essais, l'ajout de H_3PO_4 a été utilisé en vue de stabiliser le Cd et le Pb solubles, restant dans le mélange eau interstitielle-cendres traitées, sous formes de chloropyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$), de chlorapatite de cadmium ($Cd_5(PO_4)_3Cl$) et de solution solide de chloroapatite [(Cd,

$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$]. Parallèlement à cet ajout de H_3PO_4 , l'addition de chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a été effectuée afin de neutraliser les cendres avant le test TCLP. De manière générale, la solubilisation du Pb et du Cd a été réduite avec l'augmentation du dosage de chaux ajoutée qui sert aussi bien à neutraliser le pH acide des cendres traitées (pH = 2.5), qu'à stabiliser les métaux.

La Figure 3.7 illustre les résultats obtenus pour une lixiviation acide (pH = 2.5) selon deux lavages à l'eau froide ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) d'une durée de 30 min. Le protocole de référence stipule de travailler entre 45°C et 50°C en phase acide. Toutefois, du point de vue économique il était pertinent de pouvoir utiliser de l'eau froide en remplacement de l'eau chaude pour le lavage des cendres. L'enlèvement du Cd est sensiblement le même que celui réalisé à l'eau chaude, avec des résultats du TCLP en deçà des normes. Les résultats sont présentés au Tableau 3.1. L'effet de l'eau froide sur la solubilisation du Pb est plus nuancé, on observe une diminution des rendements d'enlèvement du Pb qui cependant n'interfère pas sur les résultats du TCLP. Il est d'autant plus difficile de corrélérer ces résultats, car les essais en batch démontrent une tendance inverse. Ceci étant, le respect des normes du TCLP nous ont conduit à privilégier cette voie et à introduire ce nouveau paramètre. Les essais PA11, PA12 et PA13 (Tableau 3.1) ont été réalisés afin de vérifier l'hypothèse émise en première partie, à savoir que deux lavages en milieu basique plutôt que trois lavages n'affecteraient pas de manière irréversible la solubilisation du Pb lors du test TCLP. Ces essais permettent donc à ce stade de conclure que deux lavages basiques sont suffisants, puisque les résultats entre PA8, PA9 et PA10 ne sont pas très différents des résultats de PA11, PA12 et PA13.

Un temps de contact de 30 min, un nombre de deux lavages, ainsi que l'utilisation de l'eau froide représentent des améliorations significatives pour la lixiviation acide. De plus, une teneur en solides de 10% (p/v) a été sélectionnée afin d'accroître les quantités entrant dans le procédé et ainsi diminuer le coût par tonne de cendres traitées. De même, après examen des résultats de tests TCLP relatifs aux différents apports de chaux testés, il s'avère nécessaire de travailler dans une zone de pH (lixiviat TCLP) située entre 6.5 et 7.0 si l'on veut être certain de respecter les normes. Cette zone de pH correspond à l'ajout d'environ 4.0 à 4.5% de chaux. Une fois les paramètres établis, des essais de reproductibilité appliqués à la lixiviation en milieux basique et acide ont été réalisés l'un à la suite de l'autre (PA14 et PA16). L'enlèvement du Cd demeure

identique avec une moyenne pour les deux essais de 83%, l'enlèvement du Pb est quant à lui supérieur avec une moyenne de 24%. Cette amélioration est difficile à expliquer compte tenu des résultats précédents. Néanmoins plusieurs explications sont à entrevoir : une distribution spatiale non homogène en Pb (effet pépité; les rendements sont calculés par rapport à une teneur moyenne de 15 échantillons digérés avant traitement) dans les cendres au sein des chaudières échantillonnées, des digestions après traitement incomplètes ayant une précision d'environ 10%. En fait, la plupart du Pb est enlevé en phase basique et les valeurs de solubilisation pour cette phase se ressemblent étrangement pour tous les essais allant de 135 à 165 mg Pb /L au premier lavage basique. Les rendements d'enlèvement permettent cependant dans tous les cas de diminuer le potentiel de relargage. Ces résultats sont très prometteurs et permettent d'espérer une bonne efficacité à l'échelle industrielle. Les normes relatives au test TCLP sont largement respectées, ce qui représente un avantage ou encore une marge de manœuvre pour la réalisation du procédé à l'échelle industrielle.

En vue de diminuer les quantités d'acide à utiliser, le procédé en batch a été expérimenté à pH = 3. Les essais correspondants (PA15 et PA18) présentent d'excellents rendements d'enlèvement qui sont de l'ordre des rendements obtenus à pH = 2.5. De plus, la consommation en H₂SO₄ a été réduite de 29.8 mL à 24.1 mL, ce qui représente une réduction sur le coût de 5.4 \$/tonne traitée. Une légère augmentation du Cd solubilisé lors du TCLP a été observée, et ce, même avec un ajout de 4.1% de chaux. La norme relative au TCLP reste cependant très largement respectée avec 0.31 mg Cd/L. Ce dernier ajustement de paramètre (pH = 3) finalise le protocole optimisé de la lixiviation en milieu basique puis acide d'un procédé de décontamination de cendres d'incinérateur de déchets municipaux.

3.5.4 Bilan et coût du procédé optimisé

Le bilan des intrants et des extrants du procédé est présenté à la Figure 3.8. La décontamination d'une tonne de cendres (sèches) de chaudières et d'électrofiltres produit 0.785 tonnes de cendres traitées (sèches). Les chiffres présentés sur cette figure ont été calculés à partir des résultats obtenus pour 200 g de cendres traitées en laboratoire, par conséquent, ils sont représentatifs d'une petite échelle. Il faut donc les utiliser avec précaution. En effet, la masse sèche de cendres traitées, comparativement à celle non traitée permet de calculer une perte de masse de l'ordre de

21%, ce qui semble un peu élevé. Par contre, les pertes de masse qui ont été calculées à partir des solides totaux réalisés sur la pulpe de cendres lavée basiquement (16%) ainsi que celle issue des lavages acides (2%) permet de confirmer le résultat calculé précédemment (21%). Le procédé permet d'enlever 84.7% du Cd et 25.4% du Pb contenu dans les cendres initialement. De plus, les cendres traitées sont caractérisées de matières non dangereuses, lesquelles pourront être enfouies au même titre que les matières solides résiduelles. Le procédé optimisé consomme 15.2 m³ d'eau et 226 kg d'acide, générant deux types de lixiviats (3.8 m³ de lixiviat en milieu basique et 10.9 m³ de lixiviat acide). Cette consommation d'eau représente une diminution de l'ordre de 83% par rapport au procédé de base. Cette production de lixiviat chargé en métaux lourds et cations majeurs, a fait l'étude de plusieurs recherches sur la précipitation des métaux ainsi que la recirculation en boucle du lixiviat. Ces recherches seront présentées ultérieurement. L'étude technico-économique du procédé exposée au Tableau 3.3 démontre une diminution importante du coût relatif aux produits chimiques. L'optimisation a permis de réduire ce coût de 57%. Ainsi, pour le protocole de référence il fallait compter 88.02 \$/t pour les produits chimiques et l'eau, contre 37.57 \$/t pour le procédé optimisé. Cette optimisation est très rentable car elle a permis de réduire subséquemment, les étapes techniques et le coût de production tout en respectant sensiblement les rendements d'enlèvement du Cd et du Pb et en améliorant les résultats du test TCLP.

3.6 Conclusions

Cette étude a permis de démontrer la décontamination selon les normes du test TCLP d'un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres issues de l'incinération des déchets ménagers solides, par lixiviation en milieux basique et acide et ce à moindre coût. Ce type de traitement chimique a permis d'enlever 85% du Cd et 25% du Pb contenu dans les cendres. L'optimisation de la lixiviation en milieu basique a démontré que la solubilisation du plomb était maximale pour des temps relativement très courts soit 2 min de brassage et que les teneurs en Pb soluble augmentaient avec le nombre de lavages. Les paramètres optimisés correspondant à la lixiviation en milieu basique sont, trois lavages de 2 min à l'eau froide, avec une teneur en solides de 30% (p/v). L'optimisation de la lixiviation acide a permis de mettre en évidence le caractère amphotère du Pb et la solubilisation du Cd pour un temps de contact efficace de 30 min qui est largement suffisant. De plus, l'étude des divers paramètres a conduit à un protocole de lixiviation acide plus simple techniquement que le protocole de référence réduisant ainsi l'apport en produits chimiques. Les paramètres optimisés correspondant à la lixiviation acide sont de deux lavages de 30 min à l'eau froide, avec une teneur en solides de 10% (p/v). Enfin, pour compléter le traitement, la stabilisation chimique (0.95% H_3PO_4) et la neutralisation (4 à 4.5%) à la chaux ont été réalisées pour diminuer les quantités de métaux lixiviables lors du test TCLP. L'étude économique du procédé permet d'entrevoir la décontamination des cendres de chaudières et d'électrofiltres de manière très compétitive par rapport aux autres techniques disponibles sur le marché canadien, favorisant l'enfouissement à titre de matière résiduelle. En outre, l'étude concernant le recyclage des cendres décontaminées serait prometteuse mais reste à entreprendre. Finalement, le passage à l'échelle pilote serait intéressant à opérer pour valider le procédé à plus grande échelle.

3.7 Remerciements

Cette recherche a été réalisée avec l'appui financier du CRSNG (subventions no. 224098-99 et no. 216819-99), du FCAR (subvention no. 00-NC-1961) et des Chaires de recherche du Canada. Des remerciements sont également adressés à la compagnie Alex Cendre inc. pour son support technique et financier à la réalisation de cette étude.

3.8 Références

- Abanades, S., Flamant, G., Gagnepain, B., et Gauthier, D. 2002. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste Manag. Res.*, **20**: 55-68.
- APHA, AWWA et WPCF 1995. Standards methods for examination of water and wastewaters. 18^{ième} éd., American Public Health Association, American Water Works Association et Water Pollution Control Federation, Washington, DC, États-Unis.
- Bawkon, B. 1991. Incineration technologies for managing solid waste. *Pollut. Eng.*, **23** : 96-109.
- Bridle, T.R., Côté, P.L., Constable, T.W., et Fraser, J.L. 1987. Evaluation of heavy metal leachability from solid wastes. *Wat. Sci. Technol.*, **19** : 1029-1036.
- Brunori, C., Balzamo, S., et Morabito, R. 2001. Comparison between different leaching tests for the evaluation of metal release from fly ash. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **371**: 843-848.
- Buchholz, B.A., et Landsberger, S. 1993. Trace metal analysis of size fractioned municipal solid waste incinerator fly ash and its leachate. *J. Environ. Sci. Health*, **A28** : 423-441.
- Camacho, S.L. 1994. Submerged-plasma ash vitrification. *Éditeur* : W.H. Chesner. Proceedings of the 7th International Conference on municipal solid waste combustor ash utilization, Arlington, Virginie, 15-16 novembre 1994, Édition Commack, New York. pp. 145-155.
- CCME 1991. Le programme d'essai et d'évaluation national des incinérateurs. Conseil canadien des ministres de l'environnement, No En, **28** : 21-97.
- Clapp, T.L., Magee, J.F., Ahlert, R.C., et Kosson, D.S. 1988. Municipal solid Waste composition and the behavior of metals in incineration ashes. *Environ. Prog.*, **16** :7-22.
- Collivignarelli, C., et Sorlini, S. 2002. Reuse of municipal solid wastes incineration fly ashes in concrete mixtures. *Waste Manag.* **22**: 909-912.
- Couillard, D., Chartier, M., Mercier, G., Roberge, G., Painchaud, R., Sauvageau, C., Labrie, M.-J., et Salera, G. 1997. Décontamination des cendres volantes d'incinérateurs de déchets

- municipaux. Rapport de recherche No R-492 rédigé pour Environnement Canada, INRS-ETE-Terre-Environnement, Ste-Foy, 86 pages + annexes.
- Couillard, D., Chartier, M., et Mercier, G. 1992. Précipitation sélective des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Eng.*, **70(5)**: 1021-1030.
- Dennison, R.A. 1988. The hazards of municipal incinerator ash and fundamental objectives of ash management, in resource recovery of municipal solid wastes, AIChE Symposium Series No 265, 84, 148 pages.
- Ecke, H., Menad, N., et Lagerkvist, A. 2003. Carbonation of municipal solid waste incineration fly ash and the impact on metal mobility. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, **129**: 435-440.
- Eighmy, T.T., Crannell, B.S., Butler, L.G., Cartledge, F.K., Emery, E.F., Oblas, D., Krzanowski, J.E., Dykstra Eusden, J., Shaw, E., et Francis, C.A. 1997. Heavy metal stabilisation in municipal solid waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate. *Environ. Sci. Technol.*, **31** : 3330-3338.
- Fix, K.A., et Kramer, M.G. 1997. Stabilization of heavy metals in ash. Brevet américain no 5.649.895.
- Frey, R. 1996. Process of treatment of flue particulates. Brevet américain no 5.512.257.
- Frugier, P., Godon, N., Vernaz, E., et Larché, F. 2002. Influence of composition variations on the initial alteration rate of vitrified domestic waste incineration fly-ash. *Waste Manag.* **22**: 137-142.
- Hjelmar, O. 1996. Disposal strategy for municipal solid waste incineration residues. *J. Haz. Mat.* **47** : 345-368.
- Hollander, H.I., Plumley, A.L., et Decesare, R.S. 1995. Vitrification of combustion ash residue for beneficial use. *Solid Waste Technol.*, **May/June**: 31-40.
- ILSR 1987. Municipal solid waste incinerator ash management and disposal data entries. Institute for local self-reliance, Washington, DC, États-Unis, 23 p.

- Janos, P., Wildnerova, M., et Loucka, T. 2002. Leaching of metals from fly ashes in the presence of complexing agents. *Waste Manag.*, **22**: 783-789.
- Kosson, D.S., Kosson, T.T., et Van der Sloot, H. 1993. Evaluation of solidification/stabilization treatment processes for municipal waste combustion residues. Rapport EPA/600/R-93/167, Cincinnati, Ohio, États-Unis, 576 p.
- Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., et Eighmy, T.T. 1996. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *J. Haz. Mat.*, **47**: 43-75.
- Lundtorp, K., Jensen, D.L., et Christensen, T.H. 2002. Stabilization of APC residues from waste incineration with ferrous sulfate on a semi-industrial scale. *J. Air Waste Manag.* **52**: 722-731.
- Lyons, M.R. 1994. The WES-PHixR ash treatment process. *Éditeur* : W.H. Chesner. Proceedings of the 7th International Conference on municipal solid waste combustor ash utilization, Arlington, Virginie, 15-16 novembre 1994, Édition Commack, New York. pp. 156-168.
- Mercier, G, Chartier, M., Sauvageau, C., et Roberge, G. 2002. Method for removing metals from air pollution control residues. Brevet américain no 6.500.395.
- Mercier, G., Chartier, M., Couillard, D., et Blais, J.F. 1999. Decontamination of fly ash and used lime from municipal waste incinerator using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Environ. Manag.*, **24** : 517-528.
- Miema, J.A., et Comans, R.N.J. 1999. The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering. *Appl. Geochem.*, **14**: 159-171.
- Nugteren, H.W., Janssen-Jurkovicova, M., et Scarlett, B. 2002. Removal of heavy metals from fly ash and the impact on its quality. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**: 389-395.
- Ontiveros, J.L., Clapp, T.L. et Kosson, D.S. 1989. Physical properties and chemical species distribution within municipal waste combustor ashes. *Environ. Prog.*, **8**: 200.

- Park, Y.J., et Heo, J. 2002. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *J. Haz. Mat.*, **B91**: 83-93.
- Pinzani, M.C.C., Somogyi, A., Simionovici, A.S., Ansell, S., Steenari, B.M., et Lindqvist, O. 2002. Direct determination of cadmium speciation in municipal solid waste fly ashes by synchrotron radiation induced μ -X-ray fluorescence and μ -X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 3165-3169.
- Sabbas, T., Poletini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelmar, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magel, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss-Assbichler, S., Klein, R., et Lechner, P. 2003. Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Manag.*, **23**: 61-88.
- Theis, T.L., et Gardner, K.H. 1990. Environmental assessment of ash disposal. *Crit. Rev. Environ. Control*, **20** : 21-42.
- Tincelin C., 1993. Étude de l'enlèvement des métaux lourds contenus dans les cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères. Mémoire de maîtrise, INRS-ETE, Université du Québec, Ste-Foy, Québec. 110 pages +annexes.
- USEPA 2002a. Synthetic Precipitation Leaching Procedure, Method 1312, site internet: www.EPA.gov/SW-846/1312.pdf
- USEPA 2002b. Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Method 1311, site internet: www.EPA.gov/SW-846/1311.pdf
- Youcai, Z., Lijie, S., et Guojian, L. 2002. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. *J. Haz. Mat.*, **B95**: 47-63.

Tableau 3.1 Conditions des essais de lixiviation acide et tests de stabilité des cendres traitées

Essais	ST (%)	Eau	Lavage acide (nb)	Durée (min)	pH	Entèvement ** (%)		H ₃ PO ₄ (% b.s.)	Chaux (% b.s.)	pH final TCLP	TCLP*** (mg/L)	
						Cd	Pb				Cd	Pb
PA1 (référence)	5	EC*	5	11 à 30	3.5 et 4.0	93.2 ± 0.6	19.7 ± 9.5				0.12 ± 0.02	2.47 ± 0.13
PA2	5	EC	2	120 et 30	2.5	87.2 ± 2.1	36.3 ± 9.1					
PA3	7.5	EC	2	120 et 30	2.5	71.8 ± 1.4	33.8 ± 4.6					
PA4	10	EC	2	120 et 30	2.5	63.5 ± 9.1	38.5 ± 5.4					
PA5	5	EC	2	30	2.5	88.3 ± 0.2	26.1 ± 9.6	0.95	2.0	5.27 ± 0.10	0.32 ± 0.03	0.85 ± 0.34
PA6	7.5	EC	2	30	2.5	86.7 ± 2.0	17.7 ± 3.9	0.95	4.0	5.63 ± 0.56	0.20 ± 0.03	0.36 ± 0.11
PA7	10	EC	2	30	2.5	85.3 ± 1.3	29.1 ± 6.4	0.95	2.6	6.51 ± 0.22	0.13 ± 0.07	0.14 ± 0.07
PA8	5	EF	2	30	2.5	87.1 ± 0.4	12.8 ± 3.9	0.95	5.3	8.67 ± 0.61	0.01 ± 0.01	0.24 ± 0.00
PA9	7.5	EF	2	30	2.5	86.1 ± 0.7	2.3 ± 4.2	0.95	2.4	5.72 ± 0.19	0.50 ± 0.09	0.37 ± 0.22
PA10	10	EF	2	30	2.5	84.8 ± 0.4	3.8 ± 5.0	0.95	4.8	7.03 ± 0.32	0.09 ± 0.05	0.07 ± 0.07
PA11	4.5	EF	2	30	2.5	87.4 ± 0.7	11.6 ± 0.6	0.95	2.2	5.79 ± 0.15	0.18 ± 0.02	0.15 ± 0.02
PA12	7.5	EF	2	30	2.5	85.7 ± 2.3	2.4 ± 3.3	0.95	4.3	7.84 ± 0.05	0.00 ± 0.00	0.02 ± 0.00
PA13	10	EF	2	30	2.5	83.0 ± 2.6	8.6 ± 3.4	0.95	2.3	9.35 ± 0.41	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00
PA14	8.7	EF	2	30	2.5	81.0 ± 3.5	24.6 ± 10.4	0.95	4.5	7.01 ± 0.14	< LD	0.02 ± 0.00
PA16	7.9	EF	2	30	2.5	84.2 ± 2.8	23.4 ± 7.3	0.95	5.3	8.21 ± 0.64	0.01 ± 0.00	< LD
PA15	8.6	EF	2	30	3.0	85.3 ± 1.3	20.8 ± 9.0	0.95	7.4	9.33 ± 1.20	0.00 ± 0.00	0.04 ± 0.06
PA18	9.2	EF	2	30	3.0	84.2 ± 1.9	28.6 ± 6.7	0.95	2.2	5.74 ± 0.07	0.22 ± 0.01	0.33 ± 0.05
									4.4	7.04 ± 0.22	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.01
									2.3	5.46 ± 0.27	0.51 ± 0.09	0.55 ± 0.61
									4.6	5.60 ± 0.25	0.38 ± 0.06	0.25 ± 0.07
									6.3	8.24 ± 0.11	< LD	0.02 ± 0.00
									8.8	9.84 ± 0.38	0.00 ± 0.00	0.02 ± 0.00
									5.5	6.87 ± 0.46	0.10 ± 0.07	0.03 ± 0.02
									5.6	9.78 ± 0.16	< LD	< LD
									6.1	8.33 ± 0.17	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
									4.1	ND	0.31 ± 0.03	0.10 ± 0.02

* EC : eau chaude (45-50°C); EF : eau froide (20-22°C) ND: Non disponible

** [Cd]_i = 295 ± 17 mg/kg; [Pb]_i = 3104 ± 146 mg/kg

*** LD: limite de détection (Pb) = 0.009 mg/L; (Cd) = 0.002 mg/L

Tableau 3.2 Résultats des essais de lavages successifs sur la solubilisation du Pb en milieu basique

Essais	ST (%)	Eau	Lavage acide (nb)	Durée (min)	Enlèvement du Pb** (mg/kg)	pH final TCLP	TCLP*** (mg/L)	
							Cd	Pb
1	10	EF*	3	2	108.7 ± 7.4	6.8 ± 0.6	0.95 ± 0.03	0.07 ± 0.06
2	20	EF	3	2	94.2 ± 8.0	7.2 ± 0.1	0.64 ± 0.04	0.01 ± 0.01
3	30	EF	3	2	106.1 ± 7.3	7.7 ± 0.2	0.64 ± 0.15	0.02 ± 0.01
4	50	EF	3	2	65.2 ± 14.1	7.2 ± 0.2	0.97 ± 0.32	0.01 ± 0.01

* EF : eau froide (20-22 °C)

** [Pb]_i = 3104 ± 146 mg/kg

*** LD: limite de détection (Pb) = 0.009 mg/L; (Cd) = 0.002 mg/L

Tableau 3.3 Comparaison économique sommaire du procédé optimisé et du procédé de référence

Produits chimiques	Prix des réactifs (\$/kg)	Protocole de référence (PA1)		Protocole optimisé (PA15-PA18)	
		Masse (kg/t.c.t.)	Coût (\$/t.c.t.)	Masse (kg/t.c.t.)	Coût (\$/t.c.t.)
Eau	0.00023	91055	20.94	15128	3.48
Fe ³⁺ (FeCl ₃ à 11% Fe)	1.30	21.72	28.24	0	0.00
H ₂ SO ₄	0.10	268	26.80	226	22.60
Polymère	7.00	1.0	7.00	0.28	1.96
H ₃ PO ₄	0.82	0	0.00	8.55	7.01
Ca(OH) ₂	0.14	36	5.04	18	2.52
Total			88.02		37.57

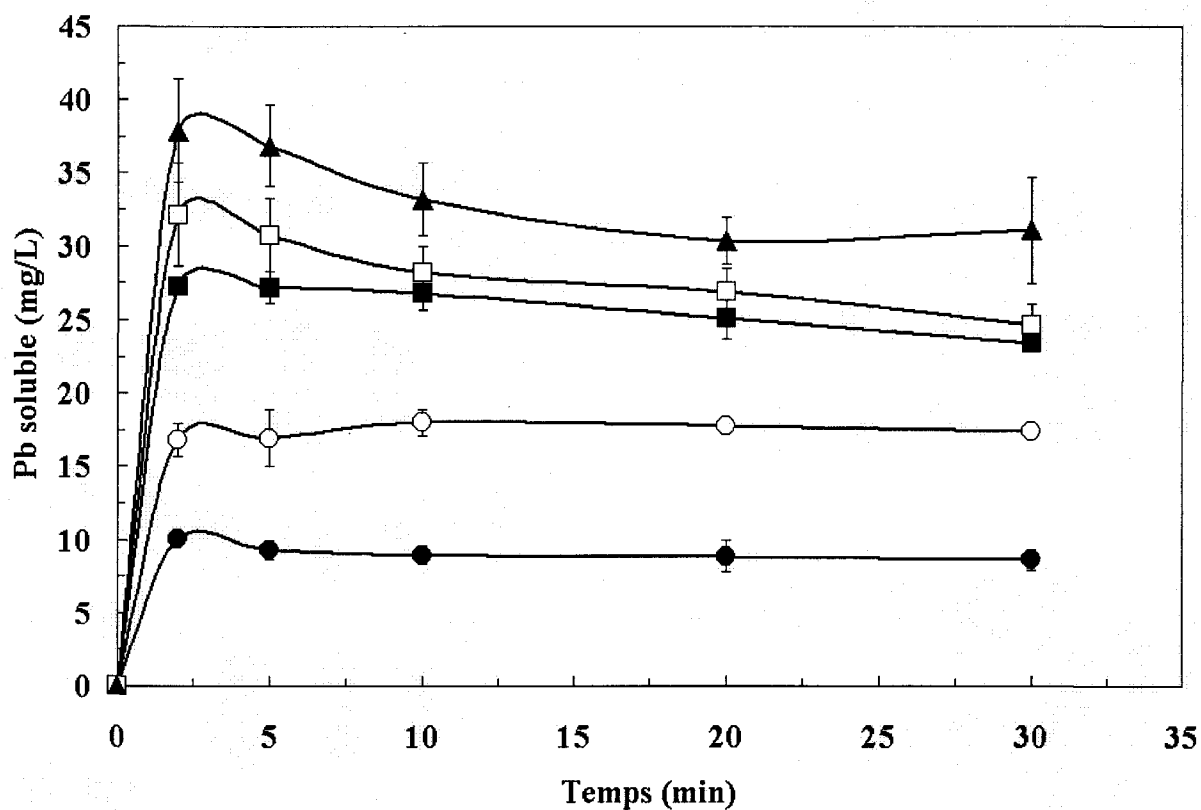


Figure 3.1 Variation du plomb en solution lors des essais de lixiviation en milieu basique pour différents ratios (p/v). Symboles: (●) 10% (p/v), (○) 20% (p/v), (■), 30% (p/v), (□) 40% (p/v), (▲) 50% (p/v)

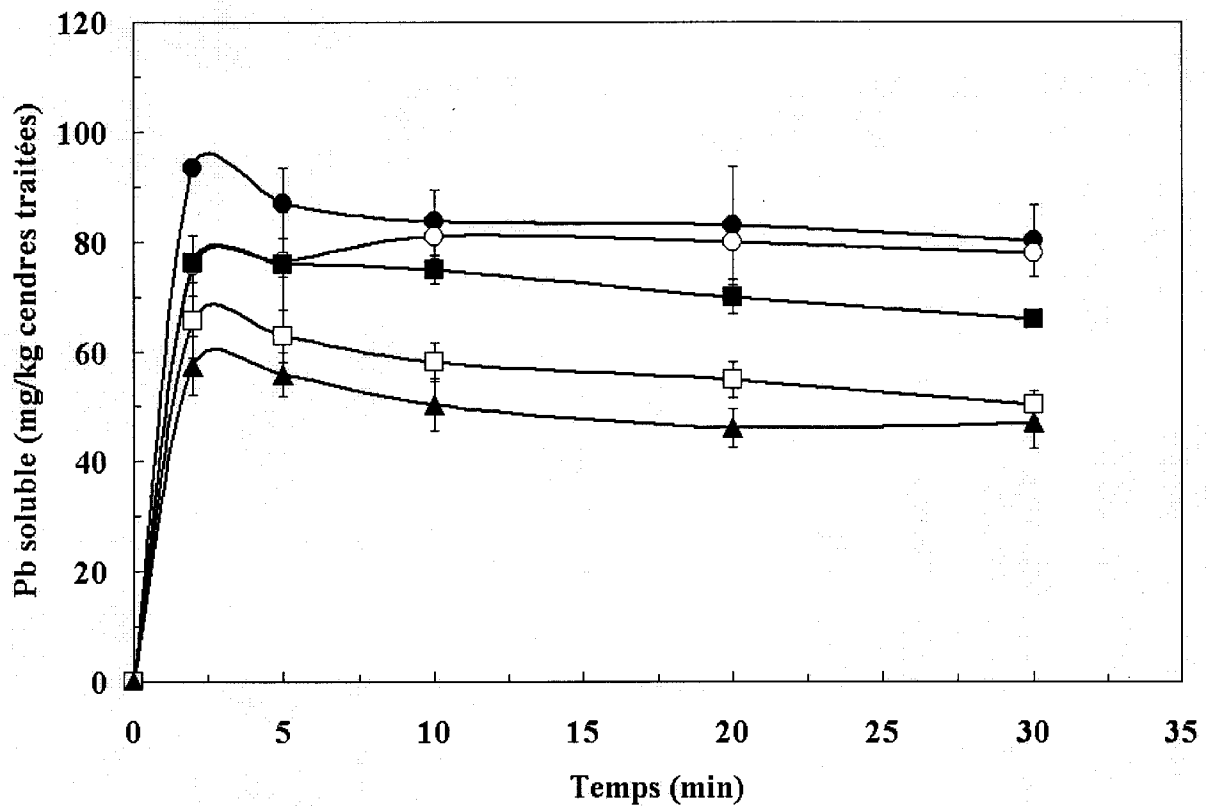


Figure 3.2 Variation de l'enlèvement du plomb lors des essais de lixiviation en milieu basique pour différents ratios (p/v). Symboles: (●) 10% (p/v), (○) 20% (p/v), (■), 30% (p/v), (□) 40% (p/v), (▲) 50% (p/v)

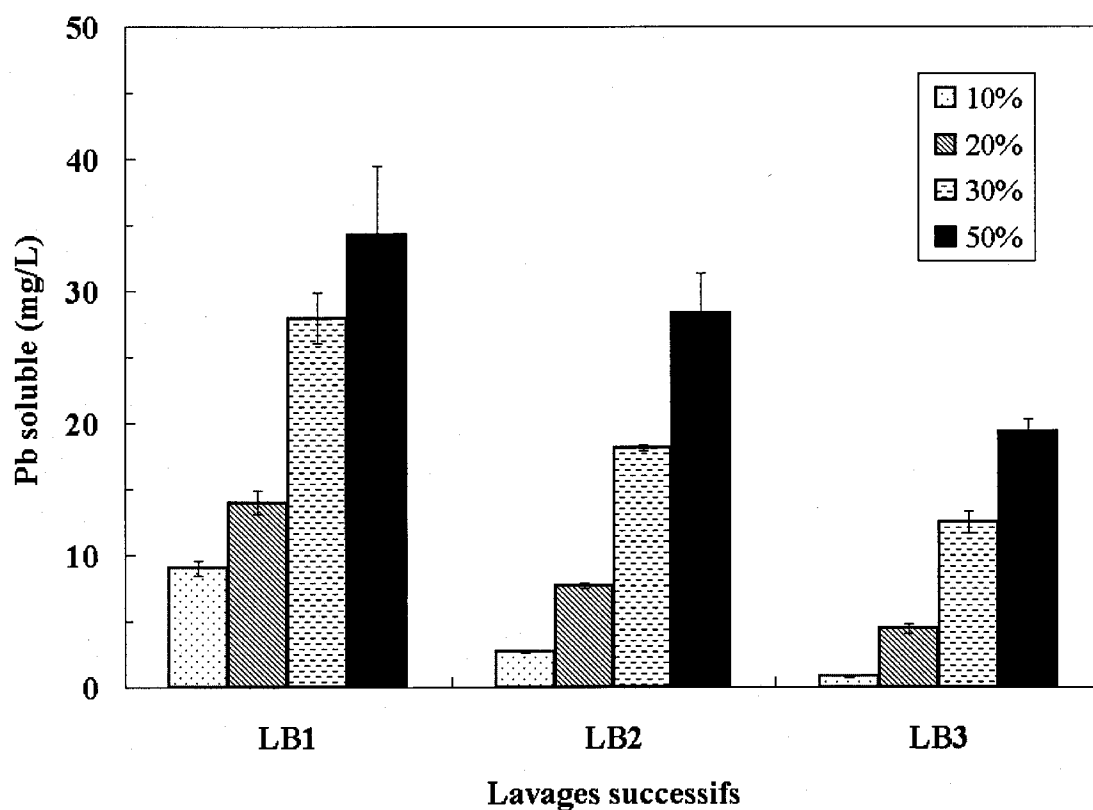


Figure 3.3 Variation du plomb en solution après 2 min lors des essais de lixiviation en milieu basique lors de trois lavages successifs. Symboles: LB1 (lavage basique no. 1), LB2 (lavage basique no. 2), LB3 (lavage basique no. 3)

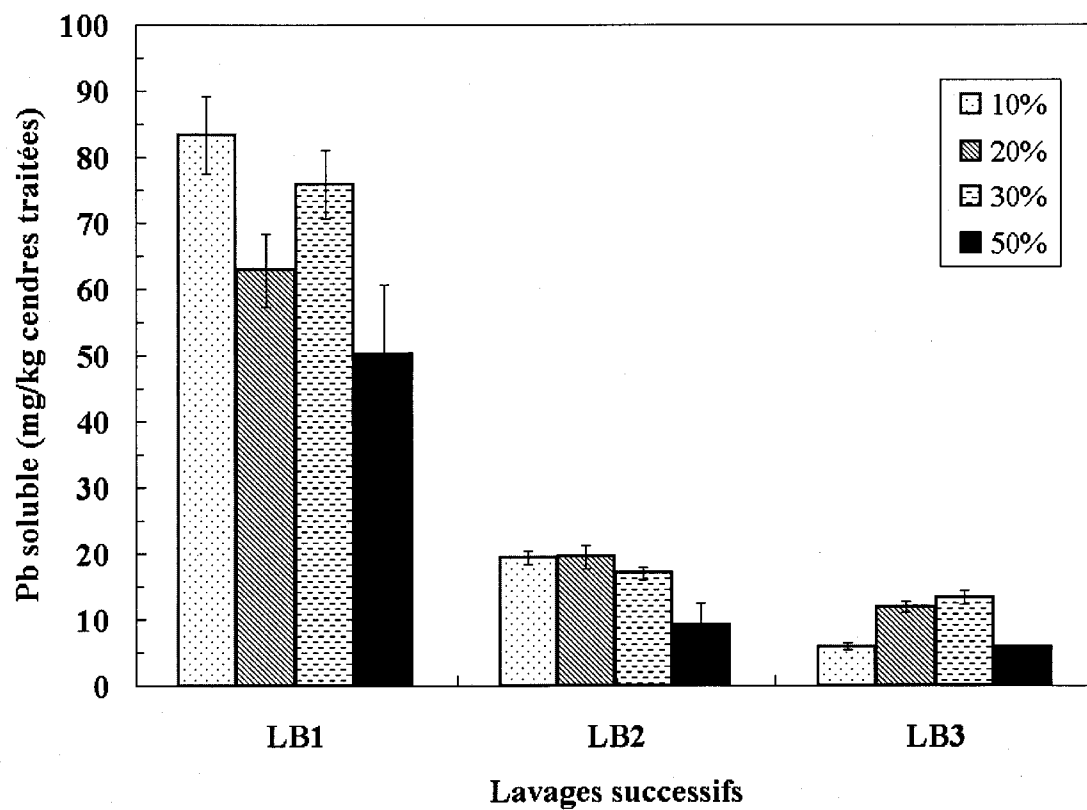


Figure 3.4 Variation de l'enlèvement du plomb après 2 min lors des essais de lixiviation en milieu basique lors de trois lavages successifs. Symboles: LB1 (lavage basique no. 1), LB2 (lavage basique no. 2), LB3 (lavage basique no. 3)

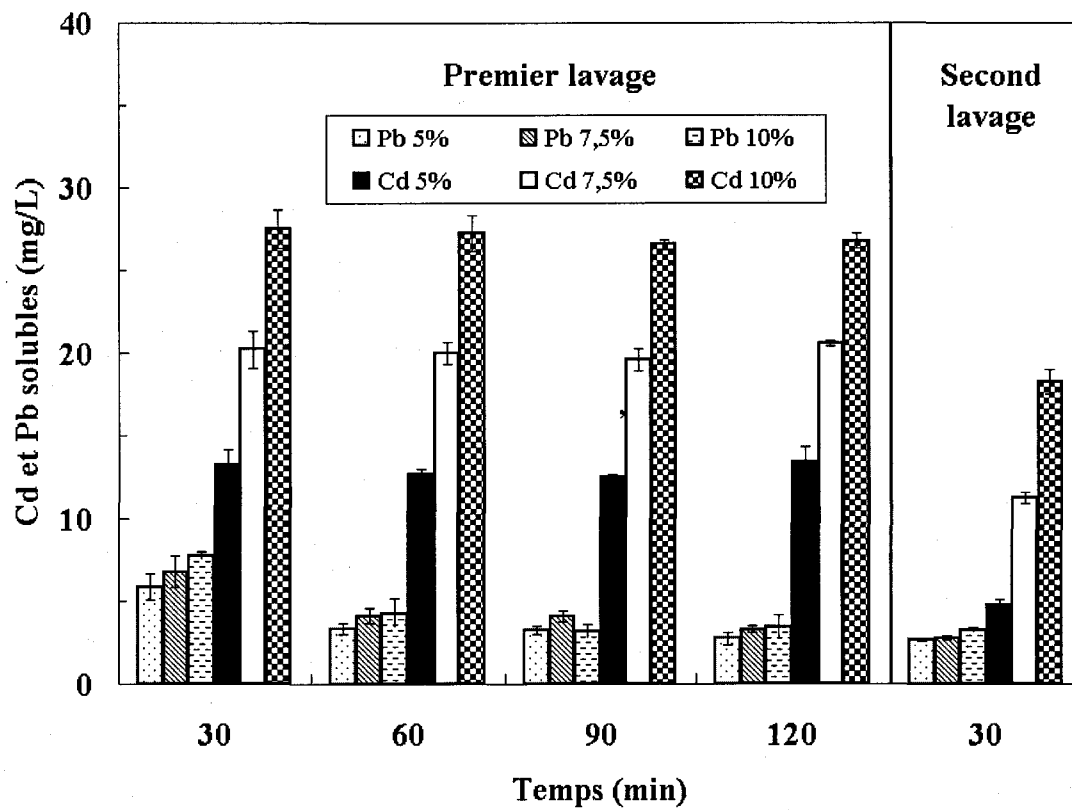


Figure 3.5 Cinétique du plomb et du cadmium solubilisés lors du premier lavage lors des essais de lixiviation acide comportant deux lavages successifs

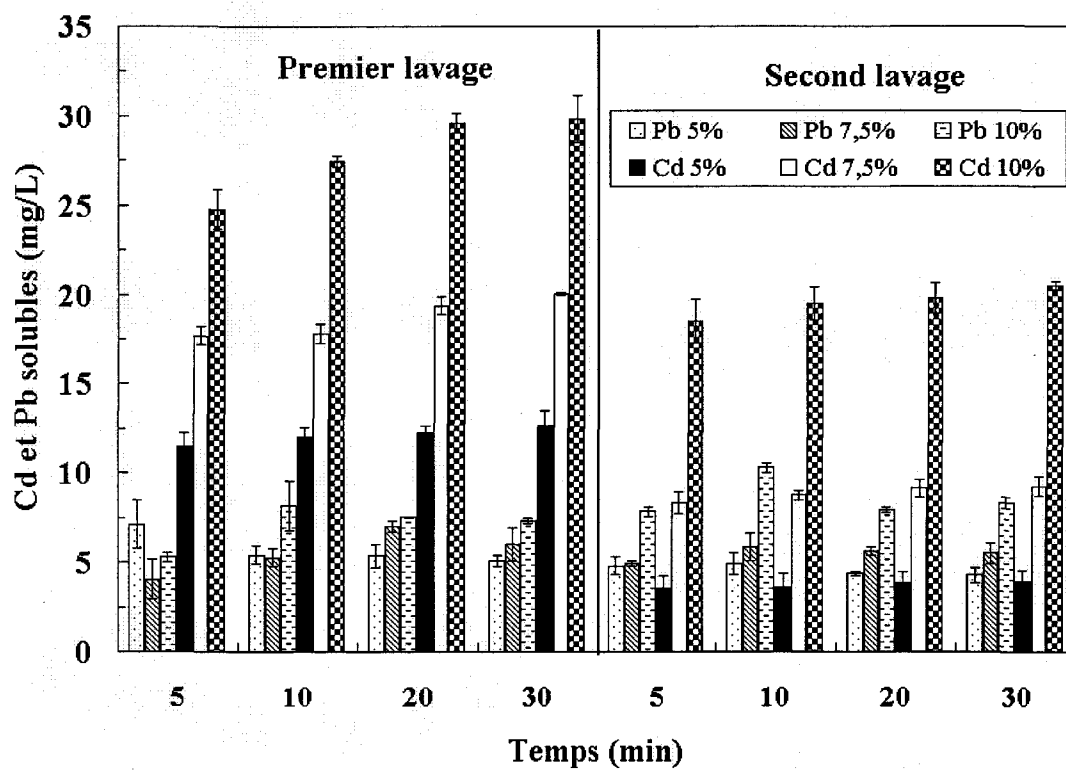


Figure 3.6 Cinétique resserrée du plomb et du cadmium solubilisés lors des essais de lixiviation acide comportant deux lavages successifs

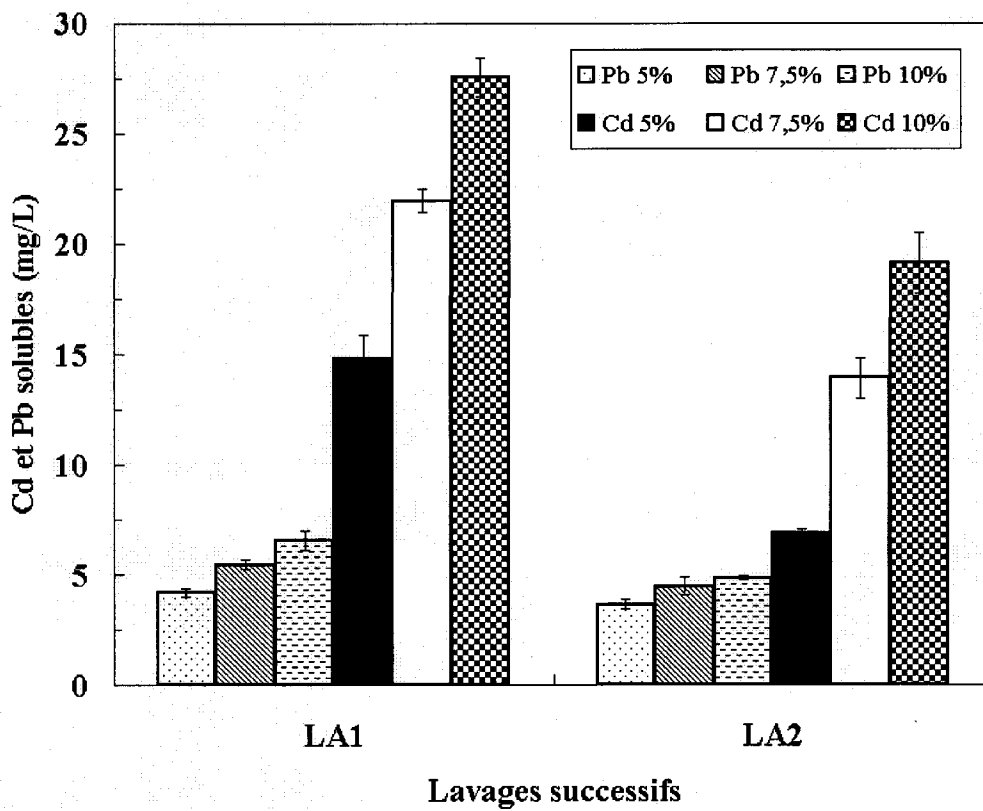


Figure 3.7 Variation du plomb et du cadmium en solution lors des essais de lixiviation comportant deux lavages acides à l'eau froide. Symboles: LA1 (lavage acide no. 1), LA2 (lavage acide no. 2)

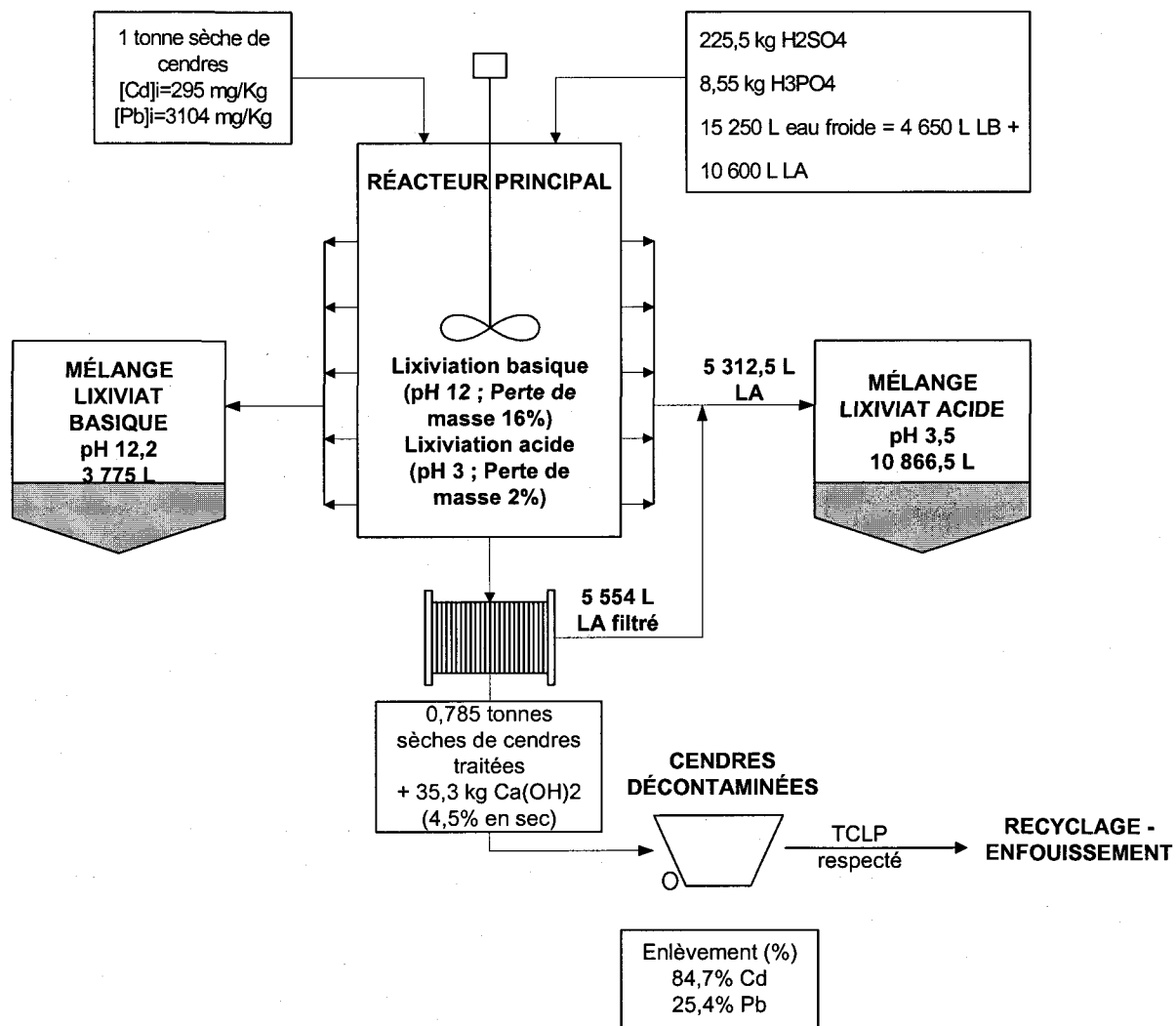


Figure 3.8 Bilan et schéma du procédé optimisé

CHAPITRE IV

4 OPTIMISATION DE LA PRÉCIPITATION DES MÉTAUX DES LIXIVIATS DE DÉCONTAMINATION DES CENDRES VOLANTES D'INCINÉRATEURS DE DÉCHETS

Le Chapitre 4 est constitué de l'article suivant : Levasseur B., J.F. Blais et G. Mercier (2003) Levasseur B., G. Mercier et J.F. Blais (2004) **Étude de la précipitation des métaux de lixiviats basiques de cendres volantes d'incinérateurs de déchets municipaux.** *Environmental Technology* (accepté le 26 novembre 2004).

**Étude de la précipitation des métaux de lixiviats de décontamination des cendres volantes
d'incinérateurs de déchets municipaux**

Study of the metal precipitation from decontamination leachates
of municipal wastes fly ash incinerators

BÉATRICE LEVASSEUR, JEAN-FRANÇOIS BLAIS* et GUY MERCIER

Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE),

Université du Québec, 490, rue de la Couronne,

Québec, QC, G1K 9A9, Canada

Courrier électronique : blaisjf@ete.inrs.ca

Tél: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600

Titre court : Précipitation des métaux de lixiviats de cendres

* Auteur à qui la correspondance doit être adressée

4.1 Résumé

Ce travail s'insère dans un projet visant l'élaboration d'un procédé de décontamination de cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux. L'étude a pour objectif d'étudier les précipitations sélective et totale des métaux présents dans les lixiviats de décontamination. Les options explorées comprennent : 1) l'utilisation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de NaOH pour la précipitation sélective (pH 5.0) et totale (pH 8.5) des métaux; 2) l'ajout de réactifs chimiques (H_3PO_4 , Na_2S et FeCl_3) testé sur une gamme de pH variant de 6.0 à pH 9.0. La décontamination par lixiviation basique puis acide a été réalisée selon des paramètres optimisés antérieurement. Ainsi, les cendres traitées respectaient les normes basées sur le test TCLP et lixiviaient peu lors du test SPLP. L'efficacité de la précipitation à pH 8.5 a été mise en évidence pour l'ensemble des métaux étudiés, avec des taux d'enlèvement \geq à 90% en utilisant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et \geq à 83% en utilisant NaOH . La précipitation sélective à pH 5.0 a donné des résultats intéressants pour certains métaux, tels que le Cr (\geq 97%), Al et Pb (entre 75 et 87%). Enfin, les essais réalisés à partir d'un ajout stœchiométrique de Na_2S ont permis de vérifier la précipitation du Cd (\geq 99%) et du Zn (\geq 71%) sous forme de sulfures (CdS et ZnS). Du point de vue économique, l'option la plus intéressante semble être la neutralisation des lixiviats à pH 7.0 avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ combinée à la recirculation des lixiviats traités au niveau des étapes de décontamination des cendres. Les coûts de la précipitation à pH 7.0 ont été estimés à 22.7 \$CAN tct⁻¹ avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$, contre 26.7 \$CAN tct⁻¹ avec NaOH .

Mots clés: Cendres volantes, lixiviation, métaux, TCLP, SPLP, enlèvement, précipitation

4.2 Abstract

This research work focuses on the development of a new process for the decontamination of municipal wastes incinerators fly ashes. The objective of this study was to evaluate different total and selective precipitation methods for metals removal from ash decontamination leachates. The tested options include 1) use of hydrated lime and caustic soda for selective (pH 5.0) and total (pH 8.5) metal precipitation; 2) addition of different chemicals (H_3PO_4 , Na_2S and FeCl_3) in a pH range from 6.0 to 9.0. Fly ash decontamination assays using alkaline and acid washing steps were initially performed using optimal conditions previously established. Treated fly ashes respected the standards based on the TCLP leaching test for all studied metals and SPLP. Total metal precipitation tests carried at pH 8.5 achieve removal yields for all metals $\geq 90\%$ using hydrated lime and $\geq 83\%$ using caustic soda. Selective precipitation tests alone at pH 5.0 show removal yields $\geq 97\%$ for Cr and between 75 and 87% for Al and Pb. Moreover, assays carried out using a stoichiometric addition of Na_2S have allowed the separation of Cd ($\geq 99\%$) and Zn ($\geq 71\%$) as metal sulphides (CdS and ZnS). From an economical point of view, the most interesting option seems to be the leachates neutralization at pH 7.0 using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ combined to the reuse of the treated leachates in the fly ash leaching steps. Metal precipitation cost at pH 7.0 has been estimated to 22.7 CAN\$ tct^{-1} using $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and to 26.7 CAN\$ tct^{-1} using NaOH.

Key words: fly ash, leaching, metals, TCLP, SPLP, removal, precipitation

4.3 Introduction

L'incinération des déchets municipaux génère deux classes de déchets, le mâchefer (cendres de grilles) et les résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA). Le mâchefer représente entre 80 et 90% de la masse totale des résidus d'incinération des déchets. Il est relativement inerte, amorphe, peu soluble et les métaux y sont difficilement lixiviables [1-2]. Ces propriétés caractérisent habituellement le mâchefer comme étant des déchets non dangereux, facilitant davantage sa gestion [3-6].

Quand aux RCPA, comprenant les cendres volantes (chaudières et électrofiltres) et les chaux usées, ils sont en bonne partie solubles et contiennent des teneurs élevées en contaminants sous formes de sulfates, sulfures et chlorures [4, 7-8]. La composition minéralogique a été très largement étudiée. Les formes principales retrouvées sont CaSO_4 , KCl , NaCl , et CaCl_2 (teneur élevée dans les chaux usées) [9]. La présence d'autres formes comme des oxydes et des phosphates a été établie, mais ce de façon théorique [10].

Les RCPA, dont la production annuelle en Amérique du nord est évaluée à plus de 1.5 millions de tonnes métriques, sont la plupart du temps considérés comme des déchets dangereux [11-12]. Les normes relatives au Cd et au Pb, issues du règlement sur les matières dangereuses en vertu de la loi sur la qualité de l'environnement au Québec [13], sont basées sur le test de lixiviation TCLP et sont respectivement de : $[\text{Cd}] = 0.5 \text{ mg Cd l}^{-1}$ et $[\text{Pb}] = 5 \text{ mg Pb l}^{-1}$. Par exemple, à l'incinérateur de la ville de Québec, il a été observé au cours des dix dernières années des dépassements réguliers, sur les normes du Cd, du Pb et du Hg lors de l'application du test TCLP.

Les différents modes de gestion des RCPA les plus couramment rencontrés sont : la vitrification, l'enfouissement sanitaire [14-18] et la stabilisation chimique avec des agents tels que les phosphates, les sulfures, la chaux, le sulfate ferreux, les argiles, le ciment, le bitume et les carbonates [19-20]. Une autre approche envisageable consiste en la décontamination des RCPA par enlèvement des métaux potentiellement dangereux à l'aide de procédés de lixiviation chimique. Des travaux de recherches menés antérieurement à l'Institut National de Recherche Scientifique (INRS-ETE, Québec, Canada) en partenariat avec la société Alex Environnement inc (filiale de SITA), ont permis le développement d'un procédé chimique de décontamination

des chaux usées [21]. Plus récemment, le procédé de lixiviation a été amélioré afin de décontaminer un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres [22]. Ce procédé de lixiviation permet d'extraire jusqu'à 85% du Cd et 25% du Pb total contenu dans les cendres initialement et plus de 80% du Pb lixiviable par le test TCLP et ce, de manière très compétitive du point de vue des coûts d'opération.

Néanmoins, s'il est possible de décontaminer les cendres, la production des lixiviats générés, reste un point majeur à étudier du fait de leurs fortes concentrations métalliques. Dans l'optique de réaliser un procédé de décontamination apportant une solution globale et finale, il paraissait évident d'intégrer une deuxième phase de recherche. La présente étude a donc pour but d'étudier la précipitation des métaux contenus dans des lixiviats de cendres d'incinérateur urbain (chaudières et électrofiltres) selon différents paramètres (TCLP, réactifs, pH) tout en visant de faibles coûts d'exploitation.

4.4 Matériels et méthodes

4.4.1 Échantillonnage et caractérisation des cendres volantes

Le mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres provient de l'incinérateur de déchets municipaux de la ville de Québec. L'échantillonnage (39% chaudières + 61% électrofiltres) a été effectué en mai 2002 dans des barils hermétiques en métal de 210 L couverts d'une couche de peinture de protection à l'intérieur. Des sous-échantillons ont été soumis au test TCLP afin d'en déterminer le caractère dangereux et au test SPLP afin d'étudier leur potentiel de lixiviation au contact de pluies acides synthétiques. Les teneurs initiales en métaux et cations majeurs ont été établies après dissolution totale des cendres dans les acides forts HF, HNO₃ et HClO₄, selon la méthode No. 3030I décrite dans APHA *et al.* [23]. Les teneurs finales, après traitement des cendres ont été déterminées avec la même méthode afin de calculer les pourcentages d'extraction du Pb et du Cd. Les échantillons digérés ont été redissous dans de l'eau comprenant 5% (v v⁻¹) d'acide nitrique concentré (HNO₃, réactif ACS). La validité de cette méthode [23] a été vérifiée par la digestion en parallèle et en triplicata d'échantillons certifiés (PACS 2 : sédiments marins ; ASH No. 3, numéro de catalogue CRMO-19-050, numéro de lot Y019a, RTC, Laramie, États-Unis).

4.4.2 Tests de lixiviation TCLP et SPLP

Les tests TCLP et SPLP ont été appliqués respectivement selon les méthodes 1311 et 1312 de l'Agence de Protection Environnementale des États-Unis [24-25].

4.4.3 Lixiviations basique et acide

La Figure 4.1 présente le détail expérimental de la phase de décontamination des cendres comportant plusieurs étapes successives de lixiviation (basique et acide). Les lixiviations ont été réalisées dans des réacteurs à chicanes de 40 l (volume utile) afin de récupérer un volume final de lixiviat conséquent, possédant les mêmes caractéristiques.

Les lixiviations basiques puis acides ont été réalisées selon des paramètres optimums obtenus lors d'une étude antérieure [22]. La lixiviation basique comportait trois lavages à l'eau froide du

robinet ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) durant 2 min avec une teneur en solides de 30% (p v^{-1}). Les lixiviats obtenus en mélangeant les cendres à l'eau du robinet sont caractérisés par un pH basique moyen de 12. Les phases solides et liquides ont été séparées par ajout d'un polymère anionique (Percol E10, Allied Colloids, préparé à 1 g l^{-1} et dosé à 10 ml l^{-1} de lixiviat) suivi d'une décantation de 30 min. La lixiviation acide réalisée à pH 3 par ajout de H_2SO_4 (réactif ACS) dans le mélange cendres et eau, comportait deux lavages de 30 min avec une teneur en solides de 10% (p v^{-1}). La séparation des phases solides et liquides a été effectuée de manière similaire, mais avec ajout d'un polymère cationique (Percol 789, Allied Colloids), suivi d'une décantation de 60 min. L'agitation était assurée à l'aide d'un mélangeur (Caframo RZR50) tournant à une vitesse de 300 rpm. Chaque volume d'eau ajouté a été mesuré avec un bécher de 10 l et un cylindre de 2 l. Les différents lixiviats basiques et acides ont été collectés à l'aide d'une pompe, puis stockés dans deux réservoirs séparés. Ainsi, deux mélanges de lixiviat ont été récupérés pour réaliser la phase de précipitation, soit un mélange de lixiviat basique (MLB) et un mélange de lixiviat acide (MLA). La lixiviation des métaux a été suivie pour chacun des lavages basiques et acides par échantillonnage de 20 ml de lixiviat. Les cendres traitées ont ensuite été filtrées sur une membrane Whatman No. 4 (porosité de 15-20 μm) avant d'être stabilisées et neutralisées. Des mesures de solides totaux ont été réalisées sur les cendres après la filtration. Au total, deux masses de 3 kg de cendres (mai 2002) ont été décontaminées donnant les duplicata I et I'. Le Tableau 4.1 résume l'ensemble des mesures relatives au duplicata I et I'.

4.4.4 Stabilisation et neutralisation des cendres traitées

La stabilisation des cendres a été réalisée par agitation manuelle en ajoutant 0.95% (base sèche) de H_3PO_4 (85%, réactif ACS) dans le gâteau avec un temps de réaction de 15 min. Suite à la stabilisation, la neutralisation à la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (ACP Chemical, Montréal, Canada) a été réalisée par différents ajouts, soit 4%, 4.5% et 5% (base sèche) dans le gâteau et brassé manuellement. Les pourcentages sont exposés au Tableau 4.1.

4.4.5 Précipitation des métaux contenus dans le mélange des lixiviats basiques et acides

Pour chaque test de précipitation, réalisé à plus petite échelle (4 l), les volumes MLB et MLA à prélever ont été calculés de manière à respecter les proportions recueillies à l'échelle du réacteur

de 40 l, soit pour le duplicata I : 5.8 l de MLB (pH 12.0) et 31.5 l de MLA (pH 3.0) et pour le duplicata I' : 8.2 l de MLB (pH 12.0) et 29.6 l de MLA (pH 3.4).

La première série d'essais a été réalisée sur le mélange MLB et MLA provenant du duplicata I et regroupant les précipitations suivantes : (i) Essais 1 et 2 : addition d'un lait de chaux (préparé à 20 g l^{-1}) pour augmenter le pH initial du mélange à pH 5.0 (E1) et un second essai à pH 8.5 (E2); (ii) Essais 3 et 4 : addition d'une solution de soude (10 N NaOH) à pH 5.0 (E3) et à pH 8.5 (E4); (iii) Essai 5 : ajout de chlorure ferrique (FeCl_3), dosé à $100 \text{ mg Fe total l}^{-1}$ de lixiviat suivi de l'addition d'une solution de soude (10 N NaOH) jusqu'à pH 5.0 (E5).

L'addition de la base a été réalisée en deux étapes, soit une **phase d'ajustement** de 20 min pour atteindre les pH désirés et une **phase de stabilisation** de 30 min. L'agitation était assurée par une hélice tournant à 100 rpm. La stabilisation a été suivie d'une **phase de décantation** de 24 h. Les concentrations de métaux en solution ont été déterminées lors de la phase de décantation et ce, aux temps: 0.5, 1, 2 et 24 h. Les précipités formés au bout de 24 h ont été filtrés sur membrane Whatman No. 4, puis séchés à l'étuve (60°C) durant 12 h. Les concentrations métalliques (mg métal l^{-1} de lixiviat) ont été suivies tout au long des étapes par un échantillonnage de 20 ml de surnageant.

La deuxième série d'essais a été réalisée sur le mélange MLB et MLA provenant du duplicata I' et regroupant les précipitations suivantes : (i) Essais 6 à 9 : ajout stœchiométrique de H_3PO_4 (85%, réactif ACS), selon le nombre de moles de Al(III), Cd(II), Pb(II) et Zn(II) présentes dans 4 l de lixiviat, soit 8.00 g suivi de l'addition d'une solution de NaOH (10 N) et ce, à quatre pH différents, soit pH 9.0 (E6), pH 8.0 (E7), pH 7.0 (E8), pH 6.0 (E9); (ii) Essais 10 à 13 : addition d'une solution de NaOH (10 N) à pH 5.5 suivi d'un ajout stœchiométrique de Na_2S , selon le nombre de moles de Cd(II), Pb(II), Zn(II) présentes dans 4 l de lixiviat, soit 2.65 g Na_2S dans 100 ml d'eau distillée dégazée sous azote et suivie d'une précipitation avec une solution de NaOH (10 N) pour quatre pH différents (pH 9.0 (E10), pH 8.0 (E11), pH 7.0 (E12), pH 6.0 (E13)). Les étapes d'ajustement et de stabilisation du pH sont identiques aux essais précédents, ainsi que les décantations et filtrations.

4.4.6 Mesures analytiques

Toutes les lectures de pH (électrode Beckman STAR à référence interne Ag/AgCl double jonction) et de potentiel d'oxydo-réduction (POR) (électrode Cole Parmer en platine) ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre Fischer Accumet 805 MP. À pH basique, l'étalonnage a été effectué aux pH 9.00, 10.00 et 12.25 et à pH acide aux pH 2.00, 4.00 et 7.00. Les solides totaux ont été déterminés en triplicata selon la méthode 2504B décrite dans APHA *et al.* [23]. Les échantillons de solubles ont été filtrés sous vide à l'aide d'une membrane Whatman 934-AH (porosité de 1.5 μm , Whatman International Ltd, Maidstone, Angleterre) puis conservés dans une matrice de 5% (v v⁻¹) HNO₃ (98%, réactif ACS). L'analyse des métaux a été effectuée par spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP-AES) à l'aide d'un appareil de marque Varian, modèle Vista AX et contrôlée à l'aide d'une solution multi-élémentaire certifiée (Standard multi-éléments, SCP Science, Lasalle, Canada). (LDQ (mg l⁻¹) : 0.09 (Cd) et 0.68 (Pb) ; IR (mg l⁻¹) : 0.028 (Cd) et 0.204 (Pb)).

4.5 Resultats et discussion

4.5.1 Lixiviation et décontamination des cendres

La décontamination des cendres a été réalisée selon les mêmes paramètres optimums, issus de recherche antérieure [22]. Cependant, elles ont été réalisées à plus grande échelle, passant de la décontamination de 200 g cendres à 3000 g pour cette étude. Cette variation de la masse traitée était nécessaire à l'obtention d'un plus grand volume de lixiviat et a permis de valider certains paramètres aux différents stades du procédé (solubilisation et enlèvement des métaux, décantation, stabilisation des cendres traitées) à une échelle 10 fois supérieure.

Le Tableau 4.1 présente les résultats obtenus pour les duplicata I et I' portant sur la décontamination des cendres. L'enlèvement du Cd est du même ordre de grandeur pour les duplicata I et I' ($73.0 \pm 2.6\%$ pour I', $80.5 \pm 0.1\%$ pour I). L'enlèvement du Pb est également similaire pour I' et I. En comparant les taux d'extraction des essais en bécher (84.7% Cd et 24.7% Pb) [22] avec les moyennes des taux d'extraction de I et I' (76.8% Cd et 14.5% Pb), on note une diminution de 10% lors de la décontamination à plus grande échelle, celle-ci pourrait être attribuée à différents paramètres, tel qu'une décantation moins efficace, une répartition spatiale des métaux dans le mélange des cendres très hétérogène, ou encore, au pourcentage d'erreur (20%) accordé de manière générale à ce type de manipulations expérimentales.

D'autre part, les concentrations en Cd et en Pb solubilisés ont permis de confirmer à plus grande échelle le caractère amphotère du Pb et la solubilisation du Cd en milieu acide [22, 26-29]. De plus, le procédé a été validé au moyen du test TCLP. Les valeurs obtenues pour le Cd ($0.44 \pm 0.77 \text{ mg l}^{-1}$ I et $0.45 \pm 0.05 \text{ mg l}^{-1}$ I') sont près de la limite de la valeur normée ($[\text{Cd}] = 0.5 \text{ mg l}^{-1}$) peuvent être abaissées par addition supplémentaire de chaux. En effet, un ajout de 5% permet de ramener ces valeurs nettement en dessous de la norme, avec $0.27 \pm 0.11 \text{ mg Cd l}^{-1}$. Les valeurs obtenues pour le test SPLP sont également très satisfaisantes, puisqu'elles sont inférieures à 0.002 mg l^{-1} pour le Cd et inférieures à 0.02 mg l^{-1} pour le Pb, ce qui démontre la faible disponibilité des métaux dans les cendres traitées soumises aux pluies acides.

4.5.2 Précipitation des métaux

4.5.2.1 Utilisation des bases $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et NaOH

L'objectif recherché pour cette deuxième phase expérimentale consistait à traiter les mélanges MLB et MLA par précipitation des métaux, en vue de réutiliser le lixiviat traité, ou encore, d'en rejeter une partie à l'égout. Ces recherches ont été menées en maximisant l'aspect économique des opérations. Les normes relatives à la réglementation pour le rejet à l'égout d'effluents industriels de la ville de Québec [30] sont : $[\text{Cd}] \leq 2 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{Cr}] \leq 5 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{Cu}] \leq 5 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{Ni}] \leq 5 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{Pb}] \leq 2 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{Zn}] \leq 10 \text{ mg l}^{-1}$. Le règlement ne stipule aucune norme concernant le rejet à l'égout de sels (Na^+ , Ca^{2+} , K^+). Le Tableau 4.2 présente les résultats obtenus pour les essais de précipitation correspondant aux deux bases ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ et NaOH) et réalisés à deux pH (pH 5.0 et 8.5), ainsi que l'ajout de FeCl_3 .

Un essai contrôle (ESC1) a été réalisé sans ajout de produit chimique sur les mélanges MLB et MLA avec un pH moyen de 3.8. Cet essai ne démontre aucune précipitation des métaux. Du fait de la très faible variation des métaux en solution au cours des 24 h de décantation, il a été décidé de présenter les résultats au temps $t = 2 \text{ h}$, ce qui reflète davantage les temps de décantation utilisés à l'échelle industrielle. Pour l'ensemble des précipitations totales à pH 8.5, les résultats obtenus après stabilisation pour les deux bases testées sont sensiblement les mêmes avec des concentrations métalliques en solution légèrement plus faibles pour le lait de chaux. Cette diminution des métaux en solution après stabilisation donne des rendements d'enlèvement \geq à 90% pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et \geq à 83% pour NaOH .

Les précipitations partielles à pH 5.0 ont donné des résultats plus nuancés. On peut observer une diminution plus ou moins importante des concentrations métalliques après stabilisation, donnant des rendements d'extraction $\geq 97\%$ pour le Cr, et compris entre 75% et 87% pour l'Al et le Pb. L'enlèvement du Cd, du Ni et du Zn est minime, avec des rendements d'enlèvement \leq à 4.8%. Pour un même pH, la base utilisée n'influence pas de manière significative l'enlèvement des métaux. En effet, les concentrations métalliques après stabilisation varient dans le même sens avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou NaOH et ce, pour l'ensemble des métaux. Pour la suite de l'étude, il

conviendra donc de vérifier l'influence de la base utilisée sur la masse de résidu métallique produit et, par conséquent, sur le coût de gestion des différents résidus.

4.5.2.2 Utilisation du chlorure ferrique et du NaOH

Le chlorure ferrique est un produit chimique couramment utilisé en assainissement des eaux en tant qu'agent coagulant. L'essai E5 à pH 5.0, comprenant un ajout de FeCl_3 , dosé à 100 mg de fer total par litre de lixiviat, dont les résultats sont présentés au Tableau 4.2, n'a toutefois pas donné les effets escomptés. Selon les travaux de Couillard et Mercier [31], la présence d'ions ferriques (Fe^{3+}) combinée à une augmentation de pH permettrait de former des floccs d'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sur lesquels s'adsorbent (ou co-précipitent) une partie des métaux en solution [32]. La formation du précipité a bien été observée, démontrant ainsi la formation des floccs de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Cependant, seules les concentrations en Al et en Pb ont diminué donnant des rendements d'enlèvement de 76% pour l'Al et 80% pour le Pb.

4.5.2.3 Utilisation du H_3PO_4 , du Na_2S et du NaOH

Le Tableau 4.3 présente les résultats obtenus pour les essais sur la précipitation de différents métaux réalisés par ajout d'agent chimique (H_3PO_4 et Na_2S) sur une gamme de pH variant de 6.0 à 9.0. Cet ajout stoechiométrique a été calculé en fonction du nombre total de moles de Al, Cd, Pb et Zn contenu dans 4 l des mélanges MLB et MLA, provenant du duplicata I'. L'intérêt de ces essais portait sur l'étude de la précipitation de ces métaux sous différentes formes comme : AlPO_4 , $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, CdS, PbS, ZnS, des hydroxydes métalliques et les différentes formes de minéraux de la famille des apatites [33-34] en fonction du pH et d'étudier adéquatement l'aspect économique par rapport à la réutilisation du lixiviat traité et la gestion du résidu métallique produit.

Une chute significative du pH a été observée lors de chacun des essais (pH 6.0, 7.0, 8.0 et 9.0) réalisés avec addition de H_3PO_4 . En effet, l'ajout de H_3PO_4 dans le mélange des lixiviats (MLA+MLB) au pH initial de 4.2 a fait baisser celui-ci à un pH moyen de 2.4. Les concentrations en métaux solubles avant et après l'ajout de H_3PO_4 montrent une augmentation de l'Al en solution passant de 178 mg l^{-1} à une moyenne de 233 mg l^{-1} dans le mélange, contrairement aux autres métaux qui sont demeurés plus stables. Cette augmentation en solution

de Al pourrait provenir d'espèces complexées plus solubles à pH 2.4 qu'à pH 4.1. Une réduction des concentrations de certains métaux (Al, Cd, Ni et Zn) en solution a été observée avec l'accroissement du pH de précipitation de 6.0 à 9.0. Dans le cas du Cr, Cu et Pb, les concentrations en solution sont demeurées très faibles et approximativement les mêmes, indépendamment de la valeur du pH (6.0 à 9.0).

L'effet d'un ajout de Na₂S à pH 5.5 (NaOH) est significatif pour l'ensemble des métaux, mis à part le Ni avec des rendements d'enlèvement variant de 5.4 à 10.7%. Les concentrations de métaux dans le lixiviat (MLB+MLA) amené à pH 5.5 et additionné de Na₂S ont diminué fortement, avec des rendements d'enlèvement ≥ 98% Cd, ≥ 86% Cu, ≥ 65.2% Pb et ≥ 71% Zn. La précipitation des métaux sous forme de sulfures métalliques (CdS, CuS, PbS et ZnS) a été vérifiée à l'aide de la simulation S2. Malgré des taux d'enlèvement intéressants, cette option ne semble pas intéressante à cause des risques de production de H₂S à pH acide.

Le Tableau 4.3 indique, d'autre part, une plus grande solubilisation de l'Al et du Zn lors de la stabilisation à pH 6 qu'à pH 7, 8 ou 9. L'hypothèse avancée est la suivante; le sulfure d'hydrogène est en fait un acide di-protonique dont la dissociation complète se fait selon les équations suivantes :



Selon le principe de le Châtelier, une augmentation de la concentration en ion H⁺ mènera à un déplacement de l'équilibre vers la gauche donc se répercutera par une moindre concentration en ion S²⁻. La plus faible concentration en solution de S²⁻ favorisera le déplacement de l'équilibre vers la droite dans l'équation (iii), donc à une augmentation de la solubilité de M²⁺ qui est visible au Tableau 4.3 (pH 6 et 7) pour le Ni, le Pb et, plus encore, pour le Zn.



D'autre part, la plus grande solubilisation de l'Al à pH 6 qu'à pH 7, 8 ou 9 pourrait être attribuée à la diminution des ions OH⁻, laquelle conduirait à la formation d'hydroxyde d'aluminium en plus faible concentration.

4.5.2.4 Simulations avec MINEQL⁺

Afin de vérifier la validité thermodynamique de la formation des sulfures métalliques et la présence éventuelle d'autres espèces formées, trois simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel MINEQL⁺ version 4.5 (Environmental Research Software, Hallowell, ME, États-Unis).

Le Tableau 4.4 présente les résultats de trois simulations à savoir : (i) première simulation (S1) portant sur les espèces contenues dans le lixiviat (L1 = MLB+MLA) à pH 5.57, (ii) deuxième simulation (S2) sur le lixiviat (L2 = L1 + NaOH) avec ajout de Na₂S (à pH 4.67), (iii) troisième simulation (S3) sur le lixiviat (L2) avec ajout de Na₂S à pH 7.09. Les résultats obtenus par simulation représente le rapport de l'espèce considérée (forme dans laquelle un métal (M²⁺) peut s'associer) sur le total de toutes les espèces solubles ($[M^{2+}]_{\text{total}}$). Ces résultats ont pu être comparés aux résultats expérimentaux représentés par le rapport de la concentration en précipité formé (forme solide) sur la concentration en $[M^{2+}]_{\text{total}}$.

S1 : Pour les espèces en solution avant ajout de Na₂S, la simulation montre que la formation à 100% d'un précipité de AlO(OH) (diaspore) est thermodynamiquement possible. Un simple calcul avec la concentration de Al (3.9×10^{-7} M) calculée par le logiciel et le K_{ps} de Al(OH)₃ ($10^{-33.5}$) [39] permet aussi de conclure que ce précipité, plus fréquemment rencontré, peut aussi se former. Cette observation est également visible au niveau des résultats obtenus expérimentalement, puisque l'on passe d'une concentration de [Al] = 6.8×10^{-3} M à 1.4×10^{-3} M, correspondant à un rendement de précipitation de 79.7%. Le Pb apparaît également sous forme d'un solide, la pyromorphite (Pb₅(PO₄)₃Cl) avec un pourcentage de 99.4%. Ce résultat est comparable aux résultats expérimentaux puisque l'on note une variation du Pb en solution passant de [Pb] = 8.9×10^{-5} M à 1.3×10^{-5} M, correspondant à 85.7% de précipitation. Pour le cadmium et le zinc, la simulation présente ces deux métaux essentiellement sous forme ionique et complexée, avec des concentrations totales de 1.2×10^{-4} M Cd et de 8.6×10^{-3} M Zn, lesquelles sont très proches de celles obtenues expérimentalement (1.1×10^{-4} M Cd et 7.9×10^{-3} M Zn). Pour le Cu, la simulation ne prédit pas de forme solide contrairement aux résultats obtenus expérimentalement (rendement de précipitation de 51.5%). La concentration totale simulée pour le Cu est égale à 7.4×10^{-5} M, comparativement à celle obtenue expérimentalement (3.6×10^{-5} M Cu).

S2 : L'hypothèse émise de précipiter les métaux sous formes de sulfures métalliques, avec un ajout de Na_2S , a été vérifiée avec les résultats de la deuxième simulation à l'exception du Cu. En effet, la simulation prédit essentiellement les formes CdS, PbS et ZnS pour le Cd le Pb et le Zn avec des pourcentages respectifs de 99.9%, 98.4% et 100%. Ces résultats sont confirmés expérimentalement avec des pourcentages de précipitation de 99% (Cd), 84.5% (Pb) et 71.1% (Zn). Pour le Cu, la simulation le présente sous une forme solide différente de celle envisagée (CuS), puisqu'il s'agit de la forme chalcopryrite (CuFeS_2) avec un pourcentage de 100%. Le pourcentage expérimental de précipitation du Cu est très proche de la valeur simulée puisqu'il atteint 96.5%. Seuls les résultats concernant le pourcentage de la forme de Al diffèrent entre la simulation et l'essai. En effet, la simulation prédit la présence de Al sous forme de $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (alunite) à 99.9%, tandis que le pourcentage expérimental de précipitation est de 0% avec une concentration en Al soluble avant et après ajout de Na_2S passant de $[\text{Al}^{3+}] = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ à $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$. La précipitation de l'alunite n'aurait donc pas eu le temps de se faire.

S3 : Dans l'ensemble, la troisième simulation correspondant à l'ajout de Na_2S avec un pH de 7.09 montre une diminution des sulfures métalliques formés (CdS 62.2%, PbS 93.5%, ZnS 99.1%) comparativement aux résultats de la simulation précédente. Cette diminution des espèces solides est accompagnée par une augmentation des espèces ioniques en solution sous formes de $\text{Cd}(\text{HS})_4^{2-}$ pour le Cd et $\text{Pb}(\text{HS})_3^-$ pour le Pb. Le calcul effectué par le logiciel prévoit 36.9% du Cd sous sa forme soluble correspondant à 4.9 mg Cd l^{-1} , alors que la valeur expérimentale est de $0.03 \text{ mg Cd l}^{-1}$ (Tableau 4.3, essai E14, pH 7.1) soit 1% du Cd sous forme soluble. Cette différence pourrait être attribuable à certains paramètres physico-chimiques dont le logiciel ne tient pas compte comme les phénomènes d'adsorption-désorption, ou encore, la présence de carbonates générés à court terme.

4.5.3 Étude économique sur le résidu métallique et les produits chimiques

Le détail des coûts ($\text{\$CAN tct}^{-1}$) de l'ensemble des opérations concernant les essais les plus concluant sur la précipitation est présenté au Tableau 4.5. Malgré des taux d'enlèvement métalliques intéressants, les tests utilisant H_3PO_4 et Na_2S n'ont pas été retenus. En effet, les coûts totaux élevés respectifs à l'ensemble de ces essais, semblent ne pas représenter un grand avantage pour l'élaboration d'un procédé de décontamination. De plus, le potentiel de formation

de H_2S lors de l'utilisation du Na_2S , constitue un risque élevé dans le contexte de la commercialisation du procédé.

En plus des coûts associés aux différents paramètres utilisés, il serait judicieux de considérer la recirculation des lixiviats traités par précipitation pour les étapes de décontamination des cendres. Cette approche permettrait de limiter la consommation des intrants et favoriserait la réduction du coût total des opérations. Deux possibilités sont donc à entrevoir, le traitement des lixiviats avec rejet des effluents à l'égout et le traitement avec recirculation des lixiviats.

Dans le cas où l'objectif est de rejeter à l'égout les lixiviats traités et d'utiliser de l'eau propre pour chaque batch de cendres traitées, il serait alors recommandé d'opérer à pH 8.5 en utilisant comme base le lait de chaux. Cette approche permettrait à la fois d'atteindre un coût d'opération acceptable (31 \$CAN tct⁻¹), tout en respectant les normes en métaux du rejet à l'égout. Quant aux sels solubles des cendres (Ca, Na et K), le règlement en vigueur ne stipule aucune norme.

D'autre part, si l'objectif consiste à décontaminer les cendres en circuit fermé permettant la recirculation des lixiviats traités, il devient possible de travailler à pH moins basique. Dans ce cas, deux solutions peuvent être préconisées. Une première option consiste à la précipitation partielle des métaux à pH 5.0 et cela, indépendamment de la base choisie étant donné la très faible différence du coût total (16.7 \$CAN tct⁻¹ pour $Ca(OH)_2$ contre 17.7 \$CAN tct⁻¹ pour NaOH). Le risque éventuel en opérant la précipitation à pH 5.0 serait de diminuer le rendement d'enlèvement du Cd dans les cendres traitées et, ainsi, d'échouer le test TCLP. En effet, la précipitation à pH 5.0 ne permet pas de diminuer les concentrations de Cd solubles dans le mélange de lixiviat traité, avec des concentrations de 13.3 mg l⁻¹ pour l'essai à la chaux hydratée et 13.7 mg l⁻¹ pour l'essai à la soude, contre 13.7 mg l⁻¹ pour l'essai contrôle. En recirculant un lixiviat traité chargé en Cd, on risquerait d'augmenter l'apport en ce métal dans le liquide interstitiel des cendres traitées. Cette accumulation de Cd ferait probablement en sorte que les cendres traitées ne rencontreraient pas les exigences du test TCLP. D'autre part, la lixiviation du Pb pourrait également diminuer du fait d'une accumulation de Pb soluble dans les eaux de lavage recyclées et, ainsi, modifier les équilibres de précipitation des différentes formes du Pb. Afin de remédier à ces risques, il serait nécessaire de travailler à pH moins acide, c'est à dire autour de

pH 7.0. Ce pH moyen n'a pas été testé mais semble être une solution de traitement des lixiviats dans un procédé utilisant la recirculation des lixiviats traités.

L'estimation des coûts pour cette dernière solution (précipitation à pH 7) a été calculée et prévoit un coût de 22.7 \$CAN tct⁻¹ pour l'utilisation de Ca(OH)₂ contre 26.7 \$CAN tct⁻¹ avec NaOH. L'intérêt de travailler à pH 7.0 serait, d'une part, d'optimiser la recirculation des lixiviats traités et, d'autre part, d'augmenter progressivement la concentration de Zn en solution, de manière à obtenir par précipitation totale un concentré de Zn de l'ordre de 8 à 9%. À de telles teneurs, il serait envisageable de recycler ce résidu auprès de l'industrie métallurgique, permettant ainsi de diminuer le coût total du procédé.

4.6 Conclusions

Dans un premier temps, cette étude a permis de valider à plus grande échelle les résultats antérieurs sur l'optimisation d'un procédé de lixiviation métallique d'un mélange de cendres volantes. Dans un deuxième temps, les différents essais ont permis de vérifier la précipitation de certains métaux, pour des conditions différentes de celles établies en chimie théorique (matrice plus complexe que les milieux synthétiques) comme la précipitation du Cd, du Pb et du Zn sous forme de sulfures métalliques (CdS, PbS et ZnS) à pH 5.5 et la précipitation des métaux à pH basique (8.5) avec des rendements d'enlèvement supérieurs à 90%. D'autre part, les essais ont permis de mettre en évidence l'inefficacité de certains ajouts de produits chimiques comme le chlorure ferrique (FeCl_3), l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour l'enlèvement des métaux des lixiviats de cendres. Enfin, le bilan des coûts pour les différents essais a mis en évidence l'avantage économique de fonctionner soit en circuit fermé, soit en circuit ouvert, en rejetant la totalité des volumes générés à l'égout. Des coûts d'opération de 31 \$CAN tct^{-1} ont été estimés pour le circuit ouvert (sans recirculation du lixiviat), contre 22.7 \$CAN tct^{-1} pour le circuit fermé (recirculation du lixiviat) à pH 7 en utilisant un lait de chaux hydraté. La différence des coûts entre ces deux procédés étant non négligeable, il serait pertinent de favoriser le procédé en boucles et, ainsi, apporter une solution durable et globale pour la gestion de ces effluents de décontamination des RCPA.

4.7 Remerciements

Cette recherche a été réalisée avec l'appui financier du CRSNG (subvention no. 224098-99) et du programme de Chaires de recherche du Canada. Des remerciements sont également adressés à la compagnie Alex Cendre inc. pour son support technique et financier à la réalisation de cette étude.

4.8 Liste des symboles

CAN	=	Canadien
CT	=	Cendres traitées
CUQ	=	Communauté urbaine de Québec
IR	=	Incertitude relative
LD	=	Limite de détection (mg l^{-1})
LDQ	=	Limite de quantification
MLA	=	Mélange des lixiviats acides
MLB	=	Mélange des lixiviats basiques
PDM	=	Perte de masse des cendres (%)
POR	=	Potentiel d'oxydo-réduction (mV)
RCPA	=	Résidus de contrôle de la pollution de l'air
rpm	=	Rotation par minute
SPLP	=	Synthetic precipitation leaching procedure
ST	=	Solides totaux (g l^{-1})
TCLP	=	Toxicity characteristic leaching procedure
tct	=	Tonne de cendres traitées

4.9 Références

1. Hjelm O., Disposal strategy for municipal solid waste incineration residues. *J. Haz. Mat.*, 47, 345-368 (1996).
2. Kosson D.S., van der Sloot H.A. et Eighmy T.T., An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *J. Haz. Mat.*, 47, 43-75 (1996).
3. Bawkon B., Incineration technologies for managing solid waste. *Pollut. Eng.*, 23, 96-109 (1991).
4. Bridle T.R., Côté P.L., Constable T.W. et Fraser J.L., Evaluation of heavy metal leachability from solid wastes. *Wat. Sci. Technol.*, 19, 1029-1036 (1987).
5. CCME, Le programme d'essai et d'évaluation national des incinérateurs. Conseil canadien des ministres de l'environnement, *No En*, 28, 21-97 (1991).
6. Sabbas T., Poletini A., Pomi R., Astrup T., Hjelm O., Mostbauer P., Cappai G., Magel G., Salhofer S., Speiser C., Heuss-Assbichler S., Klein R. et Lechner P., Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Manag.*, 23, 61-88 (2003).
7. Pinzani M.C.C., Somogyi A., Simionovici A.S., Ansell S., Steenari B.M. et Lindqvist O., Direct determination of cadmium speciation in municipal solid waste fly ashes by synchrotron radiation induced μ -X-ray fluorescence and μ -X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3165-3169 (2002).
8. Theis T.L. et Gardner K.H., Environmental assessment of ash disposal. *Crit. Rev. Environ. Control*, 20, 21-42 (1990).
9. Ontiveros J.L., Clapp T.L. et Kosson D.S., Physical properties and chemical species distribution within municipal waste combustor ashes. *Environ. Prog.*, 8, 200 (1989).

10. Clapp T.L., Magee J.F., Ahlert R.C. et Kosson D.S., Municipal solid waste composition and the behavior of metals in incineration ashes. *Environ. Prog.*, 16, 7-22 (1988).
11. Buchholz B.A. et Landsberger S., Trace metal analysis of size fractioned municipal solid waste incinerator fly ash and its leachate. *J. Environ. Sci. Health*, A28, 423-441 (1993).
12. Kosson D.S., Kosson T.T. et Van der Sloot H., Evaluation of solidification/stabilization treatment processes for municipal waste combustion residues. *Rapport EPA/600/R-93/167*, Cincinnati, Ohio, 576 p. (1993).
13. Ministère de l'Environnement du Québec, Règlement sur les matières dangereuses. D1310-97, (1997) 129 G.O. II 6681 (c. Q-2,r.15.2), Gouvernement du Québec, Québec, Canada, www.menv.gouv.gc.ca, 48 p. (1997)
14. Camacho S.L., Submerged-plasma ash vitrification. Dans: *Proceedings of the 7th International Conference on municipal solid waste combustor ash utilization*. 15-16 novembre 1994, Arlington, Virginie, Chesner W.H. (éd.), Commack, New York, pp. 145-155 (1994).
15. Frugier P., Godon N., Vernaz E. et Larché F., Influence of composition variations on the initial alteration rate of vitrified domestic waste incineration fly-ash. *Waste Manag.*, 22, 137-142 (2002).
16. Hollander H.I., Plumley A.L. et Decesare R.S., Vitrification of combustion ash residue for beneficial use. *Solid Waste Technol.*, May/June, 31-40 (1995).
17. Lyons M.R., The WES-PHixR ash treatment process. Dans: *Proceedings of the 7th International Conference on municipal solid waste combustor ash utilization*. 15-16 novembre 1994, Arlington, Virginie, Chesner W.H. (éd.), Commack, New York, pp. 156-168 (1994).
18. Park Y.J. et Heo J., Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *J. Haz. Mat.*, B91, 83-93 (2002).

19. Collivignarelli C. et Sorlini S., Reuse of municipal solid wastes incineration fly ashes in concrete mixtures. *Waste Manag.*, 22, 909-912 (2002).
20. Ecke H., Menad N. et Lagerkvist A., Carbonation of municipal solid waste incineration fly ash and the impact on metal mobility. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, 129, 435-440 (2003).
21. Mercier G, Chartier M., Sauvageau C. et Roberge G. Method for removing metals from air pollution control residues. Brevet américain, No. 6.500.395 (2002).
22. Levasseur B., Blais J.F. et Mercier G., Optimisation d'un procédé de lixiviation en milieu basique et acide pour la décontamination (Cd, Pb) d'un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres d'incinérateur de déchets municipaux. *J. Environ. Eng. Sci.*, 2, 355-368 (2003).
23. APHA, AWWA and WPCF, Standards Methods for Examination of Water and Wastewaters. 20th ed., American Public Health Association, Washington, D.C. (1999).
24. United States Environmental Protection Agency, USEPA Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Method 1311. site internet: www.EPA.gov/SW-846/1311.pdf (2002b).
25. United States Environmental Protection Agency, USEPA Synthetic Precipitation Leaching Procedure, Method 1312. site internet: www.EPA.gov/SW-846/1312.pdf (2002a).
26. Schindler P.W. et Stumm W., The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. In W. Stumm, Ed., *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Mineral-Water Interface*, 83-110 (1987)
27. Couillard D., Chartier M., Mercier G., Roberge G., Painchaud R., Sauvageau C., Labrie M.-J. et Salera G., Décontamination des cendres volantes d'incinérateurs de déchets municipaux. Rapport de recherche No. R-492, rédigé pour Environnement Canada, INRS-Eau, Sainte-Foy, Québec, Canada, 86 p. (1997).

28. Mercier G., Chartier M., Couillard D. et Blais J.F., Decontamination of fly ash and used lime from municipal waste incinerator using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Environ. Manag.*, 24, 517-528 (1999).
29. Tincelin C., Étude de l'enlèvement des métaux lourds contenus dans les cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères. Mémoire de maîtrise, INRS-Eau, Sainte-Foy, Canada (1993).
30. Ville de Québec, Règlement sur les rejets dans le réseau d'égout sanitaire. Ville de Québec, Canada, 15 p. (2001).
31. Couillard D. et Mercier G., Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Eng.*, 70, 1021-1029 (1992).
32. Stumm W. et Morgan J.J., *Aquatic chemistry*. Wiley/Interscience, NY, 780P (1981).
33. Eighmy T.T., Crannell B.S., Butler L.G., Cartledge F.K., Emery E.F., Oblas D., Krzanowski J.E., Dykstra Eusden J., Shaw E. et Francis C.A., Heavy metal stabilisation in municipal solid waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3330-3338 (1997).
34. Mangialardi T., Disposal of MSWI fly ash through a combined washing-immobilisation process. *J. Haz. Mat.*, B98, 225-240 (2003).

Tableau 4.1 Solubilisation et enlèvement des métaux (Cd, Pb) lors des essais de lixiviation et de caractérisation des cendres traitées

Essais	PDM (%)	[MLB] (mg l ⁻¹)	[MLA] (mg l ⁻¹)	Enlèvement (%) ^a		Ca(OH) ₂ (%) ^b	TCLP (pH final)	TCLP (mg l ⁻¹)	SPLP (mg l ⁻¹)				
				Cd	Pb					Cd	Pb	Cd	Pb
I	10.4	0.02	85.0	16.3	4.75	80.5 ± 0.1	14.5 ± 1.1	4	5.82	0.44 ± 0.77	0.33 ± 0.13	< LD ^c	0.02 ± 0.00
I'	8.1	<LD	77.0	17.3	5.14	73.0 ± 2.6	14.6 ± 0.0	4.5	5.11	0.27 ± 0.11	0.13 ± 0.07	< LD ^c	0.01 ± 0.00

^a [Cd]i = 262 ± 8 mg kg⁻¹, [Pb]i = 2998 ± 48 mg kg⁻¹

^b Ca(OH)₂ ajouté aux cendres traitées (% p p⁻¹)

^c LD = 0.009 mg Pb l⁻¹, 0.002 mg Cd l⁻¹

Tableau 4.2 Concentrations métalliques résiduelles (mg l⁻¹) pour les étapes de précipitation et de décantation sur les lixiviats issus du duplicata I'

Essais	pH	POR (mV)	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
ESC1									
Initial	3.7 ^a	287	257	13.7	1.25	4.73	1.19	17.7	606
décantation ^c	3.9	278	250	14.1	1.12	4.87	1.18	12.7	612
E1	4.0 ^a	248							
stabilisation ^b	5.4	138	48.8	13.7	0.01	2.75	1.14	2.28	583
décantation ^c	5.4	179	53.2	14.4	0.05	2.95	1.20	2.54	600
E2	3.8 ^a	269							
stabilisation ^b	8.4	ND ^d	0.95	1.94	0.01	0.03	0.20	0.12	3.08
décantation ^c	7.8	142	0.49	2.00	0.01	0.01	0.16	0.17	2.12
E3	3.9 ^a	ND ^d							
stabilisation ^b	5.1	159	56.8	13.3	0.04	3.25	1.11	4.49	577
décantation ^c	5.0	190	56.0	13.0	0.01	3.23	1.08	4.50	560
E4	3.9 ^a	280							
stabilisation ^b	8.4	31	0.77	1.06	0.01	0.01	0.11	0.22	0.75
décantation ^c	8.0	43	0.86	0.99	0.01	0.01	0.09	0.24	1.44
E5	3.6 ^a	369							
stabilisation ^b	5.0	167	61.7	13.5	0.02	3.09	1.14	3.57	574
décantation ^c	4.9	199	62.7	13.6	0.03	3.13	1.10	3.98	582

^a pH du mélange *MLB+MLA*

^b concentrations mesurées à la fin de l'étape de stabilisation au temps $t = 0.5 h$

^c concentrations mesurées lors de la décantation au temps $t = 2 h$

^d ND: valeur expérimentale non disponible

^e concentrations mesurées après la décantation à pH 5 au temps $t = 0.5 h$

^f concentrations mesurées lors de l'adsorption au temps $t = 0.5 h$

Tableau 4.3 Concentrations métalliques résiduelles (mg l^{-1}) pour les étapes de précipitation et de décantation sur les lixiviats issus du duplicata I'

Essais	pH	POR (mV)	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
ESC2	4.2	244	178 ± 9	13.4 ± 0.2	0.71 ± 0.06	4.75 ± 0.17	0.93 ± 0.06	18.5 ± 1.0	550 ± 17
Initial (pH) ^a									
E8 (ajout H₃PO₄)^b	2.3	276	234	13.7	1.18	4.87	1.12	20.4	556
Stabilisation ^c	9.0	15	0.41	0.04	0.01	0.06	0.02	0.07	0.47
décantation ^d	8.8	162	0.49	0.06	0.03	0.01	0.13	0.02	0.68
E9 (ajout H₃PO₄)^b	2.5	268	227	13.1	1.14	4.70	1.06	19.9	538
Stabilisation ^c	8.0	75	0.42	0.29	0.02	0.03	0.24	0.09	0.64
décantation ^d	7.7	128	0.56	0.33	0.02	0.12	0.35	0.08	0.78
E10 (ajout H₃PO₄)^b	2.3	273	231	13.3	1.14	4.72	0.90	19.9	539
Stabilisation ^c	7.1	180	0.62	1.48	0.00	0.07	0.49	0.00	3.81
décantation ^d	7.3	123	0.34	1.66	0.01	0.06	0.49	0.00	3.99
E11 (ajout H₃PO₄)^b	2.3	277	238	13.1	1.19	5.06	0.97	20.6	564
Stabilisation ^c	6.0	175	5.81	6.00	0.04	0.16	0.87	0.13	56.3
décantation ^d	6.0	193	0.14	0.06	0.01	0.04	0.03	0.00	0.70
E12 (ajout Na₂S)^b	4.7	-132	41.5	0.12	0.04	0.08	0.87	0.41	150
Stabilisation ^c	8.3	38	0.26	0.01	0.01	0.01	0.04	0.05	0.12
décantation ^d	8.9	78	0.27	0.01	0.03	0.03	0.02	0.05	0.03
E13 (ajout Na₂S)^b	4.4	-140	28.2	0.07	0.03	0.21	0.83	0.27	115
Stabilisation ^c	8.5	84	0.27	0.01	0.04	0.01	0.07	0.08	0.14
décantation ^d	8.5	96	0.31	0.01	0.04	0.01	0.04	0.13	0.16
E14 (ajout Na₂S)^b	4.7	-146	44.7	0.08	0.03	0.13	0.88	0.20	161
Stabilisation ^c	7.1	38	2.02	0.03	0.04	0.06	0.76	0.36	40.4
décantation ^d	6.9	57	2.33	0.02	0.02	0.05	0.64	0.21	39.8
E15 (ajout Na₂S)^b	5.3	ND ^e	45.6	0.15	0.01	0.09	0.86	0.35	158
Stabilisation ^c	6.0	61	24.9	0.09	0.01	0.09	0.84	0.70	137
décantation ^d	6.2	69	23.2	0.01	0.04	0.10	0.91	0.11	131

^a pH du mélange *MLB+MLA*

^b concentrations mesurées après les ajouts respectifs de H₃PO₄ et Na₂S

^c concentrations mesurées à la fin de l'étape de stabilisation au temps *t* = 0.5 h

^d concentrations mesurées après la décantation à pH 5 au temps *t* = 0.5 h

^e ND: valeur expérimentale non disponible

Tableau 4.4 Résultats des simulations avec le logiciel MINEQL⁺ des espèces (ioniques, complexes, solides) les plus abondantes pour les ions Al³⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ et les ions HS⁻

Essais	Al ³⁺ (espèces) (%/Al ³⁺ Total) ^a	Cd ²⁺ (espèces) (%/Cd ²⁺ Total) ^a	Cu ²⁺ (espèces) (%/Cu ²⁺ Total) ^a	Pb ²⁺ (espèces) (%/Pb ²⁺ Total) ^a	Zn ²⁺ (espèces) (%/Zn ²⁺ Total) ^a	HS ⁻ (mol/l)
S1 (Avant ajout Na ₂ S (pH 5.57))	Al ³⁺ 0% AlSO ₄ ⁺ 0% AlO(OH) 100%	CdCl _{2(aq)} 12.5% Cd ²⁺ 20.0% CdCl ⁺ 55.7%	CuCl ⁺ 3.1% CuSO ₄ 28.1% Cu ²⁺ 66.7%	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl 99.4%	ZnCl ⁺ 4.7% ZnSO ₄ 25.7% Zn ²⁺ 64.0%	Pas de Na ₂ S
S2 (Après ajout Na ₂ S (pH 4.67))	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ 99.9%	CdS 99.9%	CuFeS ₂ 100%	Pb(HS) ₂ 1.5% PbS 98.4%	ZnS 100%	[S ²⁻] = 3.9 x 10 ⁻¹⁶ [HS ⁻] = 6.3 x 10 ⁻⁴ [H ₂ S] _{aq} = 0.102
S3 (Après ajout Na ₂ S (pH 7.09))	AlO(OH) 100%	CdS 62.2% Cd(HS) ₄ ²⁻ 36.9%	CuFeS ₂ 100%	Pb(HS) ₂ 1.5% Pb(HS) ₃ ⁻ 5.0% PbS 93.5%	ZnS 99.1%	[S ²⁻] = 2.5 x 10 ⁻¹¹ [HS ⁻] = 1.6 x 10 ⁻¹ [H ₂ S] _{aq} = 0.102

^a rapport (%) de l'espèce considérée sur le total des différentes espèces existantes et simulées du métal

Tableau 4.5 Production et coût de gestion du résidu métallique, coût en produits chimiques et coût total de la phase de précipitation

Essais	Ca(OH) ₂ (pH 5.0)	Ca(OH) ₂ (pH 8.5)	NaOH (pH 5.0)	NaOH (pH 8.5)	H ₃ PO ₄ (pH 6.0)	H ₃ PO ₄ (pH 7.0)	H ₃ PO ₄ (pH 8.0)	H ₃ PO ₄ (pH 9.0)	Na ₂ S (pH 6.0)	Na ₂ S (pH 7.0)	Na ₂ S (pH 8.0)	Na ₂ S (pH 9.0)
Coût en base (\$CAN tcf ⁻¹)	3.4 ^a	5.2 ^a	7.2 ^b	17.0 ^b	28.8 ^b	21.2 ^b	41.6 ^b	49.6 ^b	6.2 ^b	8.8 ^b	11.1 ^b	11.7 ^b
Coût en réactifs (\$CAN tcf ⁻¹)					24.6 ^c	24.6 ^c	24.6 ^c	24.6 ^c	13.8 ^d	13.8 ^d	13.8 ^d	13.8 ^d
Production de résidu (%)	5.3	10.3	4.2	6.9	6.1	7.1	7.7	8.3	4.7	5.3	5.6	5.8
Déchets dangereux	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Coût de gestion du résidu sec ^e (\$CAN tcf ⁻¹)	13.3	25.8	10.5	17.2	15.2	17.6	19.3	20.7	11.9	13.3	14.1	14.6
Coût total (\$CAN tcf ⁻¹)	16.7	31.0	17.7	34.2	68.6	63.4	85.5	94.9	31.9	35.9	39.0	40.1

^a Ca(OH)₂ = 140 \$CAN t.m.⁻¹

^b NaOH = 600 \$CAN t.m.⁻¹

^c H₃PO₄ = 1000 \$CAN t.m.⁻¹ (85%)

^d Na₂S = 1650 \$CAN t.m.⁻¹

^e coût de disposition de déchets dangereux (Stablex) = 250 \$CAN t.m.⁻¹

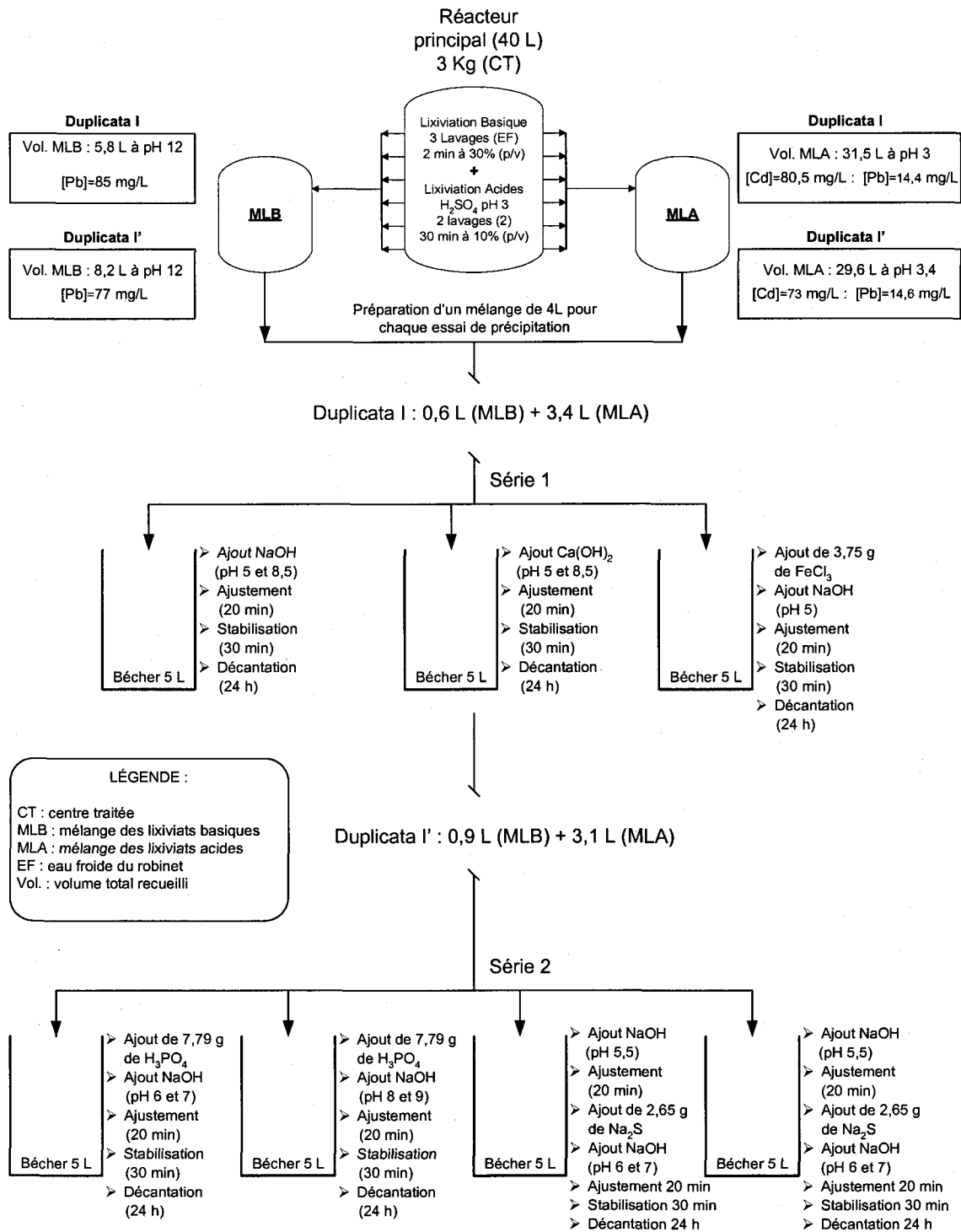


Figure 4.1 Protocole et montage expérimental portant sur les essais de lixiviation (A-B) et de précipitation

CHAPITRE V

5 METALS REMOVAL FROM MUNICIPAL WASTE INCINERATOR FLY ASHES AND REUSE OF TREATED LEACHATES

Le Chapitre 5 est constitué de l'article suivant : Levasseur B., G. Mercier et J.F. Blais (2004)
Metals removal from municipal waste incinerator fly ashes and reuse of treated leachates.
Journal of Environmental Engineering - Division American Society of Civil Engineering (soumis
le 14 mai 2004).

**METALS REMOVAL FROM MUNICIPAL WASTE INCINERATOR FLY ASHES AND REUSE OF
TREATED LEACHATES**

BÉATRICE LEVASSEUR, MYRIAM CHARTIER,
JEAN-FRANÇOIS BLAIS* and GUY MERCIER

Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE),

Université du Québec, 490, rue de la Couronne,

Québec, QC, G1K 9A9, Canada

E-mail : blaisjf@ete.inrs.ca

Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600

* Corresponding author

5.1 Résumé

Les cendres volantes d'incinérateurs de déchets solides municipaux sont, à juste titre, considérés comme étant des déchets dangereux. Ces déchets peuvent en effet relarguer dans l'environnement des métaux toxiques tels que le Pb et le Cd. L'objectif de cette recherche était de vérifier la performance d'un procédé opérant séquentiellement et en circuit fermé des étapes de traitement par lixiviation chimique (lavages basiques suivis et lavages acides) et par précipitation (neutralisation à pH = 5 et 7). Ce procédé inclut également la recirculation des lixiviats traités au niveau des lavages acides. Au total, 10 boucles de recirculation ont été opérées au pilote de laboratoire. Les trois étapes de lixiviation basique permettent de solubiliser efficacement le Pb lixiviable. Les deux étapes de lixiviation basique sont, quant à elles, requises pour solubiliser le Cd. Des concentrations élevées de Al et de Zn sont également solubilisées lors des lavages acides. Les pourcentages totaux d'enlèvement des métaux toxiques dans les cendres volantes sont de 72% Cd et 30% Pb. Le test TCLP ainsi que le test SPLP (synthetic precipitation leaching procedure) et un simple test à l'eau neutre ont été appliqués aux cendres traitées afin de valider le procédé. Les résultats obtenus sont en dessous de la norme en ce qui concerne le TCLP et près de 0.01 mg/L de Cd et de Pb en solution pour les deux autres tests. Les pourcentages d'enlèvement correspondant à l'étape de précipitation sont de 21% Cd, 99% Pb, 100% Al et 63% Zn. Le résidu métallique produit à pH = 7 contient 23% de Zn et est potentiellement recyclable dans l'industrie métallurgique. D'autre part, la recirculation des lixiviats traités permet de réduire de 60% la consommation en eau pour l'opération du procédé.

Mots clés: Décontamination, cendres volantes, RCPA, métaux, lixiviation, nucléation, précipitation, TCLP

5.2 Abstract

Incinerator fly ash from municipal solid waste is considered as a hazardous waste and can release toxic metals such as Pb and Cd into the environment. This research verifies the performance of a sequential, closed circuit treatment process involving chemical leaching (alkaline washings followed by an acid washings) and precipitation (neutralization at pH = 5 and 7). This method also includes the recirculation of treated leachates during the acid washing steps. In total, 10 recirculation loops were executed in laboratory pilot scale. The three alkaline leaching steps effectively solubilize the leachable Pb. Two acid leaching steps are required to solubilize Cd, Al and Zn. Toxic metals, Cd and Pb, are removed from the fly ash at 72% and 30% respectively. The TCLP, the SPLP (synthetic precipitation leaching procedure) and a simple test using neutral water were conducted on the treated ash in order to validate the process. The results obtained are below the norm for the TCLP and near 0.01 mg/L of Cd and Pb in solution for the other two tests. The removal efficiency during the precipitation step are 21% Cd, 99% Pb, 100% Al and 63% Zn. The metallic residue produced at pH = 7 contains 23% Zn which is potentially recyclable in the metallurgical industry. The recirculation of treated leachates reduces water consumption for the decontamination process by 60%.

Key words: Decontamination, fly ash, APCR, metals, leaching, nucleation, precipitation, TCLP

5.3 Introduction

The incineration of municipal solid wastes (MSW) produces large quantities of bottom ash and 10 to 50 kg of air pollution control residues (APCR) for each ton of incinerated MSW (Abanades et al. 2002; Lundrop et al. 2002; Sabbas et al. 2003).

In North America, the production of APCR (fly ash and used lime) is estimated at more than 1.5 million metric tons annually and is considered to be hazardous waste (Buchholz and Landsberger 1993; Kosson et al. 1993). The residues are partly soluble in water and contain elevated concentrations of metals bonded to sulphur, chlorine or oxides (Pb, Cd, Zn and Hg in used lime) (Abanades et al. 2002; Bridle et al. 1987; Pinzani et al. 2002; Theis and Gardner 1990).

The development of a financially viable and sufficiently efficient process to stabilize or to decontaminate the APCR is necessary. The current state of laboratory research reveals various studies concerning sanitary subsurface containment of solid wastes, chemical stabilization, vitrification processes, and the removal of metals through chemical leaching (Camacho 1994; Frugier et al. 2002; Hollander et al. 1995; Lyons 1994; Park and Heo 2002). The use of chemical agents such as phosphates, sulphates lime, iron sulphate, clays, cement, bitumen and carbonates to stabilize wastes constitute the most often studied option for reducing the associated risks. (Christensen 2001; Collivignarelli and Sorlini 2002; Ecke et al. 2003; Fix and Kramer 1997; Lundtorp et al. 2002; Youcai et al. 2002). Elimination of metals through chemical leaching have featured the use of complexing agents (citrate, oxalate, EDTA, humic acids), the use of inorganic acids (HCl, H₂SO₄) (Frey 1996; Janos et al. 2002; Legiec et al. 1994; Nugteren et al. 2002; Theis and Gardner 1990) and the use of supercritical CO₂ as an extractant (Kersch et al. 2004). Paul et al. (2004) have studied the possibility of combining bioleaching with acid leaching (H₂SO₄ to pH = 1) on several fly ash and bottom ash mixes. The industrial application of these studies is often limited by their economic feasibility.

Recently, researchers at INRS-ETE, in collaboration with Alex Cendre inc. (affiliated to SITA) have developed a chemical decontamination process for treatment of APCR from MSW incinerators. This research allowed us to develop and apply an efficient process in both the alkaline and acid phases (Couillard et al. 1997; Mercier et al. 1999, 2002; Tincelin 1993). Most

recently, the improvement of this process was studied on a fly ash mix (Levasseur et al. 2003). The removal of metals from the fly ash leachate by chemical precipitation has also been studied (Levasseur et al. 2004). The results of these last two studies were used to develop a decontamination process that will bring a concrete, global solution for the treatment of fly ash. The objectives of this research are to study the feasibility of this process combining chemical leaching, precipitation and recirculating treated leachates throughout while respecting the TCLP.

5.4 Materials and Methods

5.4.1 Fly ash sampling and characterization

The boiler and electrofilter ash mixtures were supplied by the MSW incinerator in Quebec City. Sampling took place on four occasions (Oct. 2000, May 2001, May 2002, and Nov. 2002) at the collector, thus actual production portions were respected for both types of ash – 39% boiler ash and 61% electrofilter ash. Subsamples were taken as the reservoir filled at $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ and $\frac{3}{4}$ full. Metals and major cations concentrations were determined after acid digestion of the samples in triplicate. Grinding was initially required due to the small sample size (0.5 g).

5.4.2 Acid and alkaline leaching steps

Figure 5.1 presents the recirculation process including the fly ash leaching phase and the precipitation of resulting leachates. The set-up was done on a laboratory scale permitting the treatment of 200 g of ash in each loop of the procedure.

The basic (alkaline) leaching procedure (BLP) was conducted in a 1 L beaker. The procedure consisted of three cold, tap water ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) washings (BL1, BL2, BL3) for 2 min each at a TS concentration of 30% (w/v). The acid leaching procedure (ALP) at pH = 3 (H_2SO_4 , ACS reagent) was conducted in a 2 L beaker and consisted of two washings (AL1, AL2) in cold, tap water ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) for 30 min with a TS concentration of 10% (w/v). A mixer (Caframo RZR50) with a stainless steel axial propeller (SS-316L), 3 cm in diameter, rotating at a speed of 120 rpm was used for stirring. Volumes of water added during the alkaline and acid leaching phase were measured.

Basic and acidic leachates were collected by a pump and then stocked in two separate reservoirs. Two leachate mixtures, a basic leachate mix (BLM) and an acidic leachate mix (ALM), were recuperated from the reservoirs for the precipitation phase. Samples (20 mL) were taken from each acid and alkaline leachates for metal analysis.

The settling of the BLMs was facilitated by the addition of an anionic polymer (Percol E10, Ciba inc.) with a 1 g/L solution added at a concentration of 10 mL/L of leachate. Similarly, the settling

of the ALMs was effected following the addition of a cationic polymer (Percol 789, Ciba inc.) in the same concentrations as above. The BLMs and ALMs were allowed to settle for 10 and 25 minutes respectively.

The treated ash (TA) was then filtered through Whatman No. 4 filter paper (porosity 15-20 μm) before being stabilized and neutralized. The filtrate was recuperated and added to the ALM. Following filtration, the ash TS was measured. This part of the procedure corresponds to L1 (loop 1; first batch) of the ash leaching phase. At loop 2 (L2; second batch), the procedure also integrates the recirculation of the L1 leachate which has undergone metal precipitation.

The process including the recirculation loops was tested on a ash sample collected in Nov. 2002. However, the basic leaching procedure was applied to the ash samples collected in Oct. 2000, in May 2001 and in May 2002.

5.4.3 Metals precipitation

The experimental conditions of the precipitations conducted at $\text{pH} = 5$ and $\text{pH} = 7$ are presented in Figure 5.1. The precipitations were carried out in glass columns (14 cm in diameter, 45 cm in length with a maximum volume of 7 L). A mixer (Caframo RZR50) with a stainless steel axial propeller (SS-316L), 3 cm in diameter, rotating at a speed of 80 rpm was used.

The precipitation at $\text{pH} = 5$ was conducted on the BLMs and ALMs and included the following phases: (i) nucleation phase (NP): The stirring of BLM and ALM for 5 min; (ii) neutralization phase (AP): pH neutralization by a caustic soda solution (10 M NaOH) while being agitated for 20 min; and (iii) a settling phase (SP) lasting one hour.

The metal concentrations were recorded at the end of each NP, AP and SP steps using the same method as in the leaching phase. The supernatant was separated from the metallic residue (MR_5) with a peristaltic pump and then measured in a graduated cylinder. This initial supernatant underwent precipitation at $\text{pH} = 7$. The MR_5 residue was weighed followed by measurement of TS. The $\text{MR}_{5\text{L}1}$ residue was left in the column, as well as the following residues: $\text{MR}_{5\text{L}2}$, $\text{MR}_{5\text{L}3}$ and $\text{MR}_{5\text{L}4}$. Fifty percent of the $\text{MR}_{5\text{L}5}$ was taken as a subsample during the L5 loop.

The precipitation procedure used, at pH = 7, on the supernatant (SU) was identical to that previously described: (i) nucleation phase (NP); (ii) neutralization phase (AP); separation phase (SP). Only the AP phase was modified to attain a pH = 7. The metals were treated the same way as at pH = 5. The supernatant resulting from the separation phase was removed from MR7, measured and stored. This supernatant was adjusted as needed by tap water, for preparation of the recycled liquid (RL). This part of the experimental procedure corresponds to L1 of the precipitation phase. The RL_{L1} was reintegrated in L2 of the procedure as washing water for the ALP. The mass, volume and TS of the MR7_{L1} residue was determined. The MR7_{L1} residue was left in the column as well as the following residues: MR7_{L2}, MR7_{L3} and MR7_{L4}. Fifty percent of the MR7_{L5} was taken as a subsample at loop 5.

Duplicates of the MR5 and MR7 metallic residues produced in loops L1, L5 and L10 were filtered, dried and digested according to method No. 30301 described in APHA (1999).

5.4.4 Stabilization and neutralization of treated ashes and metallic residues

The stabilization of the TA was effected by adding 0.95% (dry wt.) H₃PO₄ (85% ACS reagent) to the cake followed by manual agitation during a 15 min reaction time. Following stabilization, neutralization of the mixture was achieved by adding 4.5% (dry wt.) of hydrated lime (Ca(OH)₂) and manual stirring.

In addition, trials to stabilize and neutralize the metallic residues (MR5 and MR7) were conducted by adding different percentages (in dry wt.) of Ca(OH)₂ (1.0, 2.0, 3.0 and 4.0%) or of H₃PO₄ (0.95, 1.1, 1.2 and 1.3%).

5.4.5 Leaching tests

Samples not grounded underwent- a TCLP (determine their hazardous properties) and SPLP (study the potential for leaching upon contact with synthetic acid rain) tests according to methods 1311 and 1312 of the USEPA (2002a, b) and a neutral water test developed within the INRS-ETE research team. The neutral water test was applied according to the method described in Couillard et al. (1997). Triplicates of each test were conducted on the ash prior to treatment and post-treatment. Duplicates of the TCLP test were conducted on the metallic residues (filtered and

not dried), MR5 (precipitation at pH = 5) and MR7 (precipitation at pH = 7), resulting from the last ash decontamination loop (L10).

5.4.6 Analytical

The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 805MP) equipped with a double-junction Beckman STAR electrode with an Ag/AgCl reference cell. In order to determine metal concentrations, the samples were vacuum filtered with Whatman 934-AH filter paper. Subsequently, the filtrates were acidified with concentrated HNO₃ (5% v/v) and refrigerated at 4°C until analyzed. Metal concentrations were measured by an ICP-AES (Varian, model Vista-AX). Quality controls were performed with certified liquid samples (multi-elements standard, catalogue number 900-Q30-002, lot number SC0019251, SCP Science, Lasalle, Quebec) to ensure conformity of the measurement apparatus. The solid samples underwent acid digestion, in triplicate, by digesting 0.5 g (dry wt.) in the presence of HNO₃, HF and HClO₄ following method 3030I (APHA 1999). The certified reference materials PACS-2 (sediments) and ASH No. 3 (catalogue no. CRMO-19-050, lot number Y019a, RTC, Laramie, USA) were also digested. Finally, the TS were determined, in triplicate, according to method 2504B (APHA 1999).

5.5 Results and discussion

5.5.1 Alkaline treatment of fly ashes

Previous studies demonstrated the strong solubilizing potential of Pb on a mixture of fly ashes and on different process size scales (Levasseur et al. 2003, 2004).

These optimal conditions were used for the recirculation procedure during alkaline leaching steps. Table 5.1 presents the average concentrations of soluble Pb in the fly ash collected in Nov. 2002 and used for each of the 10 recirculation loops (L1 to L10): $[Pb]_{BL1} = 134 \pm 18$ mg/L, $[Pb]_{BL2} = 93 \pm 12$ mg/L, $[Pb]_{BL3} = 72 \pm 12$ mg/L. The results obtained confirm Pb's high solubility upon water exposure with a decrease in solubility during consecutive washings (BL1, BL2 and BL3). Previous studies have attributed the solubility of Pb at elevated pH to the formation of hydroxo-complexes and chloro-complexes (Couillard et al. 1997; Mercier et al. 1999; Tincelin 1993).

The Pb soluble values found using the ashes collected in May and Nov. 2002 are four times higher than those found in the older ash (2000 and 2001). This is not explained by a higher initial level of lead in the ash. The values are in fact comparable with average values between 3100 and 3680 mg Pb/kg.

The increase in leaching potential of Pb, Cd, Cu, Mo, Zn in fresher ash was demonstrated by the work of Miema and Comans (1999). The solubility of Cd and Al in solution by alkaline leaching is minimal (< 1 mg Al/L and < 0.1 mg Cd/L), while that of Zn- is equally weak especially during the first wash (10 loops) with an average $[Zn]_{BL1} = 7.2 \pm 1.7$ mg/L, slightly lower than the sewer discharge norm of 10 mg/L in Quebec.

5.5.2 Acid treatment of fly ashes

Acid leaching was also conducted in operation conditions optimized in previous studies (Levasseur et al. 2003, 2004). Figure 5.2 shows four metals (Pb, Cd, Al, Zn) in solution after each acid washing for 10 loops of the decontamination procedure. The metal concentration of the RL was measured and the values are shown in Figure 5.2.

5.5.2.1 *Lead*

Acid leaching of lead is less effective than alkaline leaching ($[\text{Pb}]_{\text{BL1}} 134 \pm 18 \text{ mg/L}$) with values varying between 10.9 mg/L for L1 to 18.6 mg/L for L10. This decrease in Pb solubility in an acidic environment was observed during optimization of the leaching process studies (Levasseur et al. 2003). The majority of available Pb is leached after the alkaline washings.

The presence of Pb and other metals (Cd, Al, Zn) in the RL does not seem to disrupt the leaching potential of Pb because as more loops are effected, a slight augmentation of soluble Pb is observed. By subtracting the Pb concentration of the RL from the Pb concentration in the acid leachate, the solubilized Pb from the ash is obtained, which increases progressively from $[\text{Pb}]_{\text{L1}} = 10.9 \text{ mg/L}$ to $[\text{Pb}]_{\text{L10}} = 17.5 \text{ mg/L}$. The lines on Figure 5.2 demonstrate this fact.

This increase in Pb solubility may be related to the increased chloride concentration in the RL as it increases from 58 (L2) to 7210 mg $[\text{Cl}^-]/\text{L}$ (L10). Comparable results were observed by Nedwed and Clifford (2000) and Djedidi et al (2004) in studies regarding Pb removal in an acid environment, from contaminated soils, by using a NaCl solution as the solubilizing agent. The chlorides form soluble chlorocomplexes with Pb such as PbCl_4^{2-} , PbCl_3^- or $\text{PbCl}_2 (\text{aq})$.

5.5.2.2 *Cadmium*

The solubility of Cd is greater in an acidic environment (Figure 5.2) than in an alkaline environment. This was demonstrated for Cd and Zn in work by Couillard et al. (1997), Mercier et al. (1999), Tincelin (1993) as well as Levasseur et al. (2003) and is a result of the complexation of the metal with sulfates and chlorides. A gradual increase in Cd concentration was observed in the ALM. It is explained by the rising Cd concentration in the RL, while the solubilized Cd from the treated ash remains relatively stable. The fact that the Cd solubility in the ash is not affected by the increased Cd concentration in the RL constitutes an important advantage of this process.

5.5.2.3 *Aluminium*

While Al is not regulated in terms of norms on sewer discharge or by hazardous waste norms (TCLP), it is interesting to note its increased solubility in the acid phase. In fact, the strong

concentrations of leached Al significantly affect the quantity of metallic residues generated during the precipitation phase. Contrary to the solubility of Pb and Cd, the solubility of Al is higher after the second washings, with an average concentration over 10 loops of $[Al]_{AL1} = 407 \pm 60$ mg/L and $[Al]_{AL2} = 559 \pm 80$ mg/L. The values have large standard deviations.

5.5.2.4 Zinc

Zn only has a norm regarding sewer discharge ($[Zn] < 10$ mg/L), thus it is of interest to monitor it in the eventuality of a partial discharge to the sewer. The solubility profile of Zn resembles that of Cd, yet the numerical values of soluble Zn are fifty times higher. A certain linearity with respect to the solubility of Zn coming directly from the ash was observed and had an average value for loops L2 to L10 equal to $[Zn]_{AL1} = 723 \pm 16$ mg/L and $[Zn]_{AL2} = 427 \pm 42$ mg/L versus $[Zn]_{AL1} = 683$ and $[Zn]_{AL2} = 478$ mg/L in L1. Similar to the case of Cd, this slight difference in values demonstrates the possibility of solubilizing Zn from ash in a constant manner regardless of the recirculation of water (RL) charged with Zn.

5.5.3 Metals precipitation from alkaline and acid leachates

Prior researches studied different options for the precipitation of metals present in a fly ash mixture of alkaline and acid leachates (Levasseur et al. 2004). In order to respect the TCLP and the economic, it was suggested to proceed either at pH = 5 or at pH = 7, in a closed circuit (Figure 5.1).

The risk incurred with precipitation at pH = 5 in a closed circuit is the observable accumulation of Cd with increasing treated leachate recirculation loops, thus possibly conducting to the no respect of the TCLP for treated ash. To remediate this risk, two precipitations (pH = 5 and 7) were undertaken during the project. The first precipitation at pH = 5 targets the elimination of Al and Pb present in the leachate to obtain a concentrated metallic residue while, if possible, respecting the TCLP. The objective of the second precipitation at pH = 7 is to generate a metallic residue rich in Zn and to produce a low metal leachate for reuse in the acid leaching step.

In addition, the sludge densification system (SDS) technique or nucleation consisting of reusing metallic residues to initiate the precipitation process was tested. These processes are currently

used elsewhere in the mining industry (Aubé 1999; Zinck and Griffith 1999). The advantages of using this technique are its low cost and because it necessitates no additional chemical product.

Figure 5.3 presents the evolution of soluble metal concentrations throughout the nucleation (NP), precipitation (AP) and settling phases over 10 loops of the process and the metals concentrations in solution.

5.5.3.1 Lead

A major part of the Pb precipitates at pH = 5 with an average removal yield of $84 \pm 9\%$. The Pb removal yield, resulting from the effect of nucleation at pH = 5, is $33 \pm 16\%$. In total, the treatment of the mixture leachate (ALM + BLM) grouping all steps (NP, AP, SP) removed $99 \pm 1\%$ of the Pb.

The MR5 and MR7 residues from loop L1, L5 and L10, demonstrate a greater Pb removal during the precipitation at pH = 5 (2040 to 4280 mg Pb/kg) (Table 5.2) than at pH = 7 (194 to 2710 mg Pb/kg). As the number of recirculation loops increases, there is a Pb enrichment of MR5 and MR7

5.5.3.2 Cadmium

The complete leachate treatment removed an average of $21 \pm 7\%$ of Cd, with progressively increasing initial concentrations in the leachate mixture to be treated.

The Cd content of residues MR5 and MR7 (Table 5.2) shows greater removal during the precipitation at pH = 7 than at pH = 5, with concentrations from 655 to 983 mg Cd/kg and from 113 to 161 mg Cd/kg respectively.

5.5.3.3 Aluminium

In a similar manner to Pb, the majority of Al removal ($90 \pm 6\%$) occurs during precipitation at pH = 5. The nucleation phase becomes significant as of L3 with an average Al removal of $50 \pm 5\%$ (Figure 5.3). The precipitations remove $99.8 \pm 0.1\%$ of the Al. This important removal produces an enriched metallic residue. By working on a larger scale, it would certainly be possible to further concentrate the metallic residue thus adding value. The results obtained for

the MR5 and MR7 (Table 5.2) reflects the majority of Al removal during the first precipitation at pH = 5 with MR5 concentrations between 31400 and 67900 mg Al/kg compared to values between 3350 and 26600 mg Al/kg in MR7. The recirculation loops increase Al enrichment.

5.5.3.4 Zinc

The majority of Zn, is eliminated during the second precipitation at pH = 7, with an average removal of $63 \pm 15\%$.

The enrichment of MR7 residue from 7.9% Zn in L1 to 23% Zn (Table 5.2) in L10 represents an interesting characteristic to explore because it may be possible to recycle this residue in the metallurgy industry. To this end, the composition in percentage of the MR7 residue from L10 is as follows: 2.4% Al, 0.1% Cd, 0.2% Cu, 0.4% Fe, 2.9% K, 0.8% Mg, 0.1 Mn, 4.5% Na, 0.02% Ni, 0.3% Pb and 23% Zn.

5.5.4 Stabilization and neutralization of the metallic residues

From the mass of treated ash, metallic residues removed from the process after two cycles of 5 loops corresponds to 4.6% (MR5) and 1.8% (MR7). The TCLP was applied to residues MR5_{L10} and MR7_{L10} to test if it is hazardous and to predict cost. Neutralization trials with lime, as well as stabilization trials adding H₃PO₄ were effected on the residues prior to the TCLP with the purpose of diminishing the solubility of Cd and Pb during the TCLP

The TCLP results are presented in Table 5.3. Both residues are defined as hazardous waste in Québec because the Cd norm was not respected with $[Cd]_{MR5} = 1.04 \pm 0.01$ mg/L and $[Cd]_{MR7} = 4.44 \pm 0.01$ mg/L. Various residue treatments with phosphoric acid or lime did not aid in meeting the TCLP criteria. The residues are hazardous wastes.

5.5.5 Fly ash decontamination and leaching tests

Several untreated (Oct. 2000, May 2001, May 2002 and Nov. 2002) and treated (after alkaline and acidic washing during the 10 loops of the process) ash samples were submitted to the TCLP, SPLP and neutral water tests. The results of these tests are presented in Table 5.4. The choice of leaching test from the three available tests is very important for fly ash management monitoring.

The TCLP is a reference test to define solid waste as hazardous or not with respect to the hazardous waste regulations of Quebec (Chapter Q-2, Regulation No. R3.2, 1978 based on Quebec's Environmental Quality Act). This test simulates common landfilling of domestic and industrial wastes. As various organic acids are naturally generated during the putrefaction of organic waste, the TCLP is conducted with the help of acetic acid at pH 4.93 or 2.88. The SPLP simulates the landfilling of solid waste in contact with acid rain (pH = 4.2, East of the Mississippi) and lastly, the neutral water (H₂O) test simulates the landfilling of solid waste exposed to neutral pH.

The fly ash mixtures respect the norm required by the TCLP test thus are not classified as hazardous waste. It is easy, however to note the strong potential of Pb to salt-out during both the SPLP and neutral water test. These tests demonstrate the hazardous character of fly ash, if once landfilled they are exposed to acid rain with pH's between 4.2 and 7.0. The Pb concentrations (6.1 and 13.4 mg Pb/L) obtained during the neutral water test of the 2002 fly ash, highly exceed the Pb concentration norm ($[Pb] \leq 0.25$ mg/L) that would allow the disposal of leachates of a technical landfill in the hydrographic surface network (taken from article 45 of the hazardous waste regulation). The reader must also remember that over 141 mg Pb/L is instantly released from the mixture as soon as it is in contact with water (Table 5.1).

During the 10 loops, an average of $72 \pm 2\%$ of the Cd, of which $14 \pm 4\%$ was removed during the alkaline washings. Pb removal averaged $30 \pm 6\%$, of which $21 \pm 5\%$ was removed during the alkaline phase. The biphasic aspect of the procedure is necessary for the removal of these two metals. The alkaline phase removes the majority of Pb but do not treat for Cd. In contrast, successive water washings reduce the alkaline character of the ashes and increase the solubility of Cd during the TCLP thus producing ashes classified as hazardous waste (Levasseur et al. 2003). The acid phase gives high Cd removal and finally allows the TCLP to be easily respected (0.15 ± 0.07 mg Cd/L). The TCLP profile over 10 loops is the same for Pb and the results remain below the norms (0.07 ± 0.03 mg Pb/L). The SPLP and the neutral water test results are also very promising (< 0.002 mg Cd/L and < 0.009 mg Pb/L). In effect, marginal leachate concentrations of Pb and Cd predict long term secure containment ensuring environmental protection.

The stabilization procedure, resulting from the addition of H_3PO_4 was verified during this study. TCLP results show little variation with or without the addition of phosphoric acid, as shown in Table 5.4, indicating the possibility of removing this treatment step. It is likely that chloropyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$), cadmium chloroapatite ($Cd_5(PO_4)_3Cl$) and the solid solution of chloroapatite ($(Cd,Ca_4)(PO_4)_3Cl$), requires a longer reaction time to form and consequentially the effect on Cd and Pb solubility would be negligible in the short term.

It must be noted that all of the treated ash, regardless of phosphoric addition or not, were neutralized by the addition of 4.5% (dry wt.) of hydrated lime. The usefulness of lime in the neutralization of decontaminated ash was studied previously by Levasseur et al. (2003).

5.5.6 Water balance

Water use for the 10 recirculation loops in the procedure is presented in Table 5.5. After 10 loops, the total volume of water (12.24 L) (WAL + WBL + WCS) entering the system is almost equivalent to the volume of water (12.19 L) (WMR + WSA + WSF + WTA) leaving the system with an in/out ration of 1.004. The volume of water within the system increases gradually during the first five loops to stabilize at approximately 6.5 L. Freshwater used in the acid washings also reaches a stable level. This particularity is important with respect to the water consumption savings and would be an interesting avenue for countries with elevated water costs (i.e. Europe). An 80% reduction in water use was calculated for the acid leaching procedure when recirculated water was used. Similarly, it is possible to reduce water consumption by 60% for the whole decontamination procedure if treated water is used.

5.6 Conclusion

This research has validated the possibility of pairing the fly ash decontamination procedure with the recirculation of generated and treated leachate. The recirculation of leachates has exceptionally low variations for Pb and Cd removal yields, with 72% of Cd removed with recirculation versus 73% removed without recirculation and 30% of Pb removed using recirculation versus 29% without recirculation. The reuse of leachates also complies with the three leachate tests (TCLP, SPLP and H₂O), which presupposes that treated ash can be buried in a technical landfill without any environmental risk. The recirculation of leachates provides other advantages such as the production of a Zn-rich metallic residue (23%) that could potentially be recycled in the metallurgy industry and a 60% decrease in water use. Nonetheless, improvements for Cd precipitation could be made. Overall, the decontamination procedure is efficient and satisfies many of the requirements for the management of urban incinerator fly ash.

5.7 Acknowledgments

Sincere thanks are due to the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (Grants 224098-99 and 216819-99) and Canada Research Chairs for their financial help. Thanks are also due to Alex Cendre inc. for providing technical and financial assistance.

5.8 Appendix I. References

- Abanades, S., Flamant, G., Gagnepain, B., and Gauthier, D. (2002) "Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration". *Waste Manag. Res.*, 20, 55-68.
- American Public Health Association (APHA). (1999). "Standards Methods for Examination of Water and Wastewaters. 20th Edition". American Public Health Association, Washington, D.C.
- Aubé, B.C. (1999) "Innovative modifications to high density sludge process". D. Goldsack, N. Belzile, P. Yearwood, and G. Hall, eds., *Sudbury'99 Mining and the environment II*, Sudbury, Ontario, September 11-17, 1999, Laurentian University, Sudbury, Ontario, pp. 1103-1112.
- Bridle, T.R., Côté, P.L., Constable, T.W., and Fraser, J.L. (1987) "Evaluation of heavy metal leachability from solid wastes". *Water Sci. Technol.*, 19, 1029-1036.
- Buchholz, B.A., and Landsberger, S. (1993). "Trace metal analysis of size fractioned municipal solid waste incinerator fly ash and its leachate". *J. Environ. Sci. Health*, A28, 423-441.
- Camacho, S.L. (1994) "Submerged-plasma ash vitrification". W.H. Chesner, ed., *Proceedings of the 7th International Conference on municipal solid waste combustor ash utilization*, Arlington, Virginia, November 15-16, 1994, Commack Edition, New York, NY, pp. 145-155.
- Christensen, T.H. (2001) "Method and plant for the treatment and stabilization of materials containing environmentally noxious constituents". US patent No. 6.309.338 B1.
- Collivignarelli, C., and Sorlini, S. (2002) "Reuse of municipal solid wastes incineration fly ashes in concrete mixtures". *Waste Manag.*, 22, 909-912.
- Couillard, D., Chartier, M., Mercier, G., Roberge, G., Painchaud, R., Sauvageau, C., Labrie, M.-J., and Salera, G. (1997). "Décontamination des cendres volantes d'incinérateurs de

- déchets municipaux". Research report No. R-492, Environnement Canada, INRS-Eau, Terre et Environnement, Sainte-Foy, Qc, Canada, 86 p. (in French).
- Djedidi, Z., Drogui, P., Cheikh, R.B., Mercier, G., and Blais, J.F. (2004) "Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery". J. Environ. Eng. Div. ASCE, (in press).
- Ecke, H., Menad, N., and Lagerkvist, A. (2003) "Carbonation of municipal solid waste incineration fly ash and the impact on metal mobility". J. Environ. Eng. Div. ASCE, 129, 435-440.
- Fix, K.A., and Kramer, M.G. (1997) "Stabilization of heavy metals in ash". US patent No. 5.649.895.
- Frey, R. (1996) "Process of treatment of flue particulates". US patent No. 5.512.257.
- Frugier, P., Godon, N., Vernaz, E., and Larché, F. (2002) "Influence of composition variations on the initial alteration rate of vitrified domestic waste incineration fly-ash". Waste Manag. 22, 137-142.
- Hollander, H.I., Plumley, A.L., and Decesare, R.S. (1995) "Vitrification of combustion ash residue for beneficial use". Solid Waste Technol., May/June, 31-40.
- Janos, P., Wildnerova, M., and Loucka, T. (2002) "Leaching of metals from fly ashes in the presence of complexing agents". Waste Manag., 22, 783-789.
- Kersch, C., Pereto, S., Woerlee, G.J., and Witkamp, G.J. (2004) "Leachability of metals from fly ash : leaching test before and after extraction with supercritical CO₂ and extractants". Hydrometallurgy, 72, 119-127.
- Kosson, D.S., Kosson, T.T., and Van der Sloot, H. (1993) "Evaluation of solidification/stabilization treatment processes for municipal waste combustion residues". EPA/600/R-93/167, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 576 p.

- Legiec, I., Kosson, D.S., Ontiveros, J.L., and Clapp, T.L. (1994) "Process for recovery of trace metals and salts from waste combustion residues". US patent No. 5.282.938.
- Levasseur, B., Blais, J.F., and Mercier, G. (2003) "Optimisation d'un procédé de lixiviation en milieu basique et acide pour la décontamination (Cd, Pb) d'un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres d'incinérateur de déchets municipaux". *J. Environ. Eng. Sci.*, 2, 355-368 (in French).
- Levasseur, B., Chartier, M., Blais, J.F., and Mercier, G. (2004) "Étude de la précipitation des métaux de lixiviats de décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux". *J. Environ. Technol.*, (submitted paper) (In French).
- Lundtorp, K., Jensen, D.L., and Christensen, T.H. (2002) "Stabilization of APC residues from wasteincineration with ferrous sulfate on a semi-industrial scale". *J. Air Waste Manag.* 52, 722-731.
- Lyons, M.R. (1994) "The WES-PHixR ash treatment process". W.H. Chesner, ed., Proceedings of the 7th International Conference on municipal solid waste combustor ash utilization, Arlington, Virginia, November 15-16, 1994, Commack Edition, New York, NY, pp. 156-168.
- Mercier, G, Chartier, M., Sauvageau, C., and Roberge, G. (2002) "Method for removing metals from air pollution control residues". US patent No. 6.500.395.
- Mercier, G., Chartier, M., Couillard, D., and Blais, J.F. (1999) "Decontamination of fly ash and used lime from municipal waste incinerator using *Thiobacillus ferrooxidans*". *Environ. Manag.*, 24, 517-528.
- Miema, J.A., and Comans, R.N.J. (1999) "The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering". *Appl. Geochem.*, 14, 159-171.
- Nedwed, T., and Clifford, D.A. (2000) "Feasibility of extracting lead from lead battery recycling site soil using high-concentration chloride solution". *Environ. Prog.*, 19, 197-206.

- Nugteren, H.W., Janssen-Jurkovicova, M., and Scarlett, B. (2002) "Removal of heavy metals from fly ash and the impact on its quality". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77, 389-395.
- Park, Y.J., and Heo, J. (2002) "Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator". *J. Haz. Mat.*, B91, 83-93.
- Paul, M., Sandstrom, A., and Paul, J. (2004) "Prospect for cleaning ash in the acidic effluent from bioleaching of sulfidic concentrates". *J. Haz. Mat.*, B106, 39-54.
- Pinzani, M.C.C., Somogyi, A., Simionovici, A.S., Ansell, S., Steenari, B.M., and Lindqvist, O. (2002) "Direct determination of cadmium speciation in municipal solid waste fly ashes by synchrotron radiation induced μ -X-ray fluorescence and μ -X-ray absorption spectroscopy". *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3165-3169.
- Sabbas, T., Poletini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelmar, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magel, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss-Assbichler, S., Klein, R., and Lechner, P. (2003) "Management of municipal solid waste incineration residues". *Waste Manag.*, 23, 61-88.
- Theis, T.L., and Gardner, K.H. (1990) "Environmental assessment of ash disposal". *Crit. Rev. Environ. Control*, 20, 21-42.
- Tincelin, C. (1993) "Étude de l'enlèvement des métaux lourds contenus dans les cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères". M.Sc. thesis, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, Qc, Canada, 110 p. (in French).
- USEPA 2002a. Synthetic Precipitation Leaching Procedure, Method 1312. Internet site: www.EPA.gov/SW-846/1312.pdf.
- USEPA 2002b. Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Method 1311. Internet site: www.EPA.gov/SW-846/1311.pdf.
- Youcai, Z., Lijie, S., and Guojian, L. (2002) "Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes". *J. Haz. Mat.*, B95, 47-63.

Zinck, J.M., and Griffith, W.F. (1999) "An assessment of HDS-type lime treatment processes – efficiency and environmental impact". D. Goldsack, N. Belzile, P. Yearwood, and G. Hall, eds., Sudbury'99 Mining and the environment II, Sudbury, Ontario, September 11-17, 1999, Laurentian University, Sudbury, Ontario, pp. 1027-1034.

5.9 Appendix II. Notation

The following symbols are used in this paper.

AL	=	acid leachate;
ALM	=	acid leachates mixture (AL1 + AL2);
ALP	=	acid leaching phase;
AP	=	neutralization phase;
APCR	=	air pollution control residues;
BL	=	alkaline leachate;
BLM	=	alkaline leachates mixture (BL1 + BL2 + BL3);
BLP	=	alkaline leaching phase;
CA	=	contaminated fly ash;
CW	=	cold tap water;
L1	=	loop no 1;
MR5	=	metallic residue to pH = 5;
MR7	=	metallic residue to pH = 7;
MSW	=	municipal solid wastes;
NP	=	nucleation phase;
RL	=	recycled liquid;
SDS	=	sludge densification system;

SP = settling phase;

SPLP = synthetic precipitation leaching procedure;

SU = supernatant;

TA = treated fly ash;

TCLP = toxicity characteristic leaching procedure;

TS = total solids;

TWS = total water in the system;

WAL = tap water AL = acid leachate;

ALM = acid leachates mixture (AL1 + AL2);

ALP = acid leaching phase;

AP = neutralization phase;

APCR = air pollution control residues;

BL = alkaline leachate;

BLM = alkaline leachates mixture (BL1 + BL2 + BL3);

BLP = alkaline leaching phase;

CA = contaminated fly ash;

CW = cold tap water;

L1 = loop no 1;

MR5 = metallic residue to pH = 5;

MR7 = metallic residue to pH = 7;

MSW = municipal solid wastes;

NP = nucleation phase;

RL = recycled liquid;

SDS = sludge densification system;

SP = settling phase;

SPLP = synthetic precipitation leaching procedure;

SU = supernatant;

TA = treated fly ash;

TCLP = toxicity characteristic leaching procedure;

TS = total solids;

TWS = total water in the system;

WAL = tap water used in the acid leaching phase;

WBL = tap water used in the alkaline leaching phase;

WCS = tap water used in the caustic soda solution;

WMR = residual water in the metallic residues;

WSA = water lost during sampling;

WSF = water lost in the supernatant and filtrates of the metallic residues;

WTA = residual water in the treated ashes.

Table 5.1 Initial Pb content in untreated fly ashes and soluble Pb concentrations in alkaline leachates

Ashes	Pb content (mg Pb/kg)	Soluble Pb concentration (mg Pb/L)			
		(<i>n</i>)	BL1	BL2	BL3
Oct. 2000	N/A	3	35.0 ± 1.1	24.5 ± 0.3	19.2 ± 0.6
May 2001	3100 ± 150	3	27.9 ± 1.9	18.1 ± 0.2	12.5 ± 0.9
May 2002	3000 ± 50	3	141 ± 17	92.7 ± 10.2	69.7 ± 7.2
Nov. 2002	3680 ± 20	10	134 ± 18	93.2 ± 11.8	72.1 ± 11.6

Table 5.2 Metal contents (mg/kg) in the metallic residues (MR5 and MR7)

Residues	Metals	Loops		
		L1	L5	L10
MR5	Al	31400	67400	67900
	Cd	113	119	161
	Pb	2040	4280	3950
	Zn	13500	7450	13700
MR7	Al	3350	26600	23800
	Cd	655	983	929
	Pb	194	2560	2710
	Zn	79200	221000	230000

Table 5.3 TCLP test (mg/L) on metallic residues (MR5_{L10} and MR7_{L10}) *

Tests	Conc. (%)	MR5 _{L10}		MR7 _{L10}	
		Cd	Pb	Cd	Pb
Control	0.0	1.04 ± 0.01	1.77 ± 0.24	4.44 ± 0.01	0.78 ± 0.04
	0.95	1.01 ± 0.03	0.65 ± 0.01	4.24 ± 0.02	0.59 ± 0.01
Stabilization (H ₃ PO ₄)	1.1	0.97 ± 0.04	0.50 ± 0.01	4.21 ± 0.07	0.51 ± 0.01
	1.2	1.01 ± 0.01	0.44 ± 0.01	4.16 ± 0.02	0.46 ± 0.01
	1.3	0.95 ± 0.01	0.27 ± 0.01	4.27 ± 0.04	0.25 ± 0.01
	1.0	1.30 ± 0.01	2.11 ± 0.01	4.18 ± 0.02	0.59 ± 0.01
Neutralization (Ca(OH) ₂)	2.0	1.24 ± 0.02	1.86 ± 0.01	4.35 ± 0.05	0.74 ± 0.07
	3.0	1.25 ± 0.01	1.72 ± 0.02	4.46 ± 0.01	0.69 ± 0.03
	4.0	1.24 ± 0.01	1.54 ± 0.02	4.24 ± 0.02	0.65 ± 0.01

* Regulatory limits in the province of Québec : [Cd] ≤ 0.5 mg/L, [Pb] ≤ 5.0 mg/L.

Table 5.4 TCLP, SPLP and water leaching tests (mg/L) on untreated fly ashes

Ashes	SPLP		TCLP*		H ₂ O	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
Untreated						
Oct. 2000	0.005 ± 0.000	1.13 ± 0.36	0.013 ± 0.002	0.15 ± 0.05	0.003 ± 0.002	1.33 ± 0.12
May 2001	0.005 ± 0.000	1.56 ± 0.31	< DL**	0.54 ± 0.03	< DL	0.83 ± 0.22
May 2002	0.005 ± 0.000	7.47 ± 0.72	< DL	0.07 ± 0.01	< DL	6.11 ± 0.22
Nov. 2002	< DL	12.86 ± 0.25	0.040 ± 0.035	0.09 ± 0.08	< DL	13.44 ± 0.91
Treated***						
Without H ₃ PO ₄	< DL	< DL	0.15 ± 0.07	0.07 ± 0.03	< DL	< DL
With H ₃ PO ₄	< DL	< DL	0.15 ± 0.06	0.05 ± 0.03	< DL	< DL

* Quebec Regulatory limits : [Cd] ≤ 0.5 mg/L, [Pb] ≤ 5.0 mg/L.

** DL (detection limit) : [Cd] = 0.002 mg/L, [Pb] = 0.009 mg/L.

*** Fly ash collected in Nov. 2002.

Table 5.5 Water balance (kg) for the 10 successive assays of water reusing

Loop	Input					Output				
	WBL	WAL	WCS	WSA	WTA	WSF	WMR	TWS		
L1	0.795	1.960	0.009	0.360	0.134			2.6		
L2	0.795	1.020	0.011	0.360	0.134			3.9		
L3	0.775	0.665	0.011	0.360	0.134			4.9		
L4	0.910	0.510	0.012	0.360	0.134			5.8		
L5	0.789	0.000	0.015	0.360	0.134		0.232	5.9		
L6	0.800	0.000	0.013	0.360	0.134			6.2		
L7	0.770	0.000	0.012	0.360	0.134			6.5		
L8	0.820	0.100	0.018	0.360	0.134			6.9		
L9	0.580	0.000	0.016	0.360	0.134			7.0		
L10	0.820	0.000	0.021	0.360	0.134	6.360	0.660	0.3		
Sum	7.854	4.255	0.135	3.600	1.340	6.360	0.892			
Total In		12.244								
Total Out						12.192				
In/Out										1.004

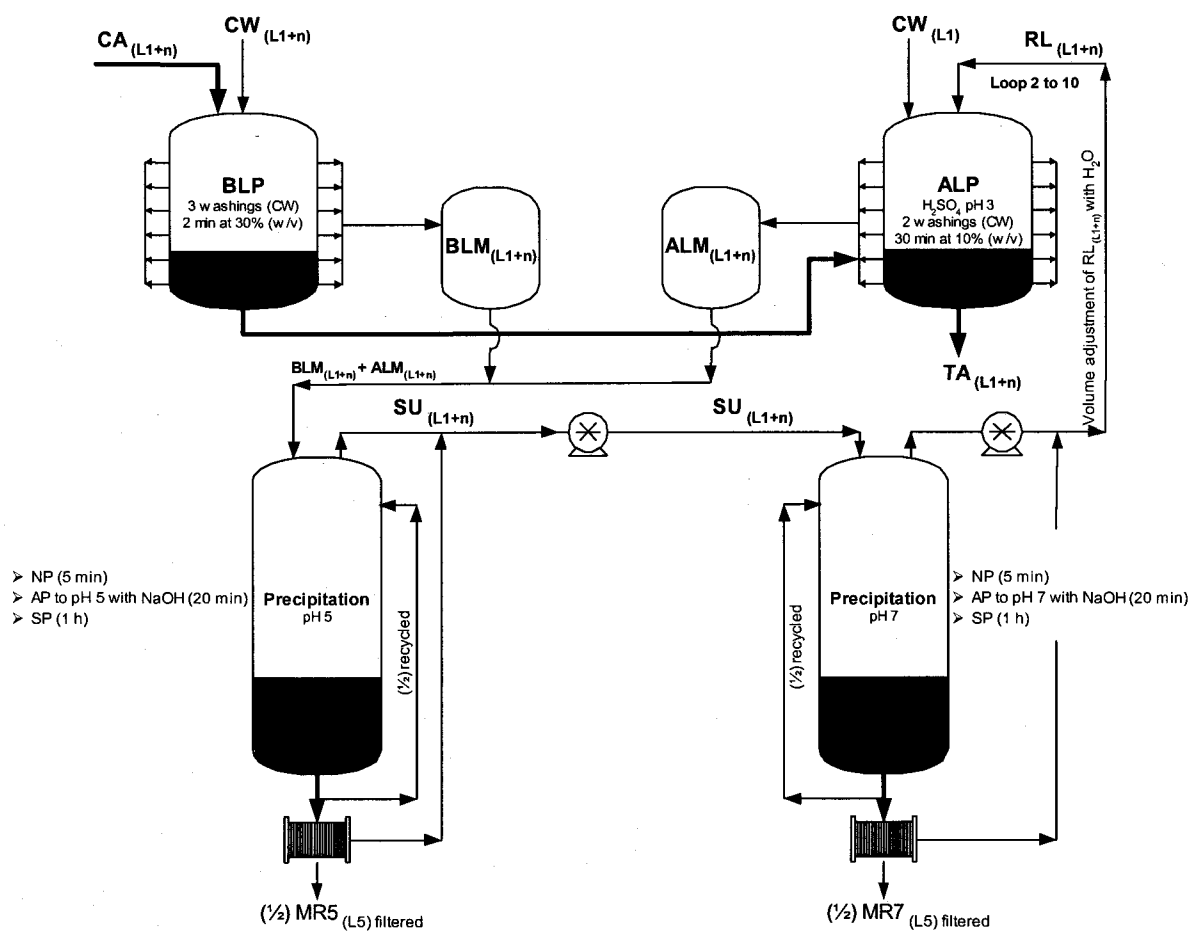


Figure 5.1 Flowsheet of the decontamination process including treated effluent

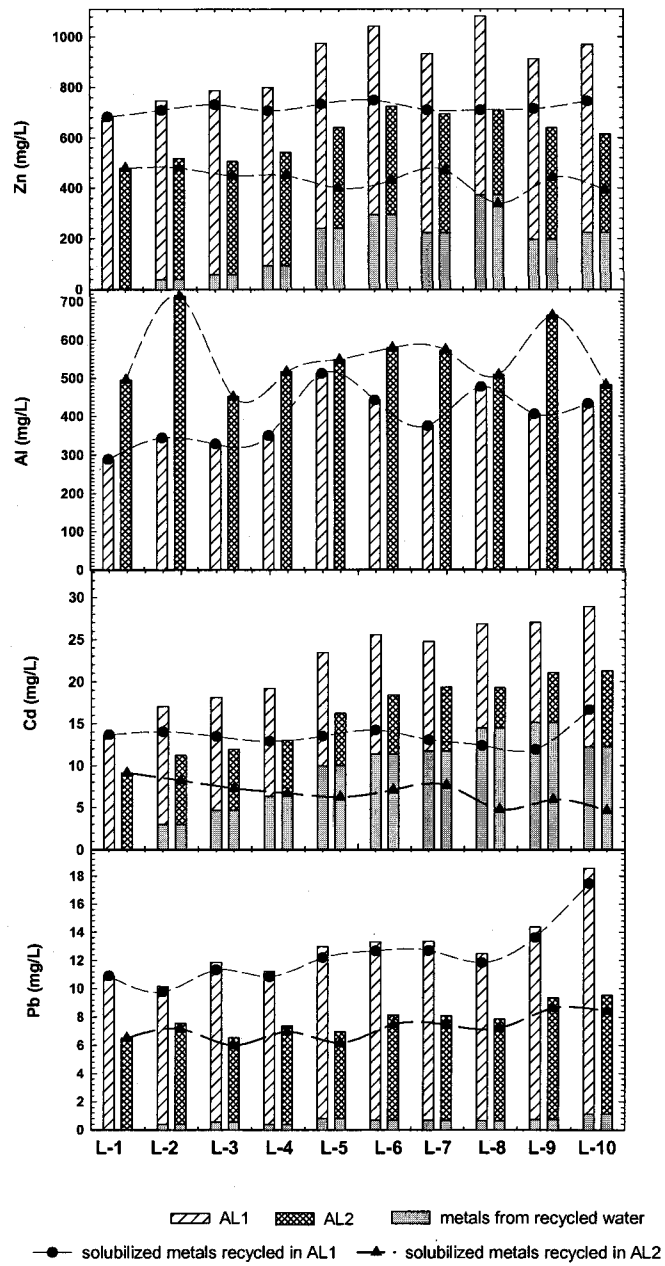


Figure 5.2 Metals in solution after each of the two successive acidic washings (AL1, AL2) from L1 to L10

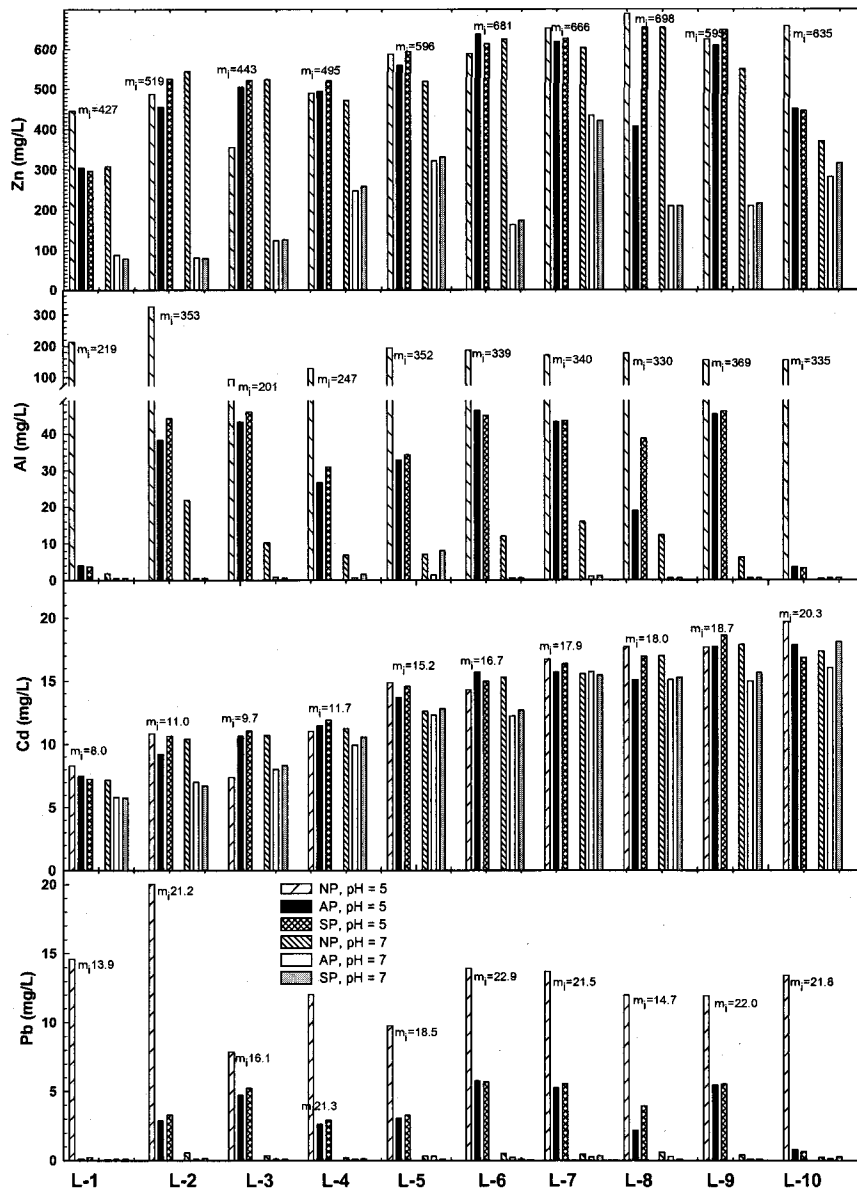


Figure 5.3 Metals in solution in the alkaline and acid leachate mixture prior to ($t = 0$ min) and after NP ($t = 5$ min), AP ($t = 20$ min) and SP ($t = 60$ min) at pH = 5 and pH = 7

CHAPITRE VI

6 PROCÉDÉ OPTIMISÉ DE DÉCONTAMINATION DES CENDRES VOLANTES D'INCINÉRATEUR DE DÉCHETS MUNICIPAUX : ENLÈVEMENT ET RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX (CD, PB, AL, ZN) AVEC RECIRCULATION DES LIXIVIATS TRAITÉS

Le Chapitre 6 est constitué de l'article suivant : Levasseur B., J.F. Blais et G. Mercier (2004) Levasseur B., G. Mercier et J.F. Blais (2004) **Procédé optimisé de décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux : enlèvement et récupération des métaux (Cd, Pb, Al, Zn) avec recirculation des lixiviats traités.** *Journal of Environmental Engineering and Science* (accepté le 12 novembre 2004).

**Procédé optimisé de décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets
municipaux : enlèvement et récupération des métaux (Cd, Pb, Al, Zn)
avec recirculation des lixiviats traités**

BÉATRICE LEVASSEUR, MYRIAM CHARTIER,
JEAN-FRANCOIS BLAIS* et GUY MERCIER

Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE),

Université du Québec, 490, rue de la Couronne,

Québec, QC, G1K 9A9, Canada

Courrier électronique : blaisjf@ete.inrs.ca

Tél: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600

* Auteur à qui la correspondance doit être adressée

6.1 Résumé

Les cendres volantes issues de l'incinération des déchets municipaux solides sont considérées habituellement comme des déchets dangereux. L'objectif visé de la présente étude consistait à démontrer la faisabilité d'un procédé de décontamination de cendres volantes en circuit fermé. Ce procédé inclut la recirculation des effluents du procédé et génère des cendres traitées qui respectent le test TCLP (toxicity characteristic leaching procedure). Le procédé devait également réduire la production de résidus métalliques dangereux et les coûts d'opération. Les résultats ont montré que le procédé permet d'enlever des cendres volantes $70 \pm 3\%$ de Cd et $18 \pm 4\%$ de Pb lors des étapes de lixiviation chimique en milieux alcalin et acide. Le procédé optimisé génère deux types de résidus métalliques, soit 13 kg/tct (tonne de cendres traitées) d'un résidu non dangereux obtenu d'une étape de nucléation/précipitation à $\text{pH} = 5$ et 29 kg/tct d'un résidu classé déchet dangereux, issu d'une précipitation subséquente à $\text{pH} = 7$. Après traitement, les cendres respectent les trois tests de lixiviation étudiés, dont le TCLP. Des réductions significatives de la consommation en eau de procédé (91%) et en produits chimiques (12%) ont été réalisées par rapport au procédé de décontamination de référence, ceci permettant de réduire les coûts d'opération du procédé de 36%.

Mots clés : cendres volantes, RCPA, décontamination, métaux, lixiviation, nucléation, précipitation, TCLP, SPLP.

6.2 Abstract

Fly ashes produced by the incineration of municipal solid wastes are usually considered as hazardous wastes. The objective of the present study was to demonstrate the feasibility of a closed circuit decontamination process. The latter includes the reuse of treated process effluents and leads to the production of treated ashes that respect the TCLP (toxicity characteristic leaching procedure). The process should also reduce the production of metallic hazardous wastes and the operating costs. The results show that the process removes $70 \pm 3\%$ Cd and $18 \pm 4\%$ Pb from fly ashes during the chemical leaching (alkaline and acid) steps. The optimized process generates two types of metallic wastes. The first, representing 13 kg/tct (tons of treated ashes), is a non hazardous waste produced during the nucleation/precipitation step at pH = 5. The second is classified as hazardous waste and is produced subsequently by precipitation at pH = 7. The production of this metallic hazardous waste is estimated to 29 kg/tct. The treated fly ashes respect the three leaching tests performed in this study, including the TCLP. Significant decreases in the water consumption (91%) and of chemicals used (12%) have been realized, in comparison to a reference decontamination process. These improvements result in a 36% decrease of the operating costs.

Key words : fly ash, APCR, decontamination, metals, leaching, nucleation, precipitation, TCLP.

6.3 Nomenclature

B1	=	boucle No. 1
CC	=	cendres volantes contaminées
CT	=	cendres volantes traitées
DMS	=	déchets municipaux solides
EF	=	eau froide du robinet
ELA	=	eau froide du robinet utilisée pour la lixiviation acide
ELB	=	eau froide du robinet utilisée pour la lixiviation basique
E _{LR}	=	eau additionnée à S2 pour faire LR
FRM7 _{B5}	=	filtrat obtenu après filtration du RM7 _{B5}
LA	=	lixiviat acide
LB	=	lixiviat basique
LCT	=	liquide contenu dans les cendres traitées
LR	=	liquide recyclé
LRM1	=	liquide contenu dans le RM1 filtré
LRM7	=	liquide contenu dans le RM7 filtré
MLA	=	mélange des lixiviats (LA1 + LA2)
MLB	=	mélange des lixiviats basiques (LB1 + LB2 + LB3)
PA	=	phase de neutralisation
PD	=	phase de décantation

PE	=	phase d'échantillonnage
PLA	=	phase de lixiviation acide
PLB	=	phase de lixiviation basique
PN	=	phase de nucléation
PO	=	procédé optimisé
PR	=	procédé de référence
RCPA	=	résidus du contrôle de la pollution de l'air
RM1	=	résidu métallique provenant de la nucléation
RM7	=	résidu métallique provenant de la précipitation à pH = 7
SDS	=	sludge densification system
SPLP	=	synthetic precipitation leaching procedure
S1	=	surnageant provenant de la nucléation
S2	=	surnageant provenant de la précipitation à pH = 7
ST	=	solides totaux
TCLP	=	toxicity characteristic leaching procedure
tct	=	tonne de cendres traitées

6.4 Introduction

L'incinération est l'une des technologies utilisées dans le domaine de la gestion des déchets municipaux solides (DMS). L'importante réduction (90%) du volume initial des DMS constitue l'un des avantages majeurs de cette pratique (Hjelmar 1996). Néanmoins, celle-ci génère des quantités non négligeables de résidus dont les cendres de grilles, qui représentent entre 10% et 35% de la masse totale des résidus d'incinération de DMS, et les résidus du contrôle de la pollution de l'air (RCPA) (Abanades et al. 2002; Bawkon 1991; Sabbas et al. 2003).

Les procédés avancés d'épuration des gaz des incinérateurs de DMS génèrent entre 10 et 50 kg de RCPA par tonne de déchets incinérés (Lundtorp et al. 2002; Sabbas et al. 2003). La production annuelle de RCPA (cendres volantes et chaux usées) en Amérique du Nord est évaluée à plus de 1.5 millions de tonnes métriques, laquelle est répartie dans 325 incinérateurs.

Les RCPA sont la plupart du temps considérés comme des déchets dangereux (Buchholz et Landsberger 1993; ILSR 1987; Kosson et al. 1993). Ils sont en partie solubles (10 à 40% de la masse totale) et contiennent des teneurs élevées en contaminants métalliques sous des formes liées au soufre et au chlore et sous forme d'oxydes (plomb, cadmium, zinc et mercure dans les chaux usées) (Abanades et al. 2002; Bridle et al. 1987; Pinzani et al. 2002; Theis et Gardner 1990).

De par leur caractère dangereux, la gestion des RCPA requiert le développement de procédés économiques et suffisamment efficaces, afin de les stabiliser ou encore de les décontaminer. L'état actuel de la recherche révèle un bon nombre d'études portant sur la stabilisation chimique, la vitrification, l'enlèvement des métaux par lixiviation chimique (Camacho 1994; Frugier et al. 2002; Hollander et al. 1995; Lyons 1994; Park et Heo 2002).

La stabilisation avec des agents chimiques tels que les phosphates, les sulfures, la chaux, le sulfate ferreux, les argiles, le ciment, le bitume et les carbonates, constitue probablement l'option la plus étudiée pour réduire les risques associés au relargage des métaux dans l'environnement à partir des RCPA (Collivignarelli et Sorlini 2002; Ecke et al 2003; Fix et Kramer 1997; Lundtorp et al. 2002; Youcai et al. 2002). Les travaux de recherche portant sur l'élimination des métaux par lixiviation chimique ont permis de mettre en évidence l'utilisation d'agents complexants (citrate, oxalate, EDTA, acides humiques), l'utilisation d'acides inorganiques (HCl, H₂SO₄) (Frey 1996; Janos et al.

2002; Nugteren et al. 2002; Theis et Gardner 1990) ou encore, l'utilisation de CO₂ supercritique comme extractant (Kersch et al. 2004). D'autres chercheurs ont étudié la possibilité de combiner la biolixiviation avec la lixiviation acide sur plusieurs mélanges de cendres volantes et cendres de grilles (Paul et al. 2004).

L'application de ces recherches à l'échelle industrielle est souvent limitée par la faisabilité économique à court, moyen et long terme. Certains procédés testés en milieu industriel et brevetés ont néanmoins vu le jour dont le traitement de RCPA à l'aide d'une solution extractante de sel (NaCl) (Legiec et al. 1994), la stabilisation d'un mélange de cendres par lixiviation acide (pH = 5) en présence de sel (Fix et al. 1997) et le traitement des déchets d'incinération par stabilisation chimique au Fe²⁺ avec formation d'oxydes ferriques (Fe³⁺) stables (Christensen 2001).

Les chercheurs de l'Institut National de Recherche Scientifique – Centre Eau Terre et Environnement (INRS ETE) en collaboration avec la société Alex Environnement inc (filiale de SITA) ont développé un procédé chimique de décontamination des RCPA d'incinérateur de DMS (Mercier et al. 2002). Ces travaux ont d'abord permis de déterminer les métaux potentiellement lixiviables aussi bien en phase basique qu'en phase acide (Couillard et al. 1997; Mercier et al. 1999; Tincelin 1993). Des travaux plus récents ont permis d'étudier l'optimisation d'un procédé conjuguant la lixiviation basique et acide d'un mélange de cendres volantes (Levasseur et al. 2003), ainsi que l'enlèvement des métaux extraits des cendres volantes par précipitation chimique (Levasseur et al. 2004a, b). Les résultats de ces deux dernières études ont été repris afin d'élaborer un procédé de décontamination des cendres volantes effectuant de façon séquentielle les deux étapes de traitement étudiées, soient la lixiviation chimique et la précipitation chimique.

La présente étude avait pour objectif d'optimiser la phase de précipitation métallique d'un procédé de décontamination de cendres volantes opérant en circuit fermé. Les lixiviats ainsi traités ont été recirculés durant la phase de lixiviation acide des cendres. L'optimisation du procédé vise à améliorer le coût des opérations tout en respectant les concentrations maximales permises affiliées au test TCLP, à la fois sur les cendres traitées et sur les résidus métalliques produits.

6.5 Matériel et méthodes

6.5.1 Échantillonnage et caractérisation des cendres volantes

Le mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres provient de l'incinérateur de DMS de la Ville de Québec. Les échantillonnages ont été effectués à quatre reprises (oct. 2000, mai 2001, mai 2002, nov 2002) au niveau d'un collecteur permettant de respecter les proportions réelles de production pour ces deux types de cendres, à savoir 39% (cendres de chaudières) et 61% (cendres d'électrofiltres). Des sous-échantillons ont été prélevés au $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ et au $\frac{3}{4}$ lors du remplissage des réservoirs. Les teneurs initiales (triplicata) et après traitement (duplicata) en métaux et cations majeurs ont été déterminées après digestion totale. Un broyage préalable a été requis étant donné la faible masse prélevée (0.5 g). Des échantillons non broyés ont été soumis au test TCLP afin d'en déterminer le caractère dangereux, au test SPLP afin d'étudier leur potentiel de lixiviation au contact de pluies acides synthétiques, ainsi qu'au test à l'eau neutre développé à l'INRS-ETE (Couillard et al. 1997).

6.5.2 Tests de lixiviation TCLP, SPLP et H₂O

Le TCLP et SPLP ont été appliqués respectivement selon les méthodes 1311 et 1312 du USEPA (2002a, 2002b). Le test à l'eau neutre a été appliqué selon la méthode décrite par Couillard et al. (1997). Les trois tests ont été effectués en triplicata pour les cendres avant et après traitement. Les résidus métalliques RM1 et RM7 soutirés lors de la cinquième boucle B5 ont été soumis au test TCLP et ce en triplicata, à la suite d'essais de stabilisation (H₃PO₄), selon les principes énoncés par Eighmy et al. (1997), et d'essais de neutralisation (Ca(OH)₂).

6.5.3 Lixiviation basique et acide

La Figure 6.1 présente le procédé en boucle comprenant la phase de lixiviation des cendres et la phase de précipitation des lixiviats obtenus. Le montage, réalisé à l'échelle du laboratoire, permettait de traiter 200 g de cendres à chaque boucle du procédé. Au total, le procédé a été testé sur cinq boucles. L'essai résultant comprenait alors une première boucle B1 suivi de quatre autres boucles de recirculation B(1+n) avec n = 1, 2, 3, 4. Les cendres utilisées pour réaliser le procédé en boucle ont été échantillonnées en novembre 2002.

Les paramètres optimaux pour la lixiviation en milieu basique puis acide, de cendres volantes ont déjà été déterminés lors d'une étude précédente (Levasseur et al. 2003). Ces mêmes paramètres ont été repris pour la présente étude. La lixiviation basique (PLB) a été réalisée dans un bécher de 1 L et comportait trois lavages (LB1, LB2, LB3) à l'eau froide du robinet ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) durant 2 min avec une teneur en solides de 30% (p/v) correspondant à 30 g de cendres additionnées d'eau jusqu'au volume total de 1 L. La lixiviation acide (PLA) à $\text{pH} = 3$ (H_2SO_4 , réactif ACS) a été réalisée dans un bécher de 2 L et comportait deux lavages (LA1, LA2) à l'eau froide du robinet ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) durant 30 min avec une teneur en solides de 10% (p/v). L'agitation était assurée à l'aide d'un mélangeur (Caframo RZR50) tournant à une vitesse de 120 rpm et muni d'une hélice axiale (acier inoxydable, SS-316L) de 3 cm de diamètre. Chaque volume d'eau ajouté lors des lixiviations basiques et acides a été mesuré à l'aide de cylindres gradués.

Les différents lixiviats basiques et acides ont été collectés à l'aide d'une pompe, puis stockés dans deux réservoirs séparés. Ainsi, deux mélanges de lixiviats ont été récupérés pour la phase de précipitation, soit un mélange de lixiviats basiques (MLB) et un mélange de lixiviats acides (MLA). La lixiviation des métaux a été suivie pour chacun des lavages basiques et acides par échantillonnage de 20 mL de chacun des lixiviats.

La décantation des LB1, LB2 et LB3 était facilitée par l'addition d'un polymère anionique (Percol E10, Ciba inc.) préparé à 1 g/L et dosé à 10 mL/L de lixiviats. De même, la décantation des LA1 et LA2 était effectuée suite à l'addition d'un polymère cationique (Percol 789, Ciba inc.) dans les mêmes conditions décrites précédemment. Les temps de décantation étaient de 10 min pour la PLB et de 25 min pour la PLA.

Les cendres traitées (CT) ont ensuite été filtrées sur une membrane Whatman No. 4 (porosité de 15-20 μm) avant d'être neutralisées à la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Le filtrat a été récupéré et ajouté à MLA. Des mesures de solides totaux (ST) ont été réalisées sur les cendres après la filtration. Cette partie de la méthodologie expérimentale correspond à la boucle 1 (B1) du procédé pour la phase de lixiviation des cendres. À partir de B2, le procédé intègre en plus la recirculation du rejet sortant de B1.

6.5.4 Nucléation et précipitation des métaux contenus dans les mélanges MLB et MLA

La nucléation, appelée aussi SDS (sludge densification system), a été étudiée par différents auteurs (Aubé 1999; Zink et Griffith 1999) pour l'enlèvement du Zn et du Fe à partir de drainages miniers acides. La nucléation ou germination, correspond à la naissance d'un premier germe ou nucléi par condensation de sels métalliques, puis à la croissance de ce germe jusqu'au stade de sursaturation de la solution et à la formation du solide (Jolivet 1994). L'avantage que présentait la nucléation concerne le coût d'opération réduit à une simple agitation du système, sans ajouts de produits chimiques. Dans la présente étude, l'effet recherché consistait à densifier un premier précipité (formé à la boucle B1) à partir des boucles (B2, B3, B4 et B5) de recirculation des lixiviats traités.

Les conditions expérimentales de la nucléation et de la précipitation à $\text{pH} = 7$ sont présentées à la Figure 6.1. La nucléation et la précipitation ont été réalisées dans des colonnes de verre possédant les mêmes caractéristiques (14 cm de diamètre, 45 cm de hauteur, volume maximal de 7 L). L'agitation était assurée à l'aide d'un mélangeur (Caframo RZR50, 80 rpm) et d'une hélice axiale (acier inoxydable, SS-316L) de 3 cm de diamètre. La nucléation a été réalisée sur les lixiviats MLB et MLA et comprenait les phases suivantes : (i) phase de nucléation (PN) : mélange des lixiviats MLB et MLA avec agitation durant 10 min, (ii) phase de décantation (PD) durant 30 min.

Les concentrations métalliques ont été suivies à la fin de chacune des étapes PN et PD et ce, de manière identique à la phase de lixiviation. Le surnageant a été séparé du résidu métallique (MR1) à l'aide d'une pompe péristaltique et son volume mesuré à l'aide d'un cylindre gradué. Le premier surnageant (S1) a subi la précipitation à $\text{pH} = 7$. Le résidu MR1 est laissé dans la colonne, ainsi que les résidus suivants : MR1_{B2} , MR1_{B3} , MR1_{B4} et MR1_{B5} . La masse, le volume, ainsi que les solides totaux de ces résidus ont été déterminés. Lors de la dernière boucle B5, le résidu RM1 a été filtré et le filtrat recueilli a été additionné au reste du surnageant S1. Le résidu filtré RM1 a été soumis à des tests de stabilisation (avec H_3PO_4) et des tests de neutralisation (avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$) avant de subir le test TCLP.

La précipitation à $\text{pH} = 7$ du surnageant (S1) a été effectuée de la manière suivante : (i) phase de neutralisation (PA) du pH à l'aide d'une solution de NaOH 10M durant 20 min avec agitation, (ii) phase de décantation (PD) durant 1 h. Le suivi des métaux correspond à celui réalisé lors de la nucléation. Le surnageant issu de la décantation (S2) a été séparé de RM7, puis mesuré et stocké. Le

S2 a été ajusté au besoin avec de l'eau froide du robinet, pour la préparation du liquide recyclé (LR). Cette partie de la méthodologie expérimentale correspond à B1 du procédé pour la phase de précipitation des lixiviats de cendres. Le liquide LR_{B1} a été réintégré dans B2 du procédé en tant qu'eau de lixiviation lors de PLA. Le résidu RM7_{B1} est laissé dans la colonne, ainsi que les résidus suivants : RM7_{B2}, RM7_{B3} et RM7_{B4}. La masse, le volume, ainsi que les ST ont été déterminés sur ces mêmes résidus ainsi que sur RM7_{B5}. Le résidu filtré RM7_{B5} a été soumis à des tests de stabilisation et des tests de neutralisation avant de subir le test TCLP. Les résidus métalliques RM1_{B5} et RM7_{B5} filtrés et séchés ont été digérés en duplicata selon la méthode No. 3030I décrite dans APHA (1999).

En cas de mauvaise décantation, des ajouts de polymères étaient effectués afin d'en améliorer la qualité, et ainsi récupérer suffisamment de lixiviat traité pour effectuer les boucles de recirculation. Le polymère utilisé correspond au polymère cationique Percol 789 (Allied Colloids) préparé à 1 g/L et dosé à 10 mL/L. Seules les décantations issues des boucles B4 et B5 ont du être améliorées par ajouts de polymère.

6.5.5 Neutralisation des cendres traitées

La neutralisation des cendres a été réalisée par l'ajout de 4.5% (base sèche) de chaux hydratée (Ca(OH)₂) (ACP Chemical, Montréal, Canada) dans le gâteau, suivi d'une agitation manuelle.

6.5.6 Neutralisation et stabilisation des résidus RM1 et RM7

La neutralisation des résidus RM1_{B5} et RM7_{B5} a été testée sur une gamme de Ca(OH)₂ ajoutée comprenant les ajouts suivants : 2%, 4%, 6% et 8% (base sèche). La stabilisation des résidus RM1_{B5} et RM7_{B5}, a été réalisée avec H₃PO₄ (85%, réactif ACS), sur une gamme comprenant les ajouts suivants : 0.95%, 3%, 5%, 7% (base sèche).

6.5.7 Mesures analytiques

Toutes les mesures de pH (électrode Beckman STAR à référence interne Ag/AgCl double jonction) et de potentiel d'oxydo-réduction (POR) (électrode Cole Parmer en platine) ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre Fischer Accumet 805 MP. À pH basique, l'étalonnage a été effectué aux pH = 9.00, 10.00 et 12.25 et à pH acide aux pH = 2.00, 4.00 et 7.00. Les ST ont été déterminés en triplicata selon la méthode 2504B décrite dans American Public Health

Association et al. (1999). Les métaux ont été suivis par spectrophotométrie de plasma à couplage inductif (ICP) à l'aide d'un appareil de marque Varian, modèle Vista AX. L'analyse des métaux solubles a été contrôlée à l'aide d'une solution multi-éléments certifiée (Standard multi-éléments, SCP Science, Lasalle, Canada). Une matrice de 5% (v/v) HNO₃ (98%, réactif ACS) a été employée pour la préservation des échantillons solubles et digérés. Les digestions totales d'échantillons solides ont été réalisées selon la méthode No 30301 décrite dans le livre de l'American Public Health Association et al. (1999). Les digestions ont été contrôlées à l'aide d'échantillons certifiés (PACS 2 : sédiments marins ; ASH No 3, numéro de catalogue CRMO-19-050, numéro de lot Y019a, RTC, Laramie, États-Unis). Les échantillons digérés ont été redissous dans de l'eau comprenant 5% (v/v) d'acide nitrique (HNO₃, réactif ACS) puis analysés par ICP-AES. Lorsque les valeurs mesurées étaient supérieures ou inférieures de 10% aux valeurs certifiées, les digestions étaient alors reprises.

6.6 Résultats et discussion

6.6.1 Décontamination des cendres par lixiviation basique

La solubilisation à pH élevé, de certains métaux (Pb>Zn), a été mise en évidence lors des travaux de Couillard et al. (1997). En effet, une partie du Pb contenu initialement dans les cendres volantes se présente sous forme de sels (chlorures) condensés à la surface des particules ce qui explique la grande disponibilité du Pb lors d'une simple mise à l'eau. Cette solubilisation rapide du Pb correspond à des cinétiques de l'ordre de la minute. De plus, le pH très alcalin (pH 12.2) du lixiviât laisse supposer la formation d'hydroxocomplexes solubles tels que $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^{2-}$, $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, (Mercier et al. 1999, 2002). La Figure 6.1 présente les différentes phases du procédé dont les trois lavages basiques (LB1, LB2 et LB3). Les moyennes des concentrations de Pb soluble au cours des lavages LB1, LB2 et LB3 pour les cinq boucles de recirculation sont respectivement de : $[\text{Pb}]_{\text{LB1}} = 120 \pm 15 \text{ mg/L}$, $[\text{Pb}]_{\text{LB2}} = 100 \pm 14 \text{ mg/L}$, $[\text{Pb}]_{\text{LB3}} = 75.2 \pm 7.9 \text{ mg/L}$. Une fois les lixiviâts LB1, LB2 et LB3 mélangés, une concentration de $77.1 \pm 7.3 \text{ mg/L}$ de Pb solubilisé a été mesurée dans MLB pour la moyenne des cinq boucles (B1 à B5). Les données pour chacune des boucles sont d'ailleurs présentées à la Figure 6.2.

Des concentrations élevées de chlorures, lesquelles sont illustrées à la Figure 6.2, sont présentes en solution dans les cinq mélanges MLB. La moyenne correspondante s'élève à $11\,000 \pm 500 \text{ mg/L}$ de Cl^- en solution pour un pH moyen de 12.24. Cette forte teneur en chlorures a déjà été observée lors des travaux de Tincelin et al. (1993), lors de la lixiviation basique d'un mélange de RCPA.

La lixiviation basique permet de solubiliser particulièrement le Pb et, dans un ordre moindre, le Zn avec une moyenne pour les cinq boucles de $[\text{Zn}]_{\text{LB1}} = 5.53 \pm 2.23 \text{ mg/L}$. Les travaux antérieurs ont toutefois démontré l'inefficacité d'opérer uniquement en lavage basique pour décontaminer les RCPA en dessous des normes du test TCLP (Levasseur et al. 2003). Un dépassement de la norme de l'ordre de 0.14 mg Cd/L au-dessus de la norme ($[\text{Cd}] = 0.5 \text{ mg/L}$) a ainsi été observé. En fait, le pouvoir basique des cendres serait amoindri suite à la répétition des lavages à l'eau, ce qui aurait pour effet de diminuer le pH final du test de lixiviation. Cette variation de pH (11.1 à 7.2) favoriserait alors la solubilisation du Cd lors du test TCLP au point

d'en dépasser la norme. L'utilisation d'une série de lavages à l'eau ne permet pas à elle seule la décontamination de plusieurs métaux toxiques. Le potentiel de relargage (TCLP) du Cd des cendres traitées peut être diminué en complétant la lixiviation basique par une série de lixiviations en milieu acide.

6.6.2 Décontamination des cendres par lixiviation acide

La lixiviation acide a été effectuée selon les paramètres optimums issus de la même étude de précédemment (Levasseur et al. 2003). La phase de lixiviation acide, qui comprend deux lavages, est présentée à la Figure 6.1. Un cycle de cinq boucles a été réalisé durant le procédé, permettant de décontaminer au total 1 kg de RCPA. Les concentrations métalliques et en ions chlorures au cours des différentes étapes du procédé sont présentées à la Figure 6.2.

L'utilisation de lixiviats traités comme eau de lavage en phase acide dans un procédé de décontamination de cendres volantes a récemment été étudiée comportant subséquentement deux précipitations, la première à pH = 5 et la deuxième à pH = 7 (Levasseur et al. 2004b). La présence de certains métaux (Zn, Cd), conjuguée à la présence d'ions chlorures dans l'eau de lavage recirculée ne semble pas avoir influencé la solubilisation en phase acide des métaux contenus dans les cendres (Figure 6.2). D'autres auteurs ont étudié et mis en évidence l'effet de l'utilisation de NaCl comme agent de solubilisation du Pb (Djedidi et al. 2004; Nedwed et Clifford 2000) par formation de chlorocomplexes solubles comme : PbCl_4^{-2} , PbCl_3^- , ou $\text{PbCl}_2(\text{aq})$.

6.6.2.1 Plomb

Les concentrations en Pb soluble au cours des différents lavages acides sont très inférieures à celles obtenues lors des lavages basiques avec un ordre de grandeur environ dix fois moins élevé. Cette différence de solubilisation du Pb observée pour les cinq boucles consécutives est mise en évidence à la Figure 6.2 au niveau des deux mélanges MLB et MLA. La concentration correspondante à B1 (réalisée à l'eau du robinet) est de $[\text{Pb}]_{\text{LA1}} = 16.9 \text{ mg/L}$ pour le premier lavage et de $[\text{Pb}]_{\text{LA2}} = 7.70 \text{ mg/L}$ pour le deuxième lavage. La recirculation du LR lors des boucles suivantes (B2, B3, B4 et B5) ne semble pas interférer sur la solubilisation du Pb* ($[\text{Pb}^*] = [\text{Pb}]_{\text{LA1}} - [\text{Pb}]_{\text{LR}}$) provenant des cendres en traitement. En effet, en tenant compte de l'erreur

sur la mesure analytique du Pb, qui est de ± 0.4 mg/L, une légère augmentation a été observée pour les quatre boucles lors du premier lavage acide donnant des valeurs égales à : $[\text{Pb}^*]_{\text{B}2} = 13.4$ mg/L, $[\text{Pb}^*]_{\text{B}3} = 19.1$ mg/L, $[\text{Pb}^*]_{\text{B}4} = 19.3$ mg/L, $[\text{Pb}^*]_{\text{B}5} = 17.7$ mg/L.

Dans le reste de cette section, la solubilisation métallique fera référence au métal solubilisé provenant des cendres en cours de lixiviation. Cette approche permet de distinguer la quantité de métal soluble recirculée dans le système (LR) et celle fraîchement solubilisée. Cette légère augmentation du Pb en solution pourrait être causée par l'augmentation des ions chlorures dans le LR, formant ainsi des chlorocomplexes très solubles avec le Pb. La Figure 6.2 montre l'augmentation progressive des ions Cl^- dans le LR le long des boucles B2, B3, B4 et B5. Le rendement d'enlèvement du Pb, relatif au traitement basique et acide pour les cinq boucles est de $18 \pm 4\%$.

6.6.2.2 *Cadmium*

Les concentrations en Cd lors de la boucle B1 sont respectivement de $[\text{Cd}]_{\text{LA}1} = 15.7$ mg/L pour le premier lavage et de $[\text{Cd}]_{\text{LA}2} = 10.9$ mg/L pour le deuxième lavage. Les concentrations relatives au LR sont présentées à la Figure 6.2. La solubilisation du Cd^* , avec recirculation du LR, est comparable à celle obtenue pour B1 (réalisée à l'eau). L'augmentation de la concentration du Cd dans LR (B4 et B5) ne semble pas interférer sur la solubilisation du Cd^* provenant des cendres, ce qui représente un grand avantage pour un procédé opérant sur plusieurs cycles consécutifs. Le rendement d'enlèvement du Cd relatif aux cinq boucles est de $70 \pm 3\%$.

6.6.2.3 *Aluminium et Zinc*

Lors de la boucle B1 (sans recirculation de LR), la solubilisation de l'Al est plus élevée pour LA2 que pour LA1 avec des concentrations en Al soluble de $[\text{Al}]_{\text{LA}1} = 601$ mg/L et $[\text{Al}]_{\text{LA}2} = 707$ mg/L. Cette solubilisation plus élevée lors du deuxième lavage est également observée lors des boucles avec recirculation (B2, B3, B4 et B5), mais dans des concentrations moins élevées. La concentration moyenne pour ces quatre boucles est de $[\text{Al}^*]_{\text{LA}1} = 438 \pm 54$ mg/L pour le premier lavage et de $[\text{Al}^*]_{\text{LA}2} = 629 \pm 43$ mg/L pour le deuxième lavage. La recirculation de LR semble interférer sur la solubilisation de Al^* , puisque une diminution entre la première et les

boucles suivantes a été observée. Il est cependant très difficile d'attribuer cette diminution à une espèce donnée présente dans LR. L'enlèvement moyen (sur les cinq boucles) de Al est de $22 \pm 2\%$. On retrouve ces concentrations élevées de Al dans les différents MLA obtenus au cours des cinq boucles. Les valeurs sont présentées à la Figure 6.2.

Comparativement à Al, la solubilisation du Zn est très importante en phase acide et plus particulièrement lors du premier LA1. Les concentrations respectives à LA1 et LA2 pour B1 sont de : $[Zn]_{LA1} = 845 \text{ mg/L}$ et $[Zn]_{LA2} = 588 \text{ mg/L}$. Une diminution très légère est observée suite à l'utilisation du LR (chargé en Zn) avec des moyennes correspondant aux cinq boucles égale à $[Al^*]_{LA1} = 775 \pm 9 \text{ mg/L}$ pour le premier lavage et $[Al^*]_{LA2} = 469 \pm 60 \text{ mg/L}$ pour le deuxième lavage. Les concentrations en Zn du LR pour les boucles B4 et B5 sont présentées à la Figure 6.2. Tout comme le Cd, une augmentation de la solubilisation du Zn malgré la recirculation de LR représente un atout certain pour l'opération du procédé sur plusieurs cycles. L'enlèvement moyen de Zn, établi sur les cinq boucles est de $61 \pm 1\%$.

6.6.3 Tests TCLP, SPLP et H₂O sur les cendres traitées et non traitées

Pour une gestion des cendres traitées respectant adéquatement l'environnement et la loi, trois tests de lixiviation ont été testés. Le test TCLP correspond au test référé dans le règlement sur les matières dangereuses (R-23.2, ART.3, 1997) en vertu de la loi sur la qualité de l'environnement au Québec (L.R.Q. 1977, c. Q-2) permettant de définir un déchet solide comme dangereux ou non. Ce test réalisé à l'aide d'une solution d'acide acétique, simule la lixiviation de contaminants de matières résiduelles au contact d'ordures ménagères dans un site enfouissement sanitaire. La putréfaction de la matière organique produisant naturellement de l'acide acétique. Le test SPLP simule la lixiviation de contaminants d'une matrice soumise aux précipitations moyennement acides (pH = 4.2 à l'Est du Mississipi) dans un site d'enfouissement. Enfin, le test H₂O simule la lixiviation de contaminants d'une matrice lorsque celle-ci est soumise à l'écoulement d'une eau de pH neutre. Ces deux derniers tests n'étant toutefois pas mentionnés dans la loi sur la qualité de l'environnement du Québec, il était cependant pertinent de les introduire lors de l'étude afin de quantifier les risques de contamination pour divers scénarios d'enfouissement de cendres volantes.

Ces trois tests ont été utilisés sur différents échantillons de cendres volantes non traités (oct. 2000, mai 2001, mai 2002 et nov. 2002). Les résultats sont présentés au Tableau 6.1. Les résultats du test TCLP sont positifs pour les quatre échantillons de cendres. Malgré le respect des concentrations maximales permises en Cd et Pb, définissant ces cendres comme non dangereuse au sens de la loi, elles n'en restent pas moins toxiques selon le test SPLP et le test à l'eau neutre avec des concentrations respectives de l'ordre de : $[Pb]_{\text{Mai } 02} = 7 \text{ mg/L}$ et $[Pb]_{\text{Nov } 02} = 13 \text{ mg/L}$. Il faut également souligner le relargage important du Pb, de l'ordre de $[Pb]_{\text{LB1}} = 120 \pm 15 \text{ mg/L}$ lors d'une simple mise à l'eau des cendres et ce à très court terme de l'ordre de la minute. Cette solubilisation rapide, représente un autre risque non négligeable dans l'étude d'événements de contamination accidentels.

Ces trois tests ont été utilisés afin de caractériser les cendres traitées issues des cinq boucles de recirculation comme dangereuses ou non. Les résultats sont présentés au Tableau 6.2. L'ensemble de ces résultats laisse entrevoir un enfouissement sécuritaire des cendres traitées, puisque les normes du test TCLP sont très largement respectées et les valeurs obtenues pour le test SPLP et le test à l'eau sont proches de zéro.

6.6.4 Traitement des lixiviats

6.6.4.1 Nucléation

La phase de nucléation, réalisée sur les mélanges MLB et MLA est présentée à la Figure 6.1. Les concentrations finales en Pb, Cd, Al et Zn solubles contenues dans S1 sont présentées à la Figure 6.2, ainsi que les rendements d'enlèvement respectifs aux cinq boucles. Cette étape permet principalement d'effectuer un premier dégrossissage pour l'enlèvement métallique et ce, dans l'ordre décroissant des quatre métaux : $Pb > Al > Cd > Zn$. La production (kg sec/tct) et la composition (mg/kg) du résidu métallique $RM1_{B5}$ correspondant à un cycle de cinq boucles sont présentées au Tableau 6.3. Bien que l'enlèvement du Pb lors de cette étape-ci du procédé soit supérieur à celui de l'Al, le $RM1_{B5}$ contient majoritairement de l'Al (5.4%) et de fortes teneurs en sels. La faible quantité de $RM1_{B5}$ produit (1.3%) représente un atout majeur pour ce qui est de sa gestion.

De plus, l'application du test TCLP affilié au règlement sur les matières dangereuses, a été effectuée sur le RM1_{B5} avant et après les essais de stabilisation (H₃PO₄) et de neutralisation (Ca(OH)₂). Les résultats sont présentés au Tableau 6.4. Le test TCLP démontre le caractère dangereux de ce résidu avec un dépassement des concentrations maximales permises pour le Cd et pour le Pb. L'ajout d'une faible proportion de chaux hydratée permet de diminuer la solubilité du Pb, mais ne permet cependant pas de respecter la concentration maximale en Cd. Cette tendance est également observée pour la stabilisation, avec une plus forte diminution du Pb soluble. Seul un ajout à 7% H₃PO₄ permettrait de respecter la concentration maximale permise du Cd (0.43 mg/L) et, ainsi, de diminuer le coût de gestion du RM1_{B5}.

6.6.4.2 Précipitation

La précipitation métallique de lixiviats de cendres volantes a été étudiée ultérieurement par les auteurs Levasseur et al. (2004a). Les paramètres les plus significatifs du point de vue des coûts d'opération, ainsi que du test TCLP, ont ensuite été repris pour tester un procédé comportant le traitement de cendres volantes, puis ceux des lixiviats et la recirculation du rejet lors des lixiviations acides des cendres (Levasseur et al. 2004b). Deux précipitations, la première à pH = 5 et la deuxième à pH = 7, ont été réalisées successivement sur les lixiviats pour l'enlèvement des métaux extraits des cendres (Levasseur et al. 2004b). Les résidus métalliques, bien que produits en faible quantité, ne respectaient pas le TCLP. Cependant, un enrichissement en Zn (jusqu'à 23%) a été observé pour le résidu issu de la précipitation à pH = 7. Dans l'ensemble, les rendements d'enlèvement métallique obtenus pour cette étude sont très satisfaisants avec 99.8% pour Al, 99.4% pour Pb, 63.4% pour Zn et 21.2% pour Cd.

La précipitation à pH = 7 (NaOH) a été reprise lors de la présente étude. Les conditions expérimentales sont présentées à la Figure 6.1. Les concentrations finales en Pb, Cd, Al et Zn solubles contenues dans S2 sont présentées à la Figure 6.2, ainsi que les rendements d'enlèvement respectifs aux cinq boucles. La précipitation à pH = 7 a permis d'enlever la quasi-totalité du Pb et de Al avec des rendements d'enlèvement près de 100%. L'enlèvement du Zn est moindre, avec des rendements moyens pour les deux premières boucles de 93.7% et 59.6% pour les trois dernières. Quant à l'enlèvement du Cd, les rendements obtenus sont beaucoup plus hétérogènes. Un écart important a été observé entre la deuxième et troisième boucle, passant de

75% à 0% d'enlèvement, pour des concentrations initiales (avant précipitation) de : $[Cd]_i = 9.47$ mg/L pour B2 et $[Cd]_i = 10.1$ mg/L pour B3. Ce même phénomène est également observé pour le Zn, avec cependant un écart moins important, passant de 99% à 59% d'enlèvement. Comme pour le Cd, les concentrations initiales ne peuvent être à l'origine de cette diminution puisqu'elles sont du même ordre de grandeur, passant de : $[Zn]_i = 478$ mg/L pour B2 à $[Zn]_i = 499$ mg/L pour B3. De plus, les échantillons de cendres utilisés pour les boucles B1, B2, B3, B4 et B5 ont été prélevés sur le même lot de cendres (Nov. 2002) provenant du même contenant. L'augmentation progressive des chlorures, sous forme de chlorocomplexes, à partir de B3 pourrait toutefois interférer avec l'enlèvement de ces deux métaux (Cd, Zn).

Conséquemment aux rendements d'enlèvement et dépendamment des concentrations initiales en Pb, Cd, Al et Zn, le résidu métallique RM7_{B5} produit est composé en forte proportion de Al (6.6%), et de Zn (7.1%) et en proportion plus faible de sels. Les valeurs sont présentées au Tableau 6.3. Tout comme RM1_{B5} la faible production (2.9% : 28.8 kg sec/t.c.t.) du résidu RM7_B représente un avantage pour sa gestion future et l'impact sur le coût du procédé.

Le Tableau 6.4 présente les résultats obtenus lors de l'application du TCLP sur les résidus RM7_{B5} et RM1_{B5} avant et après les essais de stabilisation et neutralisation. Les deux résidus avant traitement (contrôle) sont caractérisés comme des matières dangereuses. Différents ajouts de chaux hydratée ($Ca(OH)_2$) et d'acide phosphorique (H_3PO_4) ont été réalisés afin de les déclasser comme matière non dangereuse. Le traitement par ajout de 7% de H_3PO_4 a permis de diminuer la toxicité de RM1, avec des résultats pour le Cd proche de la norme du TCLP. Les différents ajouts (H_3PO_4) testés sur RM7_{B5} n'ont pas eu d'effets notoires sur les concentrations en Cd et en Pb lixiviées au cours du TCLP. Étant donné la faible variation observée pour le Cd entre le contrôle ($[Cd]_c = 1.98$ mg/L) et l'ajout à 7% ($[Cd]_{7\%} = 1.54$ mg/L) aucun autre essai n'a été réalisé. De plus, l'ajout en plus grande quantité de H_3PO_4 (750 \$ CAN/tonne) aurait eu un impact négatif sur le coût du procédé. Le traitement à la chaux ne démontre pas d'amélioration sur la diminution du Cd solubilisé lors du TCLP, et ce pour les deux résidus. Le résidu RM7_{B5} devra donc être géré comme une matière dangereuse, tandis que le RM1_{B5} pourra être enfoui comme une matière non dangereuse.

6.6.5 Bilans volumique, massique et métallique

Les bilans sur les volumes, les solides et les quatre métaux (Pb, Cd, Al, Zn) des intrants et extrants du procédé sont présentés au Tableau 6.5.

Le traitement par lixiviation basique (30% p/v) et par lixiviation acide (10% p/v) d'une tonne de cendres nécessite un V_T d'eau froide du robinet de 8045 L. Ce volume comprend l'eau des lavages basiques (ELB), l'eau des lavages acides (ELA) de la boucle B1 et l'eau rajoutée au liquide de recirculation (E_{LR}) des boucles B2, B3, B4, B5. Le bilan extrants/intrants (E/I) obtenu, correspondant à 93.4%, est très satisfaisant puisqu'il indique une perte de seulement 6.6%. Ceci ne représente pas une perte importante compte tenu des multiples opérations effectuées dans le procédé. Le volume correspondant aux extrants regroupe le liquide contenu dans les cendres traitées filtrées (LCT), le liquide (LRM1_{B5}, LRM7_{B5}) contenu dans les deux RM1_{B5} et RM7_{B5} filtrés et non séchés, le surnageant de la précipitation à pH = 7 issu de la boucle B5 (S2_{B5}), le filtrat de RM7_{B5} et le liquide soutiré pour la phase d'échantillonnage (PE).

Pour chaque tonne de cendres contaminées (CC) entrant, le procédé génère 1057 kg de cendres traitées (CT), ainsi que 26 kg RM1_{B5} et 57 kg RM7_{B5}. La masse correspondante à CT a été calculée en fonction des ST effectués pour chacune des boucles B1, B2, B3, B4 et B5. Les valeurs calculées sont supérieures à celles obtenues lors de l'étude de Levasseur et al. (2003), puisque des pertes de masse de l'ordre de 16% en lixiviation basique et 2% en lixiviation acide ont été quantifiées. Les paramètres de la lixiviation basique et acide étaient identiques pour ces deux études. Cependant, les cendres traitées pouvaient présenter des caractéristiques physiques et chimiques différentes, puisque celles-ci dataient de mai 2002. Cette différence se retrouve dans le bilan E/I avec un pourcentage supérieur à 100% ce qui théoriquement est impossible mais est la conséquence de la somme des erreurs inhérentes à la détermination d'un tel bilan.

Les masses initiales (intrants) pour chaque tonne de CC, relatives aux quatre métaux étudiés sont respectivement de 3676 g Pb, 200 g Cd, 59444 g Al et 12425 g Zn. Les quantités en Pb, Cd, Al et Zn sortant du système sont de : 3714 g Pb, 153 g Cd, 57835 g Al et 10880 g Zn. Pratiquement aucune perte n'est observée pour le Pb et Al avec des bilans E/I près de 1. Ces résultats restent néanmoins discutables étant donné le pourcentage d'erreur attribuable au nombre d'opérations expérimentales durant le procédé, mais également au rendement d'erreur relative à la

détermination d'un métal, évalué à 4% et à un total de 20% dans ce cas ci (la marge d'erreur totale est égale à la somme des erreurs relatives de chaque détermination : 4% multiplié par 5 digestions) (Plante et al. 1968).

6.6.6 Bilan économique

Une étude économique a été réalisée afin de comparer les coûts d'opération entre le procédé optimisé (PO) et un procédé de référence (PR) (Mercier et al. 2002). Cette dernière étude a servi comme point de départ pour ensuite chercher à l'optimiser en un procédé plus économique et moins polluant pour l'environnement. Les différents coûts d'opération sont présentés au Tableau 6.6. Du point de vue de la consommation en eau, une diminution importante de 91.2% a été obtenue. Du point de vue de la consommation en produits chimiques, la réduction apportée est relativement peu élevée, soit 12%, mais reste tout de même intéressante. Au total, ces améliorations permettent de réduire de 30% le coût du procédé, passant de 93 \$ CAN par tct à 65 \$ CAN par tct pour le procédé optimisé.

En incluant la gestion des résidus métalliques au sous total précédent, on obtient un coût final de 119 \$ CAN par tct pour le PR contre 76 \$ CAN par tct pour le PO. Cette diminution considérable (36%) du coût d'opération du procédé de référence laisse entrevoir pour le procédé optimisé un avantage certain comparativement à d'autres procédés utilisés dans le traitement des RCPA. En effet, l'étude réalisée par Painchaud et al. (1995) démontre déjà l'intérêt économique de travailler avec le procédé développé par Mercier et al. (2002) comparativement aux autres technologies disponibles sur le marché, avec des facteurs coûts de : 1 (PR) (Alex-Environnement) < 1.74 (vitrification) < 1.88 (procédé Wesphix) < 1.93 (stabilisation : procédé Stablex).

6.7 Conclusions

La présente étude a permis de valider un procédé conjuguant le traitement par lixiviation chimique de cendres volantes à la recirculation des lixiviats traités. La lixiviation permet d'enlever en moyenne, sur les cinq boucles de recirculation $18 \pm 4\%$ de Pb, $70 \pm 3\%$ de Cd, $22 \pm 2\%$ de Al, $61 \pm 1\%$ de Al. Plus spécifiquement, la lixiviation basique seule permet de solubiliser le Pb en grandes quantités ($[Pb]_{B1} = 120 \pm 15 \text{ mg/L}$) mais ne suffit pas pour rencontrer les normes du test TCLP. De ce fait, la lixiviation en milieu acide subséquente est nécessaire. De plus, la recirculation des lixiviats traités n'influence pas la décontamination des cendres, puisque le test TCLP reste très largement respecté avec des concentrations moyennes pour le Cd égale à $[Cd] = 0.11 \text{ mg/L}$ et proche de zéro pour le Pb. Parallèlement à ces résultats (TCLP), l'efficacité du procédé pour la décontamination des cendres a été confirmée grâce à l'application de deux autres tests (SPLP et Eau Neutre). Les résultats obtenus pour ces trois tests, permet de prévoir un enfouissement des cendres traitées hautement sécuritaire, mais également de démontrer le caractère toxique des cendres non traitées, et ce même si le test prescrit dans le règlement sur les matières dangereuse (TCLP) est respecté. Le traitement des lixiviats par nucléation et précipitation génère des résidus métalliques en faible quantité, avec 1.3% de RM1 et 2.9% de RM7, caractérisés comme matières dangereuses. Le traitement par neutralisation (Ca(OH)_2), de ces deux résidus n'a pas influencé leurs caractères dangereux. Cependant, le traitement par stabilisation avec H_3PO_4 a permis de diminuer la concentration en Pb et Cd permettant de respecter le test TCLP et de définir le résidu RM1 comme matière non dangereuse. Enfin, des diminutions importantes ont été apportées aux coûts d'opération (réduction de 36%), à la consommation d'eau (réduction de 91%) et à la production d'effluent liquide, pour le procédé optimisé. Ce dernier aspect du procédé optimisé représente un atout considérable, du point de vue des mesures actuelles mise en place pour certain marché. En Europe, notamment, où le développement de procédés non polluants, diminuant les rejets dans l'environnement est très prisé et subventionné. L'autre point important rejoignant ces nouvelles politiques correspond au très faible pourcentage de déchets solides dangereux (2.9% RM7) que génère le procédé optimisé. Dans une perspective d'avenir, il serait judicieux d'une part, de tester le procédé optimisé à l'échelle industrielle, mais également de poursuivre l'optimisation du traitement des lixiviats en mettant l'emphase sur l'enrichissement et, ou le traitement des résidus métalliques.

6.8 Remerciements

Cette recherche a été réalisée avec l'appui financier du CRSNG (subventions no. 224098-99 et no. 216819-99), du FCAR (subvention no. 00-NC-1961) et des Chaires de recherche du Canada. Des remerciements sont également adressés à la compagnie Alex Cendre inc. pour son support technique et financier à la réalisation de cette étude.

6.9 Références

- Abanades, S., Flamant, G., Gagnepain, B., et Gauthier, D. 2002. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste Manag. Res.* 20: 55-68.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) et Water Pollution Control Federation (WPCF) 1999. Standards methods for examination of water and wastewaters. 20ième éd. American Public Health Association, American Water Works Association et Water Pollution Control Federation, Washington, D.C.
- Aubé, B.C. 1999. Innovative modification to high density sludge process. Éditeur : Goldsack, D. Belzile, N., Yearwood, P., et Hall, G. Sudbury'99 Mining and the environment II, Sudbury, Ontario, 11-17 Septembre 1999, Laurentian University, Sudbury, Ontario pp. 1103-1112,
- Bawkon, B. 1991. Incineration technologies for managing solid waste. *Pollut. Eng.* 23 : 96-109.
- Bridle, T.R., Côté, P.L., Constable, T.W., et Fraser, J.L. 1987. Evaluation of heavy metal leachability from solid wastes. *Water Sci. Technol.* 19 : 1029-1036.
- Buchholz, B.A., et Landsberger, S. 1993. Trace metal analysis of size fractioned municipal solid waste incinerator fly ash and its leachate. *J. Environ. Sci. Health A28* : 423-441.
- Camacho, S.L. 1994. Submerged-plasma ash vitrification. Éditeur : W.H. Chesner. Proceedings of the 7th International conference on municipal solid waste combustor ash utilization, Arlington, Virginie, 15-16 Novembre 1994, Édition Commack, New York, N.Y. pp. 145-155.
- Christensen, T.H. 2001. Method and plant for the treatment and stabilisation of materials containing environmentally noxious constituents. Brevet américain, No. 6.309.338B1.
- Clapp, T.L., Magee, J.F., Ahlert, R.C., et Kosson, D.S. 1988. Municipal solid waste composition and the behavior of metals in incineration ashes. *Environ. Prog.* 16 : 7-22.

- Collivignarelli, C., et Sorlini, S. 2002. Reuse of municipal solid wastes incineration fly ashes in concrete mixtures. *Waste Manag.* 22 : 909-912.
- Couillard, D., Chartier, M., Mercier, G., Roberge, G., Painchaud, R., Sauvageau, C., Labrie, M.-J., et Salera, G. 1997. Décontamination des cendres volantes d'incinérateurs de déchets municipaux. Rapport de recherche No R-492, Environnement Canada, INRS-Eau Terre et Environnement, Université du Québec, Sainte-Foy, Québec, 86 p.
- Djedidi, Z., Drogui, P., Cheikh, R.B., Mercier, G., et Blais, J.F. 2004. Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* (sous presse).
- Ecke, H., Menad, N., et Lagerkvist, A. 2003. Carbonation of municipal solid waste incineration fly ash and the impact on metal mobility. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 129 : 435-440.
- Eighmy, T.T., Crannell, B.S., Butler, L.G., Cartledge, F.K., Emery, E.F., Oblas, D., Krzanowski, J.E., Dykstra Eusden, J., Shaw, E., et Francis, C.A. 1997. Heavy metal stabilisation in municipal solid waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate. *Environ. Sci. Technol.* 31 : 3330-3338.
- Fix, K.A., et Kramer, M.G. 1997. Stabilization of heavy metals in ash. Brevet américain, No. 5.649.895.
- Frey, R. 1996. Process of treatment of flue particulates. Brevet américain, No. 5.512.257.
- Frugier, P., Godon, N., Vernaz, E., et Larché, F. 2002. Influence of composition variations on the initial alteration rate of vitrified domestic waste incineration fly-ash. *Waste Manag.* 22 : 137-142.
- Hjelmar, O. 1996. Disposal strategy for municipal solid waste incineration residues. *J. Haz. Mat.* 47 : 345-368.
- Hollander, H.I., Plumley, A.L., et Decesare, R.S. 1995. Vitrification of combustion ash residue for beneficial use. *Solid Waste Technol.* May/June : 31-40.

- ILSR 1987. Municipal solid waste incinerator ash management and disposal data entries. Institute for local self-reliance, Washington, D.C., 23 p.
- Janos, P., Wildnerova, M., et Loucka, T. 2002. Leaching of metals from fly ashes in the presence of complexing agents. *Waste Manag.* 22 : 783-789.
- Jolivet, J P. 1994. De la solution à l'oxyde, Condensation des cations en solution aqueuse, chimie des surfaces des oxydes. Inter Édition, Paris.
- Kersch, C., Pereto, S., Woerlee, G.J., et Witkamp, G.J. 2004. Leachability of metals from fly ash: leaching test before and after extraction with supercritical CO₂ and extractants. *Hydrometallurgy* 72 : 119-127.
- Kosson, D.S., Kosson, T.T., et Van der Sloot, H. 1993. Evaluation of solidification/stabilization treatment processes for municipal waste combustion residues. United States Environmental Protection Agency, EPA/600/R-93/167, Cincinnati, Ohio, 576 p.
- Legiec, I., Kosson, D.S., Ontiveros, J.L., et Clapp, T.L. 1994. Process for recovery of trace metals and salts from waste combustion residues. Brevet américain, No. 5.282.938.
- Levasseur, B, Chartier, M., Blais, J.F., et Mercier, G. 2004a. Étude de la précipitation des métaux de lixiviats de décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux. *J. Environ. Technol.* (article soumis).
- Levasseur, B, Chartier, M., Blais, J.F., et Mercier, G. 2004b. Mise au point d'un procédé de décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets et de réutilisation des lixiviats traités. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* (article soumis).
- Levasseur, B., Blais, J.F., et Mercier, G. 2003. Optimisation d'un procédé de lixiviation en milieu basique et acide pour la décontamination (Cd, Pb) d'un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres d'incinérateur de déchets municipaux. *J. Environ. Eng. Sci.* 2 : 355-368.

- Lundtorp, K., Jensen, D.L., et Christensen, T.H. 2002. Stabilization of APC residues from waste incineration with ferrous sulfate on a semi-industrial scale. *J. Air Waste Manag.* 52 : 722-731.
- Lyons, M.R. 1994. The WES-PHixR ash treatment process. Éditeur : W.H. Chesner. Proceedings of the 7th International Conference on municipal solid waste combustor ash utilization, Arlington, Virginie, 15-16 novembre 1994, Édition Commack, New York. pp. 156-168.
- Mercier, G, Chartier, M., Sauvageau, C., et Roberge, G. 2002. Method for removing metals from air pollution control residues. Brevet américain, No. 6.500.395.
- Mercier, G., Chartier, M., Couillard, D., et Blais, J.F. 1999. Decontamination of fly ash and used lime from municipal waste incinerator using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Environ. Manag.* 24 : 517-528.
- Nedwed, T., and Clifford, D.A. 2000. Feasibility of extracting lead from battery recycling site soil using high-concentration chloride solution. *Environ. Prog.* 19 : 197-206.
- Nugteren, H.W., Janssen-Jurkovicova, M., et Scarlett, B. 2002. Removal of heavy metals from fly ash and the impact on its quality. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 : 389-395.
- Painchaud, R., Couillard, D, Mercier, G et Roberge, G. 1995. Procédés innovateurs de décontamination, 17^{ième} conférence canadienne sur la gestion des déchets, Québec, 11-14 Septembre 1995.
- Park, Y.J., et Heo, J. 2002. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *J. Haz. Mat. B91* : 83-93.
- Paul, M., Sandstrom, A., et Paul, J. 2004. Prospect for cleaning ash in acidic effluent from bioleaching of sulfidic concentrates. *J. Haz. Mat. B106* : 39-54.
- Pinzani, M.C.C., Somogyi, A., Simionovici, A.S., Ansell, S., Steenari, B.M., et Lindqvist, O. 2002. Direct determination of cadmium speciation in municipal solid waste fly ashes by synchrotron radiation induced μ -X-ray fluorescence and μ -X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 36 : 3165-3169.

- Plante, J.L., Rousseau, A, Thibault, M, et Palkiewicz, J, 1968. La chimie, science expérimentale. Centre de psychologie et de pédagogie, Montréal, Québec, 466 p.
- Sabbas, T., Poletini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelmar, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magel, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss-Assbichler, S., Klein, R., et Lechner, P. 2003. Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Manag.* 23 : 61-88.
- Theis, T.L., et Gardner, K.H. 1990. Environmental assessment of ash disposal. *Crit. Rev. Environ. Control* 20 : 21-42.
- Tincelin C., 1993. Étude de l'enlèvement des métaux lourds contenus dans les cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères. Mémoire de maîtrise, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, Québec. 110 p.
- USEPA 2002a. Synthetic Precipitation Leaching Procedure, Method 1312. site internet: www.EPA.gov/SW-846/1312.pdf.
- USEPA 2002b. Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Method 1311. site internet: www.EPA.gov/SW-846/1311.pdf.
- Youcai, Z., Lijie, S., et Guojian, L. 2002. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. *J. Haz. Mat.* B95 : 47-63.
- Zinck, J.M., et Griffith, W.F. 1999. An assessment of HDS-type lime treatment processes- efficiency and environmental impact. Éditeurs: D., Goldsack, N. Belzile, P. Yearwood et G. Hall. Sudbury'99 Mining and the environment II, Sudbury, Ontario, 11-17 Septembre 1999, Laurentian University, Sudbury, Ontario pp. 1027-1034.

Tableau 6.1 Résultats des tests de lixiviation SPLP, TCLP* et H₂O effectués sur différents échantillons de cendres non traitées

Cendres	SPLP		TCLP*		H ₂ O	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
Oct. 2000	0.005 ± 0.000	1.13 ± 0.36	0.013 ± 0.002	0.15 ± 0.05	0.003 ± 0.002	1.33*** ± 0.12
Mai 2001	0.005 ± 0.000	1.56 ± 0.31	< DL**	0.54 ± 0.03	< DL	0.83*** ± 0.22
Mai 2002	0.005 ± 0.000	7.47 ± 0.72	< DL	0.07 ± 0.01	< DL	6.11*** ± 0.22
Nov. 2002	< DL	12.86 ± 0.25	0.040 ± 0.035	0.09 ± 0.08	< DL	13.44*** ± 0.91

* Concentrations normées relatives au test TCLP : [Cd] ≤ 0.5 mg/L, [Pb] ≤ 5.0 mg/L

** LD (limite de détection) : [Cd] = 0.002 mg/L, [Pb] = 0.009 mg/L

*** Au contact de l'eau les RCPA libèrent immédiatement une concentration de Pb de l'ordre de 120 mg Pb/L

Tableau 6.2 Résultats des tests de lixiviation SPLP, TCLP* et H₂O effectués sur les cendres (Nov 2002) traitées issues des cinq boucles du procédé

Boucles	Cd			Pb		
	SPLP	TCLP	H ₂ O	SPLP	TCLP	H ₂ O
B1	<LD*	0.15 ± 0.02	<LD*	<LD*	0.08 ± 0.02	<LD*
B2	<LD*	0.08 ± 0.02	<LD*	<LD*	<LD*	<LD*
B3	<LD*	0.09 ± 0.01	<LD*	<LD*	<LD*	<LD*
B4	<LD*	0.13 ± 0.01	<LD*	<LD*	<LD*	<LD*
B5	<LD*	0.12 ± 0.01	<LD*	<LD*	0.06 ± 0.01	<LD*

* Concentrations normées relatives au test TCLP : [Cd] ≤ 0.5 mg/L, [Pb] ≤ 5.0 mg/L

** LD: limite de détection (cendres avant traitement): [Cd] = 0.002 mg/L, [Pb] = 0.009 mg/L

Tableau 6.3 Composition (mg/kg) des résidus RM1_{B5} et RM7_{B5} et production (kg sec/tct) de RM1_{B5} et RM7_{B5} pour un procédé comprenant cinq boucles de recirculation du rejet traité

Paramètres	RM1 _{B5}	RM7 _{B5}
Al	54000	65900
As	179	45
Ba	175	43
Ca	62200	30800
Cd	95	482
Cr	250	152
Cu	66	931
Fe	2430	8180
K	28100	43300
Mg	5040	9510
Mn	218	734
Na	29000	50800
Ni	11.4	99
Pb	4000	3190
Zn	3870	71300
Production (kg/tct)* 100%	26.4	57.6
Production (kg/tct)** 50%	13.2	28.8

* *Résidus soutiré de B5 à 100%*

** *Résidu soutiré de B5 à 50% correspondant à la production calculée si le procédé était opéré en continu dans l'industrie*

Tableau 6.4 Tests TCLP (mg/L) sur les résidus métalliques (RM1_{B5} et MR7_{B5})* issus de la boucle B5

Tests	Concentration (%)	MR1 _{B5}		MR7 _{B5}	
		Cd	Pb	Cd	Pb
Contrôle**	0	0.627 ± 0.01	6.28 ± 0.09	1.988 ± 0.040	0.931 ± 0.022
	0.95	0.629 ± 0.022	2.198 ± 0.043	1.830 ± 0.009	0.487 ± 0.026
Stabilisation (H ₃ PO ₄)	3	0.583 ± 0.06	0.511 ± 0.003	1.826 ± 0.024	0.340 ± 0.004
	5	0.512 ± 0.005	0.190 ± 0.0001	1.739 ± 0.028	0.237 ± 0.012
	7	0.434 ± 0.005	0.094 ± 0.006	1.537 ± 0.038	0.126 ± 0.018
Neutralisation (Ca(OH) ₂)	2	0.610 ± 0.008	3.607 ± 0.184	1.925 ± 0.016	0.707 ± 0.013
	4	0.619 ± 0.001	3.725 ± 0.028	1.849 ± 0.012	0.611 ± 0.008
	6	0.584 ± 0.003	2.372 ± 0.080	1.821 ± 0.047	0.504 ± 0.11
	8	0.605 ± 0.001	3.183 ± 0.081	1.757 ± 0.028	0.413 ± 0.002

* Concentrations normées relatives au test TCLP : [Cd] ≤ 0.5 mg/L, [Pb] ≤ 5.0 mg/L

** Résidu métallique sans ajout de Ca(OH)₂ et H₃PO₄

Tableau 6.5 Bilan volumique, massique et métallique (Pb, Cd, Al, Zn) pour une tonne de cendres traitées (tct)

Paramètres	Volume (L)	Masse sèche (kg)	Pb (g)	Cd (g)	Al (g)	Zn (g)
<i>CC</i>	-	1000	3676	200	59444	12425
<i>ELB</i>	4065	-	-	-	-	-
<i>ELA</i>	1815	-	-	-	-	-
<i>E_{LR}</i>	2165	-	-	-	-	-
<i>CT</i>	-	1057	3191	63.0	48855	5095
<i>LCT</i>	786	-	-	-	-	-
<i>RM1_{B5}</i>	-	26	104	2.47	1404	101
<i>LRM1_{B5}</i>	133	-	-	-	-	-
<i>S2_{B5}</i>	1940	-	0.14	25.2	2.40	508
<i>RM7_{B5}</i>	-	57	182	27.5	3757	4067
<i>LRM7_{B5}</i>	398	-	-	-	-	-
<i>FRM7_{B5}</i>	2110	-	0.15	27.4	2.61	553
<i>PE</i>	2150	75.5	235.9	8.05	3813	557
<i>Total (Intrants)</i>	8045	1000	3676	200	59444	12425
<i>Total (Extrants)</i>	7517	1216	3714	153	57835	10880
<i>Ratio (E/I)</i>	0.934	1.216	1.010	0.767	0.973	0.876

Tableau 6.6 Étude économique partielle du procédé optimisé et du procédé de référence*

Produits chimiques	Prix des réactifs (\$CAN/kg)	Réduction (%)	Protocole de référence*		Protocole optimisé	
			Masse (kg/tct)	Coût (\$CAN/tct)	Masse (kg/tct)	Coût (\$CAN/tct)
Eau	0.00023	91.2	91055	20.94	8040	1.85
Fe ³⁺ (FeCl ₃ à 11% Fe)	1.30	100	21.72	28.24	0.00	0.00
H ₂ SO ₄	0.10	-	268	26.80	270	27.0
Polymère	7.00	-	1.00	7.00	1.94	13.6
NaOH (100% pur)	0.60	-	0.00	0.00	26.3	15.8
CaO	0.14	100	37.1	5.20	0.00	0.00
Ca(OH) ₂	0.14	-	36.0	5.04	42.5	5.95
H ₃ PO ₄ (85%)	0.82	-	0.00	0.00	1.85	1.23
Sous-total		30		93		65
Disposition RM***	0.25	72	103	25.75	28.8 (RM7 sec)	7.2
Disposition RM****	0.05				66.0 (RM1 filtré)	3.30
Total		36		119		76

* Procédé breveté élaboré antérieurement par l'INRS ETE (Mercier et al. 2002) et utilisé comme référence lors de l'optimisation de la phase de lixiviation des cendres volantes (Levasseur et al. 2003)

** Rendement de réduction sur le coût des opérations entre le procédé de référence et le procédé optimisé

*** Résidu métallique à gérer comme une matière dangereuse

**** Résidu métallique à gérer comme une matière non dangereuse

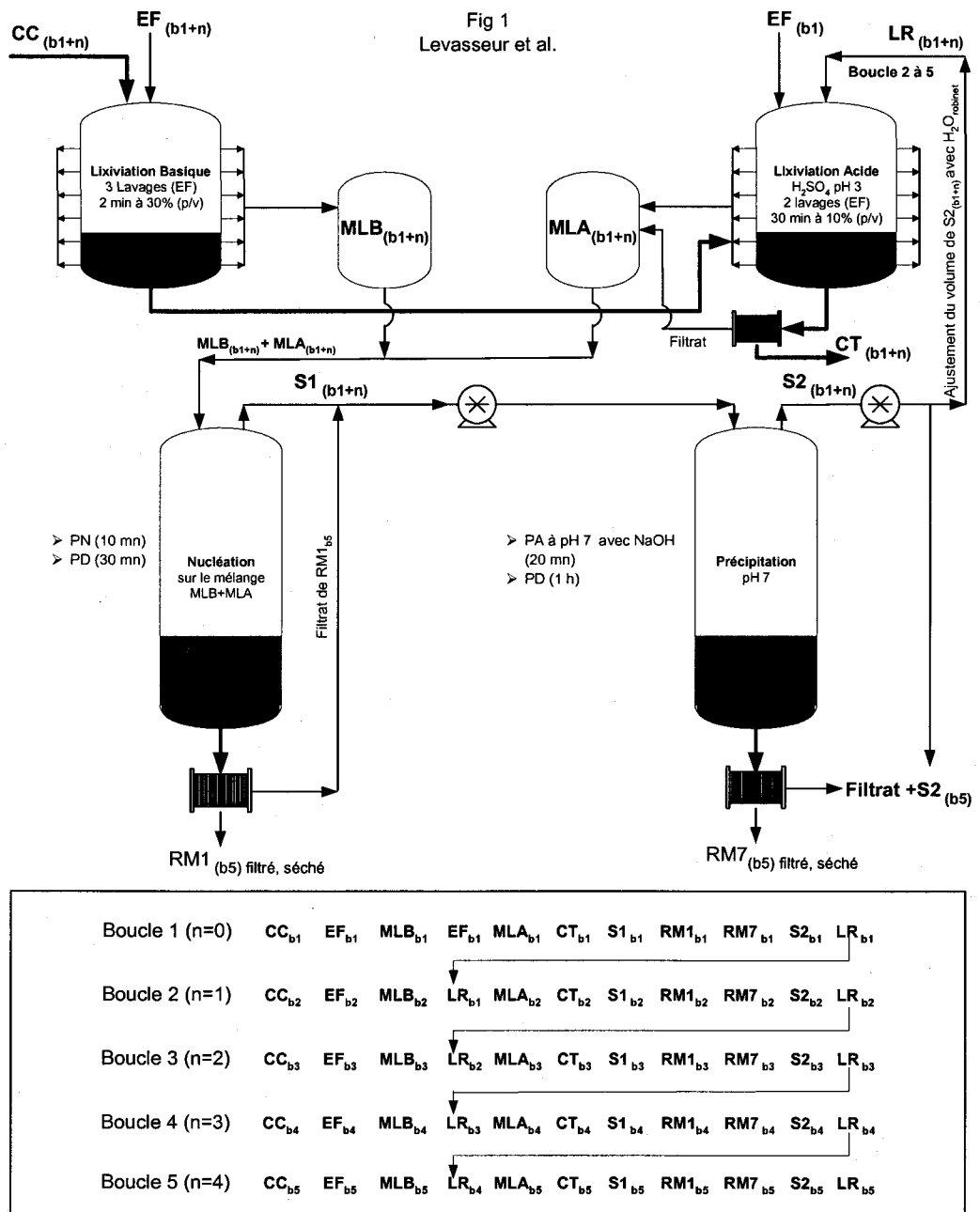


Figure 6.1 Schéma du procédé optimisé de décontamination par lixiviation, nucléation et précipitation incluant la recirculation de l'effluent traité

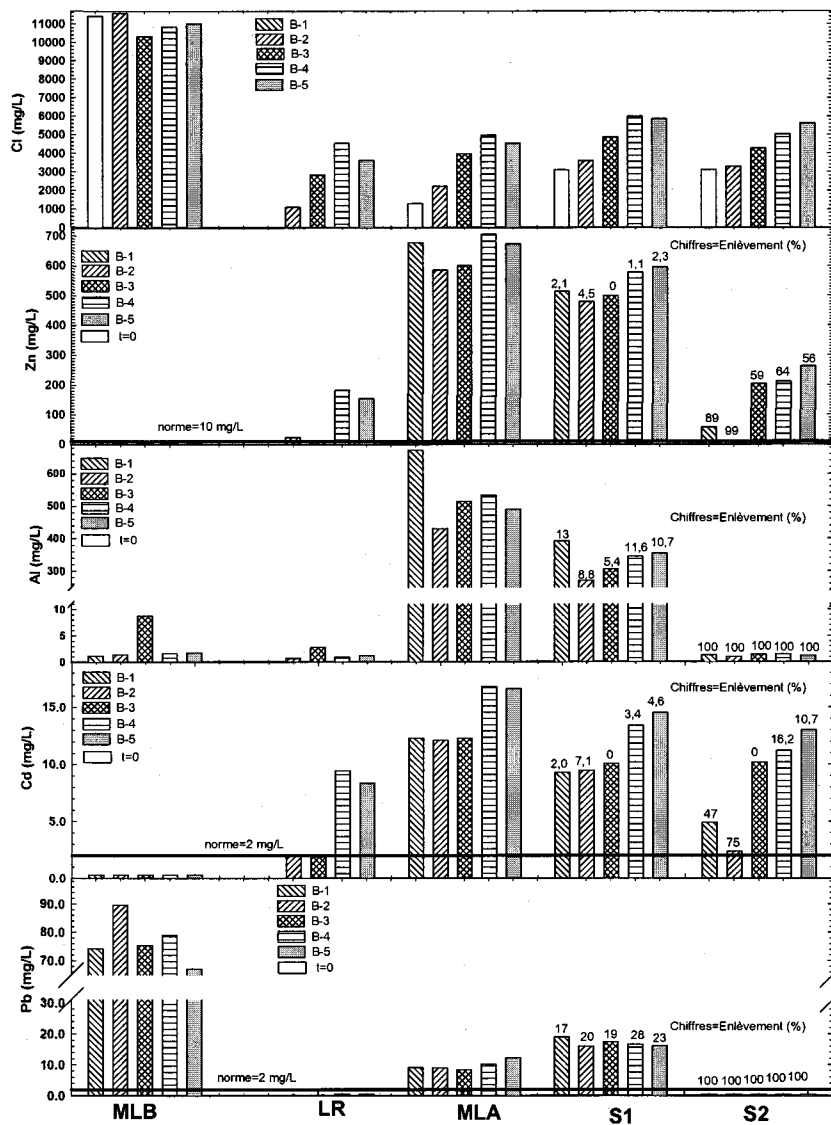


Figure 6.2 Suivi des métaux en solution au cours de différentes étapes du procédé : liquide recirculé (LR), mélange des lixiviats basiques (MLB), mélange des lixiviats acides (MLA), surnageant de la nucléation (S1), surnageant de la précipitation (S2) pour les cinq boucles du procédé B1, B2, B3, B4 et B5

CHAPITRE VII

7 DISCUSSION GÉNÉRALE

À la lumière de ce travail, plusieurs points de recherche ont pu être soulevés puis étudiés concernant l'élaboration d'un procédé de décontamination, et ce, sous différents aspects. Par exemple, l'un des premiers aspects soulevés, correspond au concept envisagé pour l'élaboration d'un tel procédé. Un autre aspect important, et soulevé dans cette étude, correspond à l'insuffisance et aux manques que représente l'utilisation du test TCLP comme seul et unique test de référence pour la détermination au (Québec) du caractère dangereux des cendres volantes. De plus, il était intéressant de s'attarder aux limites des aspects économiques et environnementaux afin de trouver un ratio qui permettrait de satisfaire aux exigences de chacun de ces deux aspects. Cette discussion se veut générale et portera sur les résultats expérimentaux les plus significatifs ainsi que les suggestions posées se rapportant aux différents aspects mentionnés précédemment. Le détail de l'ensemble de la recherche ayant déjà fait l'objet de discussion dans les quatre articles de la thèse.

Dans un premier temps, l'analyse des premiers travaux ayant servi au brevet a permis de mettre en évidence plusieurs points critiques quant à sa conception et à son aspect protocolaire. En d'autres termes, le concept de ce premier procédé repose essentiellement sur la décontamination d'un mélange de RCPA limitant le traitement, uniquement à la matrice principale (RCPA). D'autre part, la génération de lixiviats fortement chargés en métaux pourrait faire l'objet de recherche afin de les récupérer, ou plus encore, de les concentrer dans un résidu métallique recyclable. De plus, le nombre d'opérations effectuées lors des lavages basiques et acides reste relativement élevé et pourrait être amélioré afin d'alléger le protocole et, ainsi, répondre davantage aux exigences en milieu industriel.

Afin de répondre aux insuffisances du procédé breveté et ainsi en améliorer le concept, quatre nouveaux aspects ont été introduits : le premier qui consistait en l'élaboration d'un procédé combinant la décontamination des cendres volantes à la récupération métallique des lixiviats

chargés, le deuxième, à tester la recirculation du rejet traité comme eau de lavage au cours des lixiviations acides. Cette recirculation serait opérée en boucles fermées, limitant les apports d'eau entrant dans le système à l'eau des lavages basiques et l'eau des lavages acides de la première batch de cendres traitées. Le troisième reposait sur la concentration du résidu métallique durant la récupération par précipitation des lixiviats chargés, et enfin le quatrième reposait sur l'amélioration du protocole de décontamination par lixiviation chimique du procédé breveté.

Les premiers essais réalisés pour l'élaboration de ce nouveau procédé concernent l'optimisation de la lixiviation basique et acide à partir des données du procédé breveté. La partie concernant la lixiviation basique a été optimisée en tenant compte du nombre de lavages (5 LB) appliqués dans le procédé de référence. L'objectif était de réduire considérablement ce nombre de lavages tout en respectant le TCLP. L'ensemble des paramètres testés correspond au temps de contact (T_c) (de 0 à 30 min), à la teneur en solides (ST) (10, 20, 30, 40, 50% (p/v) en base sèche) ainsi qu'au nombre de lavages (3 LB). L'optimisation de ces paramètres a permis de mettre en évidence la forte solubilisation (mg Pb/L) du Pb selon l'ordre croissant du ratio (p/v) qui est maximale au bout de 2 min. L'application du test TCLP démontre le respect de la norme du Pb pour l'ensemble des ST étudiés. Les lixiviations réalisées à 10 et 30% (p/v) ont donné des enlèvements de Pb de l'ordre 110 mg/kg, tandis que celles réalisées à 20 et 50% ont donné des résultats inférieurs. Étant donné le respect du TCLP pour tous les ST étudiés, l'option retenue pour la suite de l'étude a été de travailler avec une teneur en solides de 30%, pendant 2 min, permettant ainsi d'augmenter la quantité de cendres entrant dans le procédé et favorisant la diminution du coût final du procédé. Étant donné la simplicité du protocole et donc des faibles coûts affiliés, il a également été suggéré de travailler avec trois lavages. La possibilité, cependant de n'en réaliser que deux reste également possible en respectant le test TCLP. Ainsi donc, une diminution sur le nombre de lavages a pu être apportée en phase basique.

La lixiviation basique permet de diminuer le relargage du Pb, tout en favorisant une plus grande disponibilité du Cd. Les lavages successifs à l'eau diminuent le pouvoir basique des cendres volantes, leurs permettant d'atteindre des pH de lixiviat lors du TCLP, plus faibles, propices à une plus grande solubilisation du Cd. En effet, la norme du TCLP relative au Cd a été dépassée et cela pour l'ensemble des ratios étudiés. Il est donc impératif de poursuivre le traitement par

une phase de lixiviation acide pouvant diminuer la quantité de Cd disponible. Les cendres qui ont servi à l'optimisation de la lixiviation acide ont donc été lixiviées par trois lavages à l'eau froide du robinet durant 2 min et selon un ratio de 30% en ST.

La partie concernant l'optimisation de la lixiviation acide a été réalisée en tenant compte du protocole de référence suggéré dans le rapport final des premiers travaux. La démarche a consisté dans un premier temps à sélectionner les paramètres les plus pertinents pouvant être conservés comme la température de l'eau (45 à 50°C) et l'acide utilisé permettant d'acidifier le mélange (H_2SO_4). En plus de la teneur en ST (5% (p/v)) proposée par le procédé breveté, deux autres valeurs (7.5 et 10%) ont été testées, permettant là encore d'augmenter les quantités traitées. Le nombre de lavages initialement proposé était de cinq, celui-ci a été ramené à deux lavages, permettant au final l'allègement du nombre d'opérations, mais également une diminution du coût d'opération. Afin de pouvoir solubiliser suffisamment de Cd en deux lavages, le pH d'acidification a également été diminué à pH = 2.5 au lieu de pH = 4.0 initialement (protocole breveté).

L'optimisation de ces premiers paramètres a permis d'obtenir d'excellents pourcentages d'enlèvement pour les trois ST testés (5.0, 7.5 et 10%) avec des valeurs comprises entre 64% et 88% d'enlèvement en Cd et 38% et 36% d'enlèvement en Pb. De plus, l'étude cinétique (de 0 à 120 min) réalisée lors de ces premiers essais a permis de mettre en évidence un Tc optimal de 30 min.

Ces premiers paramètres optimaux (2 LA de 30 min à l'eau chaude du robinet) ont été repris et ce, pour les trois ratios étudiés (5.0, 7.5 et 10%), afin de les valider avec le test TCLP. Les valeurs correspondantes démontrent le respect des normes à la fois du Cd et du Pb, permettant ainsi de caractériser les cendres traitées comme non dangereuses, mais également validant l'utilité voire la nécessité de lixivier à la fois en milieu basique et ensuite en milieu acide. La variation sur les rendements d'enlèvement obtenus est sensiblement la même que précédemment avec une légère diminution pour le Pb.

À ce stade-ci de la lixiviation acide, la démarche suivie pour la suite de l'optimisation a consisté à préciser des paramètres en tenant compte de leur validation ou non, à l'aide du TCLP. De plus, les trois ratios de départ ont été conservés étant donné la complexité des résultats obtenus pour les

enlèvements métalliques. Pour le Cd, l'enlèvement diminue ($88.3 < 86.7 < 85.3\%$) avec l'augmentation du ratio (p/v) ($5.0 > 7.5 > 10\%$) et pour le Pb, l'enlèvement semble plutôt aléatoire et ne respecte pas d'ordre précis avec des valeurs variant de 26.1%, 17.7% et 29.1% respectivement aux ratios 5.0, 7.5 et 10%.

Afin de diminuer le coût relatif à la lixiviation et ainsi resserrer les paramètres, deux modifications majeures ont été testées. Dans un premier temps, l'eau chaude a été remplacée par de l'eau froide et, dans un deuxième temps, la phase de lixiviation basique précédant à la lixiviation acide a été réalisée avec deux lavages. Les résultats obtenus suite à ces deux modifications concernant l'enlèvement du Cd sont restés très proches de ceux obtenus avant modifications, avec un enlèvement décroissant en fonction de l'augmentation du ratio (p/v). L'enlèvement du Pb, est resté quant à lui très aléatoire avec cependant des diminutions pour les ratios 7.5 et 10% donnant des valeurs respectives de 2.4% et 8.6%. Ces deux modifications ont été validées à l'aide du test TCLP, donnant des valeurs inférieures aux normes et ce, pour les deux métaux. Toutefois, il est à noter que le dosage de chaux ajoutée aux cendres traitées peut influencer les résultats concernant le respect de la norme du Cd. Ces résultats seront discutés ultérieurement.

Malgré le respect du TCLP pour le Pb en travaillant avec deux lavages basiques, il a été décidé de garder les trois lavages pour la suite de la recherche. Étant donné le très faible coût que représentait ce dernier lavage basique, l'aspect environnemental a été privilégié en solubilisant le maximum de Pb disponible durant ces trois lavages basiques. À ce stade ci, le ST avec lequel il a été suggéré de travailler correspond au ratio 10%. La différence du rendement d'enlèvement entre le ratio 5% et le ratio 10% étant minime et cela pour les deux métaux, il était préférable de travailler avec une teneur permettant d'augmenter la quantité des volumes traités et, ainsi, diminuer le coût du procédé.

Les dernières modifications ont consisté à augmenter le pH d'acidification à $\text{pH} = 3.0$, en vue de réduire la consommation en acide tout en respectant le TCLP. Au final, des rendements d'enlèvement de 85% de Cd et de 25% de Pb ont été obtenus avec le respect du TCLP. En conclusion à l'optimisation de la lixiviation, les différents paramètres retenus pour décontaminer un mélange de cendres volantes de façon plus économique et plus simple techniquement que le

protocole de référence sont : une série de trois lavages à l'eau froide du robinet durant 2 min pour une teneur en solides de 30% (p/v), suivie d'une série de deux lavages acides (H_2SO_4) à pH = 3 durant 30 min à l'eau froide. Ces améliorations notoires ont permis de réduire de 57% les coûts en produits chimiques et, de manière significative, la consommation en eau avec une réduction de 83%. Ce volet de la recherche constituant la première étape du procédé, à savoir la phase de décontamination des cendres volantes, la détermination des paramètres optimums a été basée sur le respect du test TCLP, lequel caractérise ou non un déchet comme matière dangereuse. Par la suite une fois le procédé complété (recirculation des lixiviats traités), les deux autres tests SPLP et eau neutre ont été réalisés sur les cendres décontaminées.

Au travers des différents essais réalisés durant la recherche, un aspect très important concernant l'utilisation du test TCLP a été soulevé et solutionné. Comme il a déjà été précisé dans la thèse, le test TCLP représente le seul test de référence mentionné dans la loi sur la gestion des matières dangereuses. La problématique d'utiliser uniquement le test TCLP afin de juger du caractère dangereux des cendres, tient au fait que l'on restreigne les scénarios pouvant survenir dans la réalité, uniquement à celui que simule le TCLP. Ce test est réalisé avec un fluide d'extraction préparé avec de l'acide acétique glacial qui simule l'enfouissement des cendres avec des ordures ménagères, lesquelles génèrent ce même acide durant leur putréfaction. Cependant, l'enfouissement des cendres volantes n'est pas toujours réalisé dans ce type de conditions. Elles peuvent être enfouies dans des cellules distinctes à l'écart du reste des ordures ménagères. De plus, l'infiltration d'eau de pluie à l'intérieur de ces sites d'enfouissement représente un risque possible qu'il est nécessaire d'envisager. Afin de répondre plus adéquatement à l'ensemble des risques éventuels et mettre en évidence le relargage des métaux dans les écosystèmes selon différents contextes, il a été proposé d'appliquer deux autres tests en plus du TCLP sur les cendres non traitées et sur les cendres après traitement.

Les tests étudiés sont le test SPLP qui simule la lixiviation des cendres soumises à des précipitations acides et le test à l'eau neutre qui simule la lixiviation des cendres au contact d'une eau neutre. L'application de ces tests sur différentes cendres volantes échantillonnées sur différentes périodes (octobre 2000, mai 2001, mai 2002, novembre 2002) et non traitées, a permis de mettre en évidence la grande disponibilité du Pb pour les cendres les plus récentes

(mai 2002 et mai 2002). Les valeurs obtenues pour les cendres de mai 2002 (SPLP [Pb] = 7.5 mg/L et H₂O [Pb] = 6.1 mg/L) étant inférieures à celles de novembre 2002 (SPLP [Pb] = 12.9 mg/L et H₂O [Pb] = 13.4 mg/L). De plus, il faut souligner les fortes concentrations de Pb solubilisé (de 60 à 95 mg Pb/kg de cendres lixiviées) lors du premier lavage basique durant 2 min de lixiviation, ce qui là encore démontre la grande disponibilité du Pb au simple contact de l'eau.

L'application du test TCLP sur ces mêmes échantillons n'a pas démontré de dépassement du point de vue des normes affiliées au TCLP. Cependant, le caractère dangereux des cendres volantes a été démontré dans le passé lors de l'élaboration du procédé breveté. Sur 12 échantillons de cendres de chaudières un seul dépassait la norme du Pb (> 5 mg/L) et 11 échantillons dépassaient la norme du Cd (> 0.5 mg/L). De même que sur 11 échantillons de cendres d'électrofiltres testés au TCLP, 8 échantillons dépassaient la norme du Pb et 10 échantillons dépassaient la norme du Cd. En définitive, même si les échantillons utilisés pour cette étude ne démontrent pas de dépassement des normes, il serait toutefois très discutable de les considérer comme étant non dangereuses. La nécessité d'utiliser d'autres tests de lixiviation pour caractériser les cendres volantes semble représenter une voie indispensable.

D'autres part, les différents essais réalisés portant les dosages de chaux (Ca(OH)₂) et d'acide phosphorique (H₃PO₄) ajoutés durant les étapes de neutralisation et de stabilisation des cendres traitées ont révélé la possibilité de travailler uniquement par neutralisation et ce, par ajout de 4.5% de Ca(OH)₂ (en base sèche). La présence de H₃PO₄ dans les cendres traitées n'a pas donné les résultats escomptés. En effet, l'idée consistait à réduire la fraction en Cd et Pb disponible à la lixiviation, contenue dans l'eau interstitielle des cendres traitées par formation de chloropyromorphite (Pb₅(PO₄)₃Cl), de chlorapatite de cadmium (Cd₅(PO₄)₃Cl) et de solution solide de chloroapatite((Cd, Ca₄)(PO₄)₃Cl). Cependant, aucune variation dans les résultats des TCLP correspondants n'a été constatée, on suppose que les vitesses de formation de ces différents composés sont trop lentes comparativement au temps requis entre l'ajout de H₃PO₄ et l'application du test TCLP.

L'étape suivante pour l'élaboration du nouveau procédé consistait à optimiser et tester l'enlèvement des métaux contenus dans les lixiviats de cendres par précipitation. Plusieurs options ont été suggérées et testées, dont la précipitation partielle (pH = 5) et totale (pH = 8.5) avec deux bases différentes (NaOH et Ca(OH)₂), mais également la précipitation à l'aide de réactifs chimiques (H₃PO₄, Na₂S, et FeCl₃) et, enfin, la conjugaison de la précipitation à l'adsorption sur des écales de cacao. Une fois encore, la validation des différents essais a reposé essentiellement sur l'aspect économique de chacune des options, mais également sur le taux de résidus produit ainsi que sa caractérisation au test TCLP. Enfin, le choix final a porté également sur la faisabilité d'introduire cette étape dans un procédé permettant la recirculation du lixiviat traité, sans interférer sur l'étape de décontamination des cendres.

Au terme des essais, l'option la plus prometteuse pour la réalisation d'un procédé opérant en circuit fermé avec recirculation du lixiviat traité en phase de lixiviation acide correspondait à une précipitation partielle à pH = 5 réalisée préférentiellement avec une solution de soude (NaOH 10M). Les coûts correspondants à l'utilisation de NaOH (17.7 \$ CAN/tct) comme base étant similaires à ceux pour l'utilisation de Ca(OH)₂ (16.7 \$ CAN/tct), le choix s'est alors porté sur le taux de résidu produit, lequel était inférieur (4.2%) dans le cas de NaOH, contre 5.3% pour la chaux. Un autre aspect très important à inclure, correspond au caractère dangereux de ces deux résidus qui demande des coûts très élevés de gestion relatifs à ceux d'une matière dangereuse (Stablex 250 \$CAN/tct). De ce point de vue, il était plus intéressant de travailler avec la base donnant un taux de résidus produit le plus faible possible.

Cependant, malgré le coût très attractif de cette étape-ci (17.7 \$ CAN/tct), il n'en reste pas moins qu'une fois appliquée dans un procédé de recirculation, certains inconvénients apparaissent. En effet, les essais à pH = 5 ont révélé un très faible rendement d'enlèvement pour le Cd (< 4.8%), mais d'excellents rendements pour le Pb et Al compris entre 75 et 87%. Ce faible enlèvement du Cd aurait pour conséquence de produire un liquide recirculé progressivement chargé en Cd qui s'accumulerait dans les cendres traitées ne respectant plus le test TCLP après décontamination. Pour remédier à ce risque possible, la combinaison de deux étapes a été envisagée, reposant plus sur une stratégie combinant le coût économique de chacune des étapes à la production d'un

résidu enrichi en métaux. Cette option a fait l'étude d'un premier procédé testé, puis optimisé par la suite et correspond à l'avant dernière étape de cette recherche.

L'option de réaliser la recirculation du rejet liquide traité sans risques d'interférences du point de vue de la décontamination des cendres, consistait à favoriser la combinaison de deux précipitations, une première (à pH = 5, NaOH) économique (17.7 \$ CAN/tct) et produisant un résidu métallique dangereux en faible quantité (4.2%), réalisant un premier dégrossissage sur la charge des lixiviats et une deuxième précipitation totale (à pH = 7, NaOH) permettant d'atteindre des rendements d'enlèvement des métaux proches de ceux obtenus à pH 8.5 ($\geq 83\%$), plus coûteuse (26.7 \$ CAN/tct) néanmoins. Cependant, ce coût additionnel serait contrebalancé par le bénéfice économique de la production (à pH = 8.5) d'un résidu enrichi en Zn ayant un potentiel de vente dans l'industrie métallurgique. Cette option a été concrètement appliquée et correspond au premier procédé testé opérant par boucle de recirculation.

La réalisation d'un tel procédé a permis de valider le concept de conjuguer un procédé de décontamination de cendres volantes à la recirculation des lixiviats traités. Au total, dix boucles de recirculation ont été réalisées permettant de traiter 2 kg de cendres volantes. Les cendres traitées issues des dix boucles ont été soumises aux trois tests de lixiviation suggérés, le TCLP, le SPLP et le test à l'eau neutre. Aucun dépassement des normes n'a été constaté, caractérisant ainsi les cendres comme étant non dangereuses. Les très faibles valeurs (proche de 0) du SPLP et du test à l'eau neutre démontrent une diminution du potentiel de relargage du Pb des cendres volantes traitées (novembre 2004). Le procédé permet d'enlever 72% du Cd et 30% du Pb contenu initialement dans les cendres. Ce qui reste relativement proche (25% Pb et 85% Cd) des résultats obtenus avec le traitement optimisé de la lixiviation et ce, sans boucle de recirculation. L'étape de précipitation à pH = 7 a permis d'obtenir un résidu métallique enrichi à 23% de Zn, représentant un avantage certain quant à son recyclage ou son éventuelle revente. Une diminution conséquente sur la consommation en eau entrant dans le système a été réalisée, de l'ordre de 60%. Cette réduction représente un atout majeur dans le concept d'un tel procédé.

L'enrichissement des deux résidus a été suivi au cours des boucles B1, B5 et B10 démontrant des rendements respectifs en Zn pour RM7 (précipitation pH = 7) de : 7.9%, 22% et 23%, ainsi que

des rendements respectifs en Al pour RM5 (précipitation pH = 5) de : 1.3%, - 0.7% et - 1.4%. L'enrichissement est significatif surtout pour le RM7. La caractérisation de ces deux résidus à l'aide du TCLP a démontré des dépassements majeurs de la norme du Cd. Afin d'en réduire le caractère dangereux, des essais de stabilisation (Ca(OH)_2) et de neutralisation (H_3PO_4) selon divers ajouts ont été réalisés. Cependant, aucun abaissement n'a pu être constaté. En vue d'améliorer les taux de production de résidus métalliques dangereux (RM5 et RM7), une dernière étape a été réalisée correspondant à l'optimisation du traitement des lixiviats d'un procédé opérant par boucle de recirculation.

L'optimisation visait essentiellement à réduire la production du résidu issu de la précipitation à pH = 5 tout en conservant la précipitation à pH = 7, celle-ci étant nécessaire à l'enlèvement majeur des lixiviats chargés pour la recirculation. La précipitation à pH = 5 a donc été remplacée par une étape de nucléation qui consiste à accumuler les résidus issus des différentes boucles dans le système et à les réutiliser comme agents initiant les processus de précipitation, favorisant la densification du précipité. Ces modifications ont concrètement été réalisées et correspondent au dernier procédé élaboré au cours de cette étude. Au total, 1 kg de cendres volantes a été traité et le procédé comportait cinq boucles de recirculation.

La nucléation a permis de produire un résidu métallique (RM1) en quantité moindre que la précipitation à pH = 5, puisque le taux correspondant s'élève à 1.3% contre 4.6% à pH = 5, représentant une diminution d'environ 72%. Un autre avantage non négligeable correspond au faible coût d'opération puisque celle-ci n'a nécessité aucun apport en réactif chimique (mis à part un polymère de décantation). Le résidu produit (RM1) contient des teneurs relativement peu élevées de l'ordre de 5.4% Al et 0.4% de Zn, de ce fait la faisabilité de le revendre ou encore de le recycler n'a pas été envisagée. L'application du TCLP démontre le caractère dangereux de ce résidu (RM1). Cependant, il a été possible de ramener la concentration du Cd en dessous de la norme, par stabilisation avec un ajout de 7% H_3PO_4 (base sèche). Cette étape de stabilisation permet de diminuer le coût relatif à la gestion du résidu.

La précipitation à pH = 7 a produit quant à elle un résidu moins enrichi (7.1% Zn) que la précipitation à pH = 7 précédente (23% Zn). De plus, la production du RM7 lors de ces essais à

atteint 2.9% représentant une augmentation de 61% comparativement à la précédente précipitation (pH = 7). Ce résidu caractérisé de matière dangereuse par le TCLP a été soumis à des tests de stabilisation et neutralisation qui n'ont pas permis de réduire la concentration en Cd en dessous de la norme permise (0.5 mg/L). Comme précédemment, l'application des trois tests de lixiviation (TCLP, SPLP, eau neutre) sur les cendres traitées issues des cinq boucles, n'a pas démontré de dépassement des normes et permet de mettre en évidence la diminution du risque de relargage du Pb dans l'environnement.

Enfin et pour conclure, l'étude comparative des bilans économiques entre le procédé breveté utilisé comme point de départ de la recherche et ce dernier procédé optimisé, aboutissement final de cette recherche, fait état d'une réduction de 36% sur le coût de procédé et, plus encore, une réduction considérable de 91% sur la consommation en eau du procédé. De plus, les rejets caractéristiques à ce procédé optimisé peuvent être considérés comme minimes, puisqu'ils regroupent essentiellement les rejets solides dont les cendres et le RM1 ne représentant plus aucun danger pour l'environnement et le résidu RM7 caractérisé de matière dangereuse qui sera enfoui dans un site spécifique à sécurité maximale.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le contenu de cette thèse a permis, dans un premier temps, de répondre à la problématique de décontamination des cendres volantes, en fournissant de nouvelles données économiquement très intéressantes à la communauté scientifique et industrielle et, plus particulièrement, à notre partenaire industriel, la société Alex Environnement. De plus, l'élaboration et l'application à l'échelle du laboratoire de ce procédé optimisé opérant en circuit fermé tout en décontaminant les cendres volantes en dessous des normes en vigueur, représente un avancement considérable pour les technologies de décontamination de ce type de déchets dangereux développées à l'INRS- ETE. En effet, la réduction des rejets générés concilie à la fois un plus grand respect de notre environnement et une plus grande considération aux exigences du milieu industriel et favorisera de manière prometteuse l'implantation à l'échelle industrielle de ce procédé optimisé.

L'autre point important soulevé durant cette recherche concerne la mise à jour réalisée et démontrant l'insuffisance du test TCLP comme seul et unique test pour la caractérisation des cendres volantes, en tant que matériel dangereux ou pas. Cette mise à jour pourrait être considérée et étudiée dans le cadre d'un remaniement de la loi sur la gestion des matières dangereuses.

Enfin, dans une perspective d'avenir et de contribution au développement d'autres technologies toujours plus performantes, il serait pertinent de poursuivre l'optimisation sur l'enlèvement métallique des lixiviats traités en mettant l'emphase sur l'enrichissement des résidus métalliques au travers des boucles de recirculation et/ou le traitement selon d'autres techniques que la stabilisation et la neutralisation, des résidus produits.

BIBLIOGRAPHIE

- Abanades S., Flamant G., Gagnepain B. et Gauthier D. (2002) Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste Manag. Res.*, **20**: 55-68.
- Adriano D.C., Page A.L., Elseewi A.A., Chang A.C. et Straughan I. (1980) Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review. *J. Environ. Qual.*, **9**: 333-344.
- ADEME. (2002) Le marché des activités liées aux déchets-situation 2002-perspectives 2003-2004. ADEME.
- Bagchi A. et Sopcich D. (1989) Characterization of MSW incinerator ash. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, **115(2)**: 447-452.
- Baker L.E. (1991) *Municipal refuse incineration in Great Britain*. Energy from waste state of the art report – 1st Edition, ISWA working group on waste incineration, Swedish association of solid waste management, Malmo, Suède, novembre.
- Baltzinger. D. (1991) *Solid waste incineration in France*. Energy from waste state of the art report – 1st Edition, ISWA working group on waste incineration, Swedish association of solid waste management, Malmo, Suède, novembre.
- Baranger Ph., Azaroual M., Lanini S., Piantone P., and Freyssinet Ph. (1999) *Modelling the weathering of a bottom-ash heap*. Waste Stabilization & Environment /Stabilisation des Déchets & Environnement, Lyon, 79-83.
- Barette L.M. et Couillard D. (1991) Lixiviation bactérienne d'un terril de gisement sulfureux à l'aide d'un bioréacteur pneumatique. Dans: *Second international conference on the abatement of acidic drainage*. Vol. 1, CANMET, Mines and Resources Canada, 16 au 18 septembre, Montréal, Québec, Canada, pp 315-334.
- Bawkon B. (1991) Incineration technologies for managing solid waste. *Pollut. Eng.*, **23(9)**: 96-109.

- Belevi H. et Baccini P. (1991) Long-term assessment of leachates from municipal solid waste landfills and bottom ash monofills. *Journal of Resource Management and Technology*, **19**: 68-73.
- Benezet J.C. (1997) *Réactivité pouzzolanique dans le système quartz – oxyde de calcium – eau. Influence de la dimension et de la température*. Thèse de Doctorat, Chimie des matériaux, Montpellier, France, 181 p.
- Berenyi E.B. (1996). The status of municipal waste combustion in United States. *J. Haz. Mat.*, **47**: 1-17.
- Bird and Hale Ltd., Clarke Derszko and Associates Ltd. et L.S. Love and Associates Ltd. (1977) *Municipal refuse statistics for canadian communities of over 100000 (1976-1977)*. Environmental Protection Service, Environnement Canada, Ottawa, Ontario, Canada.
- Bozkurt S., Moreno L., and Neretnieks I. (1999) *Emission of landfilled heavy metals in different disposal scenarios*. Waste Stabilization & Environment / Stabilisation des Déchets & Environnement, Lyon, 87-91.
- Bridle T.R., Côté P.L., Constable T.W. et Fraser J.L. (1987) Evaluation of heavy metal leachability from solid wastes. *Wat. Sci. Technol.*, **19**: 1029-1036.
- Buchholz B.A. et Landsberger S. (1993) Trace metal analysis of size fractioned municipal solid waste incinerator fly ash and its leachate. *J. Environ. Sci. Health*, **A28(2)**: 423-441.
- Cahill C.A. and Newland L.W. (1982) Comparative efficiencies of trace metal extraction from municipal incinerator ashes. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **11**: 227-239.
- Camacho S.L. (1994) Submerged-plasma ash vitrification. Dans: *Proceedings of the 7th international conference on municipal solid waste combustor ash utilization*. Arlington, Virginie, États-Unis, 15-16 novembre 1994, Chesner W.H. (Éditeur), Édition Commack, New York, NY, États-Unis, pp. 145-155.
- Cameron R.D. (1988) Massburning of MSW with energy recovery. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, **114**: 233-237.

- CCME (1991) *Le programme d'essai et d'évaluation national des incinérateurs*. Conseil canadien des ministres de l'environnement, Rapport No. En 21-97/1991, Ottawa, Ontario, Canada, 28 p.
- Chandler A.J., Eighmy T.T., Harlten J., Hjelmar O., Kosson D.S., Sawell S.E., van der Sloot H.A. et Vehlow J. (1997) *Studies in environmental science, 67. Municipal solid waste incinerator residues*. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, 1006 p.
- Chesner W.H. (1995) Dans: *Proceedings of the 8th international conference on ash management and utilization*. Arlington, Virginie, États-Unis, 15-16 novembre 1995, Chesner W.H. (Éditeur), Édition Commack, New York, NY, États-Unis, 210 p.
- Chen J.C., Wey M.Y., Su J.L. et Hsieh S. M. (1998) Two-stage simulation of the major heavy-metal species under various incineration conditions. *Environment International*, **24**: 451-466.
- Christensen T.H. (2001) Method and plant for the treatment and stabilisation of materials containing environmentally noxious constituents. Brevet américain, No. 6.309.338B1.
- Clapp T.L., Magee J.F., Ahlert R.C. et Kosson D.S. (1988) Municipal solid waste composition and the behavior of metals in incineration ashes. *Environ. Prog.*, **7**: 22-30.
- Cole D.R. (1983) Theory and application of adsorption and ion exchange reaction kinetics to in situ leaching of ores. Dans : *Leaching and diffusion in rocks and their weathering products*. Augustithis S.S. (Éditeur), Theophrastus Publishers, Athènes, Grèce, 30 p.
- Collivignarelli C. et Sorlini S. (2002) Reuse of municipal solid wastes incineration fly ashes in concrete mixtures. *Waste Manag.*, **22**: 909-912.
- Couillard D. (1992) Appropriate waste water management technologies using peat. *J. Environ. Syst.*, **21**: 1-19.
- Couillard D., Bourgoïn J., Chartier M., Mercier et Roberge G. (1995) *Décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux*. INRS-ETE, rapport scientifique No. 440, Sainte-Foy, Québec, Canada, 196 p.

- Couillard D., Burelle S., et Tyagi R.D. (1989) *Étude de la faisabilité de l'utilisation d'un procédé de solubilisation biologique des métaux lourds contenus dans un échantillon de sol contaminé*. INRS-ETE, rapport scientifique No. 268, Sainte-Foy, Québec, Canada, 30 p.
- Couillard D., Mercier G. et Tyagi R.D. (1988a) *Étude du procédé de solubilisation des métaux avec sulfate ferreux résiduaire de raffinage des métaux*. INRS-ETE, rapport scientifique No. 265, Sainte-Foy, Québec, Canada, 172 p.
- Couillard D., Mercier G. et Tyagi R.D. (1988b) *Problématique des métaux lourds dans les boues résiduaires et revue de littérature sur les méthodes d'enlèvement de ces métaux*. INRS-ETE, rapport scientifique No. 262, Sainte-Foy, Québec, Canada, 267 p.
- Couillard D., Mercier G. et Tyagi R.D. (1988c) *Recherche d'un substrat économique pour la solubilisation des métaux lourds dans les boues résiduaires*. INRS-ETE, rapport scientifique No. 264, Sainte-Foy, Québec, Canada, 124 p.
- Couillard D., Mercier G. et Tyagi R.D. (1988d) *Étude du procédé de solubilisation des métaux avec sulfate ferreux de qualité laboratoire comme substrat*. INRS-ETE, rapport scientifique No. 263, Sainte-Foy, Québec, Canada, 150 p.
- Dalton R.F. et Quan P.M. (1994) Novel solvent extraction reagents for recovery of zinc from sulphate leach solutions. Dans : *Hydrometallurgy-94. Proceedings of the international hydrometallurgy symposium*. Institution of Mining and Metallurgy and the Society of Chemical Industry (Éditeurs), Chapman & Hall, Londres, Angleterre, pp. 601-611.
- Darvison R.L., Natusch D.F.S., Wallace J.R. et Evans C.A. (1993) Trace elements in fly ash dependence of concentration on particle size. *Environ. Sci. Technol.*, **8(3)**: 1107-1113.
- Dennison R.A. (1988). The hazards of municipal incinerator ash and fundamental objectives of ash management, in resource recovery of municipal solid wastes. *AIChE Symp. Series*, **265(84)**: 148 p.

- Drouadaine I., Jozon C., et Bartet B. (1999) *Etude comparative du comportement à moyen terme de mâchefers traités à l'occasion de leur mise en oeuvre dans un ouvrage routier*. Waste Stabilization & Environment / Stabilisation des Déchets & Environnement, Lyon, 280-286.
- Ecke H., Menad N. et Lagerkvist A. (2003) Carbonation of municipal solid waste incineration fly ash and the impact on metal mobility. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, **129**: 435-440.
- Edwards C.C. (1994) Evaluation of vitrifying municipal incinerator ash. *Nuclear Waste Manag.*, **7**.
- Eighmy T.T., Bobowski S.F., Ballestero T.B. et Collins M.R. (1989) *Investigations into leachate characteristics from amended and unamended combined ash and scrubber residues*. Interim Report, Department of Civil Engineering, University of New Hampshire, New Hampshire, États-Unis.
- Environnement Canada (1986) *Le programme national d'essais et d'évaluation des incinérateurs : Sommaire des techniques de dépollution des gaz de combustion*. Rapport No. SPE33UP32F, Gouvernement du Canada, Ottawa, Ontario, Canada, 88 p.
- Environnement Canada (1988) *The national incinerator testing and evaluation program : Environmental characterization of mass burn technology at Quebec City*. Rapport No. EPS3UP5, Gouvernement du Canada, Ottawa, Ontario, Canada, Volumes 1 à 7.
- Environnement Canada (1989) *Comparaison of per capita waste generation rates*. Waste Management Branch, Gouvernement du Canada, Ottawa, Ontario, Canada.
- Stegemann J. et Côté P. (1991) *Proposed evaluation protocol for cement-based solidified wastes*. Rapport No. EPS 3/HA/9, Environnement Canada, Ottawa, Ontario, Canada.
- Environnement Canada (1991) *The state of Canada's Environnement*. Gouvernement du Canada, Ottawa, Ontario, Canada, Chap. 25.
- Environnement Canada (1996) *The waste analysis sampling testing and evaluation (WASTE) program : The effects of waste stream characteristics on municipal solid waste*

- incineration - Fate and behaviour of trace metals*. Rapport No. EPS2UPE, Gouvernement du Canada, Ottawa, Ontario, Canada, mars.
- Environnement Québec (1989) *Règlement sur les déchets dangereux, Q-2, r.12.1*. Gouvernement du Québec, Québec, Canada, À jour au 23 mai 1989, Dernière modification le 14 septembre 1988.
- Faber J.H. (1979) U.S. overview of ash production and utilization. Dans: *5th international ash utilization symposium*. Atlanta, Georgia, United States, 25-27 february 1979, Technicol Information Center, US,p 24.
- Fällman A.M. (1990) *International seminar on leach tests*. Report 317, Statens Geotekniska Institute, Linköping, Suède.
- Finkelstein A. (1991) An overview of environment Canada's national incinerator testing and evaluation program. Dans: *Proceeding of the municipal waste combustion conference*.,15-19 avril 1991, Tampa, FL, U S, Air & Waste Management Association, Pittsbugh, U S.
- Fix K.A. et Kramer M.G. (1997) Stabilization of heavy metals in ash. Brevet américain, No. 5.649.895.
- Forestier L.L. et Libourel G. (1998) Characterization of flue gas residu from Municipal Solid Waste combustor. *Environ. Sci. Technol.*, **32 (15)**:2250-2256.
- Fraser J.L. et Lum K.R. (1983) Availability of elements of environmental importance in incinerated sludge ash. *Environ. Sci. Technol.*, **17**: 1-9.
- Frey R. (1996) Process of treatment of flue particulates. Brevet américain, No. 5.512.257.
- Frugier P., Godon N., Vernaz E. et Larché F. (2002) Influence of composition variations on the initial alteration rate of vitrified domestic waste incineration fly-ash. *Waste Manag.*, **22**: 137-142.
- Glick H. (1984) Coal ash used for landfill cover. *Manage. World Wastes*, **27(12)**: 22-24.

- Gore et Stories Ltd. (1991) *Composition of residential waste in Ontario*. Report to Ontario Ministry of the environment, Toronto, Ontario, Canada.
- Gouvernement du Québec (1995) Projet de règlement sur les matières dangereuses. *Gazette officielle du Québec*, **127(13)**: 1422-1457.
- Haas C.N. et Macak J.J. (1985) Revegetation using coal ash mixtures. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, **111**: 559-573.
- Harrison F.L., Bishop D.J. et Mallon B.L. (1985) Comparison of organic combustion products in fly ash collected by a venturi wet scrubber and an electrostatic precipitator at a coal-fired power station. *Sci. Technol.*, **19**: 186-193.
- Hjelmar O. (1991) Field studies of leachates from landfilled combustion residues. Dans : *Waste materials in construction*. Goumans J.J.J.M., van der Sloot H.A. et Aalbers Th.G. (Éditeurs), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Pays-Bas, Supplementary issue, novembre.
- Hjelmar O. (1996) Disposal strategy for municipal solid waste incineration residues. *J. Haz. Mat.*, **47**: 345-368.
- Hollander H.I., Plumleky A.L. et De Cesare R.S. (1995) Vitrification of combustion ash residue for beneficial use. *Solid Waste Technol.*, **May-June**: 31-40.
- Huang W.J. et Chu S.C. (2003) A study on the cementlike properties of municipal waste incineration ashes. *Cement and concrete research*, **33**: 1795-1799.
- Huang W.J. et Lo J.S. (2004) Synthesis and efficiency of a new chemical fixation agent for stabilizing MSWI fly ash. *J. Hazard. Mater.*, **B112**: 79-86.
- ILSR (1987) *Municipal solid waste incinerator ash management and disposal data entries*. Institute for local self-reliance. Washington, DC, États-Unis, 23 p.
- Janos P., Wildnerova M. et Loucka T. (2002) Leaching of metals from fly ashes in the presence of complexing agents. *Waste Manag.*, **22**: 783-789.

- Jung C.H., Matsuto T., Tanaka N. et Okada T. (2004) Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan. *Waste Manag.*, **24**: 381-391.
- Kamrin M.A. et Leader R.W. (2001) Toxicology. Dans: *AccesScience the online encyclopedia of science and technology*. Center for environmental toxicology, Michigan State University, Michigan, États-Unis.
- Karstensen K.H et Lund W. (1989) Multi-element analysis of a city waste incineration reference sample by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrometry*, **4**: 357-359.
- Kauppinen E.I. et Pakkanen T.A. (1990) Mass and trace element size distributions of aerosols emitted by a hospital refuse incinerator. *Atm. Environ.*, **24A(2)**: 423-429.
- Kersch C., Pereto S., Woerlee G.J. et Witkamp G.J. (2004) Leachability of metals from fly ash: leaching test before and after extraction with supercritical CO₂ and extractants. *Hydrometallurgy* **72**: 119-127.
- Knight J., Cheeseman C., and Rogers R. (1999) *Microbial influenced degradation of solidified wastes*. Waste Stabilization & Environment / Stabilisation des Déchets & Environnement, Lyon, 143-148.
- Kosson D.S., Kosson T. et van der Sloot H.A. (1993a) *Evaluation of solidification/stabilization treatment processes for municipal waste combustion residues*. Rapport No. EPA/600/R-93/167, USEPA, Cincinnati, Ohio, États-Unis, 576 p.
- Kosson D.S., Kosson T. et van der Sloot H.A. (1993b) *US EPA Program for evaluation of treatment and utilization of municipal waste combustor residues – phase 1, Laboratory testing of solidification/stabilization processes*. Rapport No. CR 818178-01-0, USEPA, Cincinnati, Ohio, États-Unis.
- Kosson D.S., van der Sloot H.A. et Eighmy T.T. (1996) An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *J. Haz. Mat.*, **47**: 43-75.

- Legiec I., Kosson D.S., Ontiveros J.L. et Clapp T.L. (1994) Process for recovery of trace metals and salts from waste combustion residues. Brevet américain, No. 5.282.938.
- Legiec I.A., Hayes C.A. et Kosson D.S. (1989) Treatment and recovery of heavy metals from incinerators ashes. Dans: *Proceeding of the 3rd international conference on new frontiers for hazardous waste management*. Rapport No. EPA-600-9-89-072, USEPA, pp. 253-262.
- Li M., Xiang J., Hu S., Sun L.S., Su S., Li P.S. et Sun X.X. (2004) Characterisation of solid residues from municipal waste incinerator. *Fuel.*, **83**: 1397-1405.
- Linak W.P. et Wendt J.O.L. (1993) Toxic metal emissions from incineration: mechanisms and control. *Prog. Energy Combustion Sci.*, **19**: 145-185.
- Lu C. (1996) A model of leaching behaviour from MSW incinerator residue landfills. *Waste Management & Research.*, **14**: 51-70.
- Lundtorp K., Jensen D.L. et Christensen T.H. (2002) Stabilization of APC residues from waste incineration with ferrous sulfate on a semi-industrial scale. *J. Air Waste Manag.*, **52**: 722-731.
- Lundtorp K., Jensen D.L., Sørensen M.A., Mosbæk H. et Christensen T.H. (2003) On-site treatment and landfilling of MSWI air pollution control residues. *J. Hazard. Mater.*, **B97**: 59-70.
- Lyons M.R. (1994) The WES-Phix^R ash treatment process. Dans: *Proceedings of the 7th international conference on municipal solid waste combustor ash utilization*. Arlington, Virginie, États-Unis, 15-16 novembre 1994, Chesner W.H. (Éditeur), Édition Commack, New York, NY, États-Unis, pp. 156-168.
- Mangialardi T., Paolini A.E., Poletini A. et Sirini P. (1999) Optimisation of the solidification/stabilisation process of MSW fly ash in cementitious matrice. *J. Hazard Mater.*, **B70**: 53-70.

- Mercier G., Chartier M., Couillard D., Roberge G., Sauvageau C., Painchaud R., Labrie M.J. et Michaud J.R. (1997a) Démonstration technologique d'un procédé de décontamination des sols et des sédiments. Dans : *6^e Symposium et exposition sur la restauration des eaux souterraines et des sols contaminés*. Montréal, Québec, pp. 53-62.
- Mercier G., Chartier M., Sauvageau C. et Roberge G. (2002) Method for removing metals from air pollution control residues. Brevet américain, No. 6.500.395.
- Mercier G., Couillard D., Chartier M., Roberge G. et Painchaud R. (1997b) *Décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux*. Rapport No. 4946-37/A35-100, INRS-ETE, Sainte-Foy, Québec, Canada.
- Mercier G., Dufresne J. et Blackburn D. (2001) Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, **127(4)**: 348-358.
- Nugteren H.W., Janssen-Jurkovicova M. et Scarlett B. (2002) Removal of heavy metals from fly ash and the impact on its quality. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**: 389-395.
- Office of Technology Assessment (OTA) (1989) Facing America's Trash. What next for municipal solid waste ? Rapport No. OTA-O-424, Congress of the United States, Washington, DC, États-Unis, octobre.
- Oliver B.G. et Carey J.H. (1976) Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Water. Res.*, **10**: 1077-1081.
- Ontiveros J.L., Clapp T.L. et Kosson D.S. (1989) Physical properties and chemical species distribution within municipal waste combustor ashes. *Environ. Prog.*, **8**: 200-224.
- Painchaud R., Couillard D., Mercier G et Roberge G. (1995) Procédés innovateurs de décontamination. Dans : *17^{ième} conférence canadienne sur la gestion des déchets*. 11 au 14 septembre, Québec, Québec, Canada.
- Painchaud R., Couillard D., Mercier G., Roberge G et Nadeau L. (1994) Decontamination of municipal waste combustion (MWC). Dans: *Proceedings of the 7th international conference on municipal solid waste combustor ash utilization*. Arlington, Virginie,

- États-Unis, 15-16 novembre 1994, Chesner W.H. (Éditeur), Édition Commack, New York, NY, États-Unis.
- Park Y.J. et Heo J. (2002) Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *J. Haz. Mat.*, **B91**: 83-93.
- Pascual C., Boos B., Troesch O., Bearez R., et Hermann M. (1994) Etude de l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un stock de mâchefers. *Environnement & Technique*, **140**: 86-92.
- Paul M., Sandstrom A. et Paul J. (2004) Prospect for cleaning ash in acidic effluent from bioleaching of sulfidic concentrates. *J. Haz. Mat.* **B106**: 39-54.
- Pinzani M.C.C., Somogyi A., Simionovici A.S., Ansell S., Steenari B.M. et Lindqvist O. (2002) Direct determination of cadmium speciation in municipal solid waste fly ashes by synchrotron radiation induced μ -X-ray fluorescence and μ -X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 3165-3169.
- Reimann D. (1991) *National information on waste incineration (in Germany)*. Energy from waste state of the art report – 1st Edition, ISWA working group on waste incineration, Swedish association of solid waste management, Malmo, Suède, novembre.
- Resource Conservation and Recovery Act (RCRA) (1984) US Public Law 98-616. Hazardous and solid waste amendments of 1984.
- Ricou P. (1998) *Procédé d'élimination d'ions métalliques sur cendres volantes de charbon et sur mélanges cendres/chaux*. Thèse des Sciences des Matériaux, Nantes, France.
- Rijkema L.P.M., Krajenbrink G.W., Stijnman P.W.A. et de Groot J.L.B (1992) Survey of municipal solid by TNO. Environmental and Energy Research, Rapport No. 92-304, août.
- Sabbas T., Poletini A., Pomi R., Astrup T., Hjelm O., Mostbauer P., Cappai G., Magel G., Salhofer S., Speiser C., Heuss-Assbichler S., Klein R. et Lechner, P. (2003) Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Manag.* **23**: 61-88.

- Sawell S.E. et Constable T.W. (1988) *National incinerator testing and evaluation program. Vol. 5, Assessment of contaminant leachability from residues*. Rapport No. IP-82, Wastewater Technology Center, Environnement Canada, Ottawa, Ontario, Canada.
- Sawell S.E. et Constable T.W. (1993) *Le programme national d'essais et d'évaluation des incinérateurs: résumé des études de caractérisation et de traitement des résidus d'incinération de déchets solides urbains*. Rapport No. SPE3/UP/8, Environnement Canada, Otrtawa, Ontario, Canada.
- Smith J.H. et Condra J. (1983) Recovery of wastewater treatment chemicals from fly ash. *J Environ. Eng. Div. ASCE*, **109**: 1168-1179.
- Stegemann J. et Cote P. (1991) *Proposed evaluation protocol for cement-based solidified wastes*. Rapport No. EPS3HA9, Waste Management Branch, Environnement Canada, Ottawa, Ontario, Canada, 45 p.
- Steuteville R. (1995) The state of garbage in America. *Biocycle*, **36(4)**: 54-63.
- Stummand W. et Morgan J.J. (1981) *Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York, NY, États-Unis.
- Tabaries F. (1995) *Contribution à l'étude de la paragenèse et des traitements des résidus solides issus de l'incinération des déchets ménagers et industriels*, Thèse, Université de Toulon et du Var. France, 189pp.
- Taylor D.R., Tompkins M.A., Kirton S.E., Mauney T., Natursh D.F.S et Hopke P. (1982) Analysis of fly ash produced from combustion of refuse-derived fuel and coal mixtures. *Environ. Sci. Technol.*, **16**: 148-154.
- Theis T.L. et Gardner K.H. (1990) Environmental assessment of ash disposal. *Crit. Rev. Environ. Control*, **20(1)**: 21-42.
- Theis T.L. et Marley J.J. (1979) Environmental considerations for power plant fly ash disposal. *J. Energy Div. ASCE*, **105**: 47-61.

- Tincelin C. (1993) *Étude de l'enlèvement des métaux lourds contenus dans les cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères*. INRS-ETE, Mémoire de Maîtrise en Sciences de l'Eau, Sainte-Foy, Québec, Canada, 138 p.
- Unites States Environmental Protection Agency (USEPA) (1991) *Characterization of municipal solid waste in the United States: 1990 Update*. Rapport No. EPA/530-SW-90-042, Office of Solid Waste, USEPA, juin.
- Unites States Environmental Protection Agency (USEPA) (1992) *Characterization of municipal solid waste in the United States: 1992 Update*. Rapport No. EPA/530-SW-90-019, Office of Solid Waste, USEPA, juin.
- Unites States Environmental Protection Agency (USEPA) (2002a) *Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP), Method 1312*. site internet: www.EPA.gov/SW-846/1312.pdf.
- Unites States Environmental Protection Agency (USEPA) (2002b) *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Method 1311*. site internet: www.EPA.gov/SW-846/1311.pdf.
- Van der Sloot H.A. et Kosson D.S. (1994b) Leaching tests as a tool in waste management to evaluate the potential for utilisation of waste materials. Rapport No. ECN-R-94-029, Netherlands Energy Research Foundation, 35 p.
- Van der Sloot H.A., Coumons R.N.J., Eighmy T.T. et Kosson D.S. (1992) Interpretation of Municipal solid waste incinerator residue leaching data in relation to utilisation and disposal. Dans: *Proceding International Recycling Conference*. Thomé-Kozmiensky K.J.(Éditeur), EF-Verlag, Berlin, Allemagne, 27-30 octobre, Vol. 2: pp. 1201-1209.
- Van der Sloot H.A., Van der Wegen G.J.L., Hoede D. et de Groot G.J. (1994a) *Intercomparaison of leaching tests for stabilized waste*. Rapport No. ECN-RX-94-011, Netherlands Energy Research Foundation, 16 p.

- Vehlow J. (1996) Municipal solid waste management in Germany. Dans: *Proceedings of the seminar on cycle and stabilisation technology of MSW incinerator residues*. Kyoto, Japon, mars.
- Vehlow J. et Vogg H. (1987) Metal extraction from fly ash. Dans: *Proceeding of the international municipal waste incineration workshop*. Octobre 1987, pp. 381-397.
- Vehlow J., Braun H., Horch K., Merz A., Schneider J., Stieglitz L. et H. Vogg. (1990) Semi-technical demonstration of the 3R process. *Waste Manag.t Res.*, **8**: 461-472.
- Versluijs C.W., Anthonissen I.H. et Valentijn E.A. (1990) MAMMOET '85: *Intergrale evaluatie van de deelonderzoeken*. Rapport No. 738504008, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en milieuhygiene, Bilthoven, Allemagne.
- Ville de Québec (1996) *L'incinérateur régional*. Dépliant publicitaire, Québec, Québec, Canada.
- Vogg H. (1984) Verhalten von (Schwer-)Metallen bei der verbrennung kommunaler abfalle. *Chemie-Ingenieur-Technick*, **56**: 740-744.
- Vogg H. (1988) Von der Schadstoffquelle zur Schadsffsenke-neue Konzepte der Mullverbrennung. *Chemie-Ingenieur-Technik*, **60**: 247-255.
- Wadge A. (1987) The leachability and chemical speciation of selected trace elements in fly ash from coal combustion and refuse incineration. *Environ. Pollut.*, **48**: 85-99.
- Waste Age (1992) *The 1992 municipal waste combustion guide*. National Solid Waste Management Association, Waste Age Magazine, novembre.
- Wendling P. (1994) *Lixiviation des métaux lourds dans les résidus d'incinération de déchets municipaux, bruts et traités, soumis à l'action des pluies acides*. INRS-ETE, Mémoire de Maîtrise en Sciences de l'Eau, Sainte-Foy, Québec, Canada, 152 p.
- Wey M.Y., Huang J.H. et Chen J.C. (1996) The behavior of heavy metal Cr, Pb and Cd during waste incineration in fluidized bed under various chlorine additives. *J. Chem. Eng. Jap.*, **29(3)**: 494-500.

Whitehead I.E. (1992) *An environmental evaluation of bottom ash substitution in paving materials*. Ph.D. Thesis, University of New Hampshire, New Hampshire, États-Unis, décembre.

Williams H.E. (1984) *Recommendations for the Classification and Description of Household Waste and Refuse Derived Fuel (RDF)*. The final Report of the Co-ordination Group on Classification and Analysis of Household Waste and the Specification of Refuse Derived Fuel, Ecotec Research and Consulting limited, Birmingham, Angleterre.

Youcai Z., Lijie S. et Guojian L. (2002) Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. *J. Haz. Mat.*, **B95**: 47-63.