

Université du Québec
INRS-Eau, Terre et Environnement

**Décontamination des résidus de contrôle de la pollution de l'air d'incinérateur de
déchets municipaux par lixiviation chimique et adsorption du Pb sur tourbe**

Par
Fatima Hammy
B. Sc. Chimie, M. Sc. Sciences de l'eau

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor en Sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur Externe	Professeur Pierre LeCloirec École des Mines de Nantes Nantes, France
Examineur Externe	Professeur Mustapha Benzaazoua UQAT Université du Québec
Examineur Interne	Professeur Peter G.C. Campbell INRS-ETE Université du Québec
Codirecteur de recherche	Professeur Guy Mercier INRS-ETE Université du Québec
Directeur de recherche	Professeur Jean-François Blais INRS-ETE Université du Québec

Décembre 2005

© Droits réservés de Fatima Hammy

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier d'une façon particulière Jean-François Blais, mon directeur de recherche et Guy Mercier, mon codirecteur. J'ai apprécié la grande disponibilité et l'encadrement scientifique de qualité qu'ils ont spécialement porté à mon attention tout au long de mes études supérieures. J'aimerais leur témoigner une profonde gratitude pour leur soutien et leur confiance.

J'exprime ma sincère reconnaissance envers Myriame Chartier pour son aide précieuse, son humanisme et pour tous les chaleureux moments partagés.

J'aimerais remercier les professeurs Pierre LeCloirec (École des Mines de Nantes, France), Mustapha Benzaazoua (UQAT, Université du Québec) et Peter G.C. Campbell (INRS-ETE, Université du Québec) pour avoir accepté d'évaluer cette thèse.

A tous mes collègues de travail, à toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ce périple de leur soutien et leurs encouragements. Qu'elles trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je ne terminerai pas mes remerciements sans avoir une pensée sympathique pour tout le personnel de l'INRS-ETE, qui savent si bien rendre agréable le cadre de travail et tout particulièrement : Suzanne Dussault et Jean-Daniel Bourgeault.

Enfin, je dédie cette thèse à mes chers parents qui ont toujours été mon premier soutien et sans lesquels, ce travail n'aurait jamais vu le jour, à ma sœur Kabira, ma confidente de toujours et à mes frères qui m'ont entouré de tant d'affection et de tendresse.

PRÉFACE

Cette thèse a été réalisée dans le but de développer de nouvelles connaissances théoriques et surtout 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. Une bonne partie des connaissances développées dans le cadre de cette recherche ont d'ailleurs fait l'objet de divers articles publiés ou soumis à des revues scientifiques internationales :

- **Hammy F.**, G. Mercier et J.F. Blais (2005) Characterisation and treatment of air pollution control residues produced in municipal waste incinerators by a leaching process in a basic environment. *J. Environ. Eng. Sci.* 4(4), 287-298.
- **Hammy F.**, G. Mercier et J.F. Blais (2005) Removal of lead in APCR leachates from municipal waste incinerator using peat moss in a batch counter-current sorption process. *Hydrometallurgy.* 80, 232-240.
- **Hammy F.**, G. Mercier et J.F. Blais (2005) Décontamination des résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA) d'incinérateurs de déchets municipaux par lixiviation en milieu basique et adsorption sur tourbe. *J. Environ. Eng. Sci.* (soumis le 10 mars 2005).

RÉSUMÉ

La gestion des déchets municipaux compte, aujourd'hui, parmi les plus grands problèmes environnementaux. Afin d'y remédier, de nombreuses options existent dont, notamment, l'incinération. Cette dernière peut être considérée comme étant une des alternatives incontournables de gestion de ces ordures. Cependant, cette technique génère deux types de cendres : les cendres de grilles (mâchefer) lesquelles sont relativement inertes et peu riches en métaux toxiques, ainsi que les résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA), comprenant les chaux usées (CUS), les cendres d'électrofiltres (CEL) et les cendres de chaudières (CCH), lesquelles sont chargées en métaux toxiques (Pb, Cd, Hg, etc.) et, donc, considérées comme des « *matières dangereuses* ».

La présente recherche visait d'une part, le développement d'un procédé de lixiviation en phase basique pour l'enlèvement des métaux des RCPA, et plus spécifiquement du Pb et, d'autre part, sa récupération ensuite par adsorption sur la mousse de tourbe (MT). Cette recherche a d'abord porté sur l'étude des caractéristiques physico-chimiques des RCPA, suivie de l'évaluation de deux procédés de décontamination des RCPA par lixiviation et adsorption combinées, ainsi que l'étude de diverses options de gestion de l'adsorbant.

L'étude des RCPA a d'abord consisté en des analyses granulométriques et granulochimiques. L'étude granulométrique, par tamisage à sec, a montré que les CUS seraient majoritairement formées de particules dont la taille varie entre 45 et 125 μm . Toutefois, ces résultats n'étaient pas conformes à ceux obtenus lors des analyses granulométriques en milieu liquide par Microtrac qui eux, montraient que les CUS étaient principalement constituées de particules dont la taille était inférieure à 50 μm . Cette différence peut s'expliquer par la formation d'agglomérats dans les CUS rendant la séparation physique par tamisage à sec très difficile. D'autre part, des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré peu de particules plombifères dans les CUS, celles présentes ayant des tailles inférieures à 10 μm , ce qui pourrait

expliquer la dissolution rapide du Pb lors de l'application de lavages basiques en milieu aqueux des CUS.

Une caractérisation détaillée des divers types de RCPA générés dans les incinérateurs de déchets domestiques a été effectuée dans la présente étude. L'analyse granulochimique a montré l'intérêt de séparer les particules du mélange de CEL et de CCH en deux fractions et ce, afin d'obtenir une fraction grossière ($> 125 \mu\text{m}$) relativement peu contaminée par le Pb et une fraction plus fine ($< 125 \mu\text{m}$) plus fortement polluée qui pourrait être traitée par voie chimique.

L'étude microscopique et la diffraction aux rayons X (DRX) ont montré que l'antarcticite ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) représentait la forme prédominante dans les CUS, alors que la calcite (CaCO_3), la sylvite (KCl) et le quartz (SiO_2) constituent des phases cristallines majeures dans les CEL et de CCH. Les principales formes de particules plombifères ont aussi été révélées par microscopie électronique à balayage et spectrométrie en énergie dispersive (MEB-SDE). Le Pb retrouvé dans les CUS était majoritairement associé à des oxydes dans une phase porteuse de chlorure ou phosphate de Ca. Le Pb présent dans les CEL et de CCH était principalement associé à des composés chimiques complexes de la famille des silicates ou des phosphates. Des oxydes et carbonates mixtes de Pb et Ca ont aussi souvent été identifiés. La présence de microparticules de Cu élémentaire sur lesquelles se condense du Pb métallique a également été constatée lors de l'observation du mélange de CEL et CCH.

Les essais de décontamination des RCPA ont révélé qu'une seule étape de lixiviation en milieux aqueux et basique des divers types de RCPA était, dans plusieurs cas, suffisante pour extraire une bonne partie du Pb lixiviable et, ainsi, pour satisfaire au critère réglementaire basé sur le respect du test TCLP.

Un procédé de lixiviation chimique et adsorption successive a été développé et plusieurs paramètres ont été testés, tels que la concentration de l'adsorbant, le temps de contact, la saturation de la MT, la régénération à l'acide et, finalement, l'incinération de l'adsorbant saturé en Pb. Diverses concentrations de MT ont été utilisées lors des tests d'adsorption, soient 5, 10, 15 et 20 g L^{-1} . Les résultats obtenus démontraient que la cinétique

d'adsorption et les rendements de récupération du Pb solubilisé par lixiviation (environ 80 à 120 mg Pb L⁻¹) augmentaient avec l'accroissement de la concentration de MT utilisée. Ainsi, pour les concentrations de 15 et 20 g L⁻¹ un temps de contact de 15 min était requis pour l'adsorption de près de 100% de Pb. Inversement, la quantité de Pb adsorbé par unité de masse de MT, diminuait avec la hausse de la concentration de MT utilisée. Les teneurs en Pb fixées sur la MT pour les concentrations 5, 10, 15 et 20 g L⁻¹ sont estimées respectivement à 23,4, 19,2, 12,8 et 10,3 g Pb kg⁻¹ de MT.

Des essais de régénération de l'adsorbant à l'acide chlorhydrique et à l'acide sulfurique ont été effectués afin de vérifier les possibilités de réutiliser l'adsorbant pour plusieurs cycles d'adsorption et élution des métaux toxiques. D'un point de vue pratique, cette option visait aussi à concentrer un maximum de Pb adsorbé sur la MT dans un volume restreint d'acide pour fin de récupération et de valorisation. Les résultats obtenus ont toutefois montré que les solutions acides étaient rapidement consommées et qu'une quantité d'acide très importante était requise pour l'opération de cette technique d'élution des métaux et de régénération de l'adsorbant. Des consommations d'acides de 285 kg d'HCl (36,5%) et de 258 kg d'H₂SO₄ (93%) par tonne métrique (t.m.) de chaux usées ont été évaluées suite aux essais.

L'autre option de gestion de l'adsorbant étudiée consistait en l'incinération de la MT après sa saturation. Les résultats des essais effectués en incinérant directement la MT indiquaient que la masse était réduite après combustion de seulement 67%, ceci étant attribuable aux teneurs élevées de sels de Ca contenus dans les chaux usées. Par conséquent, un facteur moyen de concentration du Pb de 3,1 a été mesuré dans la MT incinérée par rapport aux teneurs de Pb dans la MT non-incinérée. Une consommation de 100 kg de MT était nécessaire par tonne de CUS et, par conséquent, un résidu métallique de 33 kg était ainsi généré par t.m. de CUS traitée. L'utilisation d'une étape de rinçage de la MT saturée en Pb, préalable à l'incinération, permettait d'accroître à 78% la réduction de la masse de la MT et haussait le facteur de concentration à une valeur moyenne de 4,3. Une production de 22 kg de résidu métallique par t.m. de CUS était donc obtenue dans ce cas.

Un procédé de traitement par lessivage en milieu aqueux et alcalin a été développé afin d'extraire le Pb, lequel était le principal contaminant présent dans ces résidus. Ce traitement générait des effluents fortement alcalins (pH compris entre 11,3 et 12,5) et chargés en Pb. L'objectif de cette étude était d'évaluer le potentiel d'un procédé à contre-courant d'adsorption du Pb sur la MT afin de traiter les lixiviats issus de la décontamination des divers types de RCPA (CUS, CEL, CEL+CCH). Les résultats ont montré que le procédé à contre-courant permettait de diminuer par un facteur 4 et plus, la quantité de MT requise pour le traitement de ces effluents. Ainsi, une concentration de 4 g de MT par litre de lixiviat était suffisante pour abaisser la concentration initiale de Pb d'un lixiviat de CUS d'environ 150 mg L⁻¹ à moins de 0,5 mg L⁻¹. Les recherches ont aussi montré qu'il était possible de réduire d'au moins 50% la consommation d'eau de procédé, en réutilisant les effluents traités pour d'autres cycles de lixiviation et adsorption.

La présente étude a aussi mis en évidence que l'échange ionique sur les groupements anioniques de la MT serait l'un des principaux mécanismes impliqués dans la fixation du Pb sur cet adsorbant naturel, lors du traitement de lixiviats très basiques (pH > 11) de RCPA. De même, l'adsorption du Pb sur la MT à partir des lixiviats de CU était également convenablement décrit par un isotherme de Langmuir, ce qui n'a pu être démontrée dans les cas du traitement des lixiviats de CEL et de CCH.

Finalement, considérant les faibles coûts pour l'acquisition de la MT et la gestion des adsorbants saturés, ainsi que la très bonne efficacité de récupération du Pb, il semble que le procédé à contre-courant présente un très bon potentiel d'utilisation à l'échelle réelle, suivi de la technique de lixiviation et adsorption successives avec incinération de l'adsorbant et ce, afin de concentrer le Pb pour une éventuelle valorisation dans l'industrie métallurgique.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	<i>iii</i>
PRÉFACE	<i>v</i>
RÉSUMÉ	<i>vii</i>
TABLE DES MATIÈRES	<i>xi</i>
LISTE DES TABLEAUX	<i>xv</i>
LISTE DES FIGURES	<i>xix</i>
LISTE DES ABBRÉVIATIONS	<i>xxi</i>
INTRODUCTION	<i>1</i>
1. CAS PARTICULIER DE L'INCINÉRATEUR DE LA CUQ, HYPOTHÈSE ET OBJECTIFS DE RECHERCHE	<i>5</i>
1.1. Hypothèse de recherche	<i>7</i>
1.2. Objectifs de recherche	<i>8</i>
2. INCINÉRATION DES DÉCHETS ET RÉGLEMENTATIONS CONCERNANT LA GESTION DES RCPA	<i>9</i>
2.1. Incinération des déchets	<i>11</i>
2.1.1. Fosse.....	<i>11</i>
2.1.2. Four	<i>11</i>
2.1.3. Refroidissement des gaz de combustion.....	<i>12</i>
2.1.4. Traitement des fumées.....	<i>13</i>
2.2. Règlements et législations sur les RCPA	<i>15</i>
2.2.1. Réglementation américaine	<i>15</i>
2.2.1.1. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).....	<i>16</i>
2.2.1.2. Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP)	<i>17</i>
2.2.1.3. Test de lixiviation à l'eau neutre (TEN)	<i>17</i>
2.2.2. Réglementation européenne	<i>17</i>
2.2.2.1. Lixiviation selon la norme AFNOR X31-210.....	<i>17</i>
2.2.2.2. L'extraction solide/liquide par lixiviation, quelques tests européens	<i>20</i>
3. CARACTÉRISTIQUES ET TYPES DE RCPA	<i>21</i>
3.1. Types de RCPA	<i>21</i>
3.2. Caractéristiques physico-chimiques des cendres de grilles (mâchefers)	<i>22</i>
3.2.1. Composition grossière et constituants minéraux principaux	<i>22</i>
3.2.2. Morphologie	<i>22</i>
3.2.3. Granulométrie.....	<i>23</i>
3.2.4. Pourcentage d'eau (humidité).....	<i>23</i>
3.2.5. Fraction organique.....	<i>24</i>
3.3. Résidus de contrôle de la pollution de l'air	<i>25</i>
3.3.1. Aspect, morphologie, granulométrie, composition.....	<i>25</i>
3.3.2. Procédé séquentiel d'extraction chimique	<i>26</i>
3.4. Comportement des éléments pendant la combustion	<i>27</i>
3.4.1. Sources de métaux dans les déchets	<i>28</i>
3.4.2. Mécanismes de formation des particules de cendres	<i>31</i>
3.4.3. Influence des conditions de fonctionnement de l'incinérateur	<i>36</i>
3.5. Risques associés aux contaminants organiques et inorganiques	<i>37</i>
3.5.1. Risques de contaminants organiques	<i>37</i>
3.5.2. Risques liés au plomb.....	<i>37</i>
4. TRAITEMENT DES RCPA	<i>41</i>
4.1. Traitement avec des liants minéraux (ou hydrauliques)	<i>41</i>

4.2.	Traitement avec des liants organiques.....	42
4.3.	Traitement par vitrification.....	43
4.4.	Méthodes de décontamination des RCPA.....	45
4.4.1.	Technologies de décontamination.....	45
4.4.2.	Procédé développé à l'INRS-Eau.....	47
4.5.	Enlèvement des métaux des effluents.....	49
4.5.1.	Précipitation et coprécipitation.....	49
4.5.2.	Électrodéposition et électrocoagulation.....	50
4.5.3.	Cémentation.....	51
4.5.4.	Séparation par membranes.....	51
4.5.5.	Extraction par solvant.....	52
4.5.6.	Échange d'ions.....	52
4.5.7.	Adsorption.....	53
4.5.7.1.	Biosorption.....	54
4.5.7.2.	Déchets forestiers.....	55
4.5.7.3.	Déchets de l'industrie agro-alimentaire.....	56
4.5.7.4.	Minéraux et résidus inorganiques.....	57
4.5.7.5.	Autres déchets naturels et industriels.....	57
4.6.	Adsorption des métaux sur la mousse de tourbe (MT).....	58
4.6.1.	Origine de la MT.....	58
4.6.2.	Réserves de MT.....	58
4.6.3.	Structure de la MT.....	59
4.6.4.	Utilisation de la MT comme matériau adsorbant.....	60
4.6.5.	Effet du pH.....	61
4.6.6.	Effet du traitement chimique.....	61
4.6.7.	Mécanismes de fixation.....	62
4.7.	Isothermes d'adsorption.....	64
4.7.1.	Isotherme de Langmuir.....	65
4.7.2.	Isotherme de Freundlich.....	66
5.	<i>DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE.....</i>	69
5.1.	Échantillonnage des RCPA.....	69
5.2.	Mousse de tourbe (MT).....	69
5.3.	Caractérisation des différents types de RCPA.....	70
5.3.1.	Analyse de la composition chimique.....	70
5.3.2.	Analyse granulométrique.....	71
5.3.2.1.	Analyse au Microtrac.....	71
5.3.2.2.	Tamissage conventionnel à sec.....	71
5.3.3.	Granulochimie.....	72
5.3.4.	Microscope électronique à balayage.....	72
5.3.5.	Analyse par diffraction des rayons X.....	72
5.4.	Décontamination des RCPA et tests de lixiviation.....	73
5.4.1.	Test TCLP.....	73
5.4.2.	Test à l'eau.....	74
5.5.	Procédés de lixiviation et adsorption du Pb sur MT.....	74
5.5.1.	Essais de lixiviation et adsorption successive sans régénération de l'adsorbant.....	74
5.5.2.	Essais de lixiviation et adsorption successive avec régénération de l'adsorbant à partir de CUS.....	75
5.5.2.1.	Régénération de l'adsorbant à l'acide chlorhydrique.....	75
5.5.2.2.	Régénération de l'adsorbant à l'acide sulfurique.....	76
5.5.3.	Essais de lixiviation et adsorption successives avec incinération de l'adsorbant.....	76
5.5.4.	Essais de lixiviation et adsorption successive avec lavage puis incinération de l'adsorbant.....	77
5.6.	Lixiviation et adsorption à contre-courant.....	77
5.6.1.	Essais de lixiviation et adsorption en bûcher à contre-courant.....	77
5.6.2.	Lixiviation et adsorption à contre-courant avec recirculation de l'eau du traitement.....	78

5.6.3.	Essais de lixiviation et adsorption à contre-courant en réacteur.....	79
5.7.	Étude de la stabilité du Pb dans les lixiviats de RCPA.....	80
5.8.	Effet du pH sur l'élimination du Pb.....	80
5.9.	Capacité d'échange cationique	81
5.10.	Effet du blocage de groupements fonctionnels.....	81
5.11.	Isothermes d'adsorption.....	83
5.12.	Mesures analytiques.....	83
5.12.1.	Lecture du pH.....	83
5.12.2.	Métaux et éléments.....	84
5.12.3.	Digestion des RCPA.....	84
5.13.	Modèle MINEQL	85
5.14.	Méthodes statistiques.....	85
	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	89
6.	CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES DIFFÉRENTS TYPES DE RCPA.....	89
6.1.	Composition des différents types de RCPA.....	89
6.2.	Étude microscopique des différents types de RCPA.....	91
6.3.	Distribution des différentes fractions granulométriques.....	92
6.3.1.	Tamisaie conventionnel à sec	92
6.3.2.	Analyse au Microtrac	93
6.3.3.	Analyse granulochimique	95
6.4.	Composition et distribution spatiale du Pb dans les particules de RCPA.....	97
6.4.1.	Chaux usées (CUS)	98
6.4.2.	Cendres d'électrofiltres (CEL)	100
6.4.3.	Mélange de cendres d'électrofiltres et de chaudières (MEC).....	103
6.5.	Décontamination des RCPA et tests de lixiviation	105
7.	PROCÉDÉS DE LIXIVIATION ET ADSORPTION DES DIFFÉRENTS TYPES DE RCPA.....	109
7.1.	Adsorption sans régénération de la MT.....	109
7.1.1.	Chaux usées (CUS)	110
7.1.2.	Cendres d'électrofiltres (CEL)	112
7.1.3.	Mélange de cendres d'électrofiltres et de chaudières (MEC).....	114
7.2.	Adsorption avec régénération de la MT à l'acide chlorhydrique.....	116
7.3.	Adsorption avec régénération de la MT à l'acide sulfurique.....	118
7.4.	Adsorption avec incinération de la MT.....	120
7.4.1.	Essais de lixiviation et adsorption successive à partir de CUS avec rinçage à l'eau puis incinération de l'adsorbant	121
7.5.	Adsorption à contre-courant sur la MT.....	123
7.5.1.	Chaux usées (CUS)	124
7.5.1.1.	Essais de lixiviation et adsorption à contre-courant.....	124
7.5.1.2.	Essais de lixiviation et adsorption à contre-courant en réacteur	130
7.5.1.3.	Test de lixiviation réglementaire TCLP et test à l'eau.....	134
7.5.1.4.	Lixiviation et adsorption à contre-courant avec recirculation des eaux du procédé...	136
7.5.2.	Cendres d'électrofiltres (CEL)	140
7.5.2.1.	Lixiviation et adsorption à contre-courant	140
7.5.2.2.	Essais de lixiviation et adsorption à contre-courant en réacteur	142
7.5.2.3.	Test de lixiviation réglementaire TCLP et test à l'eau.....	143
7.5.3.	Mélange de cendres d'électrofiltres et de chaudières (MEC).....	145
7.5.3.1.	Lixiviation et adsorption à contre-courant	145
7.5.3.2.	Lixiviation et adsorption à contre-courant en réacteur.....	146
7.5.3.3.	Test de lixiviation réglementaire TCLP et test à l'eau.....	149
8.	MÉCANISMES D'ÉLIMINATION DU PLOMB DES LIXIVIATS DE RCPA.....	151

8.1.	Stabilité du Pb présent dans les lixiviats de RCPA.....	151
8.2.	Contribution relative de la précipitation et de l'adsorption lors de l'élimination du Pb	152
8.3.	Simulations des équilibres chimiques avec le logiciel MINEQL.....	154
8.4.	Capacité d'échange cationique de la MT	159
8.5.	Effet du blocage des groupements fonctionnels	160
8.6.	Isothermes d'adsorption.....	163
9.	<i>ÉTUDE TECHNICO-ÉCONOMIQUE</i>	169
9.1.	Procédé conventionnel incluant une précipitation acide	170
9.2.	Procédé de lixiviation et adsorption successives.....	171
9.3.	Procédé de lixiviation et adsorption à contre-courant.....	172
9.4.	Comparaison des différents scénarios étudiés.....	172
	<i>CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS</i>	175
	<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	181

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1</i>	<i>Concentrations maximales (mg L⁻¹) en métaux permises pour le test de TCLP (Mercier et al., 1997).....</i>	<i>16</i>
<i>Tableau 2</i>	<i>Seuils d'acceptation en décharge de classe I pour les RCPA en France</i>	<i>19</i>
<i>Tableau 3</i>	<i>Valeurs associées aux seuils réglementaires définis par la circulaire « mâchefers »</i>	<i>20</i>
<i>Tableau 4</i>	<i>Intervalles des concentrations (mg kg⁻¹) de métaux dans les cendres d'incinérateurs (Sawell et Constable, 1993; Mercier et al., 1997).....</i>	<i>26</i>
<i>Tableau 5</i>	<i>Sources de Pb dans les déchets solides municipaux (Artz et Franklin, 1991).....</i>	<i>29</i>
<i>Tableau 6</i>	<i>Distribution du Pb dans les différentes composantes des déchets municipaux (Heck et al., 1992).....</i>	<i>30</i>
<i>Tableau 7</i>	<i>Distribution des ressources de la MT dans le monde (Mckay, 1996).....</i>	<i>59</i>
<i>Tableau 8</i>	<i>Teneurs en métaux dans la MT (mg kg⁻¹).....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau 9</i>	<i>Composition chimique (mg kg⁻¹) des différents types de RCPA.....</i>	<i>90</i>
<i>Tableau 10</i>	<i>Principales phases dans les RCPA révélées par DRX.....</i>	<i>91</i>
<i>Tableau 11</i>	<i>Concentrations de Pb (mg L⁻¹) dans les lixiviats finaux après le traitement par lixiviation en milieu basique et résultats des deux tests de lixiviation appliqués sur les RCPA traités.....</i>	<i>107</i>
<i>Tableau 12</i>	<i>Variation du pH et de la concentration de Pb en solution durant les essais de lixiviation et adsorption avec régénération de la tourbe (MT) avec HCl.....</i>	<i>117</i>
<i>Tableau 13</i>	<i>Variation du pH et de la concentration de Pb en solution durant les essais de lixiviation et adsorption avec régénération de la tourbe (MT) avec H₂SO₄.....</i>	<i>119</i>
<i>Tableau 14</i>	<i>Essais de lixiviation et adsorption à partir de CUS, sans et avec rinçage, puis incinération de la MT.....</i>	<i>122</i>
<i>Tableau 15</i>	<i>Concentrations résiduelles en Pb dans les lixiviats de CUS après chaque étape de lixiviation et adsorption à contre-courant avec une concentration en MT de 5 g L⁻¹ et teneurs en Pb dans la MT.....</i>	<i>126</i>
<i>Tableau 16</i>	<i>Teneurs en Pb dans la MT (avant et après incinération) utilisée lors des essais de lixiviation et adsorption à contre-courant avec une concentration en MT de 5 g L⁻¹.....</i>	<i>127</i>
<i>Tableau 17</i>	<i>Concentrations résiduelles en Pb dans les lixiviats de CUS après chaque étape de lixiviation et adsorption à contre-courant avec des concentrations en MT de 4, 3 et 2 g L⁻¹ et teneurs en Pb dans la MT.....</i>	<i>128</i>
<i>Tableau 18</i>	<i>Teneurs en Pb dans la MT (avant et après incinération) utilisée lors des essais de lixiviation et adsorption à contre-courant avec des concentrations en MT de 4, 3 et 2 g L⁻¹.....</i>	<i>129</i>

Tableau 19	Concentrations résiduelles en Pb dans les lixiviats de CUS après chaque étape de lixiviation à adsorption et contre-courant avec une concentration en MT de 3,5 g L ⁻¹ et teneurs en Pb dans la MT.....	131
Tableau 20	Teneurs de Pb dans les lixiviats de CUS avant et après adsorption sur la MT durant les essais à contre-courant utilisant une concentration de MT de 6 g L ⁻¹	132
Tableau 21	Valeurs de pH et concentrations en Pb suite aux tests de décontamination des CUS et des tests de lixiviation TCLP et à l'eau neutre.....	136
Tableau 22	Concentrations de Cf et de Pb dans les lixiviats de CUS avant et après adsorption sur la MT durant les essais à contre-courant utilisant une concentration de MT de 2,5 g L ⁻¹ et avec réutilisation des effluents du procédé.....	139
Tableau 23	Teneurs de Pb dans le lixiviat de CEL avant et après adsorption sur la MT durant les essais à contre-courant utilisant une concentration de MT de 2,0, 1,0 et 0,5 g L ⁻¹	141
Tableau 24	Teneurs de Pb dans les lixiviats de CEL avant et après adsorption sur la MT durant les essais à contre-courant en réacteur.....	143
Tableau 25	Valeurs de pH et concentrations en Pb suite aux tests de décontamination des CEL et des tests de lixiviation TCLP et à l'eau neutre.....	144
Tableau 26	Teneurs de Pb dans les lixiviats des MEC avant et après adsorption sur la MT durant les essais à contre-courant en réacteur.....	146
Tableau 27	Résultats de l'essai de lixiviation et adsorption à contre-courant du Pb à partir des MEC en réacteur.....	148
Tableau 28	Valeurs de pH et concentrations en Pb suite aux tests de décontamination des MEC et des tests de lixiviation TCLP et à l'eau neutre.....	149
Tableau 29	Evolution de la concentration de Pb en solution dans les lixiviats de RCPA lors des essais contrôles sans utilisation d'adsorbant.....	152
Tableau 30	Données d'entrée de la composition des lixiviats lors des simulations avec MINÉQL.....	155
Tableau 31	Concentrations (mol L ⁻¹) prédites des différentes formes de Pb présentes dans les lixiviats de RCPA suite aux simulations avec MINÉQL.....	156
Tableau 32	Les valeurs de Log K _i et de n _i des composés ioniques de Pb et de Ca formés avec les substances humiques et fulviques de la tourbe (adapté de Milne et al., 2003).....	161
Tableau 33	Enlèvement du Pb de lixiviats de chaux usées (CU) ([Pb] _i = 221 mg L ⁻¹ , pH _i = 11,64) après 1 h d'adsorption avec 10 g L ⁻¹ de MT modifiée chimiquement.....	163
Tableau 34	Variation de la concentration en Pb dans les lixiviats de CUS durant les essais d'adsorption avec différentes concentrations de MT.....	164
Tableau 35	Teneurs en adsorbant et concentrations en Pb dans les lixiviats de CEL durant les essais d'adsorption avec différentes concentrations de MT.....	168
Tableau 36	Teneurs en adsorbant et concentrations en Pb dans les lixiviats de MEC durant les essais d'adsorption avec différentes concentrations de MT.....	168

<i>Tableau 37</i>	<i>Étude technico-économique des différents scénarios de traitement et gestion des CUS.....</i>	<i>174</i>
-------------------	---	------------

LISTE DES FIGURES

Figure 1	<i>Schéma de l'incinérateur de déchets municipaux de la Communauté Urbaine de Québec</i> 6
Figure 2	<i>Mâchefers en microscopie électronique à balayage (Chandler et al., 1997)</i> 23
Figure 3	<i>Résultats de l'extraction sélective du Pb (%) dans les chaux usées (Tincelin, 1993)</i> 27
Figure 4	<i>Schéma global du procédé de décontamination des RCPA développé à l'INRS-Eau</i> 48
Figure 5	<i>Schéma du procédé de lixiviation et adsorption à contre-courant</i> 78
Figure 6	<i>Distribution massique des différentes fractions granulométriques des RCPA (CUS = chaux usées; CEL = cendres d'électrofiltres; MEC= cendres de chaudières et d'électrofiltres)</i> 93
Figure 7	<i>Distribution de la dimension des particules de RCPA mesurée par laser Microtrac en milieu aqueux et dans le méthanol (CUS = chaux usées; CEL = cendres d'électrofiltres; MEC= cendres de chaudières et d'électrofiltres). Symboles : (○) CUS-méthanol, (●) CUS-eau, (□) CEL-méthanol, (▲) CEL-eau, (◻) MEC-méthanol, (■) MEC-eau</i> 95
Figure 8	<i>Contenu en Pb dans les différentes fractions granulométriques des RCPA (CUS = chaux usées; CEL = cendres d'électrofiltres; MEC= cendres de chaudières et d'électrofiltres)</i> 97
Figure 9	<i>Photomicrographies des particules de chaux usées couplées à la détermination des phases plombifères par analyse des rayons X par SDE</i> 99
Figure 10	<i>Photomicrographies des particules de cendres d'électrofiltres couplées à la détermination des phases plombifères par analyse des rayons X par SDE</i> 102
Figure 11	<i>Photomicrographies des particules de cendres de chaudières et d'électrofiltres couplées à la détermination des phases plombifères par analyse des rayons X par SDE</i> 104
Figure 12	<i>Variation de la teneur du Pb en solution durant trois cycles de lixiviation et adsorption à partir de CUS pour différentes concentrations d'adsorbant. Symboles : (○) 5 g L⁻¹; (●) 10 g L⁻¹; (□) 15 g L⁻¹; (■) 20 g L⁻¹</i> 111
Figure 13	<i>Variation de la teneur du Pb en solution durant trois cycles de lixiviation et adsorption à partir de CEL pour différentes concentrations d'adsorbant. Symboles : (○) 5 g L⁻¹; (●) 10 g L⁻¹; (□) 15 g L⁻¹; (■) 20 g L⁻¹</i> 113
Figure 14	<i>Variation de la teneur du Pb en solution durant trois cycles de lixiviation et adsorption à partir de MEC pour différentes concentrations d'adsorbant. Symboles : (○) 5 g L⁻¹; (●) 10 g L⁻¹; (□) 15 g L⁻¹; (■) 20 g L⁻¹</i> 115

<i>Figure 15</i>	<i>Diagramme de base du procédé de lixiviation et adsorption à contre-courant sur la MT pour la récupération du Pb à partir des RCPA.....</i>	<i>123</i>
<i>Figure 16</i>	<i>Concentration de Pb en solution dans les lixiviats de chaux usées (CU) après 1 h d'agitation à différents pH en présence et en absence d'adsorbants. Symboles : (○) sans adsorbant (précipitation); (●) avec adsorbant (précipitation + adsorption).</i>	<i>153</i>
<i>Figure 17</i>	<i>Variation de la charge en Pb fixée sur la MT en fonction de la concentration résiduelle de Pb contenu dans les lixiviats de CUS.....</i>	<i>166</i>
<i>Figure 18</i>	<i>Isotherme de Langmuir de l'adsorption sur la MT du Pb contenu dans les lixiviats des CUS.....</i>	<i>166</i>

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

BPC	Biphényles-polychlorés
CCH	Cendres de chaudières
CEC	Capacité d'échange cationique (meq NaOH 100 g ⁻¹)
CEL	Cendres d'électrofiltres
CUQ	Communauté urbaine de Québec
CUS	Chaux usées
DMS	Déchets municipaux solides
DRX	Diffraction aux rayons X
ERD	Électrons rétrodiffusés
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
MEC	Mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres
MEB	Microscope électronique à balayage
MT	Mousse de tourbe
Pb _e	[Pb] dans la solution d'élution (mg Pb L ⁻¹)
Pb _f	[Pb] dans la solution à la fin des étapes d'adsorption (mg Pb L ⁻¹)
Pb _i	[Pb] dans la solution à la fin des étapes de lavages (mg Pb L ⁻¹)
pH _e	pH de la solution d'élution
pH _f	pH de la solution à la fin des étapes d'adsorption

pH _i	pH de la solution à la fin des étapes de lavages
RCPA	Résidus de contrôle de la pollution de l'air
RCRA	Resource Conservation Recovery Act
SDE	Spectromètre en énergie dispersive
SPLP	Synthetic Precipitation Leaching Procedure
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
TEN	Test de lixiviation à l'eau neutre
USEPA	United States Environmental Protection Agency

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). Le mâchefer représente entre 80 et 90% de la masse totale des résidus d'incinération des déchets (Abanades *et al.*, 2002; Sabbas *et al.*, 2003). Ces cendres sont relativement inertes, amorphes, peu solubles et les métaux y sont peu lixiviables (Hjelmar, 1996; Kosson *et al.*, 1996). Ces caractéristiques font en sorte que les cendres de grilles sont généralement considérées comme des déchets non dangereux (Bawkon, 1991; Bridle *et al.*, 1987; CCME, 1991). La gestion de ce type de cendres offre 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 S et au Cl et sous forme d'oxydes (Pb, Cd, Zn et Hg dans les chaux usées) (Abanades *et al.*, 2002; Bridle *et al.*, 1987; Pinzani *et al.*, 2002; Theis, 1989; Theis et Gardner, 1990). Les formes principales retrouvées sont 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 seulement de façon théorique (Clapp *et al.*, 1988).

Les procédés avancés d'épuration des gaz des incinérateurs de déchets municipaux produisent entre 10 et 50 kg de RCPA par tonne métrique (t.m.) 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 t.m., 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 métaux toxiques dépassant les normes comprennent le Pb, Cd, Hg et As. Les normes québécoises relatives au Cd et au Pb pour qu'un déchet solide ne soit pas considéré comme dangereux, correspondent aux concentrations suivantes, $[Cd] = 0,5 \text{ mg Pb L}^{-1}$ et $[Pb] = 5,0 \text{ mg Pb L}^{-1}$ lors de l'application du TCLP. Une autre étude indique que 100% des 19 échantillons de RCPA ayant subi le test TCLP ne respectaient pas les normes permises pour le Pb et le Cd (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 des RCPA mélangés aux cendres de grille (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 (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 (citrates, oxalates, 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 leur faisabilité économique à court, moyen et long terme.

Des 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. Les métaux potentiellement lixiviables, aussi bien en phase basique qu'en phase acide, ont été identifiés lors de ces travaux (Couillard *et al.*, 1997; Levasseur *et al.*, 2003; Mercier *et al.*, 1999; Tincelin, 1993). Le pH élevé favorise la solubilisation des métaux formant des hydroxocomplexes et des complexes avec les carbonates, ce qui est le cas du Pb en particulier. La phase acide, par contre, solubilise les métaux principalement sous formes ioniques et également en formant des complexes solubles avec les sulfates et les chlorures lorsque les concentrations de ces anions sont très élevées. C'est le cas pour certains métaux, dont en particulier le Cd (Levasseur *et al.*, 2003).

Ces recherches ont permis le développement d'un procédé chimique de décontamination des RCPA, lequel a été implanté à l'incinérateur de déchets municipaux de la ville de Québec (Mercier *et al.*, 2002). Cette usine opérée par Alex Environnement décontamine annuellement plus de 3 000 t.m. de chaux usées et, devait traiter, à la fin 2004, plus de 10 000 t.m. de RCPA.

Lors de l'opération du procédé, les métaux extraits des RCPA sont précipités par addition de produits chimiques (acides ou bases), ce qui résulte en une production de boues métalliques, lesquelles doivent être considérées comme étant des déchets dangereux et donc, disposées à des coûts très élevés (250-300 \$ t.m.⁻¹).

Dans ce contexte, la présente étude vise d'une part à caractériser, de points de vue chimique, minéralogique et microscopique, les divers types de RCPA générés dans un incinérateur de déchets domestiques et ce, dans un contexte de décontamination et de gestion plus économique de ce type de déchets dangereux. D'autre part, cette recherche vise aussi le développement d'un procédé de lixiviation et adsorption en phase basique pour l'enlèvement des métaux des RCPA, et plus spécifiquement du Pb et, d'autre part, sa récupération ensuite par adsorption sur la MT.

Cette thèse de doctorat comprend dix chapitres. Le premier chapitre présente la situation de l'incinérateur de déchets de la CUQ, ainsi que l'hypothèse et les objectifs de

recherche. Le deuxième chapitre trace un portrait de l'incinération des déchets et les réglementations associées à cette pratique. Les troisième et quatrième chapitres traitent respectivement des caractéristiques et des méthodes de traitement des RCPA. Le cinquième chapitre décrit la démarche méthodologique employée lors de cette recherche. Les chapitres 6 à 9 décrivent les résultats de la recherche, alors que le chapitre 10 présente une étude technico-économique. Les résultats issus de cette thèse ont fait l'objet de la préparation de trois articles pour publication (Hammy *et al.*, 2005a, b, c), ainsi que la présentation d'une conférence (Hammy *et al.*, 2001). Cette thèse se termine par une courte présentation des principales conclusions et recommandations tirées de cette étude.

1. CAS PARTICULIER DE L'INCINÉRATEUR DE LA CUQ, HYPOTHÈSE ET OBJECTIFS DE RECHERCHE

Les installations de l'incinérateur de la Communauté Urbaine de Québec (CUQ), opérées par la firme spécialisée TIRU, se trouvent dans la ville de Québec. Cette unité a été construite en 1974 et une unité d'incinération a été modifiée en 1985-1986, juste avant les essais sur place du PNEEI. Des ordures ménagères et des boues d'épuration municipales sont brûlées pour produire de la vapeur vendue à une usine papetière voisine Stadacona qui s'en sert pour la fabrication du papier journal. L'énergie ainsi récupérée représente une valeur équivalente variant de 15 à 20 \$ t.m.⁻¹ de déchets incinérés. L'incinérateur reçoit, en moyenne par année, plus de 40 000 camions qui viennent déverser leur contenu dans la fosse à déchets. Ces quelques 240 000 t.m. d'ordures sont brûlées à l'aide d'un des quatre fours chaudières d'une capacité chacune de 230 t.m. jr⁻¹.

La Figure 1 présente une coupe de l'incinérateur de déchets non conditionnés de l'installation de la CUQ. Les déchets non traités sont déversés dans une chute d'enfournement qui les transporte dans la zone de séchage de la grille. Plusieurs types de grilles transportent ensuite les déchets dans le foyer d'incinérateurs de la CUQ. Des grilles vibrantes à mouvement de va-et-vient sont utilisées pour acheminer les déchets jusqu'au fond du foyer.

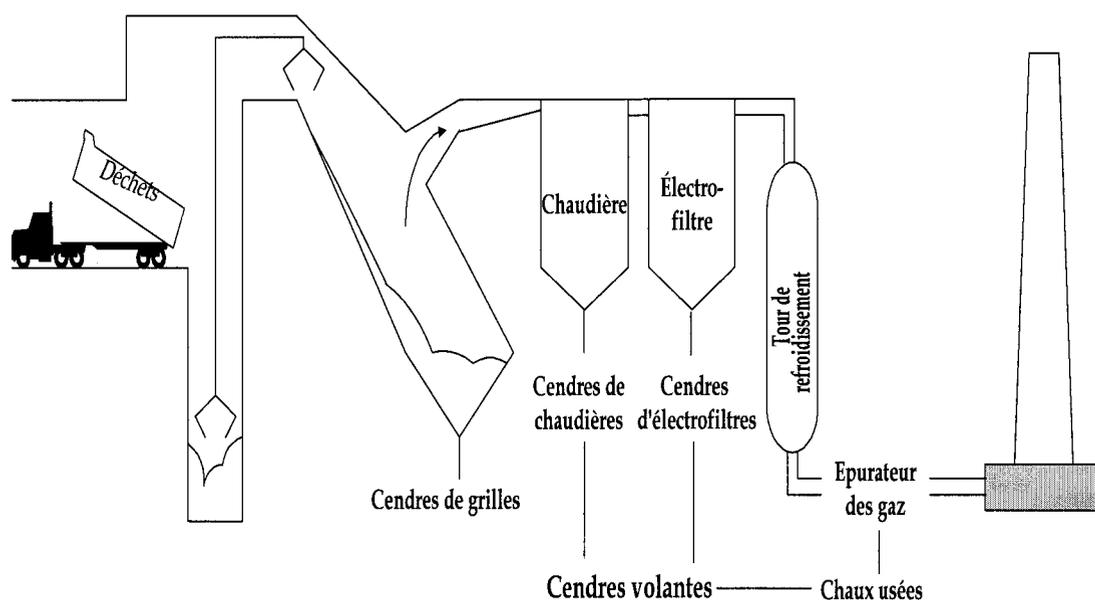


Figure 1 Schéma de l'incinérateur de déchets municipaux de la Communauté Urbaine de Québec

L'air primaire est poussé vers le haut à travers les grilles et l'air secondaire est soufflé au-dessus des grilles pour assurer des conditions de combustion appropriées et un brassage adéquat des gaz de combustion. Les cendres lourdes provenant de la grille d'achèvement de la combustion tombent dans une cuve d'extinction. Elles sont ensuite retirées à l'aide d'un convoyeur à raclettes ou d'un convoyeur vibrant et transportées dans un lieu d'entreposage avant d'être éliminées. La température au-dessus de la flamme est généralement d'environ 1 000°C dans de bonnes conditions de fonctionnement. Les gaz de combustion passent ensuite dans un système de récupération de chaleur composé d'une chaudière et d'un économiseur.

Lors de la combustion des déchets, le flux gazeux entraînant de fines particules, passe dans la chaudière où le transfert de chaleur se fait au contact de tubes remplis d'eau. Une vapeur est générée. Une partie des particules se déposent dans cette chambre et constituent les cendres de chaudières (CCH). Une seconde partie des cendres est récupérée au niveau des précipitateurs électrostatiques et forment les cendres

d'électrofiltres (CEL). Les particules les plus fines se retrouvent avec la chaux qui sert à neutraliser le gaz acide en fin de parcours. Ces dernières constituent les chaux usées.

Actuellement, la quantité annuelle de cendres de grille s'élève à quelque 90 000 t.m. Les cendres de grille sont mélangées et disposées à Saint Tite des Caps, dans un site d'enfouissement sanitaire. Avant l'implantation du procédé de décontamination des chaux usées, la CUQ acheminait les chaux usées pour stabilisation et enfouissement sécuritaire chez Stablex Canada.

1.1. HYPOTHÈSE DE RECHERCHE

La majorité des technologies de décontamination comprennent une extraction des métaux de la phase solide par différents procédés chimiques ou biologiques. Les métaux lixiviés sont récupérés par précipitation. Le procédé de décontamination des RCPA mis au point à l'INRS-ETE utilise notamment la précipitation des métaux suite à des lavages basiques et acides des chaux usées. Les boues métalliques ainsi générées sont considérées comme des matières dangereuses et peuvent, dans certains cas, constituer une masse importante de déchets à gérer. *Ce procédé pourrait être amélioré significativement en remplaçant l'étape de précipitation des métaux par une étape de récupération de métaux par adsorption sur un matériel peu dispendieux, tel que la mousse de tourbe de sphaigne.*

1.2. OBJECTIFS DE RECHERCHE

La présente étude vise le développement et l'optimisation d'un procédé de décontamination des RCPA combinant la mise en solution du Pb par lixiviation chimique en milieu basique et la récupération de ce contaminant par adsorption sur la MT. Les objectifs spécifiques de cette thèse peuvent être décrits comme suit :

- Étudier les caractéristiques et propriétés physico-chimiques des différents types de RCPA dans un contexte de décontamination de celles-ci;
- Développer et optimiser un procédé de décontamination des différents types de RCPA en milieu basique incluant successivement la lixiviation du Pb et sa fixation sur la MT;
- Développer et optimiser un procédé de lixiviation et d'adsorption, à contre-courant, afin de maximiser la concentration de Pb dans l'adsorbant utilisé;
- Étudier les possibilités de réutiliser les eaux de procédé issues du procédé de lixiviation et adsorption du Pb pour les chaux usées;
- Évaluer les différentes options de gestion de l'adsorbant soit l'enfouissement de la MT, l'incinération de la MT suivie de l'enfouissement ou la valorisation dans l'industrie métallurgique, ainsi que la régénération avec différents acides avec valorisation de la solution d'élution;
- Étudier les mécanismes impliqués dans l'élimination du Pb présent dans les lixiviats de RCPA suite à l'ajout de MT.
- Étudier l'intérêt technico-économique des différentes filières de décontamination développées dans le cadre de ce projet.

2. INCINÉRATION DES DÉCHETS ET RÉGLEMENTATIONS CONCERNANT LA GESTION DES RCPA

Le Québec est un des plus importants producteurs per capita de résidus ménagers au monde, avec ses 7,2 M t.m. an⁻¹ (Environnement Québec, 1989) dont 1,4 M t.m. directement recyclées par les commerces et industries et 5,8 M t.m. an⁻¹ de déchets solides municipaux. Au Canada, une production de 1,7 kg d'ordures par habitant par jour a été recensée (PEENI, 1991), l'équivalent d'une production annuelle de 16 M t.m., tandis qu'aux États-Unis, 196 M t.m. de déchets solides municipaux sont générées annuellement (Sandell *et al.*, 1996). En France, une production de 18 M t.m. an⁻¹ d'ordures ménagères a été évaluée en 1989, le chiffre est passé à 21 millions M t.m. an⁻¹ en 1993 et 23 M t.m. an⁻¹ en 1996. En Italie, une production journalière de déchets ménagers par habitant dans les différentes régions variant de 0,72 kg à 1,05 kg a été notée (Fermo *et al.*, 1999). Au Maroc, le volume des déchets est passé de 585 600 t.m. an⁻¹ en 1960 à 4,5 M t.m. an⁻¹ en 1992 pour atteindre 6,4 M t.m. an⁻¹ en 1999. Les ordures ménagères ont longtemps été laissées en décharge, sur des terrains non contrôlés, favorisant l'infiltration de lixiviats riches en métaux lourds et en acides organiques issus de la décomposition des matières organiques (Francis et White, 1987).

L'évolution de la législation sur l'enfouissement des ordures a imposé le passage des décharges publiques au système d'enfouissement sanitaire. Les caractéristiques des sites d'enfouissement à savoir, la perméabilité des sols, les migrations éventuelles vers les eaux souterraines et la proximité des lieux d'activité humaine, sont contrôlées par un règlement sur les déchets solides édicté par Environnement Québec (1989). Ces mesures permettent de contrôler les risques de pollution des nappes phréatiques mais posent le problème de la pollution des couches superficielles. En effet, les sites séparés des eaux souterraines par des couches de terrains imperméables, peuvent se saturer en eau de précipitation et produire des effluents qui imposent alors le recours à des bassins de drainage et de contrôle des eaux de ruissellement (PEENI, 1991).

Au Québec, 90% de la production de déchets municipaux est enfouie dans des lieux d'enfouissement sanitaire, dans des dépôts de matériaux secs, dans des dépôts en

tranchées, ou encore, dans des dépotoirs existants pourtant bannis depuis 1978. Environ 8% sont acheminés vers les trois incinérateurs urbains, leurs cendres (30 à 35% de la masse) sont, quant à elles, destinées à l'enfouissement. Le reste de ces déchets (2%) est récupéré par les collectes sélectives municipales ou par compostage. Aux États-Unis, environ 85 à 90% des déchets sont directement enfouis et seulement 17% de ces derniers sont dirigés vers 176 incinérateurs municipaux (Sandell *et al.*, 1996). En Italie, en 1995, 88% des déchets étaient enfouis, 6,9% recyclés et 5,9% incinérés (Fermo *et al.*, 1999).

L'incinération constitue une alternative intéressante à l'enfouissement dans la mesure où elle permet de réduire le volume des déchets de plus de 90% (Sandell *et al.*, 1996). En brûlant, les déchets dégagent de la chaleur et de l'air. Cette chaleur permet de chauffer l'eau contenue dans une grande chaudière. L'eau ainsi chauffée, permet de récupérer de l'énergie, sous la forme de vapeur et d'électricité. Une centrale brûlant 3 200 t.m. jr⁻¹ de déchets urbains peut produire une énergie équivalente à la combustion de 115,5 t.m. de charbon (Bawkon, 1991). Comparativement à l'enfouissement sanitaire, l'incinération présente des coûts plus élevés, soit environ trois fois plus (Environnement Québec, 1988). Toutefois, si les ordures sont préalablement traitées, l'incinération est alors une méthode d'intérêt au niveau énergétique. En effet, avec l'enlèvement des verres, des matières plastiques et d'environ 50% du papier, la quantité d'énergie produite augmente d'approximativement 20% (Bawkon, 1991).

2.1. INCINÉRATION DES DÉCHETS

Une usine d'incinération d'ordures ménagères est composée de cinq parties : la fosse de stockage des déchets, le four, le système de refroidissement des gaz et de récupération d'énergie (chaudière), le système de traitement des fumées, ainsi que le dispositif de récupération des sous-produits de l'incinération et d'évacuation des fumées.

2.1.1. Fosse

La fosse ou les bennes déversent les ordures doit être couverte pour éviter l'envol des détritrus : l'aire de déchargement doit être close et en dépression. L'air aspiré est utilisé comme comburant et évite la propagation des odeurs et poussières. La fosse doit également être étanche et doit pouvoir accepter un volume de déchets équivalent à deux à trois jours de collecte (Guérin, 2000).

2.1.2. Four

Le four est la partie où les déchets sont séchés et où leur fraction combustible est oxydée. Un four performant est conçu pour que les déchets soient bien répartis sur le support de combustion (la grille) et correctement brassés. Ce brassage a pour objectif de mettre les déchets en contact avec l'air chaud issu du four afin de le sécher, de distiller les matières volatiles et de décomposer le produit en molécules simples qui finissent par atteindre leur température d'inflammation (Guérin, 2000).

La réglementation française impose que les gaz de combustion soient portés pendant au moins deux secondes à une température de 850°C en présence d'au moins 6% d'oxygène. Ces gaz ne doivent pas contenir plus de 100 mg/m³ Normal (Nm⁻³) de monoxyde de carbone. Les mâchefers en sortie de four ne doivent pas receler plus de 5% d'imbrûlés.

La qualité de la combustion est donc liée principalement aux quatre paramètres suivants :

- Une teneur en oxygène suffisante pour assurer une bonne combustion;
- Une température suffisante (entre 900 et 1 000°C);

- Une turbulence suffisante tout en évitant les envolées de poussières qui constituent des cendres volantes;
- Un temps de séjour des déchets entre 30 min et une heure.

En fin de grille de combustion, on trouve les mâchefers dont les composants essentiels sont SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 .

2.1.3. Refroidissement des gaz de combustion

À la sortie de la chambre de combustion, les gaz atteignent des températures très élevées ($1\ 000^\circ\text{C}$) et il est nécessaire de les refroidir à des températures inférieures à 250°C avant de les traiter car les systèmes de dépoussiérage ne supportent pas les hautes températures. Cela permet également de récupérer par condensation la plupart des métaux lourds vaporisés dans les gaz ou adsorbés sur les particules fines des fumées (Guérin, 2000).

Il existe actuellement trois systèmes de refroidissement :

- L'échange thermique utilisé également dans les usines à valorisation énergétique. Cela permet une production d'eau surchauffée (qui ne permet pas la production d'électricité mais autorise le chauffage) ou de vapeur (qui autorise toutes les valorisations possibles dont la valorisation électrique);
- La dilution par de l'air qui nécessite d'importantes installations car il faut un volume d'air à 15°C trois ou quatre fois plus important que le volume de gaz à refroidir;
- L'injection d'eau qui consiste à pulvériser de l'eau pour refroidir les gaz. Procédé assez coûteux à l'exploitation vu la consommation de l'eau nécessaire.

2.1.4. Traitement des fumées

Une fois refroidis, les gaz de combustion sont dépollués. Les polluants sont des poussières (cendres volantes), les gaz acides (HCl, SO₂/SO₃ et HF principalement), des métaux lourds et des particules imbrûlées (Donneley *et al.*, 1992). On dénombre quatre procédés principaux de traitement des fumées :

La voie sèche : les gaz de combustion contenant les polluants particulaires et gazeux sont traités par voie sèche dans une gaine de réaction puis dépoussiérés avant d'être rejetés dans l'atmosphère. Un réactif basique (principalement l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂° ou l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃), appelés respectivement « chaux » et « bicarbonate » dans l'industrie) finement broyé est injecté par voie pneumatique dans la gaine de réaction où il est intimement mélangé au contact du réactif basique. Un dispositif d'injection de charbon actif permet de parfaire le traitement des métaux lourds encore sous forme gazeuse et des composés organiques. Les particules solides (produits de réaction, les cendres volantes et métaux lourds condensés) sont séparées des fumées dans un dépoussiéreur. Les fumées épurées sont rejetées dans l'atmosphère via un ventilateur et la cheminée.

La voie semi-humide : les gaz de combustion contenant les polluants particulaires et gazeux sont traités par voie semi-humide dans une enceinte de réaction. Les gaz acides réagissent d'abord en phase liquide avec le réactif basique en solution finement pulvérisée par une turbine tournant à grande vitesse. La vaporisation de l'eau entraîne la cristallisation des sels dissous dans les gouttelettes et une diminution de la température des fumées. Ceci favorise les réactions de neutralisation et la condensation des métaux lourds. Lorsque toute l'eau s'est évaporée, les gaz acides résiduels sont neutralisés en phase sèche au contact du reste du réactif basique. La suite du traitement est le même que pour la voie sèche.

La voie humide : les gaz de combustion sont traités par voie humide après dépoussiérage puis saturation en eau des fumées. Les gaz acides sont dissous dans une solution de lavage circulant dans les tours, puis neutralisés par un ou plusieurs réactifs basiques. Le nombre de tours et la nature des réactifs sont optimisés en fonction des performances

recherchées. Des dévésiculeurs installés à la sortie des tours arrêtent les gouttelettes en suspension dans les fumées. Les fumées sont ensuite rejetées dans l'atmosphère via le ventilateur et la cheminée. Les solutions de lavages neutralisées sont dirigées vers une installation de traitement afin d'extraire les particules en suspension et les métaux lourds dissous. Les eaux épurées peuvent alors être éliminées dans une installation d'évapo-cristallisation ou rejetées dans le milieu naturel.

La voie humide sans rejet liquide, ou voie mixte : ce principe de traitement des fumées combine les systèmes de la voie humide et de la voie semi-humide dont il cumule les avantages. Seul le traitement des effluents diffère de celui de la voie humide. Les solutions de lavage neutralisées sont dirigées vers une enceinte d'évaporation pour y être mélangées aux gaz de combustion qui contiennent les polluants particulaires et gazeux. La vaporisation de l'eau entraîne la cristallisation des sels dissous dans les solutions de lavage et une diminution de la température des fumées. Ceci favorise la condensation des métaux lourds. Un dispositif d'injection de charbon actif permet de parfaire le traitement des métaux lourds gazeux et des composés organiques (dioxines et furanes). Les particules solides (sels cristallisés, cendres volantes et métaux lourds condensés) sont séparées des fumées dans le dépoussiéreur.

2.2. RÈGLEMENTS ET LÉGISLATIONS SUR LES RCPA

Une norme est un document établi par consensus et approuvé par un organisme reconnu, qui fournit pour des usages communs et répétés des lignes directrices ou des caractéristiques pour des activités ou leurs résultats, garantissant un niveau d'ordre optimal dans un contexte donné. La norme présente donc un état de l'art reconnu par consensus de l'ensemble de parties concernées par une technique ou une pratique répétitive. Elle est par essence volontaire et elle marque la volonté des utilisateurs de s'aligner sur de bonnes pratiques reconnues.

2.2.1. Réglementation américaine

D'après la définition du Congrès américain, sont considérés comme dangereux tout déchet ou combinaison de déchets qui, à cause de sa quantité, sa concentration, ses caractéristiques chimiques et physiques ou son infection, peut causer de sérieux problèmes à la santé humaine ou à l'environnement lorsque inadéquatement traité, entreposé, transporté, disposé ou autrement géré (Wentz, 1995).

D'après le code 40 des réglementations fédérales (Section 261), la *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) spécifie qu'un déchet est considéré comme dangereux s'il rencontre un des quatre critères suivants :

- 1) Présente une des caractéristiques des déchets dangereux définies par les protocoles et procédures des tests standardisés;
- 2) Classé comme déchet dangereux spécifique d'après RCRA (*Resource Conservation Recovery Act*);
- 3) Son mélange contient des éléments considérés comme déchets dangereux;
- 4) Est un sous produit du traitement des déchets dangereux.

2.2.1.1. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

La USEPA a assigné quatre caractéristiques comme critères de détermination d'un déchet dangereux : inflammabilité, corrosivité, réactivité et toxicité. Cette dernière caractéristique est mesurée par application du test *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) (USEPA, 2002 ; Wentz, 1995). Le TCLP requière l'ajout de 50 g de solides filtrés (non séchés) par litre de fluide d'extraction, il utilise un tampon d'acide acétique et d'acétate de sodium à pH 4,93 (fluide d'extraction no 1) ou une solution d'acide acétique non tamponnée à pH 2,88 (fluide d'extraction no 2). Le fluide d'extraction est choisi après un pré-test d'acidification de l'échantillon avec du HCl. Le fluide 2 n'est utilisé que pour les déchets fortement basiques. En fait, le TCLP sert à simuler la génération de l'acide acétique dans un site d'enfouissement sanitaire lors de la décomposition des déchets.

Tableau 1 Concentrations maximales (mg L⁻¹) en métaux permises pour le test de TCLP (Mercier *et al.*, 1997)

Métaux	As	Ba	Cd	Pb	Hg	Se	Ag
États-Unis	5,0	100	1,0	5,0	0,2	1,0	5,0
Québec	5,0	100	0,5	5,0	0,1	1,0	5,0

Les cendres d'incinérateurs de déchets municipaux sont souvent destinées à l'enfouissement soit avec les déchets municipaux ou dans des sites spécialement réservés pour les cendres.

Ce mode de gestion présente un danger potentiel pour la santé humaine ainsi que pour l'environnement. En mars 1990, le USEPA a complété l'étude portant sur la caractérisation des cendres, des lixiviats de cendres provenant de cinq incinérateurs de déchets municipaux. Les résultats de cette étude ont montré que les teneurs des métaux dans les échantillons dépassent souvent les concentrations maximales permises par le TCLP (Tableau 1) notamment pour le Pb et le Cd (Wentz, 1995). Les échantillons passés

au TCLP sont exposés à des conditions de lixiviation comparables aux conditions auxquelles peuvent être assujetties les cendres volantes dans des sites d'enfouissement non adéquats.

2.2.1.2. *Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP)*

La méthode 1312 du *Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP)* a été établie pour déterminer la mobilité des contaminants organiques et inorganiques présents dans un liquide, solide ou un déchet. Pour les déchets, le test 1312 nécessite l'ajout d'une masse de solides filtrés (non séchés) à 20 fois la masse du solide de fluide d'extraction. Ce dernier utilise une solution tampon d'acide sulfurique et d'acide nitrique à pH 4,2. En fait, le SPLP a été destiné à simuler l'effet de la pluie modérément acide tombant sur les déchets solides dans les sites d'enfouissement. L'essai de SPLP s'adresse seulement aux situations où une seule sorte de déchets est enfouie (USEPA, 1994).

2.2.1.3. *Test de lixiviation à l'eau neutre (TEN)*

Un test simple a été établi à l'INRS-ETE afin de vérifier le potentiel toxique des RCPA exposés aux précipitations atmosphériques ou disposés par enfouissement. Ce test consiste en un test de lixiviation à l'eau du robinet (50 g de solide dans un litre d'eau). Celui-ci simule en fait un écoulement d'eau neutre sur un déchet solide. Même s'il n'est pas réglementaire, le TEN est d'intérêt scientifique de démontrer ce qui advient des contaminants lors d'un simple contact avec l'eau (Mercier *et al.*, 1997). Cette simulation permet de vérifier si certains métaux peuvent être lixiviés vers le milieu récepteur. Cette démarche repose sur le fait que plusieurs communications scientifiques font état de l'inefficacité du TCLP pour évaluer la performance d'un procédé de traitement de résidus (Van der Sloot *et al.*, 1994).

2.2.2. Réglementation européenne

2.2.2.1. *Lixiviation selon la norme AFNOR X31-210*

Le test de réglementation utilisé en France est défini selon le protocole de la norme X31-210 : on met en agitation 10 g de résidus d'incinérateurs (mâchefers ou RCPA) avec un

litre d'eau bi-distillée ou osmosée (qualité MilliQ) pendant une durée de trois fois 16 h. La fréquence d'agitation est de 60 rotations par min. Entre chaque période d'agitation de 16 h, le mélange est filtré sur filtre plan à 45 µm de porosité. Le gâteau et le filtre sont remis ensuite en agitation tandis que la solution récupérée est conditionnée pour analyse. Ce test est, à ce jour, la seule méthode utilisée par les laboratoires de contrôle français.

Un déchet qui passe les seuils réglementaires lors de la lixiviation, c'est à dire sans subir forcément de traitement de stabilisation préalable, est admissible en décharge de classe I ou II (selon le type de déchets) (Tableau 2). Ces seuils sont définis en France pour les déchets dangereux dans l'arrêté du 18/02/94.

Pour les résidus de types mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, la circulaire « mâchefers » du 9 mai 1994 du ministère de l'environnement prévoit la séparation de ce type de résidus en trois catégories (Tableau 3) :

- Les mâchefers valorisables (classe « V »), à faible fraction lixiviable, pouvant être immédiatement utilisés en sous-couche routière par exemple ;
- Les mâchefers maturables ayant des caractéristiques intermédiaires, qui doivent subir une période de maturation ou de prétraitement (classe « M ») ;
- Les mâchefers stockables immédiatement (classe « S »), à forte fraction lixiviable, éliminés directement en centre d'enfouissement technique de classe II.

Les limites entre les catégories sont fixées par les seuils et déterminés pour un résidu donné avec la norme X31-210. En France, 46% des mâchefers produits sont valorisables, 14% des mâchefers sont soit valorisables, soit doivent subir une période de maturation, 23% des mâchefers doivent aller directement en centre de maturation et seulement 17% doivent être stockés immédiatement en centre d'enfouissement de classe II (Bouchelaghem *et al.*, 1997).

Tableau 2 **Seuils d'acceptation en décharge de classe I pour les RCPA en France**

Paramètres	Unités	Déchets stabilisés	Déchets de catégorie A (RCPA)	Déchets de catégorie B (mâchefers)
DCO	mg kg ⁻¹	< 2000		
Phénols	mg kg ⁻¹	< 100		
Cr ^{VI}	mg kg ⁻¹	< 5	5 à 30	5 à 20
Cr	mg kg ⁻¹	< 50	50 à 100	50 à 100
Pb	mg kg ⁻¹	< 50	50 à 2000	50 à 100
Cu	mg kg ⁻¹	< 250	250 à 500	250 à 500
Cd	mg kg ⁻¹	< 25	25 à 100	25 à 50
CN	mg kg ⁻¹	< 5	5 à 10	5 à 10
Ni	mg kg ⁻¹	< 50	50 à 100	50 à 100
As	mg kg ⁻¹	< 10	10 à 30	10 à 30
Hg	mg kg ⁻¹	< 5	5 à 10	5 à 10
pH		4 à 13	4 à 13	4 à 13
Siccité	%	> 35		
Fraction soluble	%	< 10		< 10
COT	mg kg ⁻¹		< 3500	< 3500

Tableau 3 Valeurs associées aux seuils réglementaires définis par la circulaire « mâchefers »

Paramètres	Unités	Valorisables V	Maturation M	Stockage S
Fraction soluble	%	< 5	5 à 10	> 10
Sulfate	g kg ⁻¹	< 10	10 à 15	> 15
COT	g kg ⁻¹	< 1,5	1,5 à 2	> 2
Hg	mg kg ⁻¹	< 0,2	0,2 à 0,4	> 0,4
Pb	mg kg ⁻¹	< 1	10 à 50	> 50
Cd	mg kg ⁻¹	< 1	1 à 2	> 2
As	mg kg ⁻¹	< 2	2 à 4	> 4
Cr ^(VI)	mg kg ⁻¹	< 1	1 à 2	> 2

2.2.2.2. L'extraction solide/liquide par lixiviation, quelques tests européens

L'extraction solide/liquide par lixiviation connaît de nombreuses variantes selon les pays, même si une normalisation au niveau européen est en cours : Norme X31-210 (AFNOR, 1992) pour les mâchefers et les RCPA et X31-211 (AFNOR, 1994) pour les solides massifs en France ; la norme DIN 38-414/S4 en Allemagne ; test en colonne aux Pays-Bas.

Le test allemand diffère essentiellement du test français par la durée (24 h ou 48 h) et par le conditionnement des résidus pour lesquels les particules supérieures à 10 mm sont broyées. Les hollandais, quant à eux, imposent un broyage inférieur à 3 mm et l'usage d'une solution à pH 4.

3. CARACTÉRISTIQUES ET TYPES DE RCPA

3.1. TYPES DE RCPA

Tel que mentionné précédemment, les flux de résidus provenant des incinérateurs de déchets municipaux peuvent être divisés en deux grandes catégories : les cendres de grilles et les RCPA. Les cendres de grilles désignent en général les matières hétérogènes qui passent à travers les grilles de combustion d'un incinérateur ou qui en sont retirées. Les cendres volantes peuvent aussi être catégorisées en deux grandes classes : les cendres des systèmes de récupération de chaleur et les résidus des systèmes antipollution. Ces dernières résultent des normes plus sévères appliquées aux émissions aériennes de mercure, d'acide chlorhydrique, de Pb et de Cd. Les cendres volantes désignent en fait les particules captées dans le courant des gaz de combustion.

Ces gaz de combustion sont, après passage par les électrofiltres, refroidis de 270°C à 110-140°C par un jet d'eau puis pénètrent au fond de l'épurateur sec dans un cyclone qui élimine les cendres volantes aux dimensions plus importantes. Les gaz sont ensuite traités à la chaux hydratée en poudre qui est injectée avec de l'air comprimé par une buse dirigée vers le bas dans le passage du gaz. Les gaz de combustion, refroidis et conditionnés arrivent au sac filtrant qui est le dernier dispositif de dépollution (Environnement Canada, 1986). La faible température dans la dernière partie du système permet de récupérer l'acide chlorhydrique, le Hg ainsi que le Pb, le Cd et le Zn qui autrement aboutiraient dans l'air (Mercier *et al.*, 1997). Des chaux usées sont ainsi obtenues.

3.2. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES CENDRES DE GRILLES (MÂCHEFERS)

3.2.1. Composition grossière et constituants minéraux principaux

Les mâchefers sont les résidus solides obtenus en fin des grilles des fours de combustion de déchets ménagers. Chandler *et al.* (1997) ont déterminé grossièrement et visuellement les principaux constituants des mâchefers : Cendres et scories : 30-50% ; pierres et cailloux : 10-30%; verre : 20-40%; céramiques : 5-10% et matière organique : < 5%.

Les composés minéraux principaux dans les mâchefers sont le verre, la magnétite, le quartz, le mellite et le feldspath. Ci-dessous une composition minérale type d'un mâchefer. Les phases minérales identifiées par DRX et coupes pétrographiques sont par ordre décroissant d'importance : Fe_3O_4 , SiO_2 , $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$, CaCO_3 , KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, FeCr_2O_4 , $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_8$, Fe_2SiO_4 , Cr_2O_4 , Fe_2O_3 , CaMgSiO_4 , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 (Chandler *et al.*, 1997).

Ces résultats mettent en évidence une similitude entre la composition des mâchefers et celles d'équivalents naturels (roches ignées basaltiques ou granitiques). Cette remarque ne s'applique cependant que pour les phases majoritaires des mâchefers et non pour les phases solubles (chlorures, etc.) et les éléments traces (métaux lourds principalement) présents en bien plus grandes quantités que dans les roches (Belevi *et al.*, 1992).

3.2.2. Morphologie

Un bref aperçu de la morphologie des mâchefers apporte de précieux renseignements sur le comportement de ces résidus au lessivage et donc sur leur comportement à long terme (Figure 2). Les photographies de mâchefers par microscopie électronique à balayages disponibles dans la littérature mettent en évidence un matériau angulaire ressemblant à des scories. Il s'agit de particules poreuses avec des vésicules. Cela implique donc des surfaces spécifiques importantes pour du matériau granulaire, mais assez variables à cause de la grande disparité de types de particules composant les mâchefers (de 4 à

30 m² g⁻¹ de poids sec en moyenne sur différents mâchefers, déterminé par isothermes BET)(Chandler *et al.*, 1997).

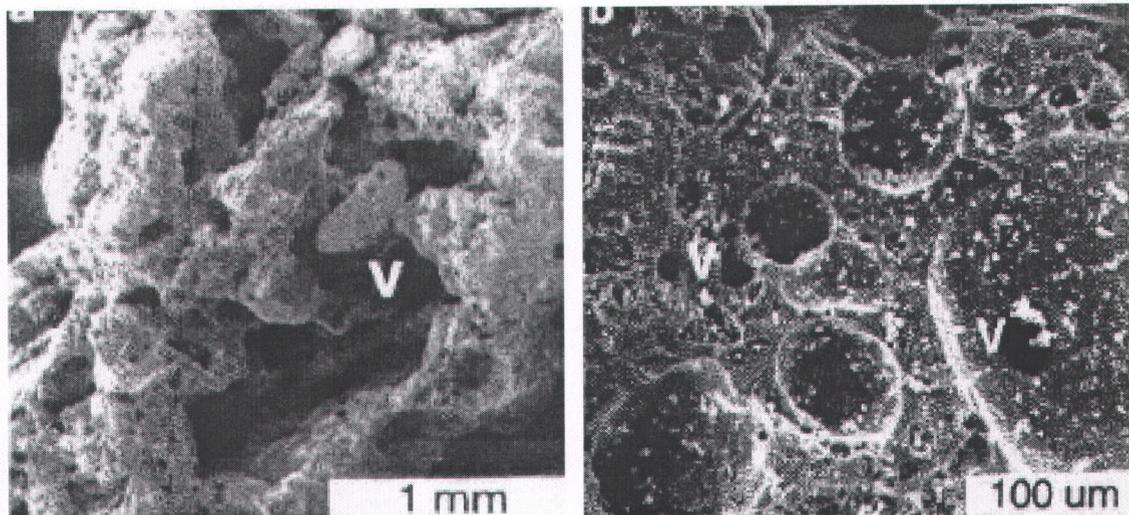


Figure 2 Mâchefers en microscopie électronique à balayage (Chandler *et al.*, 1997)

3.2.3. Granulométrie

Les éléments les plus gros qui composent un échantillon de mâchefers dépassent rarement 4 cm de diamètre moyen. Une répartition uniforme des différentes classes granulométriques est importante pour la valorisation des mâchefers comme substitut de granulats car cela leur confère de bonnes qualités géotechniques (Chandler *et al.*, 1997; Paris *et al.*, 1997). Une autre caractéristique importante des mâchefers est la proportion de particules fines (taille inférieure à 63 μm), car ces dernières entraînent une absorption importante d'eau. Un fort pourcentage de particules fines dans des mâchefers utilisés en sous-couches routières est à l'origine des problèmes de tenue de remblais lors des dégels.

3.2.4. Pourcentage d'eau (humidité)

Le pourcentage d'eau des mâchefers humides agit sur la densité maximale obtenue par compactage et, par là même, sur sa stabilité interne et sa capacité à ne pas évoluer lors de son utilisation en génie civil ou lors de sa stabilisation avec des liants (Chandler *et al.*,

1997). D'autre part, un pourcentage d'eau inférieur à 17% peut entraîner des problèmes de mise en suspension dans l'air de poussières en cas de stockage à l'air libre. Le pourcentage d'eau doit donc être ni trop important, ni trop faible.

3.2.5. Fraction organique

Le carbone organique est présent en quantité non négligeable dans les cendres de grilles, principalement le fait de la présence d'imbrûlés dans ces résidus (cellulose, fibres de plantes, matières plastiques). Dans la littérature, on trouve ainsi de 1 à 4% en masse de carbone organique dans les mâchefers (soit 10 à 40 g kg⁻¹ de résidus). On peut trouver également à l'état d'ultratrace quelques molécules présentant un important risque toxique comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des biphényls-polychlorés (BPC) (0,01 à 100 µg g⁻¹ de résidus, selon les molécules) (Chandler *et al.*, 1997). Plus récemment, Dugenest et Grenier Loustalot (1999) ont caractérisé quelques familles de molécules organiques extractibles présentes dans les mâchefers. Ils ont ainsi mis en évidence la présence d'acides carboxyliques saturés ou insaturés (C6 à C20 ≈ 73 µg g⁻¹), de n-alcanes (C14 à C31 ≈ 14 µg g⁻¹), de stéroïdes (6 composés ≈ 24 µg g⁻¹), de phtalates (7 composés ≈ 6 µg g⁻¹) et de traces d'hydrocarbures poly-aromatiques (16 HAP différents ≈ 130-21 ng g⁻¹). La caractérisation d'une microflore bactérienne totale initiale de 10⁷ cellules g⁻¹ et un suivi cinétique pendant la maturation du nombre de micro-organismes et du dégagement de CO₂ a mis en évidence l'oxydation des composés organiques par les microorganismes.

3.3. RÉSIDUS DE CONTRÔLE DE LA POLLUTION DE L'AIR

3.3.1. Aspect, morphologie, granulométrie, composition

Les RCPA sont issus de la neutralisation des fumées liées à la combustion des ordures ménagères. Les RCPA se présentent sous la forme d'un solide pulvérulent de couleur dominante grise dans lequel apparaissent des particules noires de carbone graphite. Les RCPA sont plutôt hydrophiles d'où la nécessité d'un stockage à l'abri de l'humidité pour éviter l'hydratation rapide des particules à l'air.

Les RCPA ont pour la plupart une granulométrie très fine. La quasi totalité des particules sont de tailles submillimétriques dont une majorité (en masse) se situe entre 40 et 20 μm de diamètre. Les particules composant les RCPA sont en grande partie des structures polycristallines, mais on peut rencontrer également des sphères créées lors du refroidissement des fluides en fusion, des cristaux simples, des morceaux de cendres (ou carbone graphite) et des particules opaques irrégulières. Les composantes minérales sont très variables selon les conditions de fonctionnement de l'incinérateur et la nature des déchets (Eiji *et al.*, 2002).

La solubilité dans l'eau des RCPA est en général très importante à cause de la présence en grande quantité de produits issus de la neutralisation des fumées (chlorures) et des réactifs en excès. La partie soluble représente en général entre 20 et 40% de la masse totale des résidus mais peut atteindre 65% dans certains cas. La lixiviation des RCPA à l'eau entraîne un pH très élevé (entre 10 et 12,5) imposé par les produits de neutralisation et les réactifs en excès, avec une capacité tampon importante.

Le Ca, le Na et le K se trouvent à des concentrations élevées et sont principalement sous forme CaSO_4 , NaCl et KCl (Fermo *et al.*, 1999). Dans les chaux usées, le Ca est majoritairement sous forme de CaCl_2 . Les RCPA de la CUQ libèrent jusqu'à 20 g de Cl⁻ par litre lors de la mise en eau (Wendling, 1994). Les chlorures jouent un rôle important dans la disponibilité du Pb lors du contact avec l'eau (Mercier *et al.*, 1997). Le Tableau 4 montre des gammes de concentrations pour divers éléments retrouvés dans les cendres de grille et les RCPA d'incinérateurs de déchets.

Tableau 4 Intervalles des concentrations (mg kg^{-1}) de métaux dans les cendres d'incinérateurs (Sawell et Constable, 1993; Mercier *et al.*, 1997)

Cendres		Al	Sb	As	Ba	B	Cd	Cr	Cu	Mn	Hg	Pb	Zn
Mâchefèr	Min	41900	200	1,5	790	160	<LD	984	850	1910	2,1	1000	1300
	Max	43800	270	4,5	800	330	18	3170	26000	2170	3,4	9900	5210
RCPA	Min	6670	170	<0,3	138	<LD	23	86	335	246	8,0	1400	4700
	Max	63500	525	118	1590	2270	1080	1070	1430	2600	54	26000	70000
RCPA (CUQ) ^a	Min	1300	nd	12	nd	nd	26	13	61	nd	14	346	1060
	Max	85000		550			800	1200	1800		73	10400	45000

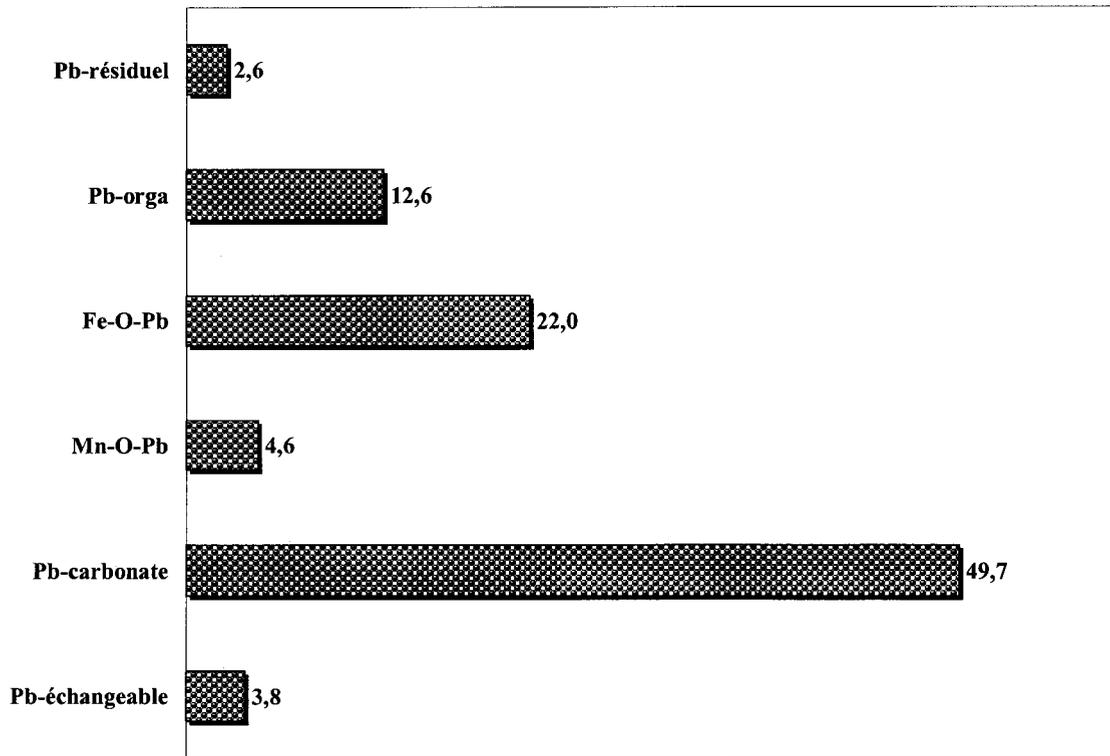
a Mercier *et al.* (1997) (teneurs très variables selon le type de cendres et le temps)

3.3.2. Procédé séquentiel d'extraction chimique

Le procédé séquentiel d'extraction chimique évalue la lixivabilité des métaux dans une vaste gamme de conditions, dont certaines pourraient se présenter dans une décharge municipale. La concentration totale du Pb est séparée en cinq fractions distinctes à l'aide d'un procédé d'extractions par étapes (Figure 3) (Tincelin, 1993). Ces fractions sont :

- La fraction des ions échangeables qui peut être libérée par lixiviation dans l'eau ;
- La fraction des ions métalliques liés aux oxydes et aux carbonates considérés comme facile à libérer par lixiviation dans les conditions acides ;
- La fraction des ions liés au fer et au manganèse relativement immobile (sauf dans des conditions très réductrices) ;
- La fraction des ions liés aux sulfures et à la matière organique qui peut être libérée par lixiviation dans des conditions oxydantes, et qui est peu soluble dans les conditions rencontrées généralement dans une décharge ;

- La fraction contenant les ions considérés comme non libérables par lixiviation,



même dans des conditions extrêmes.

Figure 3 Résultats de l'extraction sélective du Pb (%) dans les chaux usées (Tincelin, 1993)

3.4. COMPORTEMENT DES ÉLÉMENTS PENDANT LA COMBUSTION

L'incinération est une oxydation contrôlée à haute température de la portion combustible des déchets. De cette combustion, sont produits le dioxyde de carbone, de l'eau, de la vapeur d'eau et de la chaleur. Les substances inorganiques tels que les acides, les sels et les composés métalliques proviennent principalement des déchets municipaux.

3.4.1. Sources de métaux dans les déchets

Les déchets solides municipaux sont un mélange hétérogène de matériaux. Leur composition pouvant varier sur une base temporelle, géographique et/ou démographique rend la caractérisation de ce dernier très ardue.

Les sources des métaux dans les déchets municipaux sont nombreuses. Des produits de consommation comme les piles peuvent contenir du Cd, Pb, Hg et Zn. Les encres d'imprimeries, les peintures, le verre, les pigments et les stabilisants de matières plastiques sont d'autres sources possibles de métaux. Certains composés métalliques présents dans ces produits sont considérés comme volatils aux températures régnant dans les incinérateurs de déchets municipaux.

De plus, la disposition physique de ces métaux à la surface ou à l'intérieur de matières très combustibles (matières plastiques, papier, etc.) augmente la probabilité qu'ils soient exposés à des températures suffisamment élevées pour assurer leur volatilisation. Il en résulte que certains métaux sont transportés sous forme de vapeur dans les gaz de combustion et sont adsorbés sur les particules entraînées (ainsi que d'autres produits de condensation) lorsque la température des gaz de combustion diminue dans les dispositifs de récupération de la chaleur et le système antipollution. Par ailleurs, certains composés métalliques comme le Cr et le Ni considérés comme thermostables ne se volatilisent donc pas et demeurent concentrés dans les cendres lourdes (Klein *et al.*, 1975; Vogg, 1987).

Plusieurs recherches ont porté sur l'étude de la composition des déchets solides municipaux ainsi que sur l'évaluation des sources de métaux dans ces derniers. Ainsi, dans l'étude conduite par Artz et Franklin (1991), une estimation des quantités de Pb dans chacun des composants des déchets a été effectuée. Le Tableau 5 représente les résultats de cette étude.

Selon l'étude de Artz et Franklin, les batteries représentent plus de 64% du Pb total dans les déchets alors que les matières plastiques représentent moins de 2%. Il est à noter que d'après cette étude, 92% du Pb provient des batteries et des substances électroniques.

Tableau 5 Sources de Pb dans les déchets solides municipaux (Artz et Franklin, 1991)

Produits	Poids (t.m.)	Distribution (% p p ⁻¹)
Batteries	138 043	64,6
Composants électroniques	58 536	27,4
Verres et céramiques	7 956	3,7
Plastiques	3 577	1,7
Cannettes en métal	2 052	0,9
Pigments	1 131	0,5
Autres	2 537	1,2
TOTAL	213 652	100,0

Dans une étude de Heck *et al.* (1992), le Pb total dans les déchets collectés dans le comté de Brevard en Floride a été analysé en utilisant une lixiviation chimique. Les résultats de cette étude sont regroupés au Tableau 6. Contrairement aux résultats obtenus par Artz et Franklin, approximativement 37% du Pb total provient des matières plastiques et environ 24% du Pb provient spécifiquement des sacs en plastiques. L'apport de Pb provenant des batteries représente moins de 1% du poids total.

S'il est admis que toutes les fractions répertoriées au Tableau 6 au-dessus des matériels ferreux (matières plastiques, papiers, etc.) sont considérées comme la partie combustible des déchets municipaux alors, plus de 51% du Pb provient de cette dernière (Heck *et al.*, 1992).

Tableau 6 **Distribution du Pb dans les différentes composantes des déchets municipaux (Heck *et al.*, 1992)**

Composantes	Apport massique (% p p ⁻¹)	Concentration de Pb (mg kg ⁻¹)	Distribution du Pb (% p p ⁻¹)
Déchets alimentaires	8,23	1,37	0,96
Feuilles mortes	13,6	3,39	3,91
Journaux	6,42	1,72	0,94
Journaux en couleurs	1,75	3,89	0,58
Papiers de bureaux	3,63	3,63	1,12
Cartons	4,95	4,61	1,94
Couches hygiéniques	2,57	2,97	0,65
Autres papiers	16,1	2,37	3,22
Textile	4,82	2,18	0,89
Sacs en plastique	3,09	92,2	24,2
Bouteilles en PET	0,33	1,07	0,03
Étiquettes en PET	0,01	2,16	0,00
Bouchons en PET	0,02	0,21	0,00
Fonds en PET	0,06	212	1,10
Bouteilles en HDPE	0,26	1,11	0,02
Étiquettes en HDPE	0,01	2,16	0,00
Bouchons en HDPE	0,03	0,45	0,00
Autres bouteilles	1,40	18,1	2,16
Étiquettes en OB	0,01	2,16	0,00
Bouchons en OB	0,40	74,9	2,54
Autres plastiques	4,00	21,7	7,35
Ferreux	6,22	8,27	4,36
Non-Ferreux	0,21	41,2	0,72
Aluminium	1,28	36,9	3,99
Verres	4,76	22,7	9,17
Construction	9,05	4,66	3,58
Batteries	0,06	91,7	0,43
Divers	6,86	45,0	26,2
TOTAL	100		100

Sutter (1995) et Sawell *et al.* (1993) ont effectué une série d'essais de combustion où un volume de batteries a été ajouté en excès aux flux normaux des déchets municipaux. Les résultats de lixiviation ont montré que la concentration du Pb dans les cendres volantes n'a pas augmenté durant l'essai comparativement à celle trouvée après une combustion de déchets normaux. Cependant, les cendres lourdes produites durant les essais ont montré une concentration de Pb trois fois plus importante que celle obtenue avec une combustion de déchets normaux. D'après cette même recherche, les résultats de lixiviation, obtenus après l'ajout aux déchets municipaux d'un volume de stabilisateurs de matières plastiques contenant du Cd, montrent une augmentation de la concentration du Cd soluble dans les cendres volantes. Ces recherches démontrent que la fraction non combustible des déchets municipaux est une source insignifiante de Pb dans les cendres volantes alors que la fraction combustible génère, quant à elle, des métaux lixiviables.

3.4.2. Mécanismes de formation des particules de cendres

Plusieurs hypothèses sur les mécanismes impliqués dans la formation des métaux contenus dans les cendres volantes ont été posées. La théorie de volatilisation et condensation portant sur les mécanismes de formation a été largement acceptée, avec toutefois quelques modifications afin d'expliquer le transport des métaux lourds durant la combustion des déchets municipaux (Klein *et al.*, 1975; Cahill et Newland, 1982; Sandell *et al.*, 1996). Cette théorie a été développée pour prédire la localisation des éléments dans les particules de cendres volantes et ce, en se basant sur leurs températures de fusion et de sublimation. L'étude des températures des différentes espèces métalliques a permis à Klein *et al.* (1975) de rationaliser le comportement des éléments durant la combustion du charbon, en les séparant en quatre classes :

- Classe I : Al, Ba, Be, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Si, Sr, Ti.

Ce sont des éléments dont la température de fusion ou de sublimation est élevée, ce qui ne permet pas leur volatilisation pendant la combustion et suppose qu'ils restent condensés de façon insoluble et ainsi combinés dans la matrice solide (i.e. les cendres de grille). Ce phénomène implique une solubilité faible, caractéristique d'un métal de type « matrice ».

- Classe II : As, Cd, Cu, Ga, Pb, Sb, Se, Zn.

Ce sont les éléments volatilisés pendant la combustion qui vont se condenser sur les particules de cendres volantes. Ce comportement de surface est caractérisé par le fait qu'ils peuvent être extraits avec une solution 0,1 N de HCl.

- Classe III : Hg, Cl, Br.

Ceux-ci restent essentiellement dans la phase gazeuse.

- Classe IV : Cr, Cs, Ni, U, V.

Cette classe regroupe les éléments au comportement intermédiaire entre celui de la classe I et la classe II.

Cahill et Newland (1982) ont modifié cette classification sur la base du comportement des métaux issus de la combustion des déchets ménagers. Le Pb est déplacé de la classe II à la classe I caractéristique d'un comportement matriciel peu prédisposé à la solubilisation. Le Cr passe de la classe IV à la classe I, tandis que le Cu passe de la classe II à la classe IV.

Les résultats de ces expériences de solubilisation indiquent que des faibles pourcentages d'extraction de métaux de surface sont obtenus pour le Pb, ce qui prouve que le Pb demeure en partie lié à la matrice des particules de cendres (Cahill et Newland, 1982). Ils ont aussi suggéré que le Pb puisse se trouver dans les cendres sous forme élémentaire.

Ontiveros *et al.* (1989) ont montré que les cendres volantes sont riches en sulfate de Ca et secondairement en sels de Na et de K. D'autre part, Henry *et al.* (1983) ont rapporté que la phase soluble des cendres volantes comprend essentiellement des chlorures et des sulfates de Na, K, Ca et Zn. Ces mêmes recherches indiquent aussi que la partie insoluble des cendres volantes est constituée d'oxydes et de silicates d'Al, Ca, Fe, Pb, Si et Zn.

Kirby et Rimstidt (1993) ont évalué un mélange de cendres volantes et de cendres lourdes en utilisant une technique séquentielle d'extraction chimique et une microsonde électronique. Les résultats obtenus indiquent qu'une proportion significative de Pb sous

forme de carbonates peut être lixiviée en phase acide. Cependant, cette recherche a été effectuée sur un mélange de cendres et n'a pas considéré les composés de Pb dans les cendres volantes uniquement. Ceci est très important, puisque les composés de Pb dans les deux types de cendres sont fort probablement très différents.

Eighmy *et al.* (1993) ont effectué des essais impliquant l'utilisation de plusieurs techniques analytiques. Bien que le but de leur étude était de comparer la différence entre les différentes méthodes utilisées, des données de spéciation de métaux ont été répertoriées. Les résultats obtenus par les diverses méthodes analytiques montrent une grande variation dans la composition minéralogique et chimique des cendres volantes. L'analyse des spectres de diffraction aux rayons X a montré l'existence de différents composés de Pb dans les cendres volantes : PbSO_4 , $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{SO}_4$, PbSeO_4 , $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$ et $\text{Pb}_{10}\text{SiO}_4$ (Sandell *et al.*, 1996).

Fernandez *et al.* (1992) ont déterminé les enthalpies libres de réaction (ΔG°) en fonction de la température de formation des oxydes et des chlorures pour un métal donné (Métal + O_2 + HCl et Métal + O_2) aux températures de combustion et dans les filtres. Ils ont mis ainsi en évidence trois groupes de métaux qui rejoignent les classes de Cahill et Newland :

- Groupe 1 : ΔG° oxydes $>$ ΔG° chlorures à toutes les températures. Les oxydes sont plus stables que les chlorures; il n'y a pas de phénomène de volatilisation/condensation (ex. : Al) ;
- Groupe 2 : formation spontanée de chlorures à toutes les températures (ex. Pb, Zn, Ag). Les chlorures sont plus stables que les oxydes et les points d'ébullition sont inférieurs à 1 550°C et en général inférieurs à 850-950°C (température de combustion). Avec une pression de vapeur assez élevée, ces métaux peuvent être transportés sous formes de chlorures jusqu'au refroidissement es gaz ;
- Groupe 3 : la stabilité de tel ou tel composé n'est pas clairement définie car soit l'augmentation du ΔG° avec la température est identique pour les

chlorures et les oxydes (ex. Mn), soit il existe plusieurs états d'oxydation entraînant des situations complexes (ex. Fe, compétition entre Fe^{2+} et Fe^{3+}).

Ainsi, ils ont conclu que les métaux lourds sont transportés sous forme de chlorures par volatilisation et condensation, ce qui résulte en la déposition des métaux sur la surface des cendres volantes. Greenberg *et al.* (1978) ont rapporté que la concentration du HCl dans le courant de gaz peut être suffisamment élevée pour permettre la formation de chlorure de Pb (Sandell *et al.*, 1996).

Il est à noter que, quoique l'approche de Fernandez *et al.* (1992) soit considérée comme valide, l'hypothèse selon laquelle le Pb et le Zn se trouveraient sous forme élémentaire serait partiellement fautive. La recherche, menée par Heck *et al.* (1992), qui inclut l'évaluation des sources de métaux dans les déchets municipaux, montre que la plus importante source de Pb dans les déchets sont les matières plastiques, notamment les sacs en plastique. Cependant, le Pb dans les matières plastiques est très probablement sous forme de composés organométalliques (stabilisateurs) et non sous forme élémentaire.

Verhulst *et al.* (1996) et Abanades *et al.* (2002) ont montré le comportement de la plupart des métaux lourds dans des conditions variables de combustion des déchets ménagers par les calculs thermodynamiques. Les conditions optimales de combustion dans le four correspondent à un milieu oxydant, les métaux les plus communs dans les résidus se rencontrent sous différentes spéciations en fonction des températures dans le four :

- Hg : le Hg est volatilisé complètement au-dessus de 100°C sous la forme de $\text{HgCl}_{2(\text{g})}$, et sous la forme de $\text{Hg}_{(\text{g})}$ au dessus de 700°C ;
- Cd : le Cd est volatilisé sous la forme de $\text{CdCl}_{2(\text{g})}$ à partir de 300°C , et sous forme de $\text{Cd}_{(\text{g})}$ au-delà de $1\ 000^{\circ}\text{C}$;
- Zn : le $\text{ZnCl}_{2(\text{s})}$ est stable à faible température, puis se transforme en $\text{ZnO}_{(\text{s})}$ vers 280°C avec un début de formation de $\text{ZnCl}_{2(\text{g})}$ dont la concentration augmente avec la température. Environ 20% du Zn total est volatilisé à 800°C . Abanades *et al.* (2002) explique que le Zn a

tendance à rester dans la matrice solide des cendres de grille ;

- Pb : lors de la combustion, on observe la formation de chlorures et d'oxydes volatils. La vaporisation commence vers 300°C sous forme de $\text{PbCl}_{2(g)}$ et est complète vers 430°C. au dessus de 800°C, il y a décomposition de $\text{PbCl}_{2(g)}$ en $\text{PbO}_{(g)}$ et $\text{PbCl}_{(g)}$. Au-dessus de 1 000°C, on observe la présence de $\text{Pb}_{(g)}$;
- Fe, Mg, Al et Ti : ces éléments sont stables sous formes d'oxydes à toutes températures. Les formes chlorures sont minoritaires.

En condition de combustion normale, les oxydes majoritaires (CaO , MgO , Na_2O , K_2O) sont présents et transforment le soufre en sulfates stables qui n'interviennent pas sur la thermodynamique des éléments métalliques. Localement cependant, il peut y avoir présence de sulfures. La présence de sulfures peut modifier les conditions idéales d'incinération : à faibles températures, ils se transforment en sulfates métalliques stables qui gênent la formation des chlorures et quelquefois des oxydes. En général, les sulfures augmentent la température de volatilisation des chlorures de 200 à 300°C (pour Cd, Zn, Pb).

Abanades *et al.* (2002) ont pu regrouper les métaux en familles :

- Cd et Hg hautement volatilisables durant l'incinération sous formes de chlorures ;
- As et Zn, lesquels sont partiellement volatiles mais ont tendance à rester dans la matrice solide.

3.4.3. Influence des conditions de fonctionnement de l'incinérateur

Les paramètres de fonctionnement de l'incinérateur tels que la température dans les divers compartiments de l'incinérateur et le système antipollution semblent avoir une influence sur les caractéristiques des divers flux de cendres produits selon l'étude de Sawell et Constable (1993) et Wey *et al.* (2001). Ainsi, la répartition des métaux dans les différents types de cendres dépend des conditions de fonctionnement de l'incinérateur. De mauvaises conditions peuvent entraîner une vaporisation réduite des métaux relativement volatils et possiblement une augmentation du transport des particules, y compris des matières carbonées non consommées. Ces conditions de fonctionnement entraînent la production d'un volume accru de cendres volantes qui contiennent de plus faibles concentrations de métaux. Aussi, il a été prouvé que la concentration des chlorures dans les cendres d'électrofiltres augmentait considérablement lorsque la température diminuait.

L'étude de Wey *et al.* (2001) sur l'influence des conditions de l'incinération sur le devenir des polluants dans les RCPA et sur la relation entre ces derniers a aussi démontré l'augmentation de la concentration du Cd avec l'augmentation des températures d'incinération ainsi que l'accroissement des teneurs en Pb en présence de NaCl avec la température.

3.5. RISQUES ASSOCIÉS AUX CONTAMINANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES

Dans plusieurs pays dans le monde, les incinérateurs représentent une source de rejet de polluants toxiques tels que le Pb, le Hg et les dioxines dans l'environnement. En 1994, la USEPA a constaté que les incinérateurs de déchets médicaux et ceux de déchets municipaux sont une source majeure d'émission de dioxines dans l'environnement avec un pourcentage de 84% de dioxines totales émises aux Etats-Unis (UNEP, 1999). Au Japon, les émanations de dioxines par les incinérateurs ont été estimées à 93% alors qu'en Suisse, les émissions sont évaluées à 85%, en Grande-Bretagne à 79% et au Danemark à 70% (UNEP, 1999).

3.5.1. Risques de contaminants organiques

Les scientifiques ont pu identifier plus de 200 substances toxiques ou potentiellement toxiques provenant des incinérateurs de déchets municipaux seulement (Dyke *et al.*, 2003; Eljarrat et Barcelo, 2003). Il est fort probable que d'autres substances non encore identifiées par la science sont relarguées dans l'environnement. Les incinérateurs génèrent des dioxines, substances cancérigènes les plus toxiques jamais connus par la science (Cudahy et Rigo, 1998 ; Littarru et Vargiu, 2003). Ils relarguent aussi des métaux lourds, des furannes et des composés organiques halogénés tels les BPC, ainsi qu'autres polluants toxiques lesquels causent divers problèmes de santé : déficience du système immunitaire et du système de reproduction, problèmes respiratoires, dysfonctionnements hormonaux et cancers (Behnisch *et al.*, 2002).

3.5.2. Risques liés au plomb

Quelques auteurs rapportent des informations sur les risques écotoxicologiques des RCPA (Jervis *et al.*, 1995). Les polluants métalliques sont principalement concentrés dans les particules de faible granulométrie des RCPA. Or ces particules submillimétriques sont celles qui présentent les plus grands risques écotoxicologiques pour l'homme car elles peuvent facilement être inhalées. De plus, leurs petites tailles font qu'elles descendent très profondément dans les poumons. Cahill et Newland (1982)

notent les éléments susceptibles d'être volatilisés lors de la combustion (Se, As, Hg, Pb, Cd, Zn) et qui se condensent sur les petites particules. Ces particules chargées en métaux lourds sont d'autant plus toxiques qu'elles sont extractibles par les fluides corporels par injection ou inhalation. Les RCPA doivent être la plupart du temps stabilisés pour ces raisons.

Très peu mobile, le Pb déposé sur les sols demeure dans les couches superficielles où il reste accessible à l'homme, surtout aux enfants, et représente une source rémanente d'envol de poussières légères pénétrant l'habitat (Mercier *et al.*, 2001).

Le Pb constitue un élément non essentiel relativement abondant de l'organisme humain et est un poison cumulatif. Même à faibles doses, il représente un danger. Les premiers touchés aujourd'hui sont ceux dont le travail les expose continuellement à ce métal, ainsi que les enfants pouvant notamment ingérer du sol contaminé en Pb (Wixson et Davies, 1993). Les intoxications au Pb peuvent être aiguës ou chroniques. Dans les deux cas, on parle de saturnisme. Le Pb est toxique sous deux formes : organique (ex. tétraalkylplomb) ou inorganique (ex. Pb^{2+} , $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$).

La contamination de sites urbains par ce métal peut résulter aussi bien d'activités d'industries métallurgiques (fonderies, smelters), que du ruissellement urbain (anciennement attribuable principalement aux essences avec plomb), ou la dégradation de peintures fabriquées dans le passé à base de pigments de sels de plomb (pigments blancs : $PbCO_3$, $2 PbCO_3.Pb(OH)_2$ et $4 PbCO_3.2Pb(OH)_2.PbO$; pigments rouges : Pb_3O_4 ; pigments jaunes : $PbCrO_4$ et $PbCrO_4.PbO$) (Wixson et Davies, 1993). Les sites agricoles peuvent aussi être pollués suite à l'épandage de biosolides urbains ou industriels, lesquels peuvent être contaminés par du plomb rejeté dans les fèces, provenant de la dégradation des conduites d'eau fabriquées autrefois en plomb, ou encore, rejeté dans les égouts par des sources industrielles (Chang *et al.*, 2003 ; Spinosa et Vesilind, 2001).

Il est à noter que plus de 90% du Pb minéral est fixé dans le squelette, ce qui peut représenter un total de plus de 200 mg pour un individu (Miquel, 2001). Ce phénomène résulte du caractère de bioaccumulation du Pb. Le Pb est ainsi stocké progressivement, alors que le pool osseux est relativement inerte, ce qui fait qu'il reste dans l'os pendant

des décennies. À l'occasion d'une fracture ou d'une ostéoporose, il peut toutefois être relargué en grande quantité, devenant alors dangereux pour l'organisme.

Une des causes principales de la toxicité du Pb est sa capacité à se fixer solidement sur certaines protéines (Wixson et Davies, 1993). Acide mou au sens de Pearson, Pb^{2+} possède une affinité particulière pour la base molle qu'est le soufre. La liaison Pb-S se forme donc facilement, tout en étant de plus relativement forte. Les plus sensibles à l'action de Pb^{2+} sont donc les groupements sulfhydriles (-SH). Ceux-ci sont présents dans bon nombre de protéines via l'acide aminé cystéine. Ces fonctions chimiques sont à la base de la structure tridimensionnelle des protéines, par formation de ponts disulfure R-S-S-R' entre différents points de la macromolécule. Le Pb, en se fixant sur les groupements sulfhydriles, empêche la formation de tels ponts et donc la protéine d'acquies sa structure spatiale normale. Or, on sait que cette structure est à l'origine de son activité. Ainsi, dans le cas d'une enzyme, le Pb peut inhiber indirectement son fonctionnement (Wixson et Davies, 1993).

Ainsi, l'action du Pb minéral semblerait chimiquement interprétable. Toutefois, d'autres ions, tels Cd^{2+} ou Hg^{2+} présentent la même affinité pour le soufre (ce sont aussi des acides mous). Pourtant ceux-ci, bien qu'aussi toxiques, agissent vraiment différemment de l'ion Pb^{2+} (e.g. Hg^{2+} n'est présent que dans le plasma sanguin) (Wixson et Davies, 1993). Cela tient au caractère mimétique particulier de l'ion Pb^{2+} , fondamental dans l'étude toxicologique, mais non interprétable chimiquement.

En effet, Pb^{2+} possède la particularité de mimer Ca^{2+} dans certains de ces mécanismes. Il ne peut cependant pas le remplacer utilement : il ne fait que dégrader le métabolisme du Ca. En particulier, le Pb^{2+} peut entrer dans les cellules par l'intermédiaire de canaux spécifiques au Ca (Wixson et Davies, 1993).

4. TRAITEMENT DES RCPA

Plusieurs méthodes ont été développées pour traiter les RCPA et spécialement les chaux usées. Les méthodes plus couramment utilisées sont les traitements thermiques ou la vitrification, la solidification ou la stabilisation des composés dangereux. En raison de la complexité de la matrice chimique des cendres, ces techniques deviennent très coûteuses et ne diminuent pas le volume des déchets à entreposer dans les sites d'enfouissement.

4.1. TRAITEMENT AVEC DES LIANTS MINÉRAUX (OU HYDRAULIQUES)

Ces procédés sont les plus étudiés et, technologiquement les plus avancés (certains ont déjà atteint un stade industriel). Ils peuvent faire appel à différents réactifs : liants hydrauliques (chaux, ciments), réactifs à caractère pouzzolanique (cendres volantes, scories et déchets sidérurgiques, ciment au laitier, chaux hydraulique), silicates, argile, zéolite ou charbon actif (Bridle *et al.*, 1987 ; Huang et Lo, 2004 ; Lundtorp *et al.*, 2003 ; Ricou, 1998 ; Sabbas *et al.*, 2003). Des adjuvants (ou additifs) sont utilisés pour compléter l'action de ces liants. Les réactifs utilisés varient selon les polluants contenus dans les résidus.

Quel que soit le réactif utilisé, le principe de traitement et les mécanismes mis en jeu sont semblables. La technologie mise en œuvre consiste à appliquer une formulation spécifique à chaque déchet : le déchet est incorporé avec le liant, les adjuvants éventuels et l'eau dans un malaxeur où il séjourne un certain temps, puis est ressorti et mis immédiatement sous forme de blocs, en vrac ou déposé en couches. Une matrice solide peu perméable est obtenue (solidification). La stabilisation transforme les polluants initialement contenus dans le résidu en composés minéraux stables, lesquels sont immobilisés dans la matrice.

Les principales réactions mises en jeu sont la transformation de l'eau libre en eau liée, la formation de composés très peu solubles par réduction, oxydation, précipitation selon des phénomènes physico-chimiques et par des réactions d'adsorption.

Quelques options de stabilisation ont été appliquées à l'échelle industrielle, dont les procédés de stabilisation / solidification Ashrock et Sulzer (Communiqué de presse, 1993). Le premier procédé Ashrock met en œuvre principalement la formation de silicates et d'aluminates de calcium (liants hydrauliques) possédant des caractéristiques cristallographiques permettant de lier des cations métalliques et, ainsi, de transformer les déchets en silicates aluminates, composés peu solubles. Le procédé Sulzer consiste en une étape d'extraction des contaminants solubles de la matrice solide par lavage à l'eau suivie d'une étape de précipitation des métaux sous formes d'hydroxydes et sulfures en utilisant des chélatants spécifiques et, finalement, la solidification par liants hydrauliques du résidu.

D'une manière générale, les liants minéraux apportent des solutions intéressantes au regard des objectifs fixés par le législateur, même s'ils présentent également quelques inconvénients. La nature du déchet est de première importance pour le choix de la solution à privilégier.

Le traitement le plus répandu aux États-Unis est celui de la compagnie Weelabrator Environmental Systems Inc. avec son procédé WES-Phix qui est installé dans au moins 22 incinérateurs (Lyons, 1994 ; Wes-Phix, 1994). Ce procédé vise la formation d'un bloc de ciment avec les cendres combinées car il ne semble pas assez efficace pour traiter les cendres volantes seules (Kosson *et al.*, 1993). De plus, la compagnie prend soin de noter que les chaux usées ne sont pas incluses lors de la démonstration de l'efficacité de leur procédé (Mercier *et al.*, 1997).

4.2. TRAITEMENT AVEC DES LIANTS ORGANIQUES

Ces procédés ont surtout été étudiés pour l'industrie nucléaire, pour des déchets peu ou moyennement radioactifs. Aujourd'hui reprises pour le traitement des déchets industriels spéciaux (DIS), ces techniques utilisent le plus souvent comme matrice le bitume tel que le procédé Shell (Communiqué de presse, 1993), d'enrobage au bitume et certains thermoplastiques (notamment des thermoplastiques de récupération : PE, PP, PVC). Le traitement ne consiste ici qu'en une fixation physique des polluants, aucune réaction chimique n'étant engagée avec le liant. On parle donc de solidification, voir d'enrobage

ou d'encapsulation. Le déchet composé de particules de faible dimension est généralement séché puis dispersé dans la matrice préalablement chauffée à une certaine température. Le mélange est assuré pendant un certain temps jusqu'à homogénéité. Les déchets sont ensuite conditionnés avant d'être refroidis. Encore peu utilisés par les industriels de la stabilisation, les liants organiques présentent une souplesse d'exploitation attrayante (formulations légères, encombrement minimum de l'installation). Toutefois, et notamment pour les thermoplastiques, les interactions matrice-déchets sont importantes, et il est à l'heure actuelle difficile de prédire à long terme le comportement de ces matrices (Sabbas *et al.*, 2003).

La stabilisation augmente le volume du matériel à disposer. Le mélange de déchets solides peut exiger plusieurs étapes de prétraitement qui rendent le coût du procédé prohibitif. Le coût le plus significatif relié au procédé est celui associé aux produits chimiques. Les coûts reliés au transport sont classés au deuxième rang et peuvent excéder les prix des produits chimiques. En 1996, le coût de disposition de la chaux usée chez Stablex Canada, par stabilisation enfouissement était de 200 \$ t.m.⁻¹ (Mercier *et al.*, 1997). Étant donné les coûts élevés, la CUQ acheminait seulement la chaux usée chez Stablex Canada. De plus, certains chercheurs ont conclu que la solidification n'est pas très efficace (Hartlén et Fällman, 1992) puisque les chaux usées contiennent une grande proportion de chlorures lesquels sont très solubles dans l'eau, ce qui conduit à la dégradation de la structure et la diminution de la durabilité de la matrice solide. Le centre canadien de traitement des eaux usées de Burlington (Environnement Canada) a tenté de mettre au point avec la coopération de la compagnie Montenay un nouveau procédé de stabilisation des cendres volantes à l'incinérateur de Greater Vancouver Regional District (GVRD). Ce procédé a en fait échoué car les blocs de ciment formés se désagrégeaient après seulement 2 ans (CCME, 1991).

4.3. TRAITEMENT PAR VITRIFICATION

D'une manière générale, la vitrification consiste en une rétention physico-chimique des polluants d'un déchet dans une matrice vitreuse obtenue par la fusion à haute température des composants propres du déchet et d'éventuels ajouts complémentaires. Les métaux

décomposés puis oxydés sont, d'une part, piégés dans la matrice avec les matières minérales présentes et, d'autre part, partiellement volatilisés. La masse vitreuse en fusion est alors soit coulée dans des lingotières, soit refroidie à l'eau et conditionnée sous forme de granulats (Hollander *et al.*, 1995).

Très largement étudiés dans l'industrie nucléaire, ces procédés font aujourd'hui l'objet de recherches actives pour la stabilisation des déchets industriels spéciaux, et notamment les cendres volantes. Ces déchets sont en effet très riches en certains produits entrant dans la composition du verre (silice, alumine, etc.), ce qui les rend a priori aptes à être traités de cette manière. Les techniques de vitrification (Hollander *et al.*, 1995, Park et Heo, 2002) sont souvent utilisées pour le mélange de cendres volantes et/ou de cendres de grilles et non pas sur les chaux usées seules.

Différentes technologies sont mises en oeuvre :

Fusion électrique : couramment utilisée en sidérurgie pour ses propriétés thermiques. Cette technique ne nécessite pas de technologie de four particulière. Un arc électrique assure le chauffage du bain, puis la fusion des déchets. Il peut être produit par deux électrodes, ou une résistance électrique rayonnante. Les résidus sont portés à une température de 1 200 à 1 600°C, qui permet leur fusion et l'oxydation des imbrûlés. Après refroidissement, le vitrifiat obtenu piège les polluants.

Fusion par induction : par chauffage inductif direct ou semi-direct.

Fusion par torche à plasma : le plasma est un gaz ionisé par élévation de sa température, une torche produit un jet de plasma (4 000°C) directement au sein du produit à traiter, provoquant sa fusion. La masse en fusion est alimentée en continu par le produit à traiter et refroidie par coulée continue dans un bain pour former un vitrifiat.

Fusion par oxycombustion : les brûleurs oxy-déchets produisent une flamme à haute température qui permet, d'une part, la consommation des déchets à la place de fuel ou de propane et, d'autre part, l'accélération de la mise en température des produits à traiter.

Electrobrûleur : il s'agit d'un brûleur à gaz traditionnel dans lequel un arc électrique permet d'augmenter la température (2 700 au lieu de 1 450°C). Ce procédé peut être utilisé pour les déchets hospitaliers et industriels.

Four à micro-onde : ce procédé est encore au stade de la recherche. Les micro-ondes permettent de chauffer le produit à traiter à cœur, sans contact avec les parois du four et donc sans risque de dégradation du four par le produit en fusion. Cette technologie autorise un traitement en continu.

D'une manière générale, les traitements avec des liants sont les moins coûteux, mais provoquent une augmentation du tonnage à mettre en stockage. Les procédés de vitrification permettent, quant à eux, une diminution importante de volume mais, sont plus délicats à mettre en œuvre. Ils nécessitent des investissements et une consommation d'énergie non négligeables et, peuvent générer d'importants transferts de pollution (volume important de cendres secondaires très chargées en polluants et donc très difficiles à traiter). Ils peuvent, en outre, nécessiter un prétraitement, notamment par lavage des résidus pour en extraire la partie saline (Hollander *et al.*, 1995).

4.4. MÉTHODES DE DÉCONTAMINATION DES RCPA

Les technologies discutées précédemment semblent peu efficaces à long terme puisqu'il s'agit juste d'immobiliser les contaminants dans une matrice solide qui risque de se désagréger et de libérer les contaminants dans l'environnement. D'autres études ont été réalisées pour évaluer la possibilité de décontaminer définitivement les cendres et d'extraire les métaux des cendres pour fin de valorisation ou de disposition.

4.4.1. Technologies de décontamination

Afin de rentabiliser les coûts prohibitifs de gestion, plusieurs études ont été effectuées sur la faisabilité de la récupération des métaux de valeurs contenues dans les cendres (Theis et Gardner, 1990). Oliver et Carey (1976a; 1976b) ont expérimenté un procédé d'extraction du phosphate et des métaux contenus dans des cendres issues de l'incinération de boues d'épuration. Le procédé consiste en une acidification avec du H₂SO₄ (60%) puis

récupération des métaux par électroplacage. Les résultats de cette étude ont montré que seuls les phosphates représentaient une valeur importante, mais qu'ils sont présents en faibles teneurs dans les cendres de déchets municipaux (Theis et Gardner, 1990). Aussi, il est très difficile de récupérer les métaux par électroplacage puisqu'il faut extraire sélectivement le Pb, le Zn, le Cd, le Ni et le Cu en présence d'une quantité importante de fer lequel peut causer de sérieux problèmes.

D'autres procédés utilisant la lixiviation acide pour dissoudre les métaux contenus dans les résidus du système d'antipollution ont été développés par Frey (1996) et Vehlow et Vogg (1987). Le procédé utilise l'eau acide générée par le système « *wet scrubber* » pour l'extraction des métaux. Le système « *wet scrubber* » est un système antipollution dans lequel les gaz de combustion rentrent en contact avec de l'eau, ce qui augmente son acidité. Ces procédés présentent deux problèmes. Premièrement les « *wet scrubber* » ne sont utilisés que dans 6,4% des installations aux États-Unis (Berenyi, 1996), ce qui limite le potentiel d'utilisation de ce procédé. Deuxièmement, les auteurs ne démontrent pas l'efficacité du procédé puisque les cendres traitées doivent être retournées dans la chambre à combustion où elles se combinent aux cendres de grilles profitant ainsi de l'effet de dilution pour contourner le problème.

Un procédé de biolixiviation a été développé par Brombacher *et al.* (1998) et consiste en l'exploitation d'un mélange de bactéries *Acidithiobacillus thiooxidans* qui produisent de l'acide sulfurique et de *Acidithiobacillus ferrooxidans* qui oxydent également l'ion ferreux en ion ferrique. La production de l'acide sulfurique entraîne une baisse du pH et ainsi une solubilisation des métaux. Comme prétraitement, un lavage des cendres est effectué pour enlever tous les composés solubles dans l'eau. Cependant, une grande partie du Pb est lixiviée au contact de l'eau surtout à pH basique. Aussi, les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants en ce qui concerne l'enlèvement du Pb qui est pourtant un métal très problématique dans les cendres. Il est à noter que cette étude a été réalisée seulement à l'échelle du laboratoire.

L'utilisation de plusieurs agents chimiques stabilisants a fait l'objet de diverses investigations. Ainsi, Lundtorp *et al.* (2002) ont utilisé le sulfate de fer mélangé en

solution avec les RCPA, après oxydation, le fer ferreux se transforme en oxydes de fer enfermant dans leurs structures des métaux lourds. La libération du Pb a été diminuée d'un facteur allant jusqu'à 36 000. Ce genre de système utilisant un filtrant d'oxydes de fer a déjà été utilisé par Benjamin *et al.* (1996) pour l'enlèvement des métaux lourds des effluents. Ecke *et al.* (2003) et Shimaoka *et al.* (2002) ont proposé une carbonatation des RCPA par une humidification puis une exposition des RCPA au CO₂. Ce procédé permet une diminution de deux fois de la solubilité du Pb qui se trouve emprisonné dans les structures de silicates de calcium hydraté ou d'alumino-silicates de calcium hydratés composés de gypse. Ce procédé peut être utilisé comme un prétraitement à l'enfouissement. Une autre voie exploite comme agent chimique stabilisant le sulfure de sodium (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 (Theis et Gardner, 1990; Frey, 1996; Janos *et al.*, 2002; Nugteren *et al.*, 2002; Youcai *et al.*, 2002).

4.4.2. Procédé développé à l'INRS-Eau

L'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-Eau), maintenant l'INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE), et Alex Cendre inc. en collaboration avec Environnement Canada ont réalisé un projet de développement et de démonstration technologique de la décontamination des RCPA d'incinérateurs. Ce projet comprenait une phase de laboratoire et une phase à l'échelle semi-industrielle au cours de laquelle plus de 13 t.m. de RCPA provenant de l'incinérateur de la Communauté Urbaine de Québec (CUQ) ont été décontaminées. Le traitement des cendres comprend, dans un premier temps, une série de lavages basiques dans un réacteur agité (Figure 4). Après chacun de ces lavages, les RCPA sont séparées par décantation du surnageant contenant les métaux. Les RCPA subissent par la suite une série de lavages acides. Encore une fois, les RCPA sont décantés après chacun des lavages. Les surnageants des lavages acides et

basiques sont tous les deux envoyés dans un même réacteur où ils sont soumis à une précipitation métallique. Les effluents du réacteur servant à la précipitation sont conformes aux normes environnementales et sont évacués dans les égouts. Le précipité métallique est filtré et séché. Le filtrat, qui est aussi conforme aux normes environnementales, est également évacué dans les égouts. Les RCPA filtrés et décontaminés sont envoyés pour fins d'utilisation ou de disposition. Différents usages sont à envisager pour les RCPA décontaminées, notamment leur utilisation dans l'industrie de la brique et du ciment.

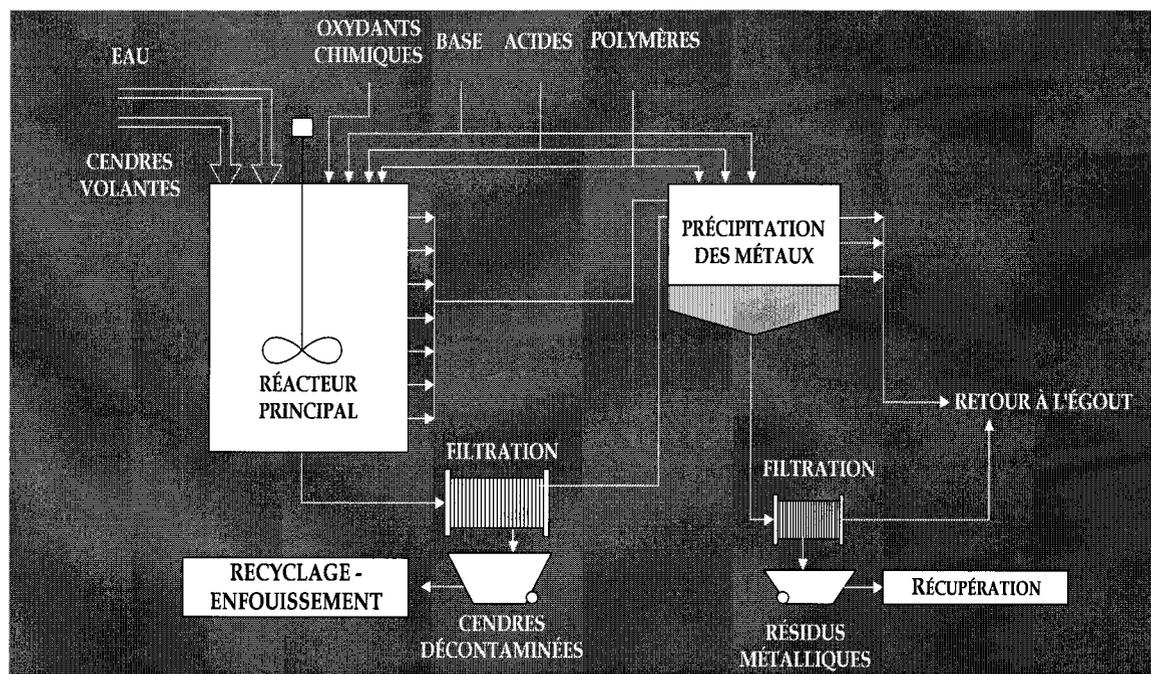


Figure 4 Schéma global du procédé de décontamination des RCPA développé à l'INRS-Eau

4.5. ENLÈVEMENT DES MÉTAUX DES EFFLUENTS

Ils existent un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels. Ces procédés peuvent être regroupés arbitrairement en sept catégories distinctes (Blais *et al.*, 1999):

- Précipitation et coprécipitation ;
- Électrodéposition et électrocoagulation ;
- Cémentation ;
- Séparation par membranes ;
- Extraction par solvant ;
- Échange d'ions ;
- Adsorption et biosorption.

Plusieurs de ces procédés de traitement des effluents sont issus directement des technologies employées dans l'industrie primaire ou de transformation des métaux. Ces technologies se doivent donc d'être adaptées aux caractéristiques spécifiques des effluents à traiter. D'autres techniques, permettant ou non une récupération sélective des métaux, ont été élaborées plus spécifiquement pour le traitement des effluents.

4.5.1. Précipitation et coprécipitation

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux industrielles (Wei et Basu, 1990). Le traitement le plus utilisé lorsqu'un recyclage des métaux n'est pas souhaitable est le traitement à la chaux (Dean *et al.*, 1972). Les métaux solubles se séparent et se concentrent sous formes d'hydroxydes métalliques insolubles.

Dans les cas des effluents fortement acides et contenant des sulfates, l'emploi d'agents alcalins usuels tels que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entraîne la formation de quantités importantes de précipités secondaires ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) augmentant considérablement la quantité des boues métalliques à gérer (Blais *et al.*, 1999 ; Couillard et Mercier, 1992). De même, ces précipités peuvent dans certains cas déstabiliser le précipité primaire métallique en introduisant la formation de colloïdes, qui rendent difficiles l'étape de séparation solide / liquide.

La coprécipitation est souvent un moyen efficace pour l'enlèvement des métaux dans les effluents. Un métal souvent utilisé pour la coprécipitation est le fer, celui-ci est ajouté sous forme de FeCl_3 ou de FeSO_4 . Les hydroxydes de fer ainsi formés entraînent par coprécipitation les autres métaux comme l'ont démontré les études de Patterson (1988). Les sels d'aluminium peuvent aussi être employés pour la coprécipitation des métaux.

Le procédé de traitement des cendres de l'incinérateur de la CUQ, développé à l'INRS Eau utilise en effet une étape de précipitation métallique réalisée par ajustement de pH à la chaux laquelle génère des quantités importantes de résidus à gérer.

4.5.2. Électrodéposition et électrocoagulation

L'électrodéposition est une technologie bien établie et largement employée dans les industries minière et métallurgique, de transformation des métaux, d'électronique et électrique pour l'enlèvement des métaux en solution (Brooks, 1991). Plusieurs métaux présents dans les effluents peuvent être récupérés par électrodéposition utilisant des anodes solubles dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn. L'électrodéposition s'applique pour un effluent ayant une contamination simple (un seul métal) avec une concentration d'au moins 1% massique (Brooks, 1991). Ceci limite la possibilité de tester une telle technologie sur le traitement des effluents issus des lavages des différents types de RCPA. En plus, le coût lié à l'application de cette technique ne peut être justifié dans le cas de traitement des surnageants des RCPA.

L'électrocoagulation est une autre approche utilisant un courant électrique afin d'enlever plusieurs métaux en solution. En fait, les systèmes de traitement par électrocoagulation

peuvent être efficaces pour enlever les solides en suspension, les métaux dissous, les tannins et les colorants. Contrairement aux procédés d'électrodéposition, l'électrocoagulation s'applique principalement à des effluents faiblement chargés en métaux, soit habituellement des concentrations inférieures à 200 mg L⁻¹.

4.5.3. Cémentation

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (ex. Oxydation du fer métallique (Fe⁰) en Fe²⁺) en remplacement d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (ex. réduction du Cu²⁺ en Cu⁰). Le cuivre présente le métal le plus fréquemment séparé par cémentation. Toutefois, les métaux précieux (Ag, Au et Pd) aussi bien que As, Cd, Ga, Pb, Sb et Sn, peuvent également être récupérés par cette manière. Les métaux utilisés pour la cémentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70% à plus de 99% selon les systèmes de traitement des effluents considérés (Brooks, 1991).

4.5.4. Séparation par membranes

L'osmose inverse et l'électrodialyse sont deux procédés utilisant des membranes semi-imperméables applicables à la récupération des ions métalliques. Dans le cas de l'osmose inverse, le taux d'enlèvement se situe habituellement entre 95% et 98% avec une membrane à base d'acétate de cellulose (Brooks, 1986).

En électrodialyse, les membranes (alternances de membranes cationiques et anioniques) sélectives s'insèrent entre les électrodes dans des cellules électrolytiques. Un courant électrique continu fait migrer les ions pour permettre la récupération des métaux. Le polystyrène sulfoné constitue généralement les membranes sélectives aux cations.

Les techniques de séparation par membranes se prêtent bien aux solutions diluées comme les eaux de rinçage. Ce qui fait qu'elles ne peuvent être envisageables pour le traitement des surnageants recueillis des lavages des différents types de RCPA. Les membranes sont, dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par

corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination de particules en suspension, lesquelles bloquent la surface de la membrane (Brooks, 1991).

4.5.5. Extraction par solvant

L'industrie métallurgique utilise l'extraction par solvant depuis de nombreuses années pour un large domaine de séparations. Cette technique est aujourd'hui employée pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées contenant notamment : Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Mo, U, Va, Zn, etc. La séparation se réalise en contact avec une phase organique immiscible pour former des sels ou des composés complexés (liés), lesquels donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et organique. La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide dilué ou encore, par la précipitation des métaux directement dans la phase organique. L'enlèvement non sélectif de contaminants métalliques dans des solutions aqueuses peut être obtenu avec toute une gamme de réactifs organiques.

L'extraction par solvant, avec une variété de réactifs organiques permet la récupération totale, ou sélective dans certains cas, des métaux présents dans des effluents mixtes. Toutefois, l'utilisation d'un solvant organique nécessite une gestion et une régénération de ce dernier pour éviter des pertes et ainsi des coûts élevés en produits chimiques.

4.5.6. Échange d'ions

Les échangeurs d'ions sont de substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements. Les premiers échangeurs d'ions utilisés étaient des substances naturelles à base de silico-aluminates (zéolites, argiles, etc.).

De nos jours, les échangeurs d'ions les plus utilisés, appelés aussi résines, sont principalement de nature organique. Pour l'extraction des métaux, le transfert de cations de la solution se fait habituellement avec le groupement sulfonique ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) d'une

résine en polystyrène, ou encore, par une résine chélatante avec groupement iminodiacétique (Duyvesteyn, 1998; Hayes, 1985; Vater *et al.*, 1990). La régénération de la résine s'effectue avec un traitement à l'acide (Brooks, 1986).

L'échange d'ions a récemment reçu une attention considérable pour la séparation et la concentration d'une variété de métaux des eaux usées. Les développements touchent surtout l'industrie du placage et de transformation des métaux pour l'enlèvement du chrome, du cobalt, du cuivre, du cadmium, du nickel, du fer et du zinc. Ils existent toute une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché (Amberlite, Duolite, Dowex, etc.) présentant des caractéristiques distinctes et pouvant être utilisées pour le traitement de différents types d'effluents contaminés en métaux. L'article présenté par Duyvesteyn (1998) fait état des développements relativement récents en matière de résines échangeuses d'ions.

4.5.7. Adsorption

L'utilisation d'un adsorbant pour enlever une substance ciblée dans une solution est nommée adsorption, lequel est une adhésion des molécules ou des particules sur la surface de l'adsorbant solide. De fait, l'adsorption, soit l'augmentation de la concentration d'un composé à l'interface solide-liquide, est à la base de la plupart des procédés chimiques de surface. Ainsi, l'adsorption influence la distribution des composés chimiques entre la phase aqueuse et la phase particulaire. De même, elle affecte les propriétés électrostatiques des particules suspendues et des colloïdes comme leur tendance à s'agréger et à s'attacher (coagulation, sédimentation, filtration). Enfin, l'adsorption agit également sur la capacité réactive des surfaces. En effet, les propriétés d'une surface sont déterminées par les espèces présentes et leurs identités structurales.

Les réactions d'adsorption peuvent être étudiées principalement en termes d'interactions intermoléculaires entre une phase aqueuse et une phase solide. En effet, dans tous les solides ou liquides, les atomes de surface sont sujets à des forces d'attractions normales vers les surfaces planes. Ces forces sont simplement des extensions des forces agissant avec le corps d'une substance (Faust et Aly, 1999). Le processus d'adsorption permet de rétablir la balance de force et comporte une diminution de l'énergie libre du système. Par

ailleurs, les processus d'adsorption sont soit physiques ou chimiques selon la nature des forces impliquées.

Ainsi, l'adsorption physique sur un solide est attribuée aux forces d'interaction entre la surface solide et la molécule adsorbée et ce, d'une façon similaire aux forces de van der Waals pour les molécules. Quant à elle, l'adsorption chimique est une interaction conduisant à des énergies d'adsorption approchant celle de la liaison chimique et elle implique le transfert d'électrons et la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et la surface du solide. Les molécules adsorbées sont alors localisées sur des sites spécifiques et ne sont pas libres de migrer à la surface (Faust et Aly, 1999). Enfin, les phénomènes d'adsorption sont dépendants des conditions expérimentales imposées dont le pH, les concentrations en métaux, les concentrations de ligands, la compétitivité entre les divers ions et la taille des particules (Bailey *et al.*, 1999).

D'autre part, le phénomène d'échange ionique au sens large correspond au remplacement d'un ion fixé sur un solide par un autre en solution. Au sens restrictif, le terme « échange ionique » est utilisé pour caractériser le remplacement d'un ion adsorbé mais facilement échangeable par un autre. Conséquemment, les phénomènes d'adsorption étudiés par de nombreux chercheurs pour récupérer les métaux en solution font appel à l'adsorption elle-même ainsi qu'à des procédés d'échange ionique. À titre d'exemple, l'adsorption d'un ion métallique à la surface d'un adsorbant peut s'accompagner de la mise en solution d'autres ions comme le sodium, le calcium, le magnésium et le potassium (Meunier *et al.*, 2003a).

4.5.7.1. Biosorption

Les méthodes biologiques de récupération de métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante ou morte et/ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur la surface externe des cellules microbiennes (Jalali *et al.*, 2002). La capacité de fixation des métaux de divers types de biomasses (bactéries, levures, moisissures, algues marines et d'eaux douces) a été étudiée. Divers biosorbants

commerciaux performants ont même été proposés, tels que le BIO-FIX, le AMT-BIOCLAIM et l'AlgaSORB (Brierley, 1990 ; Brierley et Brierley, 1993 ; Darnall *et al.*, 1989 ; Jeffers et Corwin, 1993).

D'excellents articles de synthèse et ouvrages de base traitant de la biosorption des métaux ont été préparés (Gadd, 1990; Volesky, 1990; Volesky et Holan, 1995). De même, un ensemble de considérations techniques et économiques inhérentes aux choix et à l'utilisation des biosorbants a été discuté par Atkinson *et al.* (1998).

Il ressort que le développement d'un système performant de récupération des métaux par biosorption dépend principalement de la capacité de fixation, des rendements de récupération et de la sélectivité du biosorbant considéré. De plus, les propriétés régénératives et de ré-utilisation de la biomasse, ainsi que son coût d'acquisition et d'immobilisation dans une matrice ou un support facilement récupérable, sont des facteurs également très importants. Les agents immobilisants ou matrices les plus couramment employés sont l'alginate, la polyacrylamine, le polysulfone, le gel de silice, la cellulose et la glutaraldéhyde (Atkinson *et al.*, 1998).

4.5.7.2. Déchets forestiers

Les résidus de coupes et de transformation du bois représentent l'une des principales biomasses étudiées pour l'adsorption des métaux en raison de leur grande disponibilité et de leur faible coût (Bailey *et al.*, 1999 ; Fiset *et al.*, 2000). L'utilisation d'écorces de bois telles que les écorces de pin, de chêne ou d'épinette pour enlever des métaux en solution a été rapportée par divers chercheurs (Randall et Hautela, 1975; Fujii *et al.*, 1988; Gaballah *et al.* 1997; Al-Asheh et Duvnjak, 1998). De fait, les écorces naturelles ou traitées chimiquement ont été étudiées pour l'enlèvement des métaux (Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, U, Cr et Hg) par les principales espèces suivantes : *Acacia arbica* (Kumar et Dara, 1980), *Sequoia sempervirens* (Randall *et al.*, 1974), *Pinus palustris* (Henderson *et al.*, 1977).

De plus, les sciures naturelles ou traitées chimiquement de différentes espèces d'arbres ont aussi été étudiées pour l'enlèvement de divers métaux en solution dont le Cu, le Cd, le Pb, le Ni, le Cr (Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$), le Hg et le Zn. Les travaux de recherche ont porté

principalement sur les sciures des espèces suivantes : sapin rouge (*Abies magnifica*) (Bryant *et al.*, 1992), manga (*Mangifera indica*) (Ajmal *et al.*, 1996; 1998), tilleul (*Tilia americana*) (Holan et Volesky, 1995), épinette (*Picea engelmannii*) (Holan et Volesky, 1995), pin (*Pinus roxburghii*) (Chatterjee *et al.*, 1996), cèdre (*Cedrus deodara*) (Chatterjee *et al.*, 1996), teck (*Teca*) (Shukla et Sakhardande, 1990), akamatsu (*Pinus desiflora*) et buna (*Fagyas crenata*) (Morita *et al.*, 1987), ainsi que *Bassia latifolia* (Vaishya et Prasad, 1991).

4.5.7.3. Déchets de l'industrie agro-alimentaire

La production de produits alimentaires implique inévitablement la génération de sous-produits. En fait, la génération de sous-produits débute avec le traitement même des fruits de la récolte telle la préparation des céréales qui laissent des déchets comme les enveloppes de riz et de maïs, les coques d'avoine et les pailles ou bien encore la décortication des noix et graines où l'enveloppe protectrice est retirée et, enfin, la transformation de la canne à sucre où de grandes quantités de bagasse sont produites. Il y a également une production de déchets lors de l'usinage où le son est retiré afin de produire des grains blancs ou de la farine; où les pelures, cosses et noyaux sont enlevées des fruits et légumes et où les trimures de viandes et de poissons s'accumulent (Meunier, 2002).

Plusieurs sous-produits agro-alimentaires disponibles en grandes quantités ont donc été étudiés pour leur aptitude à adsorber les métaux. Par exemple, des travaux de recherche ont porté sur la capacité de fixation des métaux des écailles d'arachides (Ferro-Garcia *et al.*, 1988 ; Randall *et al.*, 1975; 1978), des écailles de cacao (Meunier *et al.*, 2003a,b,c, 2004), des noix de coco (Espinola *et al.*, 1998 ; Macchi *et al.*, 1986 ; Quek *et al.*, 1998), des coques de noisettes (Cimino *et al.*, 2000), des résidus de maïs (Bosinco *et al.*, 1996), de la pelure d'oignons (Kumar et Dara, 1980, 1982), des déchets de riz (Marshall *et al.*, 1993; Tiwari *et al.*, 1995 ; Khalid *et al.*, 1998), de la pulpe de betterave à sucre (Dronnet *et al.*, 1997), des résidus de transformation d'olives (Gharaibeh *et al.*, 1998), des feuilles de thé et de la poudre de café (Orhan et Buyukgungor, 1993), ainsi que des résidus de canola (Al-Asheh et Duvnjak, 1996).

4.5.7.4. Minéraux et résidus inorganiques

D'autres composés naturels comme les argiles et les minéraux possèdent de bonnes propriétés d'adsorption des métaux lourds. Ainsi, les zéolites, les silicates et les oxydes d'aluminium ont été utilisés pour enlever les métaux lourds dans les effluents industriels et pour immobiliser les métaux dans les sols pollués (Garcia-Sanchez *et al.*, 1999 ; Lothenbach *et al.*, 1997). Plusieurs chercheurs ont aussi utilisé des oxydes de fer pour adsorber les métaux lourds dans des effluents industriels ou des eaux usées (Benjamin *et al.*, 1996 ; Edwards et Benjamin, 1989 ; Mayenkar et Lagvankar, 1984). Divers autres matériaux inorganiques ont aussi été proposés pour la récupération des métaux en solution dont le gravier ou la brique broyée (Aziz et Smith, 1992), les cendres volantes de bagasse (déchets ligneux de la canne à sucre) (Gupta *et al.*, 1998), les fibres de titane hydratée (Fuijiki *et al.*, 1985), le ciment Portland (Taguchi, 1986), l'hydrotalcite (Sood, 1988), le xanthate de cellulose (Tiravanti *et al.*, 1988) ou la lignite (Saleeva et Kydynov, 1989).

4.5.7.5. Autres déchets naturels et industriels

D'autres types de rejets ont été évalués pour adsorber les métaux lourds présents dans des effluents. Ainsi, les matériaux fibreux contenant de la kératine, comme la laine et les poils (ou cheveux), sont reconnus pour leur capacité à adsorber les ions métalliques lorsqu'ils sont dans leur état natif ou lorsqu'ils sont chimiquement modifiés (Kulkarni et Rane, 1980 ; Tan *et al.*, 1985).

De même, la chitine et le chitosan, des polymères naturels présents en grande quantité dans la paroi cellulaire de moisissures et dans les carapaces de crustacées, possèdent également d'excellentes propriétés de fixation des métaux (Maruca *et al.*, 1982 ; McKay *et al.*, 1989 ; Saucedo *et al.*, 1992, 1993; Guibal *et al.*, 1993).

4.6. ADSORPTION DES MÉTAUX SUR LA MOUSSE DE TOURBE (MT)

La MT est un matériau naturel dont les propriétés d'adsorption, de complexation et d'échanges cationiques sont largement exploitées dans le domaine du traitement des eaux usées (Couillard, 1994; Roberge *et al.*, 1999).

4.6.1. Origine de la MT

La MT de sphaigne est une plante qui s'accumule dans les tourbières marécageuses pour former une masse semblable aux mousses. Le processus de formation de la MT commence par une décomposition très lente, et sur des périodes de milliers d'années, des feuilles d'arbres et de toutes sortes de plantes dans des marais et peut former une couche de 1 à 6 m d'épaisseur. La nature de la MT et sa composition dépendent de plusieurs facteurs comme la nature de la végétation, les conditions climatiques, l'acidité de l'eau et du degré de métamorphose.

4.6.2. Réserves de MT

Les tourbières constituent une portion significative de la surface du sol dans plusieurs régions du monde (Tableau 7), avec des ressources totalisant environ mille M t.m. Le plus grand dépôt de MT se trouve dans l'hémisphère Nord, particulièrement en ex. URSS, mais des réserves significatives ont été découvertes au Brésil, en Indonésie et dans les régions subtropicales (Spedding, 1988).

Tableau 7 **Distribution des ressources de la MT dans le monde (Mckay, 1996)**

Pays	Aire (M Ha)	Poids sec (M t.m.)
Canada	150	600
États-Unis	59,6	239
Finlande	10,4	41,6
Suède	7,00	28,0
Norvège	3,00	12,0
Ukraine	1,58	6,32
Irlande	1,18	4,72
Allemagne	1,11	4,44
Islande	1,00	4,00
Hollande	0,28	1,12
Japon	0,25	1,00
Afrique	3,80	15,2
Chine	4,16	12,6
Indonésie	17,0	68,0
Malaisie	2,50	10,0
Amérique centrale	2,89	11,6
Amérique du sud	6,18	24,7

4.6.3. Structure de la MT

La MT est un matériel très complexe constitué majoritairement de lignine et de cellulose. Ces derniers, et spécialement la lignine et l'acide humique, portent des groupements fonctionnels polaires comme les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les hydroxydes phénoliques et les éthers, lesquels sont impliqués dans les liaisons chimiques (Brown *et al.*, 2000). L'observation au microscope de la MT montre que cette dernière présente une structure cellulaire. Les caractéristiques polaires de la MT

sont responsables du potentiel spécifique élevé d'adsorber les solides dissous tels que les métaux et les molécules organiques polaires. Ces propriétés par conséquent ont porté à examiner le potentiel de la MT comme agent de purification des eaux usées contaminées en métaux dissous.

4.6.4. Utilisation de la MT comme matériau adsorbant

Plusieurs études confirment la capacité naturelle des tourbières à retenir les métaux lourds (Brown *et al.*, 2000). Le traitement des eaux usées en utilisant les tourbières a aussi été bien étudié. Ainsi, en Hongrie, les tourbières ont été utilisées pour traiter des eaux usées municipales. Il a été montré que 92,2 à 99,4% de phosphore, 40,5% de potassium, ainsi que les métaux lourds ont été fixés par la MT (Toth, 1980).

En général, après l'étude des constituants des tourbières, une attention particulière a été portée sur le potentiel de la MT comme étant un adsorbant commercial pour l'enlèvement des métaux toxiques des eaux contaminées. Plusieurs études ont confirmé le potentiel de la MT à capturer les métaux dissous, la matière organique, les huiles et les odeurs des effluents industriels et domestiques tout aussi bien que les déversements d'huiles et les eaux contaminées par les huiles (Malterer *et al.*, 1996). Chaney et Hundemann (1979) ont reporté que la MT de sphaigne est opérante pour l'enlèvement du Cd d'un effluent simulé d'une industrie d'électroplacage. La concentration du Cd dissous dans l'effluent est passée en général, d'environ $560 \mu\text{g L}^{-1}$ à $< 3 \mu\text{g L}^{-1}$. Sharma et Forster (1993) ont trouvé que la MT est également efficace pour l'enlèvement du chrome hexavalent des solutions aqueuses. Leslie (1974) a étudié le traitement d'un effluent d'une teinturerie en utilisant le système de traitement de Hussong / Couplan, lequel utilise la MT. Des pourcentages d'enlèvement supérieurs à 99% ont été obtenus pour le Cd, Cr (III et VI), Cu, Fe, Pb, et Ni et de 98% pour le Zn. Zhipei *et al.* (1984) ont traité des eaux usées avec différentes variétés de MT chinoises. Les rendements obtenus oscillaient entre 35 - 100% pour le Pb, 34 - 98% pour le Cd, 21 - 96% pour le Ni et entre 17 - 97% pour le Zn. Lors d'études en colonnes, Shiskowski et Viraraghavan (1993) ont trouvé que 300 mm de MT sont efficaces pour enlever environ 95% de Cr alors que 500 mm de MT peuvent enlever environ 96,6% (la concentration de l'effluent est située entre 0,348 et $0,619 \text{ g L}^{-1}$).

Gossett *et al.* (1986) ont noté que l'efficacité d'enlèvement des métaux dans des solutions non-tamponées est significative dans un intervalle de concentrations de 0,01-1,0 mM. Ho et McKay (1999) ont également étudié l'enlèvement du Pb sur la MT.

Finalement, d'autres études ont été réalisées à l'INRS-ETE pour l'évaluation de l'efficacité de différents types d'adsorbants végétaux pour adsorber les métaux contenus dans des effluents industriels contaminés (Fiset *et al.*, 2002 ; Meunier *et al.*, 2002), des solutions synthétiques mono-métalliques ou multi-métalliques (Blais *et al.*, 2003), ou encore, des liquides ayant servi aux lavages de chaux usées de l'incinérateur de la CUQ lors de sa décontamination (Blais *et al.*, 2002a, b). Ces études ont, entre autres, démontré l'efficacité de la MT pour l'enlèvement du Pb à pH basique, alors que les écailles de cacao sont particulièrement efficaces pour l'adsorption du Pb à pH acide.

4.6.5. Effet du pH

Plusieurs chercheurs ont démontré que la capacité de la MT à retenir les cations est dépendante du pH de la solution. Coupal et Lalancette (1976) ont rapporté qu'en milieu basique (pH > 8,5) la mousse n'est pas très stable alors qu'en milieu acide (pH < 3), les métaux sont libérés de la MT. Bel'Kevich *et al.* (1972) ont obtenu des résultats en accord avec ces observations. La relation entre la capacité d'échange de la MT et le pH est linéaire sur un intervalle de pH 3 à 8 et dévie grandement de la linéarité dans la région alcaline. Cependant, les études effectuées à l'INRS-ETE par Blais *et al.* (2002a, b) ont montré que la MT est très efficace pour l'enlèvement des métaux lourds des lixiviats de chaux usées d'incinérateurs municipaux. Le pH de ces lixiviats se situe en général entre 11,5 et 13,0. Des rendements d'enlèvement d'environ 99% ont été obtenus pour le Pb.

4.6.6. Effet du traitement chimique

Pour caractériser les changements se produisant lors d'un traitement à l'acide sulfurique de la MT, des spectres infrarouges ont été obtenus par Smith *et al.* (1978). Les bandes carbonyles à 1730 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} augmentent significativement. Les spectres suggèrent qu'il se produise une oxydation et une sulfonation des sites. Cette conclusion est supportée par des analyses élémentaires des échantillons.

D'autres acides ont été essayés pour activer la MT; l'acide phosphorique, l'acide formique et l'acide nitrique par Smith *et al.* (1978). Le traitement à l'acide phosphorique augmente seulement la capacité effective du sodium de 50%. Les auteurs ont déterminé la capacité effective des métaux en passant une solution de chlorure de sodium au travers des colonnes étudiées. Après avoir rincé la colonne avec de l'eau distillée, l'effluent total de la colonne est titré. Les capacités sont déterminées en titrant les protons libérés. Alternativement, les ions retenus sur la colonne sont enlevés et quantifiés par polarimétrie. Les capacités effectives ne sont pas affectées par un traitement à l'acide formique. Les propriétés oxydantes de l'acide nitrique semblent trop fortes pour la matrice de la MT puisque cet acide peut décomposer la MT.

Lors des diverses études effectuées à l'INRS-ETE, différents traitements sur les adsorbants ont été testés comme le traitement acide (Blais *et al.*, 2003; Fiset *et al.*, 2002), la phosphorylation (Fiset *et al.*, 2002) et la phosphatation (Fiset *et al.*, 2002). De même, Blais *et al.* (2002a, b) et Hammy *et al.* (2001) ont effectué une comparaison de l'efficacité de la MT prétraitée et la MT n'ayant subi aucun prétraitement, pour fixer le Pb d'un lixiviat de chaux usées d'incinérateurs municipaux. Les résultats obtenus ont montré qu'il n'y a pas de différence appréciable dans les conditions testées.

4.6.7. Mécanismes de fixation

Les mécanismes selon lesquels les métaux sont adsorbés sur la MT sont matière à un véritable débat. Les diverses études réalisées ont abouti à plusieurs conclusions. Les variations des types de MT, la préparation de la MT, la méthodologie suivie ainsi que les métaux étudiés rendent la comparaison des résultats obtenus très ardue. Les hypothèses proposées incluent l'échange d'ions, l'adsorption à la surface, la chimisorption, la complexation et l'adsorption – complexation (Brown *et al.*, 2000).

Le mécanisme prévalant le plus communément supposé est l'échange d'ions. L'humification de la MT produit les acides humiques et fulviques. Les métaux réagissent avec les groupements carboxyliques et phénoliques de ces acides en libérant des protons, ou avec leurs sites d'anions en déplaçant le métal existant, à un pH suffisamment élevé (Crist *et al.*, 1996). Après l'étude portant sur le Ni, Ho *et al.* (1995), ont noté que quand

la concentration initiale augmente, le pH d'équilibre diminue. Ceci concorde avec les principes d'échange d'ions puisque plus les ions de nickel sont adsorbés sur la MT, plus il y a libération de protons et ainsi, diminution du pH. Wolf *et al.* (1977) discernent que plus la teneur initiale en ions Ca est élevée dans la MT, plus la sorption de certains métaux tels que le Pb, Cd, Cu et le Zn est favorisée, alors que l'augmentation de la concentration des ions Ca dans la solution réduit la sorption. Brown (1993) a étudié 17 types de MT et a trouvé une forte corrélation entre la fraction totale échangeable de Ca, de Mn et de Fe dans la MT, et la capacité de sorption des métaux lourds. Ceci laisse prévoir un mécanisme d'échange ionique entre les cations de la MT et les ions métalliques en solution.

D'autres études ont montré que la MT fixe les métaux par complexation, adsorption en surface et par chimisorption. Gosset *et al.* (1986) ont trouvé que, pour les cuvées de solutions de métaux étudiés, le nombre de protons libérés par cations fixés à la MT est toujours inférieur à 0,25. Ils ont conclu que dans de telles conditions, les réactions de complexation et d'adsorption en surface sont plus importantes que les réactions d'échange d'ions. Ho *et al.* (1995) ont étudié, en mode cuvée, la sorption du Ni sur de la MT et ont trouvé que les réactions de complexation et d'échange d'ions jouent un rôle important dans la sorption.

L'adsorption de surface (lien électrostatique) est un autre mécanisme selon lequel la MT adsorbe les ions métalliques. Ce mécanisme est une réaction de surface où les ions chargés positivement sont attirés par les sites de surface chargés négativement et ce, sans échange d'ions, ni d'électrons. L'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface spécifique des substances organiques. La MT a une surface spécifique supérieure à $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, et est très poreuse (95%) (Asplund *et al.*, 1976).

Chen *et al.* (1990) ont étudié la fixation de la MT en utilisant une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et ont trouvé que la quantité de Cu fixée est supérieure à la quantité des cations libérés, ce qui indique qu'un mécanisme autre que l'échange d'ions est impliqué. Aussi, une quantité non négligeable de NO_3 a été fixée sur la MT révélant probablement qu'une quantité équivalente de Cu a été fixée sur la MT, sous forme probable de complexe de

cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)^+$) pour équilibrer la charge négative des ions fixés. Le mécanisme de cette sorption a été nommé adsorption - complexation. Le degré selon lequel chacun des mécanismes affecte la fixation du Cu dépend de la concentration initiale de cuivre, du pH et du type de la MT.

La chimisorption est un autre mécanisme qui est évidemment impliqué dans la fixation métal - MT, ce type d'adsorption est très fort et implique l'échange d'électrons et pas d'ions. Sharma et Forster (1993) ont étudié la sorption du Cr hexavalent sur la MT et ont prouvé que le processus est très efficace à faible pH et que la liaison MT - Cr est tellement forte qu'une solution de 1 M de NaOH ne peut pas libérer plus de 50% du métal total adsorbé.

En 1966, Ong et Swanson ont approfondi leur étude sur la théorie qui présume que l'acide humique est le premier responsable de la fixation des métaux sur la MT et sur la lignine. Leur étude a été centrée sur la fixation du Cu sur la MT et la lignine et a prouvé que l'acide humique extrait de la MT et de la lignine est capable de complexer le Cu en solution. Cependant, la sorption du Cu par la MT et la lignine desquels l'acide humique a été enlevé n'a pas diminué mais a augmenté au contraire. Ainsi, le processus d'adsorption ne peut être seulement expliqué par la formation des complexes avec l'acide humique. L'augmentation de la sorption du Cu par la MT et la lignine desquels l'acide humique a été extrait peut être expliquée par l'augmentation de la surface spécifique dans la matière organique exposée à l'adsorption du métal. Ong et Swanson (1966) ont conclu que l'acide humique sous forme soluble est responsable de la fixation des métaux mais sous forme solide, il possède des propriétés différentes et peut jouer un rôle mineur dans le processus d'adsorption. En se basant sur toutes les recherches effectuées, il apparaît que la sorption sur la MT est régit par plusieurs mécanismes. Les mécanismes impliqués et leur degré d'importance dépendent du matériel et des méthodes utilisées.

4.7. ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'accumulation de la matière à l'interface solide-liquide est à la base de la plupart des réactions en surface. L'adsorption est souvent un processus décrit en terme d'isothermes. Ces derniers représentent la relation entre la concentration d'une substance en solution et

la quantité adsorbée à une température constante. Les isothermes sont souvent utilisés pour établir la capacité d'adsorption d'un adsorbant.

La détermination de la capacité de fixation des métaux se fait dans des conditions expérimentales différentes d'un chercheur à l'autre. La capacité de fixation s'exprime en terme de quantité de métal adsorbé par unité de masse d'adsorbant utilisé (ex. mg métal g⁻¹ adsorbant).

4.7.1. Isotherme de Langmuir

D'après Stumm et Morgan (1996), la plus simple hypothèse en matière d'adsorption est que les sites d'adsorption « S », à la surface d'un solide deviennent occupé par l'adsorbat de la solution « M ». En supposant une stoechiométrie 1 :1, on peut obtenir l'équation de Langmuir à partir de l'équilibre suivant :



Où « SM » représente l'adsorbat sur un site d'absorption. La constante d'équilibre pour la réaction [2] peut être représentée par la relation suivante :

$$[SM] / [S] [M] = b = \exp (-\Delta G^0 / RT) \quad [2]$$

Où « b » est la constante d'équilibre apparente de la réaction, « ΔG^0 » est la variation d'énergie libre standard pour la réaction, « R » est la constante des gaz parfaits et « T » est la température. En faisant l'hypothèse qu'il y a un nombre fini de sites d'absorption « S_T », l'expression ci-dessous peut alors être employée :

$$[ST] = [S] + [SM] \quad [3]$$

En combinant les équations [2] et [3], on obtient alors la relation mathématique suivante :

$$[SM] = b S_T [M] / (1 + b [M]) \quad [4]$$

En définissant la concentration de surface « q » par l'expression ci-dessous :

$$q = [S] / \text{masse d'adsorbant} \quad [5]$$

$$q_{\max} = [\text{ST}] / \text{masse d'adsorbant} \quad [6]$$

On obtient l'expression générale de l'équation de Langmuir :

$$q = q_{\max} b [M] / (1 + b [M]) \quad [7]$$

Les conditions pour la validité de cet isotherme d'adsorption sont les suivantes :

- L'équilibre s'établit jusqu'à la formation d'une monocouche ;
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents et la surface est uniforme ;
- L'adsorption d'une molécule à un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.

Le principal inconvénient associé à ce modèle est qu'il ne s'applique qu'à des milieux de même force ionique, pH et concentrations des ligands. Il fait l'hypothèse qu'il y a un seul type de sites d'adsorption, ce qui n'est toujours pas le cas. L'équation [7] indique que « q » approche « q_{max} » asymptotiquement lorsque la concentration à l'équilibre du métal tend vers l'infini. L'équation [7] peut également s'écrire sous forme linéaire :

$$1/q = 1 / q_{\max} + 1 / (b q_{\max} [M]) \quad [8]$$

Selon l'équation [8], l'ordonnée à l'origine permet de calculer « q_{max} » et la pente permet de déterminer la constante d'équilibre « b ».

4.7.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich, également largement utilisé pour décrire l'adsorption des métaux sur des matières végétales, est un modèle empirique dont la représentation mathématique est la suivante :

$$q = m [M]^n \quad [9]$$

Où « q » est la quantité d'adsorbat associé à l'adsorbant, « m » réfère à la constante de Freundlich qui est reliée à la force de liaison, « M » est la concentration totale de

l'adsorbat en solution, « n » est la mesure de la non linéarité impliquée due à la distribution des forces de liaisons. L'équation est applicable pour des solides présentant plusieurs types de sites d'adsorption et est également généralement utilisable pour des solides ayant une surface hétérogène. Lorsque $n=1$, tous les sites sont semblables et l'isotherme de Freundlich se ramène à un isotherme de Langmuir pour lequel $q_{\max} \rightarrow \infty$.

5. DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE

Le présent chapitre regroupe les informations relatives aux différentes techniques utilisées et aux différents essais réalisés pour la décontamination des RCPA dans le cadre de la présente étude.

5.1. ÉCHANTILLONNAGE DES RCPA

Les RCPA utilisés pour les divers essais ont été prélevés à l'incinérateur de la ville de Québec. Dans le cadre de cette recherche, des travaux ont été effectués avec des échantillons de **chaux usées (CUS)**, de **cendres d'électrofiltres (CEL)** et d'un **mélange (MEC) de CEL et de chaudières (CCH)**. Les RCPA ont été prélevés dans des barils en métal de 210 L couverts d'une couche de peinture de protection à l'intérieur.

Pour l'échantillonnage des RCPA à l'incinérateur, les MEC ont été pris au-dessous de la sortie d'une chute juste à côté des fours. Les électrofiltres se terminent aussi en forme de pyramide inversée et les cendres tombent sur un convoyeur fermé à la pointe de cette pyramide inversée. Lorsque la trappe du convoyeur est ouverte, les CEL tombent directement dans les barils. Le prélèvement des CUS a été fait par une valve sur le silo de stockage qui sert à charger les camions de CUS. Le boyau d'un aspirateur industriel a été inséré par cette valve et a permis de remplir ainsi les barils.

L'échantillonnage des RCPA ne présentait pas de difficultés ni de particularités. Du fait de la petite taille des particules composant les résidus, un prélèvement de quelques kilogrammes suffit pour avoir un échantillon représentatif de la production de RCPA en cours par l'incinérateur de déchets municipaux.

5.2. MOUSSE DE TOURBE (MT)

L'adsorbant utilisé lors de cette recherche était la **MT blonde de sphaigne** provenant de la compagnie Premier Horticulture (Rivière-du-Loup, Québec). Les teneurs en métaux, après digestion totale de la MT, sont données au Tableau 8.

Tableau 8 Teneurs en métaux dans la MT (mg kg⁻¹)

Eléments	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
MT	2,48	1,08	0,00	0,01	0,00	1,22	1,56	0,04	0,52	0,01	0,02	0,01

Aucun pré-traitement de cette MT n'a été effectué avant son utilisation. Un prix budgétaire de 169 \$ t.m.⁻¹, obtenu de Premier Horticulture, a été retenu pour l'évaluation des coûts d'acquisition de cet adsorbant pour une éventuelle application industrielle.

5.3. CARACTÉRISATION DES DIFFÉRENTS TYPES DE RCPA

La caractérisation des différents types de RCPA utilisés a consisté tout d'abord en une digestion chimique suivie d'une analyse de la composition chimique par ICP-AES, puis en une analyse granulométrique et granulochimique. Ensuite, une caractérisation minéralogique a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). La détermination des différentes phases cristallines a été effectuée par diffraction des rayons X.

5.3.1. Analyse de la composition chimique

Les échantillons représentatifs qui ont fait l'objet des différentes analyses de caractérisation ont été obtenus après une opération d'homogénéisation qui consiste en la fragmentation des différents types de RCPA à l'aide d'un rifleur pour minimiser les risques d'erreur sur la composition des échantillons liés à leur hétérogénéité. Ces échantillons sont exempts de toute agglomération et gros débris. Trois échantillons ont été récupérés pour chaque type de RCPA après la fragmentation. Ces échantillons ont subi une digestion totale, puis une analyse du contenu en métaux.

5.3.2. Analyse granulométrique

5.3.2.1. Analyse au Microtrac

L'échantillon à analyser consistait en une suspension dans un liquide issu d'une fraction de particules fines circulant de façon continue au travers une cellule de verre. Un faisceau laser parallèle de faible énergie éclaire la cellule de verre et les rayons qui la traversent sont concentrés vers un détecteur électronique par un système optique convergent. Les valeurs d'illumination lues par le détecteur avec et sans échantillon sont traitées à l'aide d'un algorithme qui calcule les résultats sous forme de pourcentages cumulatifs de particules plus petites que certains diamètres pré-définis. Par cette méthode, il est possible de mesurer des particules dont le diamètre est aussi petit que 0,1 μm . L'analyse granulométrique par Microtrac a été effectuée par le laboratoire d'analyse du COREM (Sainte-Foy, QC). Selon l'information désirée, les liquides utilisés sont soit l'éthanol pour avoir la distribution granulométrique des échantillons secs ou l'eau pour avoir la distribution d'un échantillon ayant subi une lixiviation d'une heure. Ceci est valable pour tous les types de RCPA.

5.3.2.2. Tamisage conventionnel à sec

Lors de cet essai de tamisage conventionnel à sec, une série de tamis sélectionnés soient 45, 53, 75, 125, 180 μm et 1 mm pour les CUS et 53, 75, 125, 180 et 425 μm pour les CEL et les MEC, a été empilée verticalement selon une taille des ouvertures de tamis qui décroît de haut en bas. Les échantillons de cendres, préalablement séchés dans l'étuve à 40 C pendant 24 h, ont été introduits sur le tamis du haut et la colonne de tamis entière a été soumise à un mouvement de secousses horizontales grâce à un appareil de tamisage Rapcorp. Une masse initiale de 250 g de chaque type de RCPA a été utilisée pour ces essais. Toutes les fractions retenues sur les différents tamis ainsi que celle recueillie dans le bas de la pile ont été pesées séparément.

5.3.3. Granulochimie

Pour chaque type de cendres étudiées, un échantillon de chaque fraction granulométrique récupérée après le tamisage à sec a subi une digestion totale et après une analyse de métaux des différentes digestions obtenues, ce qui permet de connaître la composition chimique.

5.3.4. Microscope électronique à balayage

Un MEB de marque Jeol (modèle 840A) a été utilisé pour identifier et caractériser un grand nombre de particules plombifères présentes dans les RCPA. La surface entière des lames a été balayée en mode ERD (électrons rétrodiffusés) afin de repérer les particules plombifères. Une analyse des rayons X par spectromètre en énergie dispersive (SDE) a permis de vérifier la présence des particules plombifères dans les RCPA et d'identifier la plupart des éléments présents. Lors de leur préparation, les échantillons ont été recouverts d'or-paladium afin de faciliter l'observation des carbonates. Les lames utilisées ont été préparées par M Jean-Claude Bérubé de l'INRS-Géoresources sans utilisation d'eau, afin d'éviter la solubilisation des sels présents dans les cendres. La taille des lames est d'environ 2,5 cm de largeur et de 4,5 cm de longueur. La préparation des échantillons a été réalisée en section polie afin de pouvoir effectuer une observation d'une section des particules de RCPA. L'investigation sur grains déposés n'a pas été réalisée puisqu'elle permet seulement de renseigner sur la composition à la surface des grains.

5.3.5. Analyse par diffraction des rayons X

L'identification des phases cristallines a été effectuée avec un diffractomètre des rayons X (DRX ; appareil Philips expert MPD). Un rayonnement électromagnétique au Cu longueur d'onde est $\text{CuK}\alpha_1 = 154,2 \text{ pm}$ est utilisé avec cette technique. Ce rayonnement X est produit par un bombardement électronique sur une cible appelée anticathode. Le faisceau de rayons X, après avoir subi divers traitements (monochromateur, etc.), converge vers l'échantillon plat où il est alors diffracté. Un compteur enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de

l'échantillon. Les analyses ont été réalisées sur des résidus n'ayant subi comme pré-traitement qu'un simple broyage, afin de diminuer l'erreur liée à l'échantillonnage.

5.4. DÉCONTAMINATION DES RCPA ET TESTS DE LIXIVIATION

Les essais de décontamination en milieu alcalin et en mode batch sont basés sur les conditions établies précédemment par Levasseur *et al.* (2003) et ont consisté à mettre en contact 1,0 kg de RCPA (CUS, CEL, MEC), avec 5 L d'eau de robinet (densité de pulpe de 20% p v⁻¹) pendant 1 h dans un réacteur de type cuve agitée maintenu à température ambiante (22 ± 2°C). Aucun ajout de base n'a été effectué à la suspension étant donné le caractère très basique des RCPA. La suspension a été effectuée dans une cuve en polypropylène de 10 L de capacité et a été mélangée avec un agitateur Caframo RZR50 muni d'une hélice en acier inoxydable (SS-316L) tournant à 500 rpm. Après cette étape de lixiviation, un ajout de Percol E10 (floculant polyacrylamide légèrement anionique, Ciba Specialty Chemicals Water Treatments, inc.) préparé à 1 g L⁻¹ et dosé à 8 mL par litre de lixiviat, était effectué afin de faciliter la séparation des RCPA. Les surnageants ont ensuite été totalement filtrés sous vide sur membrane Whatman no. 4 (porosité 20-25 µm, Whatman International Ltd, Maidstone, Angleterre). Les RCPA ont été replacés dans le réacteur, pour subir d'autres étapes de lixiviation en milieu basique. Des échantillons liquides (20 mL) ont été filtrés sous vide sur des membranes Whatman 934-AH (porosité 1,2 µm) avant leur analyse.

5.4.1. Test TCLP

Le test réglementaire TCLP a été appliqué sur les RCPA traités afin de vérifier le potentiel de relargage des métaux dans l'environnement suite à la disposition des RCPA par enfouissement sanitaire. En fait, le TCLP est un test de lixiviation qui utilise l'acide acétique et qui sert à simuler la génération de l'acide acétique dans un site d'enfouissement sanitaire lors de la décomposition anaérobie des déchets. Le test TCLP a été réalisé conformément à la méthode 1311 de la USEPA (USEPA, 2002). 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 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 $\text{pH} < 1$ ($5\% \text{ v v}^{-1}$).

5.4.2. Test à l'eau

Un test simple de lixiviation à l'eau a aussi été appliqué sur les RCPA traités afin d'évaluer le potentiel de lixiviation du Pb dans le cas où les RCPA seraient, accidentellement ou délibérément, mises en contact avec des pluies ou des eaux naturelles (Couillard *et al.*, 1997). Cette démarche repose aussi sur le fait que plusieurs communications scientifiques font état de l'inefficacité du TCLP pour évaluer la performance d'un procédé de traitement de résidus (Van der Sloot *et al.*, 1994). Le test à l'eau neutre consiste en une mise en contact de 50 g de solides des différents types de RCPA avec 1 L d'eau millipore, à pH neutre, pendant 18 h et sous une agitation de 30 rpm (Levasseur *et al.*, 2003). Des échantillons de lixiviats ont ensuite été prélevés, puis filtrés et acidifiés pour les analyses de métaux. Le pH du milieu a aussi été noté.

5.5. PROCÉDÉS DE LIXIVIATION ET ADSORPTION DU PB SUR MT

5.5.1. Essais de lixiviation et adsorption successive sans régénération de l'adsorbant

Les essais de lixiviation et adsorption ont consisté à mettre en contact 1,0 kg de RCPA (CUS, CEL et MEC), avec 5 L d'eau de robinet pendant 1 h dans un réacteur de type cuve agitée. L'homogénéisation de la pulpe était assurée à l'aide d'un agitateur mécanique muni d'une hélice axiale. Après cette étape de lixiviation, un ajout de Percol E10 (floculant polyacrylamide légèrement anionique) préparé à 1 g L^{-1} et dosé à 8 mL par litre de lixiviat, facilitait la séparation des RCPA. Le surnageant était ensuite pompé, puis mis en présence de la MT dans un réacteur agité pendant 1 h laissé à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Le mélange était ensuite filtré sur une membrane Whatman no. 4 et le liquide était remis en contact avec les mêmes cendres pour d'autres séries de lavage et d'adsorption.

Les séries d'essais ont été répétées trois fois successivement pour différentes concentrations d'adsorbant (5, 10, 15, 20 g L⁻¹). Des mesures de pH ont été effectuées à chaque 15 min et un volume de 15 mL a été prélevé, filtré et acidifié avec du HCl concentré à la même fréquence pour les mesures de métaux.

5.5.2. Essais de lixiviation et adsorption successive avec régénération de l'adsorbant à partir de CUS

Les essais suivants ont été réalisés seulement sur les CUS et ont été effectués en agitant avec un barreau aimanté pendant 15 min un mélange d'un litre d'eau de robinet avec 200 g de CUS dans des béchers de 2 L de capacité. Comme les essais précédents, un volume de Percol E10 de 8 mL a été ajouté au mélange pour améliorer la filtration de ce dernier sur membrane Whatman no. 4. Le filtrat récupéré était mis en contact avec 20 g de MT à raison d'une concentration de 20 g L⁻¹ dans un autre bécher de 2 L pendant 15 min tout en agitant. Le mélange était alors à nouveau filtré. Le filtrat était remis avec les CUS pour un autre lavage et l'adsorbant était régénéré et réutilisé une autre fois. Cette opération a été répétée plusieurs fois en utilisant le même adsorbant, la même solution de régénération et en effectuant une série de six lavages par cuvée de CUS. Une deuxième et une troisième cuvées de CUS ont également été traitées en conservant les mêmes solutions de régénération de la MT.

Des lectures de pH ont été prises à toutes les étapes (lixiviation, adsorption, régénération) ainsi qu'un prélèvement d'un échantillon de 10 mL lequel était filtré et acidifié, pour les analyses de métaux.

5.5.2.1. Régénération de l'adsorbant à l'acide chlorhydrique

Un volume de 300 mL d'une solution de HCl (10% ou 3,3 M) a d'abord été mélangé avec l'adsorbant pendant 15 min dans un bécher d'un litre agité à l'aide d'un barreau aimanté. Le mélange a ensuite été filtré sur membrane Whatman no. 4. Le filtrat a été conservé pour les autres séries de régénération et l'adsorbant a été lavé avec 2,5 L d'eau et filtré avant d'être réutilisé. Un ajout de 50 mL de la solution de HCl (10%) a été effectué lors de la 9^{ième} étape de régénération de la MT. Au total, un volume de 350 mL de HCl (10%)

a donc été nécessaire pour le traitement de deux cuvées de CUS. L'expérience a été arrêtée après la première série de lavage-adsorption-élution de la troisième cuvée de CUS (13^{ième} étape de régénération de la MT), suite à l'épuisement de la capacité d'acidification de la solution de régénération (HCl) de la MT.

Un prix budgétaire de 160 \$ t.m.⁻¹ HCl (36,5% et 1,19 kg L⁻¹) obtenu de Noranda a été retenu pour l'évaluation des coûts de régénération de la MT.

5.5.2.2. Régénération de l'adsorbant à l'acide sulfurique

Un volume de 300 mL d'une solution de H₂SO₄ (9% ou 3,3 M) a été mélangé avec l'adsorbant pendant 15 min dans un bécher d'un litre agité à l'aide d'un barreau aimanté. Le mélange a ensuite été filtré sur membrane Whatman no. 4. Le filtrat a été préservé pour les autres séries de régénération et l'adsorbant a été rincé avec 2,5 L d'eau et filtré avant d'être réutilisé.

Un prix budgétaire de 80 \$ t.m.⁻¹ H₂SO₄ (93% et 1,78 kg L⁻¹) obtenu de Noranda a été retenu pour l'évaluation des coûts de régénération de la MT.

5.5.3. Essais de lixiviation et adsorption successives avec incinération de l'adsorbant

D'autres essais ont consisté à mettre en contact 200 g de CUS avec 1 L d'eau de robinet pendant 15 min dans un bécher agité à l'aide d'un barreau aimanté. Après cette étape de lixiviation, une filtration du mélange sur membrane Whatman no. 4 a été effectuée. Le filtrat a ensuite été mis en présence de la MT dans un bécher agité pendant 15 min. Le mélange a ensuite été filtré sur membrane Whatman no. 4 et le liquide a été remis en contact avec les CUS pour d'autres séries de lavage et d'adsorption. Le même adsorbant a été réutilisé.

L'adsorbant est ensuite séché à 105 C pendant 12 h puis pesé. Un échantillon a été prélevé pour les digestions et analyses de métaux, ensuite l'adsorbant a été incinéré à 500 C pendant 1 h, puis a été pesé une deuxième fois. Un échantillon de cet adsorbant a été gardé pour les digestions et les analyses de métaux.

5.5.4. Essais de lixiviation et adsorption successive avec lavage puis incinération de l'adsorbant

Le même protocole que les essais précédents a été suivi pour les étapes de lavage et d'adsorption avec l'ajout d'une étape de rinçage de la MT à l'eau avant l'étape de l'incinération. Le rinçage de la MT a été effectué sur buchner en faisant percoler un volume d'eau de 100 ml de la MT issue des séries de lavage et d'adsorption, suivi par une étape de filtration sur membrane Whatman no. 4. La MT a ensuite été séchée et incinérée selon la procédure décrite précédemment.

5.6. LIXIVIATION ET ADSORPTION À CONTRE-COURANT

5.6.1. Essais de lixiviation et adsorption en bûcher à contre-courant

Les essais à contre courant en bûcher ont été réalisés sur les différents types de RCPA. Ils ont été effectués, comme illustré à la Figure 5, en réalisant un lavage de 200 g de RCPA (C_1) pendant une heure. Après filtration, le filtrat L_1 était mis en contact à trois reprises avec une quantité déterminée de MT soient, T_1 , T_2 et T_3 pendant une heure à chaque fois, dans un réacteur agité. La MT T_1 ayant servi pour la première étape d'adsorption a été lavée, séchée, pesée puis incinérée. La MT T_2 a été employée pour la deuxième étape d'adsorption de L_1 et a ensuite été utilisée pour la première étape d'adsorption du filtrat L_2 issu d'un lavage d'un deuxième RCPA (C_2). La MT T_2 a ensuite été lavée, séchée, pesée et incinérée. La MT T_3 a servi pour la troisième étape d'adsorption de L_1 , puis a été utilisée pour la deuxième étape d'adsorption du filtrat L_2 issu du lavage du deuxième RCPA (C_2) et pour la première étape d'adsorption d'un filtrat L_3 généré après un lavage des troisièmes RCPA (C_3). La MT T_3 a subit finalement un lavage à l'eau, puis a été séchée puis incinérée. Des échantillons ont été prélevés et des mesures de pH ont été effectuées à chaque étape de lixiviation et d'adsorption. Des échantillons de MT séchée puis incinérée ont été conservés pour digestion totale, puis analyse des métaux.

Les essais sur les CUS, employant dans premier temps une concentration de MT de 5 g L^{-1} , ont été réalisés en triplicata. Des concentrations d'adsorbant de 2, 3 et 4 g L^{-1} ont été

également expérimentées selon le protocole décrit précédemment. Des concentrations de MT de 2, 1 et 0,5 g L⁻¹ ont été employées pour les essais avec les CEL et sur le MEC.

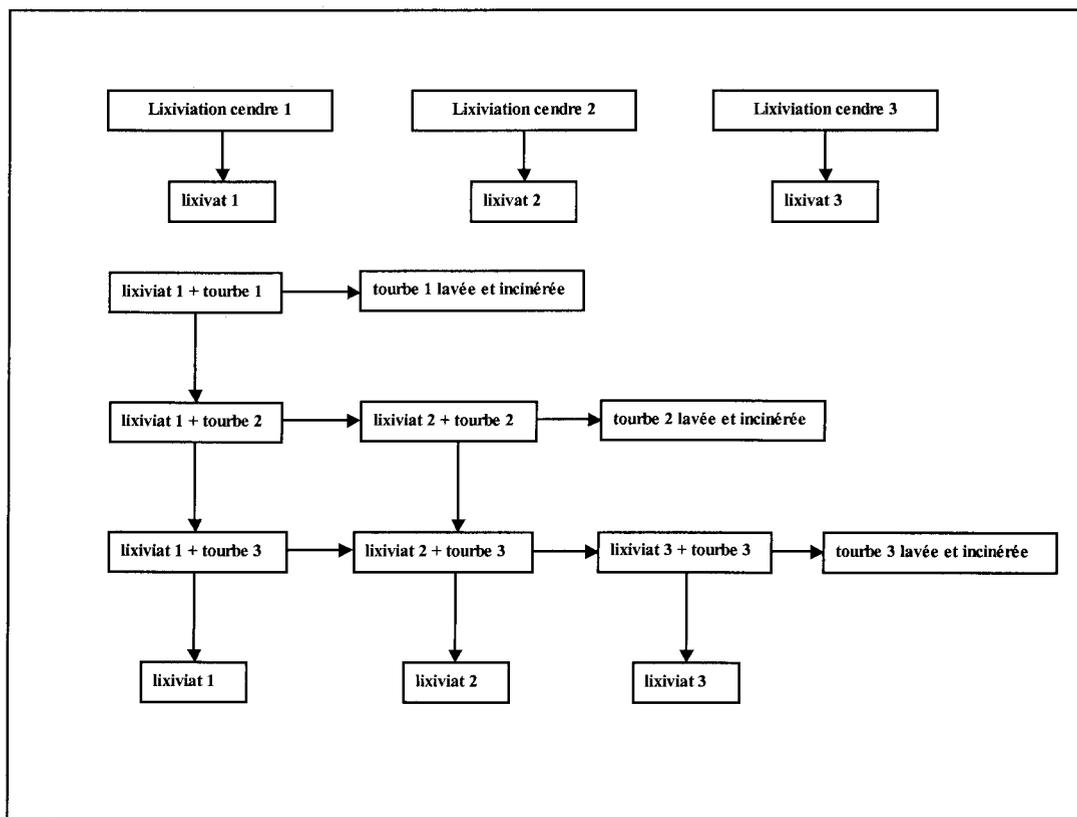


Figure 5 Schéma du procédé de lixiviation et adsorption à contre-courant

5.6.2. Lixiviation et adsorption à contre-courant avec recirculation de l'eau du traitement

Les essais suivants ont été réalisés seulement sur les CUS et ont été expérimentés de la même façon que les essais précédents à contre-courant en gardant la même eau durant tout le procédé. Une masse de 0,2 kg de CUS a d'abord été traité pendant 1 h par deux lavages avec des volumes de 1,0 L d'eau du robinet. Les deux lixiviats ont ensuite été mélangés et le volume final a été ajusté à 2,0 L avec de l'eau du robinet.

Le mélange de lixiviats a ensuite été traité par une série de trois étapes de 1 h d'adsorption avec une concentration équivalente à $2,5 \text{ g L}^{-1}$ de MT (5,0 g de MT pour 2,0 L de lixiviat). La solution issue de ces trois étapes d'adsorption a ensuite été conservée et utilisée pour la lixiviation d'une deuxième cuvée de CUS après ajustement du volume à 2,0 L par de l'eau du robinet. Après avoir réalisé une autre série de trois étapes d'adsorption, la solution obtenue a été utilisée pour la lixiviation d'une autre cuvée de CUS. Des échantillons ont été prélevés et des mesures de pH ont été prises à chaque étape de lixiviation et d'adsorption. Des échantillons de MT séchée ont été conservés pour digestion totale, puis analyse de métaux.

5.6.3. Essais de lixiviation et adsorption à contre-courant en réacteur

Les essais à contre courant en réacteur ont été réalisés sur les divers types de RCPA (CUS, CEL et MEC). Ils ont été effectués en réalisant un lavage de 1,0 kg de RCPA (C_1) pendant une heure. Une concentration de solides de 20% a été utilisée. Après filtration, le filtrat L_1 a été mis en contact à trois reprises avec une quantité déterminée de MT, soient, T_1 , T_2 et T_3 pendant une heure à chaque fois, dans un réacteur agité. La MT T_1 ayant servie pour la première étape d'adsorption a été lavée, séchée, pesée. La MT T_2 a été employée pour la deuxième étape d'adsorption de L_1 et ensuite a été utilisée pour la première étape d'adsorption du filtrat L_2 issu d'un lavage d'une deuxième cuvée de RCPA (C_2). La MT T_2 a été lavée, séchée et pesée. La MT T_3 a servi pour la troisième étape d'adsorption de L_1 , puis a été utilisé pour la deuxième étape d'adsorption du filtrat L_2 issu du lavage du deuxième RCPA (C_2) et pour la première étape d'adsorption d'un filtrat L_3 généré après un lavage de la troisième cuvée de RCPA (C_3). La MT T_3 a subit finalement un lavage à l'eau puis a été séchée. Des échantillons ont été prélevés et des mesures de pH ont été prises à chaque étape de lixiviation et d'adsorption pour les analyses de Pb. De même, des échantillons de MT séchée ont été conservés pour digestion totale, puis analyse des métaux.

Différentes concentrations de MT ont été testées en réacteur, soient des concentrations de $3,5$ et 6 g L^{-1} pour le traitement des CUS, ainsi que de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ pour le traitement des CEL et des MEC.

5.7. ÉTUDE DE LA STABILITÉ DU Pb DANS LES LIXIVIATS DE RCPA

Des essais contrôles (sans addition de MT) ont été réalisés, en triplicata, afin de vérifier le comportement du Pb présent dans les lixiviats des divers types de RCPA (CUS, CEL, MEC). Des masses de 200 g de RCPA ont été soumises à une étape de lixiviation d'une heure dans des béchers de 2 L. Par la suite, les lixiviats ont été récoltés suite à une étape de séparation solide/liquide effectuée selon la procédure décrite précédemment. Les lixiviats ont été échantillonnés, puis ont ensuite été laissés au repos pour une période de 3 h. Des échantillons ont été récoltés au terme de cette période, pour les mesures de pH et de métaux.

Un autre essai contrôle a été effectué (en triplicata) sur un lixiviat de CUS, lequel a été préparé selon la procédure décrite précédemment, mais cette fois avec un temps de repos de 48 h, ainsi qu'avec des prélèvements périodiques lors de cette période.

5.8. EFFET DU pH SUR L'ÉLIMINATION DU Pb

La préparation des lixiviats a été effectuée en mélangeant 2,0 kg de CUS avec 10,0 L d'eau de robinet pendant 15 min dans une cuve agitée de 20 L de capacité. La séparation solide/liquide était ensuite effectuée selon la procédure décrite auparavant. Le lixiviat récolté a ensuite été divisé en fraction de 1,0 L dans des béchers de 2,0 L de capacité. Des essais d'adsorption ont ensuite été réalisés à température ambiante pendant une heure en présence de 0, 5,0, 10,0, 15,0 et 20,0 g MT L⁻¹. Parallèlement à ces essais, des volumes de 1,0 L de lixiviat ont été acidifiés avec HCl concentré et ce, jusqu'aux valeurs de pH obtenues suite à l'ajout des différentes concentrations de tourbe mentionnées précédemment. Ces lixiviats acidifiés ont ensuite été agités pendant une heure dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les tests d'adsorption. À la fin des essais, des mesures de pH ont été effectuées et des volumes de 15 mL ont été prélevés, filtrés et acidifiés pour les mesures de métaux.

5.9. CAPACITÉ D'ÉCHANGE CATIONIQUE

La méthodologie décrite par Brown *et al.* (2001) a été utilisée pour mesurer la capacité d'échange cationique (CEC) de la MT. Cette technique est une méthode standard de la société américaine pour les tests et les matériaux (American Society for Testing and Materials) (Thorpe, 1973), laquelle est une méthode modifiée de Puustjarvi (Puustjarvi, 1956).

Cette mesure de la capacité d'échange cationique a été effectuée en triplicata sur de la MT non-lavée. Les mesures de capacité d'échange cationique ont été réalisées avec des échantillons de 2 g de MT (sèche), lesquels ont été placés dans des erlenmeyers de 300 mL avec 100 mL de HCl 0,5 N. Les fioles ont ensuite été agitées (150 rpm) à l'aide d'un incubateur gyrateur durant 2 h. Cette étape a été suivie par une filtration au travers d'un filtre Whatman 4. Les résidus solides ont alors été lavés avec des volumes de 100 mL d'eau millipore jusqu'à ce que les échantillons de l'eau résiduelle n'aient montré aucune précipitation avec 3 mL d'une solution 1% de nitrate d'argent (AgNO_3). Les échantillons de MT humides ont alors été transférés dans d'autres erlenmeyers de 300 mL et agités durant 1 h avec 100 mL d'une solution 0,5 N d'acétate de barium ($\text{Ba}(\text{oAc})_2$). Par la suite, les solutions ont été filtrées (Whatman no 4) et lavées avec trois portions de 100 mL d'eau millipore. Les solutions résiduelles (filtrat et eau de lavage) ont été titrées avec 0,5 N de NaOH, en utilisant cinq gouttes de phénolphthaléine comme indicateur. La capacité d'échange cationique a ensuite été calculée comme ci-dessous :

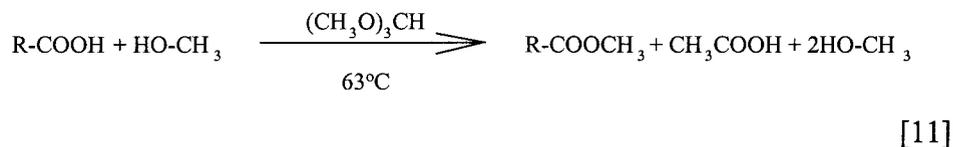
$$\text{meq}/100 \text{ g de MT (sec)} = (\text{mL} \times \text{normalité NaOH} \times 100) / \text{g d'adsorbant} \quad [10]$$

5.10. EFFET DU BLOCAGE DE GROUPEMENTS FONCTIONNELS

L'effet du blocage de groupements fonctionnels sur la capacité spécifique d'adsorption de la MT a été étudié en utilisant de la MT modifiée chimiquement. Les échantillons de MT ont été modifiés selon les techniques spécifiées ci-dessous afin de bloquer certains groupements fonctionnels (carboxyliques, amines et phosphates) afin qu'ils ne soient plus disponibles

comme site potentiel de fixation des cations métalliques.

L'estérification des groupements carboxyliques est basée sur la méthode utilisée par Gardea-Torresdey *et al.* (1996) pour estérifier les groupements carboxyliques de la MT *Sphagnum* selon la réaction suivante:



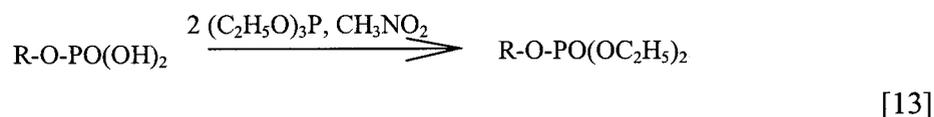
De fait, des masses de 5 g de MT ont été transférées dans un ballon de 1 L auquel 300 mL de méthanol et 100 mL de triméthoxyméthane ont été ajoutés. La température de ce mélange a été élevée jusqu'à 63°C afin de maintenir le reflux. Alors, 6,5 mL de H₂SO₄ concentré ont été ajoutés goutte à goutte. Le reflux a ensuite été maintenu durant 2 h et le contenu du ballon a été centrifugé (10 000 g x 15 min). Finalement le précipité a été lavé trois fois avec de l'eau déminéralisée froide, et séché à 65-70°C (Al-Asheh et Duvnjak, 1998).

La méthylation des groupements amines a été effectuée en chauffant des masses de 5 g de MT sous reflux avec 75 mL de formaldéhyde (HCHO) et 150 mL d'acide formique (HCOOH) durant 4 h selon la réaction suivante (Tobin *et al.*, 1990):



Après la méthylation, le résidu a été centrifugé (10 000 g x 15 min), puis lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et séché à 65-70°C.

L'estérification des groupements phosphates a été effectués en chauffant des masses de 5 g de MT sous reflux avec 200 mL de triéthyl phosphite et 150 mL de nitrométhane durant 6 h (Tobin *et al.*, 1990). Après l'estérification, le résidu a été centrifugé (10 000 g x 15 min), puis lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et séché à 65-70°C.



Les tests d'adsorption ont été effectués en triplicata avec des volumes de 100 mL de lixiviat de CUS et une quantité constante de MT modifiée ou non, soit 10 g L⁻¹ (1,0 g). Le lixiviat et la MT ont été placés dans des erlenmeyers de 500 mL et les fioles ont été agitées à 150 rpm durant 1 h dans un incubateur gyrotoire laissé à température ambiante (22 ± 2°C). Des mesures de pH et des prélèvements de 10 mL pour l'analyse des métaux ont été effectués initialement et après 1 h de réaction.

5.11. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Pour réaliser les isothermes d'adsorption, les lixiviats issus d'un lavage des différents types de RCPA ont été utilisés. Des concentrations d'adsorbant de 0,5, 1, 2, 4, 7, 10, 20 et 30 g L⁻¹ ont été employées. Plusieurs échantillons de 200 mL des solutions de lixiviation ont été placés dans des erlenmeyers de 500 mL, l'adsorbant y a été ajouté afin de varier la concentration en adsorbant. Les suspensions ont été agitées (200 rpm) dans un incubateur gyrotoire à une température de 25°C, pendant 24 h. Le pH a été mesuré au départ et à la fin des essais et un volume de 15 mL a été filtré sur membrane Whatman 934-AH après 24 h pour l'analyse des métaux. L'analyse des métaux a été réalisée seulement sur les filtrats.

5.12. MESURES ANALYTIQUES

5.12.1. Lecture du pH

Le pH a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre digital Fisher Accumet 915 équipé d'une électrode Canlab à référence interne Ag/AgCl et d'une double jonction de verre. Pour les lectures de pH, le pH mètre a été étalonné quotidiennement à pH 10,0, 11,0 et 12,45.

5.12.2. Métaux et éléments

Les métaux et éléments en solution (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Mn, Ti, Zn, Ag, As, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb) ont été mesurés par spectrophotométrie à émission de plasma induit (ICP-AES) avec un appareil Varian (modèle Vista-AX). Le Pb a aussi été mesuré par absorption atomique à la flamme (appareil Varian, modèle modèle SprectrAA 220FS). Des contrôles de qualité ont été réalisés avec des échantillons liquides certifiés (standard multi-éléments, numéro de catalogue 900-Q30-002, no. lot SC0019251, SCP Science, Lasalle, Québec) afin de s'assurer de la conformité des mesures. Une matrice de 5% (v v⁻¹) HCl a été utilisée pour la préservation des échantillons solubles et digérés.

5.12.3. Digestion des RCPA

La minéralisation permet de déterminer la concentration totale d'un composé ou d'un élément donné dans un résidu. Elle a été employée par de nombreux auteurs afin de connaître les quantités totales d'éléments dans des échantillons de diverses origines. Certains auteurs utilisent des méthodes d'analyse du solide telle que la fluorescence X; une minéralisation partielle à l'eau régale est utilisée notamment dans l'analyse des déchets ménagers (Prudent *et al.*, 1996). D'autres auteurs réalisent des attaques avec des acides forts sur les échantillons. L'acide fluorhydrique est utilisé préférentiellement sur des échantillons ayant une matrice majoritairement siliceuse (sédiments, roches, etc.) (Tessier *et al.*, 1979).

Dans le cadre de la présente étude, des échantillons de 0,5 g de chaque type RCPA ont été digérés en triplicata par la méthode 3030 I (APHA *et al.*, 1999) comprenant une attaque par HNO₃, HF et HClO₄. Un broyage préalable a été requis étant donné la faible masse prélevée (0,5 g). Des échantillons solides PACS-2 (sédiments portuaires) certifiés au Canada ont également été digérés. Lorsque les valeurs mesurées étaient supérieures ou inférieures de 10% aux valeurs certifiées, les digestions étaient alors reprises.

5.13. MODÈLE MINEQL

Le modèle informatisé MINEQL (version 4,5) est utilisé pour le calcul des équilibres chimiques en solution. Il permet de définir la distribution des éléments entre les différentes espèces envisagées par les données thermodynamiques qu'il contient dans sa banque de données (Schecher et McAvoy, 1991). Le modèle tient compte des équations mises en jeu pour le calcul des bilans de masse et procède par itérations successives. L'utilisateur fournit, au modèle, les concentrations totales obtenues par l'analyse des solutions étudiées. Le modèle détermine alors toutes les espèces susceptibles de se former (ion libre, complexes et solides) en fonction de sa banque de données. Les quantités de solides précipités sont données en moles. Pour les solides non précipités, le système calcule des indices de saturation. Les calculs peuvent être effectués en envisageant un système ouvert sur l'atmosphère ou fermé à l'atmosphère (concentration des carbonates doit être fournie). Il est également possible d'exclure des calculs de certains solides dont la cinétique de formation est lente. Cet artifice permet de préciser la distribution des métaux étudiés entre les différents complexes qui peuvent se former dans les conditions du milieu.

5.14. MÉTHODES STATISTIQUES

Les analyses statistiques par régression linéaire permettent d'obtenir un degré de certitude sur les droites obtenues. Ainsi, la moyenne d'une variable « x » est notée « M_x » et décrite par :

$$M_x = (\sum x)/n \quad [14]$$

où n = nombre d'observations.

La variance des échantillons s'écrit :

$$s^2 = (\sum(x_i - M_x)^2)/n-1 \quad [15]$$

L'écart-type des données est « s », racine carrée de « s² ». La relation entre une variable indépendante « x » et une variable dépendante « y » peut être de type linéaire et être décrite par une droite,

$$Y = bx + a \quad [16]$$

Statistiquement, la pente de la droite est déterminée avec la formule suivante selon la méthode des moindres carrés :

$$b = (\sum(xy) - nM_xM_y) / (\sum(x^2) - n(M_x)^2) \quad [17]$$

et l'ordonnée à l'origine de la droite « a » est donnée par :

$$a = M_y - bM_x \quad [18]$$

Le coefficient de corrélation « R » de la relation est calculé par l'équation :

$$R = (\sum(x_iy_i) - nM_xM_y) / (ns_x s_y) \quad [19]$$

La méthode statistique permettant d'évaluer la probabilité qu'il y ait une relation linéaire entre deux variables implique donc une mesure de la pente. Pour comprendre ce test, il faut d'abord écrire la variable MSE (« *mean square error* ») qui est un estimateur de la variance de « y ».

$$MSE = (\sum(y - M_y)^2) / (n - 2) \quad [20]$$

Le test se fait selon les hypothèses suivantes :

$$H_0 : b = 0 \quad [21]$$

$$H_a : b \neq 0 \quad [22]$$

Le test statistique de Student est fait avec n-2 degré de liberté selon :

$$t^* = b / (s\{b\}) \quad [23]$$

où

$$s^2\{b\} = \text{MSE}/(\sum(x_i - M_x)^2) \quad [24]$$

$$|t^*| \leq t(1-\alpha/2 : n-2) \quad [25]$$

cela implique que H_0 est vrai, et si

$$|t^*| \geq t(1-\alpha/2 : n-2) \quad [26]$$

cela implique que H_a est vrai.

« α » est le niveau de signification, qui est généralement fixé à 5%.

Donc, la valeur « $t(1-\alpha/2, n-2)$ » qui est la valeur « $t(0.975, n-2)$ » est trouvée dans la table de Student. La valeur de « $|t^*|$ » est calculée, puis est comparée à la valeur « t » ce qui permet de conclure si « H_0 » ou « H_a » s'applique. Finalement, la valeur « P » est trouvée dans la table de Student comme étant la probabilité « P » que la valeur de Student « t » avec $n-2$ degré de liberté soit plus grande que la valeur « t^* » calculée. Une faible valeur « P » implique un haut niveau de confiance dans la relation linéaire. La valeur « P » est la probabilité de conclure à une relation alors qu'il n'y en a pas (Neter *et al.*, 1989). La valeur « P » et la puissance qui est décrite plus loin sont dépendantes du nombre d'observations, du coefficient « R » et de « α » (niveau de signification, ici de 5%).

La puissance d'une régression est la probabilité de détection d'une relation alors qu'il y en a effectivement une. Une forte valeur de puissance indique que la probabilité de détecter la relation était bonne avec les données utilisées. Elle est très dépendante du nombre d'observations. Lorsque le nombre d'observations est faible, la puissance (probabilité de détection) sera faible même pour une relation linéaire certaine. D'autre part, il est très peu probable que la puissance soit élevée s'il n'y a pas de relation. Pour calculer la puissance, il faut ajouter un paramètre de non-centralité « n_c » qui s'écrit comme suit (Neter *et al.*, 1989) :

$$N_c = |b_1 - b_{10}| / \sigma\{b_1\} \quad [27]$$

où « b_1 » est la valeur de la pente et « b_{10} » est la valeur pour une pente nulle soit zéro et « σ^2 » est la variance du terme d'erreur sur la pente. Comme cette dernière est inconnue, une estimation est faite. Et « $\sigma^2\{b_1\}$ » est calculé selon :

$$\sigma^2\{b_1\} = (\sigma^2) / \sum(x_i - M_x)^2 \quad [28]$$

Avec « $\sigma\{b_1\}$ », il est possible de calculer le facteur « n_c », puis la lecture de la courbe dans une table de puissance de Student au point « n_c » avec $\alpha = 0,05$ donne la valeur de la puissance.

Les calculs statistiques de régression linéaire, de valeur « P » et de puissance ont tous été évalués à l'aide du logiciel SigmaPlot 2002 version 8.02 pour Windows (SPSS inc.).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

6. CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES DIFFÉRENTS TYPES DE RCPA

Cette première partie de l'étude visait d'abord à caractériser, d'un point de vue chimique, minéralogique et microscopique, les divers types de RCPA générés dans un incinérateur de déchets domestiques et ce, dans un contexte de décontamination et de gestion plus économique de ce type de déchets dangereux. De plus, des essais de lixiviation en milieu basique ont été effectués afin d'identifier des conditions simples pour la décontamination (enlèvement du Pb) et la stabilisation adéquate des divers types de RCPA.

6.1. COMPOSITION DES DIFFÉRENTS TYPES DE RCPA

De grandes différences de concentrations en éléments majeurs et mineurs sont notées après l'analyse des différents types de RCPA, s'expliquant par la nature et par le cheminement de chacune des cendres engendrées par l'incinération des déchets ménagers (Tableau 9) :

La teneur élevée en Ca dans les CUS est liée au type de traitement des fumées réalisé par injection de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour la neutralisation des gaz acides, tel que l'acide chlorhydrique.

Les teneurs en Si sont par contre beaucoup plus élevées dans les MEC et dans les CEL seules, que dans les CUS, supposant une présence de silicates et/ou quartz dans leurs structures.

Les teneurs en plusieurs métaux (Zn, Cu, Cr, As, Al, Mn) dans les MEC et dans les CEL seules sont plus élevées que dans les CUS.

Les CUS et les CEL sont, par contre, plus riches en Pb et en Cd que dans les MEC. Ces deux métaux ont aussi tendance à se solubiliser plus facilement dans les CUS que dans les CEL (Blais *et al.*, 2002b ; Levasseur *et al.*, 2003).

La formation des CCH se fait dans une zone chaude. Les métaux se condensent donc moins dans cette zone que dans la zone des électrofiltres, lesquels captent une très grande partie des métaux du flux gazeux. Les CUS contiennent aussi beaucoup de Pb car avant d'y arriver les gaz sont refroidis et la chaux neutralise le HCl du flux gazeux entraînant simultanément la précipitation du Pb. De plus, il y a aussi à ce stade une injection de charbon actif, lequel peut également favoriser la récupération du Pb par adsorption.

Tableau 9 Composition chimique (mg kg⁻¹) des différents types de RCPA

Paramètres	CUS	CEL	MEC
Si	12 100	114 000	134 000
Al	6 990	70 700	68 200
Fe	2 450	21 800	31 300
Ca	247 000	185 000	159 000
Mg	3 200	13 000	11 900
K	13 300	24 600	21 700
Mn	155	1 780	1 780
Ti	1 560	18 500	14 600
Zn	5 000	11 500	16 700
Ag	23	40	67
As	70	243	222
B	< 5	146	107
Ba	113	1 300	1 390
Bi	12	210	133
Cd	109	137	84
Co	< 7	47	49
Cr	88	604	935
Cu	328	988	1 530
Ni	< 17	127	155
Pb	1 020	3 240	940

6.2. ÉTUDE MICROSCOPIQUE DES DIFFÉRENTS TYPES DE RCPA

L'analyse des différents types de RCPA par diffraction des rayons X (DRX) a permis d'identifier les principales phases cristallines majeures présentes, lesquelles sont présentées au Tableau 10. L'antarctite ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) représente la forme prédominante dans les CUS. Ce produit résulte de l'action de neutralisation des fumées acides (HCl) par la chaux employée dans le traitement des gaz. La calcite (CaCO_3), la sylvite (KCl) et le quartz (SiO_2) constituent des phases cristallines majeures dans les CEL et les MEC. Une phase cristalline de Pb élémentaire a également été détectée dans les CEL, alors qu'un précipité de sel de magnésium ($\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) a été noté dans le cas des MEC.

Tableau 10 Principales phases dans les RCPA révélées par DRX

RCPA	Phases cristallines majeures
CUS	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
CEL	Calcite (CaCO_3)
	Sylvite (KCl)
	Quartz (SiO_2)
	Plomb (Pb)
MEC	Quartz (SiO_2)
	Sylvite (KCl)
	Calcite (CaCO_3)
	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

6.3. DISTRIBUTION DES DIFFÉRENTES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES

L'analyse granulométrique est définie comme étant la séparation d'un ensemble de particules en fonction de leur grosseur. Il existe plusieurs méthodes d'analyse granulométrique qui sont choisies en fonction des diamètres de particules auxquelles elles s'appliquent.

6.3.1. Tamisage conventionnel à sec

La distribution massique des différentes fractions granulométriques dans les différents types de RCPA est obtenue par pesée des différentes sections récupérées du tamisage soient les fractions : < 45, 45-53, 53-75, 75-125, 125-180, 180-1000, > 1000 μm pour les CUS et les fractions < 53, 53-75, 75-125, 125-180, 180-425, > 425 μm pour les CEL et les MEC. Durant les essais de tamisage effectués sur les CUS, une formation d'agglomérats a été constatée. Pour remédier à ce problème, les échantillons ont été placés pendant 24 h dans l'étuve à 40°C avant le tamisage, mais le caractère hygroscopique des cendres peut avoir un impact sur les résultats obtenus.

Des différences marquées ont été mesurées en ce qui concerne la granulométrie des trois différents types de RCPA (Figure 6). Ainsi, les fractions granulométriques supérieures à 125 μm représentent un pourcentage massique très faible dans les CUS, moins de 10%, alors que la fraction entre 75 et 125 μm représente le pourcentage massique le plus élevé (42%), suivi de la fraction < 53 μm (34%) et, ensuite, la fraction 53 à 75 μm (19%). En ce qui concerne les CEL, les fractions granulométriques > 75 μm constituent la majorité du poids avec 83%, dont 39% pour la fraction granulométrique comprise entre 75 et 125 μm . La fraction granulométrique supérieure à 180 μm représente le pourcentage massique le plus élevé (56%) des MEC, suivie de la fraction < 53 μm (17%). Les particules comprises entre 53 et 180 μm représentent seulement 27% de la masse des MEC. Cette répartition montre une granulométrie plus grossière que les autres types de RCPA dû à la présence de nombreux flocons (squelettes) de papiers et cartons brûlés.

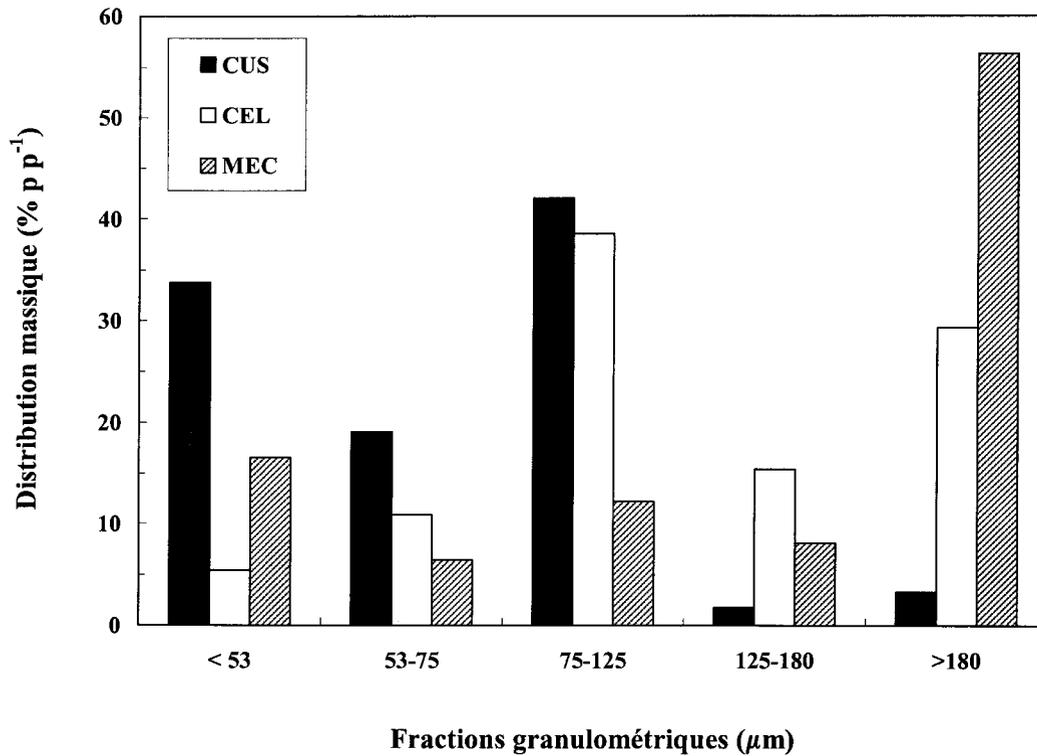


Figure 6 Distribution massique des différentes fractions granulométriques des RCPA (CUS = chaux usées; CEL = cendres d'électrofiltres; MEC= cendres de chaudières et d'électrofiltres)

6.3.2. Analyse au Microtrac

L'échantillon de RCPA à analyser consiste en une suspension dans un liquide, soit du méthanol pour avoir la distribution granulométrique des RCPA avant traitement, soit l'eau pour celle des RCPA ayant subi une étape de lixiviation d'une heure. La Figure 7 montre donc la distribution (%) des particules en fonction de leur taille pour les RCPA avant (méthanol) et après l'étape de lixiviation (eau distillée).

La distribution granulométrique des CUS avant traitement montre que ces dernières sont constituées majoritairement de particules inférieures à $60 \mu\text{m}$ avec un pic culminant au niveau de la fraction $20 \mu\text{m}$. Après une étape de lixiviation d'une heure, une diminution significative de la taille des particules a été constatée. Ainsi, le pic observé pour les CUS

(avant traitement) au niveau de la fraction $\geq 20 \mu\text{m}$ s'est abaissé et déplacé après lixiviation vers les fractions plus fines (environ $0,5 \mu\text{m}$).

La distribution granulométrique des CEL (avant traitement) montre qu'elles sont constituées majoritairement de particules de tailles inférieures à $100 \mu\text{m}$ avec un pic au niveau des fractions avoisinant $50 \mu\text{m}$. Après une période de lixiviation d'une heure, une disparition totale des particules supérieures à $125 \mu\text{m}$ a été remarquée, ce qui peut être expliquée par la destruction de particules ou d'agglomérats de particules dans les CEL par l'agitation lors de la lixiviation. Pour les particules de tailles inférieures à $75 \mu\text{m}$ environ, aucun changement significatif n'a été perçu dans la structure avant et après l'étape de lixiviation.

En ce qui concerne les MEC, un léger changement dans la distribution granulométrique a été noté avant et après l'étape de lixiviation. Ainsi, avant lixiviation, une présence majoritaire de particules de taille inférieure à $120 \mu\text{m}$ environ est remarquée, avec un pic au niveau des particules de taille $50 \mu\text{m}$. Après une heure de lixiviation, une diminution de la taille des particules entre 25 et $75 \mu\text{m}$ a été notée. Il faut noter que les flocons de papier et cartons brûlés contenus dans les MEC sont fragiles et qu'ils ont probablement été détruits par l'agitation lors de la détermination de la distribution de taille au granulomètre laser.

Finalement, il faut souligner que la solubilisation des matières solides des CEL et des MEC lors de l'étape de lixiviation est nettement moindre que celle des CUS. En fait, approximativement 10% de perte de masse de solides en suspension a été dénotée pour les CEL et les MEC, par rapport à environ 40% dans le cas des CUS.

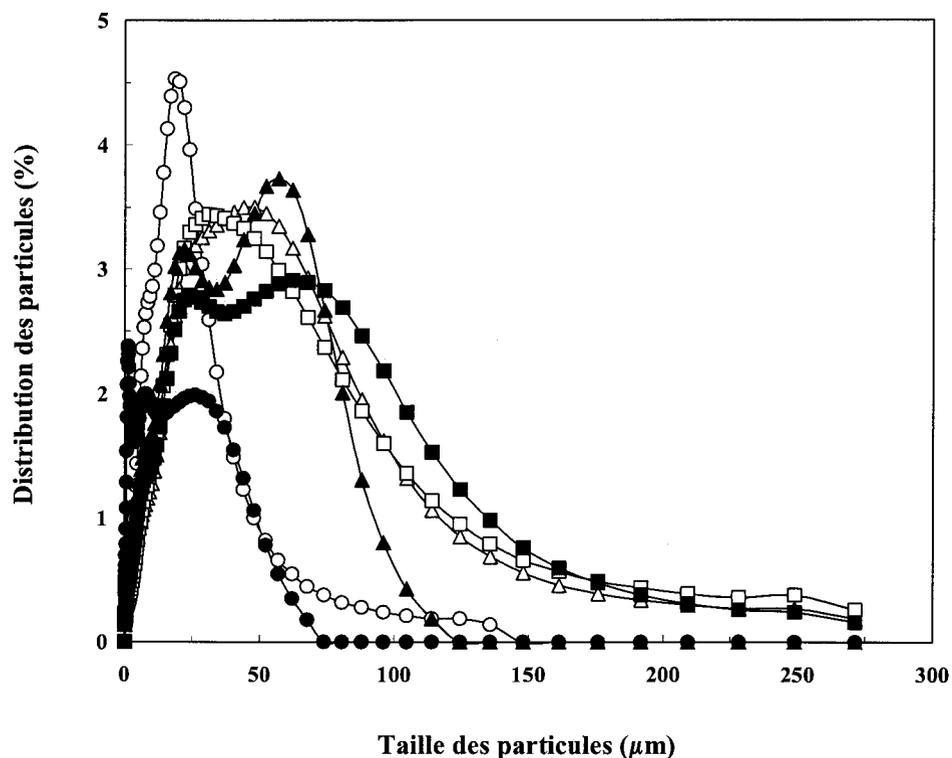


Figure 7 Distribution de la dimension des particules de RCPA mesurée par laser Microtrac en milieu aqueux et dans le méthanol (CUS = chaux usées; CEL = cendres d'électrofiltres; MEC= cendres de chaudières et d'électrofiltres). Symboles : (○) CUS-méthanol, (●) CUS-eau, (□) CEL-méthanol, (▲) CEL-eau, (□) MEC-méthanol, (■) MEC-eau

6.3.3. Analyse granulochimique

L'analyse granulochimique effectuée consiste en la mesure du Pb après digestion totale des échantillons récupérés de chaque fraction granulométrique après tamisage à sec. La répartition du Pb pour une fraction donnée est obtenue à partir de la masse pondérée correspondante et de la somme des masses pondérées.

La Figure 8 illustre la répartition des teneurs en Pb dans les diverses fractions de RCPA obtenues lors de l'étude de la distribution de la taille des particules par tamisage à sec. Cette figure montre clairement que le Pb est distribuée pratiquement également dans toutes les fractions granulométriques ($882 - 1\ 050\ \text{mg Pb kg}^{-1}$) dans le cas des CUS.

Cette caractéristique fait en sorte qu'il est peu probable qu'un pré-traitement par séparation physique basé sur la taille des particules (ex. tamisage) puisse être appliqué dans le cadre d'un procédé industriel de décontamination des CUS. En effet, une telle étape de pré-traitement ne permettrait pas d'obtenir une fraction très concentrée à décontaminer, ainsi qu'une fraction peu contaminée qu'il ne serait pas nécessaire de traiter pour enlever le Pb.

La même conclusion peut être tirée dans le cas des CEL, puisque les teneurs en Pb ne sont pas très différentes dans les fractions granulométriques. La fraction $< 53 \mu\text{m}$ est moins contaminée ($2\,210 \text{ mg Pb kg}^{-1}$) que les autres fractions ($2\,760 - 3\,700 \text{ mg Pb kg}^{-1}$), mais la différence n'est cependant pas assez marquée pour être mise à profit dans un contexte de décontamination à l'échelle industrielle.

La teneur en Pb dans les fractions granulométriques des MEC montre un profil très différent des deux autres types de RCPA. En effet, une diminution nette de la concentration en Pb a été notée avec l'augmentation de la taille des particules. Une concentration de $2\,840 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ a ainsi été mesurée dans la fraction de particules inférieure à $53 \mu\text{m}$, alors que des teneurs respectives de seulement 486 et $333 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ ont été obtenues pour les fractions 125 à $180 \mu\text{m}$ et $> 180 \mu\text{m}$. Il semblerait donc envisageable, dans le contexte d'un procédé industriel, de séparer les MEC en deux fractions, soient les particules inférieures et supérieures à $125 \mu\text{m}$. La fraction ($< 125 \mu\text{m}$) très polluée par le Pb qui devrait subir une étape de décontamination ne constituerait alors que 35% de la masse des MEC. L'autre fraction ($> 125 \mu\text{m}$) représenterait alors plus de 65% de la masse des MEC et pourrait être disposée par enfouissement régulier. Il faudrait toutefois vérifier que cette fraction grossière respecte le critère réglementaire basé sur la réussite du test TCLP ($< 5 \text{ mg Pb L}^{-1}$) et s'assurer que cette fraction ne libère pas trop de Pb (ex. $< 5 \text{ mg Pb L}^{-1}$) lors de la mise en contact avec de l'eau.

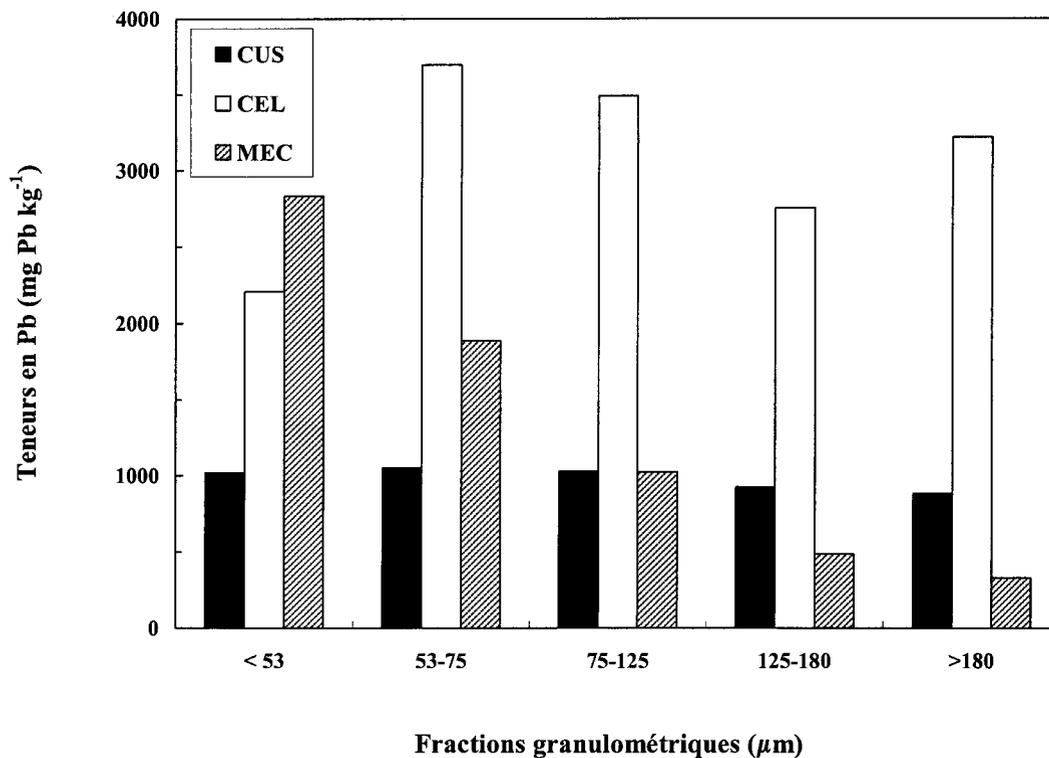


Figure 8 Contenu en Pb dans les différentes fractions granulométriques des RCPA (CUS = chaux usées; CEL = cendres d'électrofiltres; MEC= cendres de chaudières et d'électrofiltres)

6.4. COMPOSITION ET DISTRIBUTION SPATIALE DU Pb DANS LES PARTICULES DE RCPA

Le degré de libération du Pb peut aussi être estimé par observation au microscope électronique à balayage. Il peut être évalué visuellement en observant l'aspect des grains. Les différents états de la phase porteuse peuvent être décrits comme suit : libre, en association avec un autre minéral ou en inclusion à l'intérieur d'un autre minéral. Cette section présente la morphologie des particules de contaminants observés.

6.4.1. Chaux usées (CUS)

Peu de particules plombifères ont été trouvées dans les échantillons de CUS. De plus, les particules plombifères observées étaient de très petites tailles, généralement inférieures à 10 μm . La Figure 9a présente une micrographie prise en mode électrons secondaires qui montre un feldspath contenant trois grains constitués de Pb, Ti, Ca, Na et O d'environ 1 à 2 μm chacun. La phase porteuse est constituée de chlorure de calcium. La micrographie présentée à la Figure 9b, prise aussi en mode électrons secondaires, montre une phase plombifère incluse dans le volume. Cette phase est composée de Pb, de K et O. La Figure 9c présente une micrographie prise en électrons retrodiffusés laquelle montre une particule de silicate entourée de plusieurs grains de Pb métallique de taille variant entre 1 et 4 μm . Une particule contenant une phase plombifère constituée de Pb, Si, K, Na et O, en association avec une phase porteuse comprenant du phosphate de calcium et de sodium, est présentée à la Figure 9d. Il est à signaler que même la partie grise à droite de la partie blanche contient du Pb. Les différentes figures observées prouvent que les particules plombifères dans les CUS sont de dimensions très petites. Ce fait contribue à la solubilisation rapide du Pb observée lors de la lixiviation basique en milieu aqueux des CUS. En effet, 40% de la masse de chaux usée se dissout lors du lavage à l'eau.

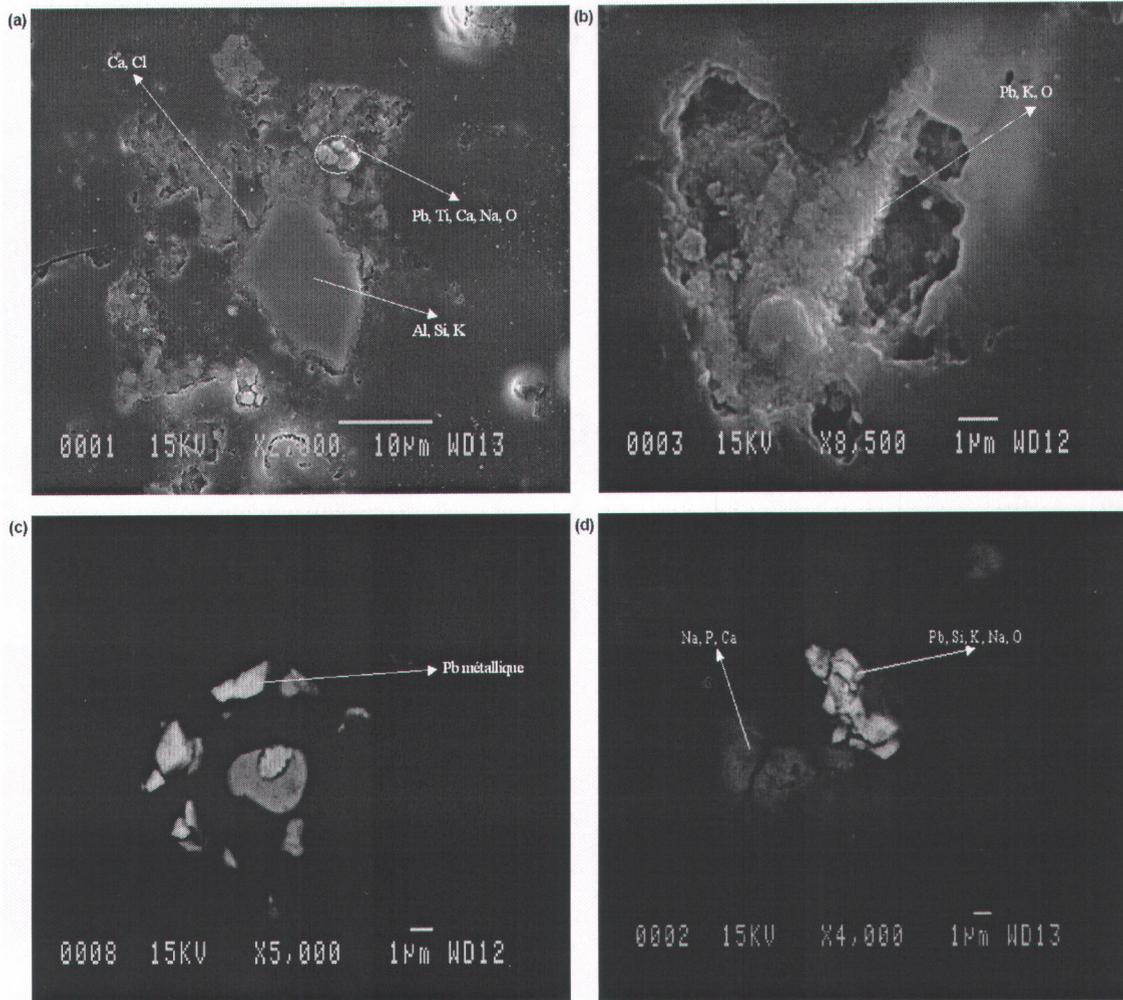


Figure 9 Photomicrographies des particules de chaux usées couplées à la détermination des phases plombifères par analyse des rayons X par SDE

6.4.2. Cendres d'électrofiltres (CEL)

L'observation d'un échantillon de CEL au microscope a permis l'identification de l'aspect des particules plombifères présentes. La morphologie générale des CEL illustrée à la Figure 10a prise en mode secondaire présente une granulométrie fine. Les particules composant les CEL sont en grande partie des structures polycristallines, mais on peut rencontrer également des cristaux simples, des sphères et des particules opaques irrégulières et même des filaments de fer. Les composantes minérales sont très variables. Contrairement aux CUS, les CEL contiennent une teneur plus élevée en Pb et, par conséquent, plus de particules plombifères ont été observées. La Figure 10b montre une particule plombifère composée de plusieurs grains constitués de Pb, Si et Na. La phase porteuse contient également du Si, Na et O, il s'agit donc de silicates. La taille des grains plombifères est inférieure à 2 μm . Une autre particule montrée à la Figure 10c est constituée d'un minéral de Pb, Fe, Ca, P, Cl et O et est d'une taille d'approximativement 40 μm . Il s'agit donc d'une phase plombifère complexe à teneur relativement faible en Pb (gris à l'écran) et un petit point blanc contenant davantage de Pb. La Figure 10d montre, pour sa part, une particule plombifère de granulométrie relativement grossière d'environ 20 μm , constitué de Pb, Ca, Na et O (carbonate et/ou oxyde mixte de Pb, Ca et Na) en association avec une phase porteuse formée de silicate de calcium. D'autres formes de particules plombifères ont été observées. Par exemple, des particules contenant un minéral de Pb, P, Na et O, donc sous forme de phosphate en association avec une phase porteuse constituée d'Al, Ca, Na, K, P et de Cl ont également été observées. Les particules plombifères observées dans les CEL se trouvent majoritairement en association ou incluses dans des phases porteuses sous forme de silicate de calcium ou autres composés de Si. Le Pb est souvent associé à des composés chimiques complexes de la famille des silicates ou des phosphates. Ceci pourrait expliquer la solubilité plus faible du Pb présent dans les CE car de nombreux composés de phosphates et silicates ont des K_{ps} très faibles ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $K_{ps}=10^{-84,4}$; Pb_2SiO_4 , $K_{ps}=10^{-27,5}$) (Link, 1965; Schecher, 2001).

Une étude de caractérisation des CEL par microscopie électronique à balayage réalisée par Sutter (1995) a dévoilé la présence de plusieurs éléments notamment le Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn et Pb. Au total, 80% des particules examinées lors de cette étude contenaient du Pb, alors que moins de 20% des particules observées étaient des phases porteuses de Pb. Ce dernier était présent dans toutes les tranches granulométriques et existait sous différentes formes chimiques. Également, les particules de phases contenant des chlorures étaient significativement présentes dans toutes les tranches granulométriques, alors que les particules sphériques sous formes de silicates étaient présentes seulement dans les fines particules.

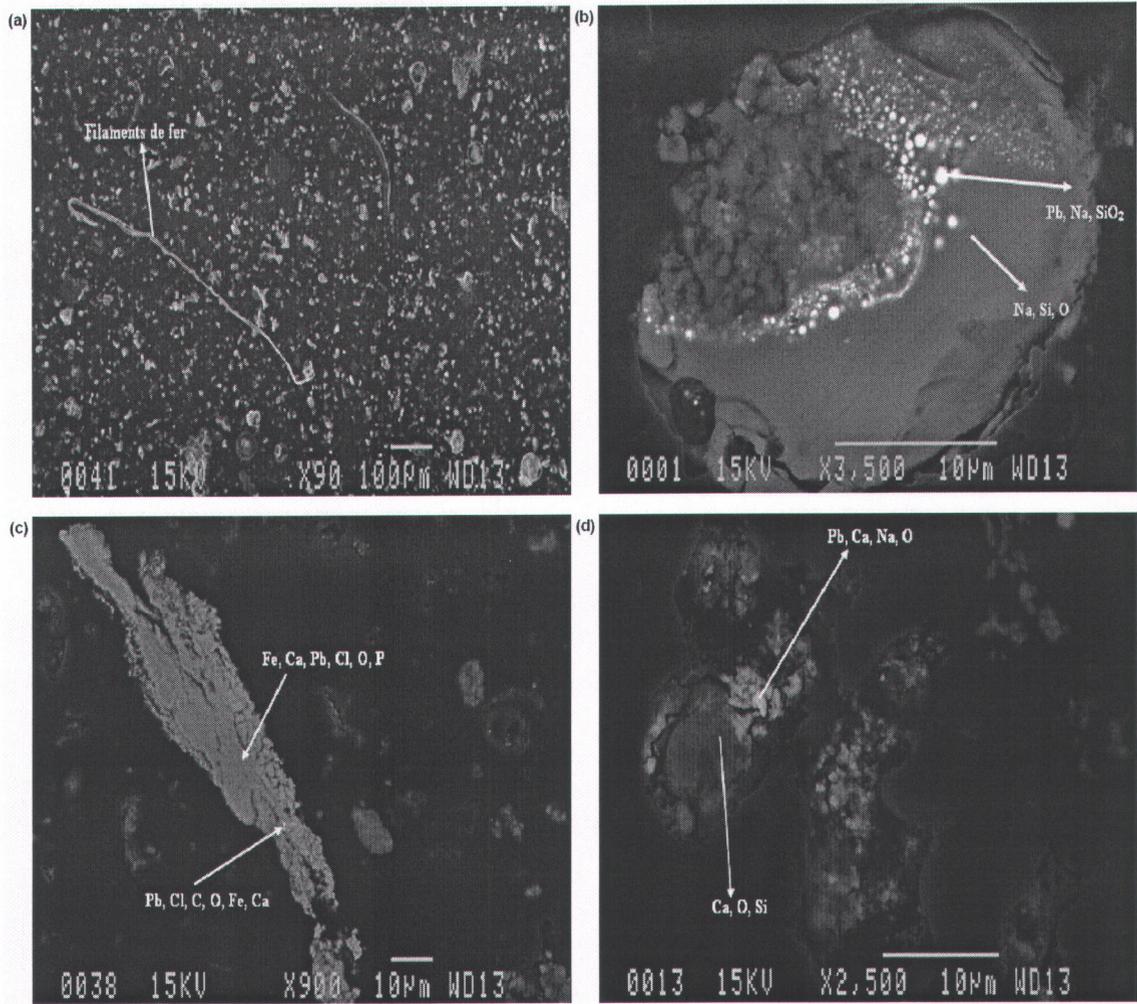


Figure 10 Photomicrographies des particules de cendres d'électrofiltres couplées à la détermination des phases plombifères par analyse des rayons X par SDE

6.4.3. Mélange de cendres d'électrofiltres et de chaudières (MEC)

La composition et la distribution spatiale des particules plombifères dans les MEC ont aussi été observées au MEB. La Figure 11a a été prise en mode électrons secondaires et montrent la morphologie générale du mélange de CEL et de CCH. Cette figure montre une particule plus grossière d'une granulométrie supérieure à 200 μm caractéristique des CCH. Ladite particule est formée également de Fe, Ca, Si, C et O. Il s'agit d'une petite sphère comprenant quelques cavités, probablement une gouttelette formée dans le feu et refroidie lors de l'ascension des gaz chaud. La Figure 11b illustre une particule plombifère formée de Pb, Ca, Si, C et O en inclusion dans une matrice de silicate de calcium. La phase plombifère peut être donc des oxydes, des carbonates ou des silicates mixtes de Pb et Ca dans du silicate de calcium. La taille de la particule est assez grossière avec une taille d'environ 50 μm . La Figure 11c présente une particule plombifère composée essentiellement de grains de Pb adsorbés à la surface d'une particule de Cu^0 . Plusieurs particules de ce genre ont été observées dans les CCH. L'hypothèse concernant la volatilisation du Pb lors de la combustion a été stipulée. Des micrograins (0,03 mm x 0,01 mm) de Cu^0 , provenant probablement de circuit imprimés d'électronique sont entraînés dans le flux gazeux et le Pb métallique se condense alors sur la surface de ces particules de Cu^0 lors de la montée des gaz chauds vers la chaudière. La Figure 11d présente quant à elle, une particule plombifère libre de forme sphérique, formée d'un minéral de Pb, Si, P et O; il s'agit d'un composé de Pb à base de phosphate et de silicate. Le diamètre de cette particule est d'environ 40 μm . Dans ce cas, aucune phase porteuse n'a été distinguée. D'autres formes ont été observées dont, par exemple, des particules plombifères composées de Al, Ti, Si, O, lesquelles étaient en inclusion très dispersée dans une phase porteuse composée de Ti, Si et O. En résumé, il apparaît donc que la minéralogie dans les CCH et les CEL est très complexe et que les silicates semblent dominant quoique les oxydes et carbonates mixtes de Pb et Ca ont souvent été relevés. Au niveau des chaudières, la présence de microparticules de Cu^0 sur lesquelles se condense du Pb métallique est un phénomène nouveau et intéressant. Il y a aussi quelques associations des phases plombifères avec des composés de titane.

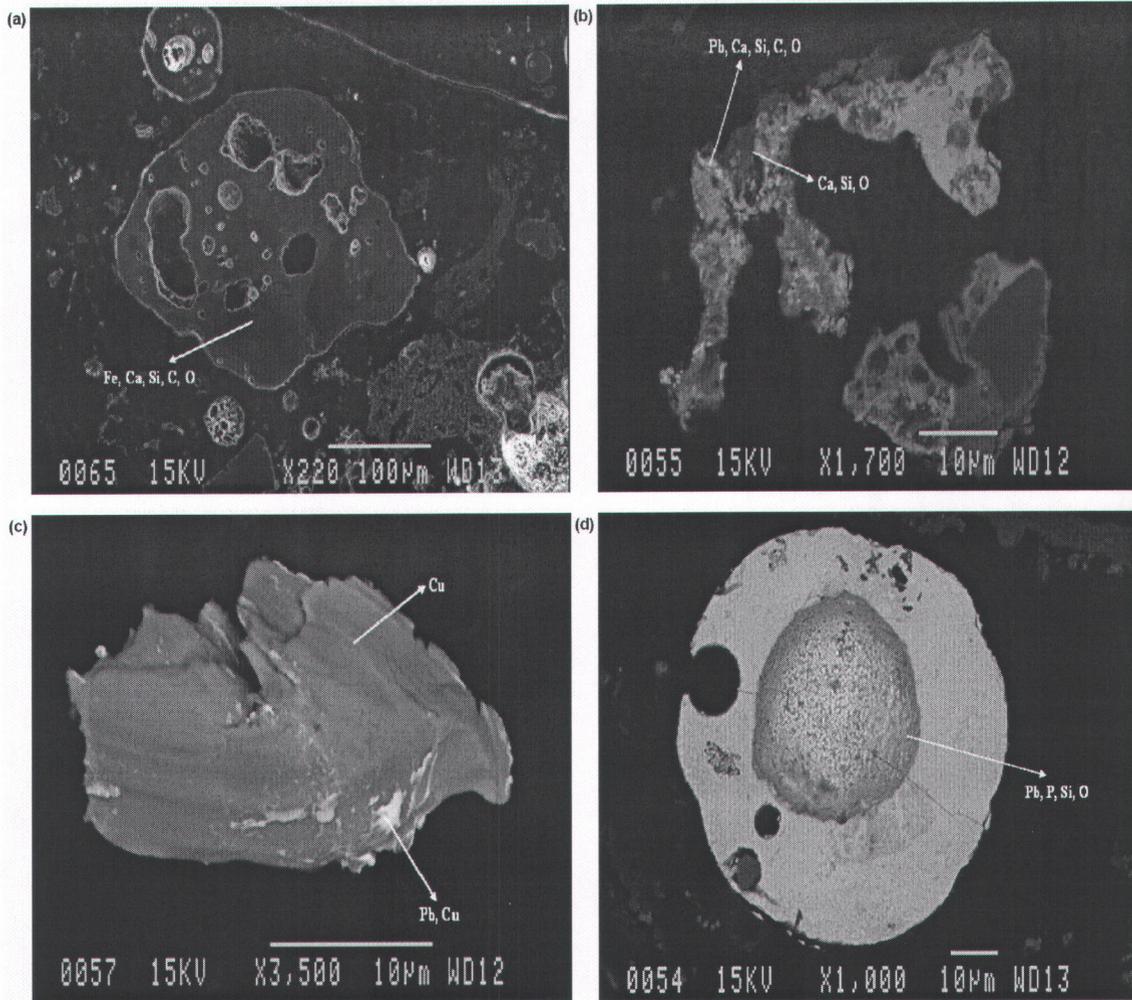


Figure 11 Photomicrographies des particules de cendres de chaudières et d'électrofiltres couplées à la détermination des phases plombifères par analyse des rayons X par SDE

6.5. DÉCONTAMINATION DES RCPA ET TESTS DE LIXIVIATION

Des essais successifs de décontamination par lixiviation en milieu basique ont été réalisés sur les divers types de RCPA afin de déterminer le nombre d'étapes de lixiviation requises pour obtenir une stabilisation adéquate des RCPA. Une stabilisation adéquate des RCPA est caractérisée par le respect du test réglementaire TCLP et une faible concentration de Pb relarguée suite au test à l'eau neutre.

Dans un premier temps, le Tableau 11 montre les valeurs de pH et de concentrations de Pb en solution dans les lixiviats de décontamination des RCPA. L'ajout des RCPA (20% de densité de pulpe) dans l'eau cause une hausse considérable du pH de celle-ci. Des valeurs respectives de pH_f de 11,78, 12,49 et 12,51 ont ainsi été mesurées dans les lixiviats issus de la première étape de lixiviation des CUS, CEL et MEC. Ces valeurs élevées se sont maintenues lors de l'application des cinq étapes de lixiviation des CU (pH_f compris entre 11,78 et 12,56) et des deux étapes de lixiviation des EA ($\text{pH}_f = 12,49$ et 12,58) et des CCE ($\text{pH}_f = 12,51$ et 12,53).

Le caractère très basique des trois types de RCPA permet une mise en solution importante et rapide du Pb. Ce fait démontre que le Pb est très rapidement solubilisé au contact de l'eau dans le cas des CUS. Cette solubilisation du Pb est possible étant donné le caractère amphotère de ce métal. Dans le cas des CUS, la mise en solution du Pb lixiviable s'effectue principalement lors de la première étape de lixiviation. En effet, la concentration de Pb soluble (Pb_f) passe de 197 mg Pb L^{-1} dans le premier lixiviat à $7,15 \text{ mg Pb L}^{-1}$ dans le second. Une réduction notable des concentrations de Pb en solution a aussi été remarquée entre la première étape et la seconde étape de décontamination des CEL et des MEC. La concentration de Pb en solution mesurée lors de la première étape de lixiviation des CUS équivaut à un rendement de plus de 95% de mise en solubilisation de ce métal en se basant sur la teneur initiale de $1\,020 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ de CUS (Tableau 9). Dans le cas des CEL et des MEC, les rendements de solubilisation obtenus pour la première étape de lixiviation sont très faibles ($< 10\%$).

Les résultats du test TCLP appliqué sur les RCPA traités montrent que le critère réglementaire ($< 5 \text{ mg Pb L}^{-1}$) a été aisément respecté dès la première étape de lixiviation et ce, pour les trois types de RCPA. En effet, tous les tests effectués ont donné des valeurs de Pb en solution inférieures ou égales à $0,3 \text{ mg Pb L}^{-1}$. Le test de lixiviation à l'eau neutre a aussi montré que les RCPA traités lixivient relativement peu de Pb suite à l'application d'une étape de décontamination, soit des valeurs respectives de 2,07, 0,23 et $0,12 \text{ mg Pb L}^{-1}$ pour les CUS, CEL et MEC.

Les valeurs de pH mesurées dans les solutions issues du test TCLP se situaient entre 5,62 et 5,88 dans le cas des CUS, alors qu'elles se situaient entre 7,07 et 7,66 pour les deux autres types de RCPA. Ces conditions de pH ne sont évidemment pas très compatibles avec un relarguage important de Pb. Le test à l'eau neutre permet peut être de mieux apprécier le potentiel véritable de lixiviation du Pb à partir des RCPA traités. Ainsi, le pH des solutions obtenues suite au test à l'eau neutre se situait entre 11,38 et 12,26. Ces valeurs de pH très élevées sont évidemment attribuables au caractère fortement basique des RCPA. Ces conditions basiques sont normalement propices à la mise en solution du Pb. Le fait que la concentration de Pb en solution lors de ce test soit faible ($< 2,1 \text{ mg Pb L}^{-1}$) permet de se rassurer sur l'innocuité environnementale des RCPA traités par lixiviation en milieu basique. La stabilité environnementale des RCPA traités pourrait également être vérifiée par d'autres tests de lixiviation en vigueur dans d'autres pays, notamment en Europe (Méhu *et al.*, 1999; Nzihou et Sharrock, 2002).

En terminant, il faut prendre en considération que, dans certains cas, d'autres contaminants que le Pb, tels que le Cd et le Hg, peuvent être présents à des teneurs élevées et doivent être également extraits des RCPA afin de satisfaire au test TCLP. Dans ce cas, des techniques de lixiviation chimique en milieu acide (Levasseur *et al.*, 2003; Mercier *et al.*, 2002) ou de biolixiviation (Mercier *et al.*, 1999) peuvent être utilisées pour la décontamination des RCPA.

Tableau 11 Concentrations de Pb (mg L⁻¹) dans les lixiviats finaux après le traitement par lixiviation en milieu basique et résultats des deux tests de lixiviation appliqués sur les RCPA traités

RCPA	Lavage (lixiviation en milieu basique)			Test de lixiviation à l'eau		Test TCLP	
	Nb	pH _f	Pb] _f (mg Pb L ⁻¹)	pH _f	[Pb] _f (mg Pb L ⁻¹)	pH _f	[Pb] _f (mg Pb L ⁻¹)
CUS	L ₁	11,78	197	12,09	2,07	5,65	0,30
	L ₂	12,39	7,15	12,03	0,51	5,88	0,16
	L ₃	12,39	1,05	11,86	0,24	5,62	0,10
	L ₄	12,56	0,62	11,69	0,12	5,62	0,17
	L ₅	11,90	0,25	11,42	0,08	5,72	0,24
CEL	L ₁	12,49	22,8	11,97	0,23	7,66	0,17
	L ₂	12,58	10,5	11,38	0,06	7,39	0,21
MEC	L ₁	12,51	7,66	12,26	0,12	7,15	0,19
	L ₂	12,53	2,49	11,57	0,08	7,07	0,15

7. PROCÉDÉS DE LIXIVIATION ET ADSORPTION DES DIFFÉRENTS TYPES DE RCPA

L'objectif de la présente partie de l'étude est de développer une méthode économique pour le traitement des lixiviats de décontamination des RCPA par utilisation de l'adsorption sur la MT. Différentes options de traitement par adsorption ont été explorées, soient : 1) l'application d'étapes successives de lixiviation et d'adsorption sans régénération de la MT; 2) l'adsorption suivie de régénération de la MT à l'acide sulfurique ou chlorhydrique; 3) l'adsorption suivie de l'incinération de la MT préalablement lavée ou non-lavée; 4) l'adsorption par un procédé à contre-courant avec ou non réutilisation des eaux de procédé.

7.1. ADSORPTION SANS RÉGÉNÉRATION DE LA MT

Diverses concentrations de MT, soient 5, 10, 15 et 20 g L⁻¹, ont été testées lors des essais de lavage et adsorption successifs des différents types de RCPA. Ces essais ont consisté en un lavage à l'eau pendant 1 h des RCPA pour favoriser la solubilisation des métaux, suivi d'une récupération du filtrat chargé en métaux, lequel a ensuite été acheminé vers un réacteur où il a été mélangé avec l'adsorbant. Après un temps de contact défini, le surnageant exempt de métaux a été mélangé avec les mêmes RCPA pour un deuxième lavage. Cette opération a été répétée à trois reprises sans régénération de l'adsorbant.

Cette procédure utilisée a pour hypothèse l'accentuation de la solubilisation des métaux par déplacement de l'équilibre chimique, selon le principe de LeChâtelier. Ainsi, les métaux solubilisés durant le premier lavage seront fixés sur la MT durant l'étape d'adsorption, ce qui va permettre durant le deuxième lavage une meilleure lixiviation du Pb retenu dans les cendres et, finalement, un épuisement du Pb contenu dans les cendres pendant les lavages subséquents. Ceci serait favorisé encore plus par la présence de plus en plus importante des ions chlorures dans les solutions de lavages (Levasseur *et al.*, 2003; Tincelin, 1993).

7.1.1. Chaux usées (CUS)

La Figure 12 montre les concentrations en Pb mesurées lors des étapes successives de lavage et adsorption sur la MT. Les meilleures performances d'adsorption de la MT ont été obtenues pour les teneurs en adsorbant de 15 et 20 g L⁻¹, la concentration du Pb dans la solution passant d'environ 100-135 mg/L initialement à 10,9 et 3,2 mg Pb L⁻¹ respectivement après trois cycles de lavage et adsorption. Il faut également noter que l'adsorption se produit presque complètement dans les 15 premières minutes de contact. Dans le cas de l'utilisation des concentrations de MT de 5 et 10 g L⁻¹, un temps de contact plus long est nécessaire pour arriver à fixer une quantité appréciable de Pb. De plus, les concentrations résiduelles de Pb en solution au terme des trois cycles demeurent élevées, soient de respectivement 55,4 et 38,2 mg Pb L⁻¹ pour les teneurs de 5 et 10 g L⁻¹.

Les teneurs en Pb fixées augmentent respectivement avec la diminution de la quantité de MT utilisée. Dans le cas du traitement des lixiviats de CUS, les teneurs en Pb fixées pour les concentrations 5, 10, 15 et 20 g L⁻¹ sont estimées respectivement à 23,4, 19,2, 12,8 et 10,3 mg Pb g⁻¹ de MT. Ces teneurs en Pb fixées sur la MT obtenues suite à un procédé d'adsorption en mode cuve agitée se comparent très bien aux résultats obtenus (16 à 18 g Pb kg⁻¹ de MT) par adsorption du Pb présent dans des lixiviats de CUS dans des systèmes de colonnes de percolation avec un support d'adsorption de MT (Blais *et al.*, 2002a).

Selon les essais décrits précédemment, les consommations requises de MT pour la décontamination d'une t.m. de CUS seraient de 25, 50, 75 et 100 kg de MT respectivement pour les teneurs 5, 10, 15 et 20 g L⁻¹ et des coûts de 4,2, 8,5, 12,7 et 16,9 \$ t.m.⁻¹ ont été calculés en considérant un coût de 169 \$ t.m.⁻¹ de MT.

Dans le présent cas, une concentration de 20 g MT L⁻¹ a été requise lors du traitement des lixiviats de CUS pour abaisser la concentration résiduelle de Pb sous la limite de 5 mg L⁻¹ prescrite pour le rejet à l'égout. L'utilisation d'une teneur de 20 g MT L⁻¹ sans régénération de l'adsorbant équivaut à une consommation élevée de 100 kg de cet adsorbant par tonne de CUS traitée, soit un coût appréciable de 16,9 \$ t.m.⁻¹.

Finalement, il est important de mentionner que l'étape d'adsorption sur la MT entraîne une légère baisse du pH des lixiviats. Ainsi, lors de l'essai avec 20 g MT L⁻¹, le pH est passé de 11,64 suite à la dernière étape de lavage, à une valeur de 11,21 au terme de la troisième étape d'adsorption.

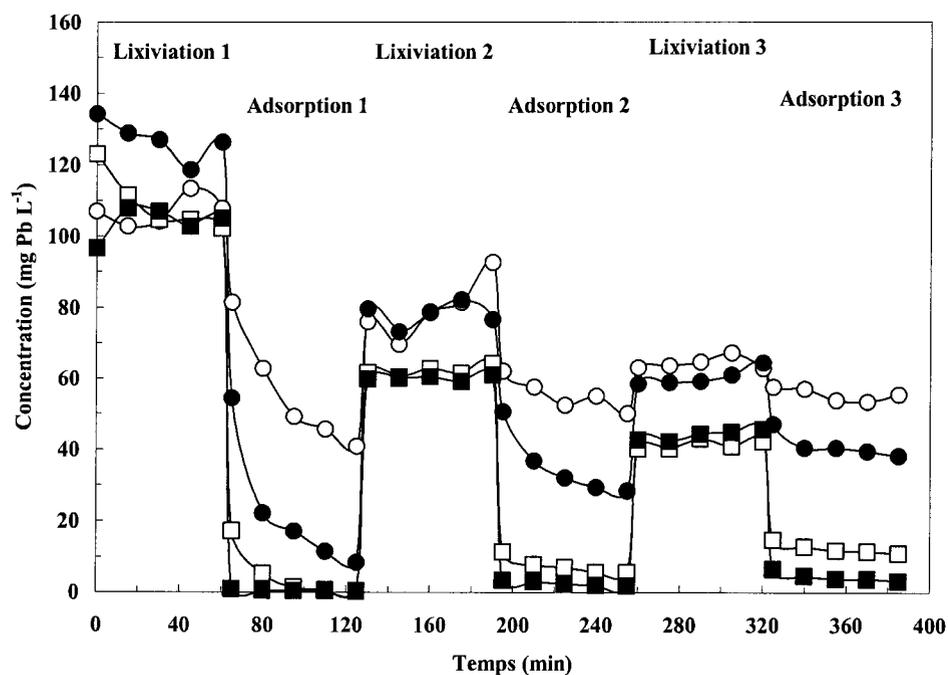


Figure 12 Variation de la teneur du Pb en solution durant trois cycles de lixiviation et adsorption à partir de CUS pour différentes concentrations d'adsorbant. Symboles : (○) 5 g L⁻¹; (●) 10 g L⁻¹; (□) 15 g L⁻¹; (■) 20 g L⁻¹

7.1.2. Cendres d'électrofiltres (CEL)

Les résultats obtenus pour les CEL présentés à la Figure 13 sont très différents des résultats recueillis pour les CUS. Pour les diverses concentrations de MT utilisées, une adsorption presque complète du Pb lixivié durant le premier lavage a été constatée à la première étape d'adsorption. En fait, une diminution de la concentration en Pb d'environ 70-90 mg L⁻¹ à moins de 0,8 mg L⁻¹ a été notée pour les quatre teneurs en MT utilisées lors de ces essais. Par la suite, une réduction de la solubilisation du Pb est constatée durant le deuxième (< 5,0 mg Pb L⁻¹) et troisième (< 0,6 mg Pb L⁻¹) cycle de lavage des mêmes cendres.

Les charges en Pb retenues par l'adsorbant calculées durant les trois cycles de lixiviation et adsorption sont respectivement de 11,5, 5,69, 3,87 et 2,62 mg Pb g⁻¹ de MT pour les concentrations de 5, 10, 15 et 20 g MT L⁻¹.

Une concentration de 5 g MT L⁻¹ s'avère donc suffisante pour le traitement des lixiviats de CEL. En effet, suite aux trois étapes de lavage et d'adsorption avec cette teneur en MTe, la concentration résiduelle de Pb présente dans la solution a été abaissée sous la limite de détection (< 0,01 mg Pb L⁻¹). L'utilisation d'une teneur de 5 g MT L⁻¹ équivaut à une consommation de 25 kg de cet adsorbant par tonne de CEL traitée, soit seulement 4,2 \$ t.m.⁻¹.

De manière similaire aux essais de traitement des CUS, une légère baisse du pH des lixiviats a été notée lors des étapes d'adsorption du Pb présent dans les lixiviats de CEL. Ainsi, lors de l'essai avec 5 g MT L⁻¹, le pH est passé de 11,18 suite à la dernière étape de lavage, à une valeur de 10,83 à la fin de la troisième étape d'adsorption sur la MT.

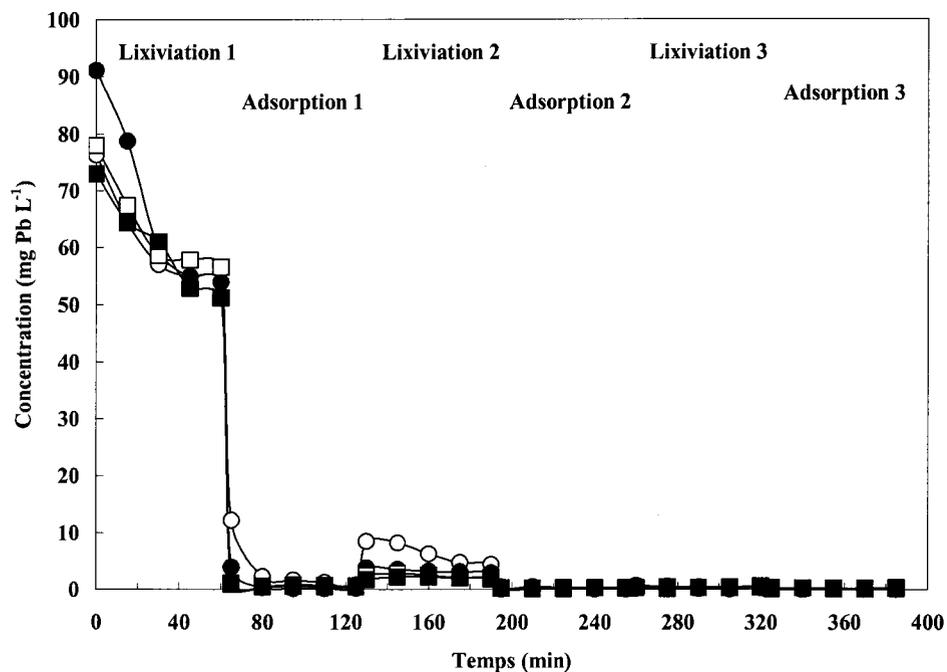


Figure 13 Variation de la teneur du Pb en solution durant trois cycles de lixiviation et adsorption à partir de CEL pour différentes concentrations d'adsorbant. Symboles : (○) 5 g L⁻¹; (●) 10 g L⁻¹; (□) 15 g L⁻¹; (■) 20 g L⁻¹

7.1.3. Mélange de cendres d'électrofiltres et de chaudières (MEC)

La Figure 14 montre un comportement semblable aux essais de traitement des CEL. Ainsi, une diminution considérable de la fraction lixiviable de Pb a été mesurée partir du deuxième et troisième lavage. Les concentrations de Pb solubilisées lors du premier lavage (15-25 mg Pb L⁻¹) sont toutefois nettement plus faibles que dans le cas précédent. Cette solubilisation moins importante du Pb par rapport aux deux autres types de RCPA s'explique, d'une part, par une teneur initiale moins élevée dans les CCE ([Pb]_i = 940 mg Pb kg⁻¹) que dans les CEL uniquement ([Pb]_i = 3 240 mg Pb kg⁻¹) et, d'autre part, par les formes moins accessibles (moins lixiviables) de ce métal dans les MEC par rapport au Pb présent dans les CUS ([Pb]_i = 1 020 mg Pb kg⁻¹) (Hammy *et al.*, 2005a; Levasseur *et al.*, 2003).

Des teneurs en Pb fixées de 2,93, 1,69, 1,36 et 0,98 mg Pb g⁻¹ de MT ont été calculées pour les pour les concentrations de 5, 10, 15 et 20 g MT L⁻¹. Il est à noter que la capacité maximale d'adsorption de la MT dans ces conditions n'a probablement pas été atteinte dans le cas des essais avec les MEC puisque tout le Pb présent dans les surnageants a été aisément éliminé. En effet, les concentrations résiduelles suite aux trois étapes de lavage et d'adsorption sont toutes inférieures 0,10 mg Pb L⁻¹. De même, après une seule étape de lavage et adsorption, les concentrations résiduelles de Pb étaient très faibles, soient à des valeurs inférieures à 0,30 mg L⁻¹.

De manière comparable au traitement des lixiviats de CE, une teneur de 5 g MT L⁻¹ est suffisante pour le traitement des lixiviats de MEC. Cette situation équivaut donc à une consommation de 25 kg de cet adsorbant par tonne de MEC traitée, soit un coût raisonnable de 4,2 \$ t.m.⁻¹.

Finalement, une légère baisse du pH des lixiviats a été notée lors des étapes d'adsorption du Pb présent dans les lixiviats de MEC. Ainsi, lors de l'essai avec 5 g MT L⁻¹, le pH est passé de 11,69 suite à la dernière étape de lavage, à une valeur de 11,50 à la fin de la troisième étape d'adsorption sur la MT.

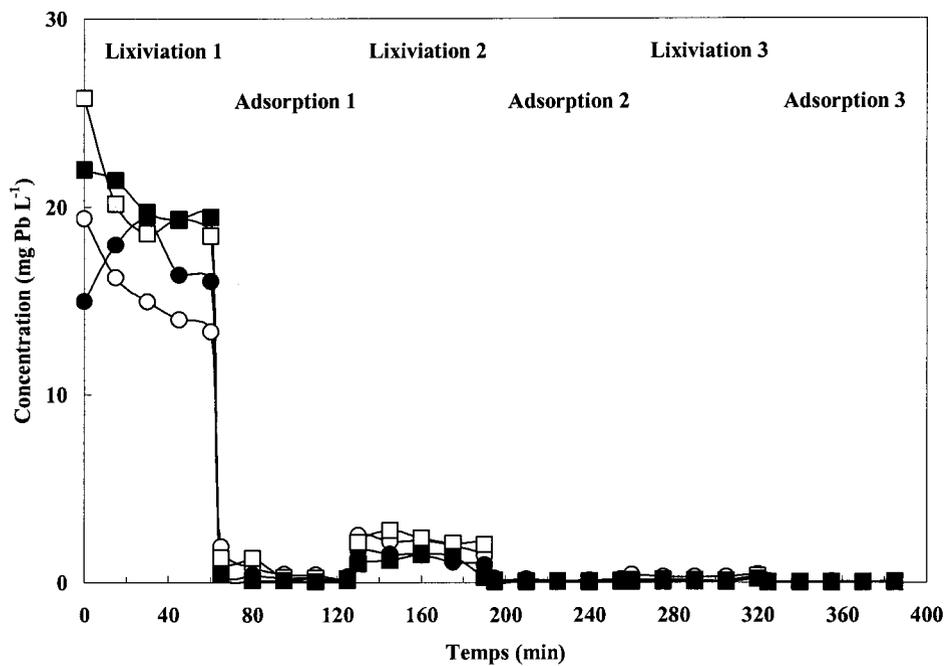


Figure 14 Variation de la teneur du Pb en solution durant trois cycles de lixiviation et adsorption à partir de MEC pour différentes concentrations d'adsorbant. Symboles : (○) 5 g L⁻¹; (●) 10 g L⁻¹; (□) 15 g L⁻¹; (■) 20 g L⁻¹

7.2. ADSORPTION AVEC RÉGÉNÉRATION DE LA MT À L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

L'objectif principal des essais suivants vise l'évaluation de l'efficacité et la portée économique d'un procédé de lixiviation et adsorption suivie d'une régénération de la MT avec un volume déterminé d'une solution d'HCl (10% ou 3,3 N). Ces essais permettent d'évaluer la possibilité de concentrer un maximum de Pb adsorbé sur la MT dans un volume restreint d'acide pour fin de récupération et de valorisation.

Lors de ces essais, treize étapes de lavage-adsorption-élution ont été réalisées durant lesquels deux cuvées de CUS ont été traitées avant l'épuisement ($\text{pH}_e = 5,0$) de la solution d'acide. Les essais ont été arrêtés après la 13^{ième} étape de régénération de la MT, suite à la réduction de la capacité d'acidification de la solution de régénération de la MT. Un volume total de 350 mL d'HCl a été utilisé, ce qui représente une consommation de 285 kg de HCl conc. (36,5%) t.m.⁻¹ de CUS, et par conséquent, un coût d'environ 45,6 \$ t.m.⁻¹ de CUS. Ce coût est très dispendieux par rapport au coût actuel associé à la précipitation totale à la chaux, ou encore, l'utilisation de la MT sans étape de régénération.

Tableau 12 Variation du pH et de la concentration de Pb en solution durant les essais de lixiviation et adsorption avec régénération de la tourbe (MT) avec HCl

CUS	Lixiviation			Adsorption	
	Étapes	pH _i	[Pb] _i (mg L ⁻¹)	pH _f	[Pb] _f (mg L ⁻¹)
C ₁	L ₁	11,95	140	11,32	12,9
	L ₂	11,93	40,8	10,96	0,55
	L ₃	11,95	17,8	10,91	0,21
	L ₄	11,76	11,4	11,05	0,13
	L ₅	11,78	6,0	10,56	0,09
	L ₆	11,77	3,2	10,50	0,09
C ₂	L ₁	11,67	166	10,72	12,54
	L ₂	11,63	49,6	10,97	2,10
	L ₃	11,06	2,8	10,97	2,24
	L ₄	11,62	10,3	10,87	0,30
	L ₅	11,50	3,5	10,68	0,14
	L ₆	11,40	2,0	10,98	1,03
C ₃	L ₁	11,60	198	11,37	6,36

7.3. ADSORPTION AVEC RÉGÉNÉRATION DE LA MT À L'ACIDE SULFURIQUE

Les essais suivants ont été effectués en suivant la même procédure que pour les essais précédents en remplaçant l'acide chlorhydrique par de l'acide sulfurique (9% ou 3,3 N) et ce, afin de tester la portée économique du procédé puisque l'acide sulfurique est nettement moins coûteux que l'acide chlorhydrique.

Les résultats ont montré que la solution d'acide sulfurique s'est épuisée ($pH_e = 8,8$) au bout de huit étapes de lavage-adsorption-élution durant lesquelles un peu plus d'une cuvée (six lavages L1 à L6) de CUS a été traitée (Tableau 13). En fait, un volume de 300 mL d' H_2SO_4 a été consommé pour le traitement de la première cuvée de CUS incluant six étapes de lavage et d'adsorption, ce qui représente une consommation de 258 kg de H_2SO_4 conc. (93%) t.m.⁻¹ de CUS et donc un coût de 20,7 \$ t.m.⁻¹ de CUS. Ce coût est un peu supérieur à celui de la précipitation totale à la chaux utilisée présentement à l'incinérateur de la CUQ, ou encore, à l'utilisation de la MT sans étape de régénération.

Les deux procédés de lixiviation et adsorption avec régénération de la MT avec de l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique sont efficaces pour la régénération de l'adsorbant et ainsi la décontamination des CUS. Toutefois, les coûts associés à la consommation de l'acide demeurent élevés. De plus, les concentrations maximales en Pb obtenues dans les solutions d'élution ($[Pb]_e$), soient respectivement de 617 et 528 mg Pb L⁻¹ pour les essais avec l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, ne sont probablement pas suffisantes pour envisager une valorisation de ces solutions dans l'industrie métallurgique.

Tableau 13 Variation du pH et de la concentration de Pb en solution durant les essais de lixiviation et adsorption avec régénération de la tourbe (MT) avec H₂SO₄

CUS	Lixiviation			Adsorption	
	Étapes	pH _i	[Pb] _i (mg L ⁻¹)	pH _f	[Pb] _f (mg L ⁻¹)
C ₁	L ₁	12,22	110	11,62	1,57
	L ₂	12,07	23,8	11,00	0,53
	L ₃	12,00	15,6	11,09	0,35
	L ₄	12,10	7,4	11,01	0,19
	L ₅	12,14	4,4	10,82	0,11
	L ₆	11,98	3,0	10,80	0,07
C ₂	L ₁	11,64	188	11,02	14,6
	L ₂	11,68	45	11,15	1,39

7.4. ADSORPTION AVEC INCINÉRATION DE LA MT

Pour évaluer les potentialités d'autres alternatives de gestion de la MT, une méthode consistant en l'incinération de l'adsorbant a été étudiée. Les tests suivants ont comporté successivement une étape de lixiviation des CUS suivie de l'adsorption des métaux du lixiviat sur la MT. La MT ayant été saturée lors de trois étapes successives (L_1 à L_3) de lixiviation et adsorption a été incinérée. Des tests de lixiviation TCLP effectués ont montré que les CUS ayant subi trois lavages sont décontaminées et respectent les normes de TCLP pour le Pb ($< 5 \text{ mg L}^{-1}$).

L'incinération a permis une importante diminution du volume de la MT et, par conséquent, la concentration d'un maximum de Pb dans les cendres d'incinération qui elles, présentent un potentiel de valorisation en industrie métallurgique. En effet, après incinération de l'adsorbant, le volume a diminué d'environ 67% (Tableau 14), pour obtenir une concentration totale de Pb après incinération ($[\text{Pb}]_t$ après incin.) de $26,1 \text{ mg g}^{-1}$ de MT incinérée. Un facteur de concentration de Pb de 3,1 a été obtenu en moyenne suite à l'incinération de l'adsorbant.

Dans le contexte d'une mise à l'échelle du procédé, une consommation de 100 kg de MT serait nécessaire pour traiter une t.m. de CUS, et, par conséquent, un résidu métallique de 33 kg contenant un pourcentage d'environ 2,6% de Pb serait généré. De plus, la MT saturée serait considérée comme un déchet dangereux et devrait être incinérée dans une unité de combustion appropriée, puisqu'il y aurait un risque de volatilisation du Pb, ce qui nécessite un système pour traiter les gaz générées lors de la combustion. Cependant, l'incinération de la MT et la récupération de l'énergie générée peuvent être une avenue intéressante à explorer dans d'autres projets de recherche sur la valorisation des déchets solides, puisque la MT est déjà utilisée en tant que combustible.

7.4.1. Essais de lixiviation et adsorption successive à partir de CUS avec rinçage à l'eau puis incinération de l'adsorbant

D'après les résultats obtenus et l'aspect de la MT incinérée lors des essais antérieurs, il a été remarqué que les cendres issues de l'incinération de la MT comportaient une proportion significative de sels de chlorure de Ca, lesquels qui ont été déposés ou adsorbés sur la MT lors des étapes d'adsorption du Pb présent dans les lixiviats de CUS. Ces sels augmentent le volume de cendres à gérer et, aussi, diminuent la teneur en Pb dans le concentré de cendres final à valoriser. Ainsi, les essais suivants ont été effectués en suivant la même procédure que pour les essais précédents en ajoutant cette fois une étape de lavage de la MT saturée avant son incinération pour permettre la solubilisation des sels de Ca et autres impuretés solubles.

En incluant une étape de rinçage de l'adsorbant, le pourcentage de réduction du volume de la MT a augmenté à près de 78%, par rapport à 67% pour les essais sans rinçage, et un facteur de concentration de 4,3 a été obtenu en moyenne comparé à 3,1 pour les essais sans lavage (Tableau 14). Le contenu en Pb du résidu final ($[Pb]_t$ après incin.) est également plus intéressant avec une teneur moyenne de $33,8 \text{ mg Pb g}^{-1}$ de MT incinérée.

Selon ce scénario, 100 kg de MT serait requis pour le traitement d'une t.m. de CUS et une masse de 22 kg de résidu métallique contenant un pourcentage d'environ 3,4% de Pb serait générée.

Tableau 14 Essais de lixiviation et adsorption à partir de CUS, sans et avec rinçage, puis incinération de la MT

Paramètres	Sans rinçage			Avec rinçage		
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₁	L ₂	L ₃
[Pb] _i avant ads. (mg L ⁻¹)	132 ± 17	34,8 ± 6,4	13,9 ± 2,6	120 ± 6	38,2 ± 8,7	13,9 ± 2,6
[Pb] _f après ads. (mg L ⁻¹)	3,17 ± 1,80	5,25 ± 2,86	4,74 ± 1,97	3,44 ± 1,33	5,00 ± 3,08	4,27 ± 2,36
[Pb] _f fixé (mg g ⁻¹)	6,46 ± 0,92	1,48 ± 0,21	0,45 ± 0,06	5,76 ± 0,08	1,62 ± 0,43	0,46 ± 0,02
[Pb] _i avant incin. (mg g ⁻¹)		8,40 ± 1,00			7,84 ± 0,39	
[Pb] _i après incin. (mg g ⁻¹)		26,1 ± 4,0			33,8 ± 2,9	
Réduction de masse (%)		67,7 ± 1,1			77,5 ± 1,5	
Facteur de concentration		3,10 ± 0,10			4,28 ± 0,24	

7.5. ADSORPTION À CONTRE-COURANT SUR LA MT

Le procédé de lixiviation et adsorption à contre-courant vise en premier lieu la saturation de la MT utilisée et ainsi, l'obtention d'un concentré métallique, après incinération, contenant une plus grande teneur en Pb potentiellement valorisable et, en deuxième lieu, une réduction de la quantité de MT utilisée et, par conséquent, une diminution du coût du procédé au cas où un autre mode de gestion serait retenu.

La Figure 15 illustre le mode de fonctionnement du procédé de lixiviation et adsorption à contre-courant. Ce procédé a d'ailleurs été appliqué récemment pour le traitement de lixiviats issus de la décontamination de sols pollués particulièrement par le Pb (Meunier *et al.*, 2004). Ainsi, le procédé consiste tout d'abord en une lixiviation des cendres, suivie d'une séparation solide/liquide. Par la suite, le lixiviât chargé en Pb est mis en contact avec une première, une deuxième puis une troisième MT. La MT, quant à elle, est utilisée pour trois étapes consécutives d'adsorption avec des lixiviats de plus en plus chargés en métaux, ce qui permet de la saturer en Pb.

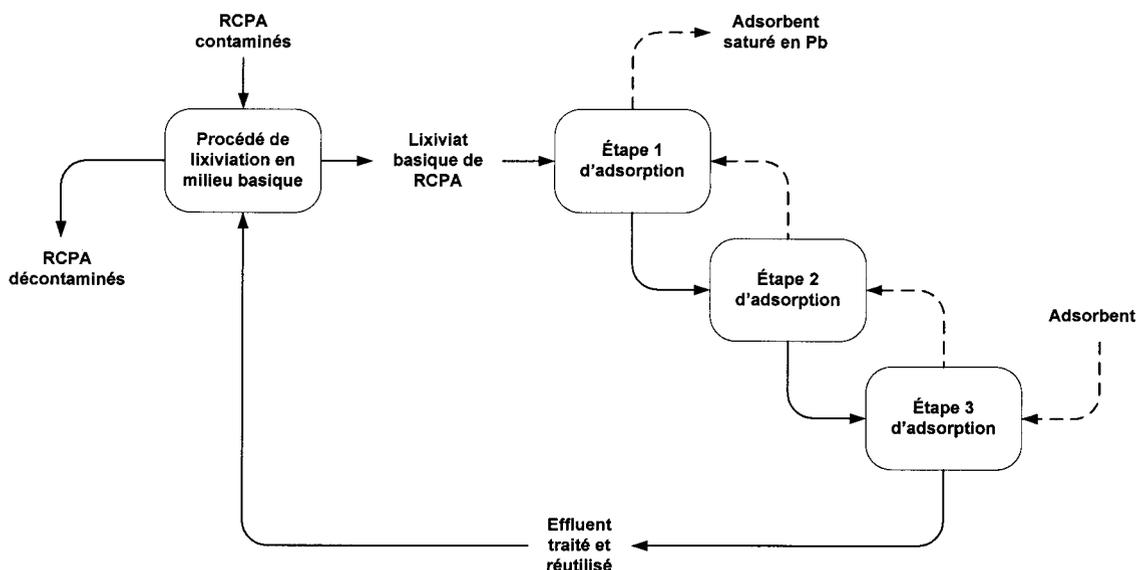


Figure 15 Diagramme de base du procédé de lixiviation et adsorption à contre-courant sur la MT pour la récupération du Pb à partir des RCPA

7.5.1. Chaux usées (CUS)

7.5.1.1. Essais de lixiviation et adsorption à contre-courant

Le Tableau 15 présente les résultats des trois essais de lixiviation et adsorption à contre-courant réalisés avec des CUS et une concentration de MT de 5 g L^{-1} . L'utilisation d'une concentration de MT de 5 g L^{-1} a permis d'obtenir des concentrations en Pb dans les lixiviats traités, par deux ou trois étapes d'adsorption, ne dépassant pas $1,55 \text{ mg L}^{-1}$.

Les résultats répertoriés au Tableau 16 ont été obtenus après digestion totale des MT employées durant les essais, avant et après incinération. En effet, le procédé à contre-courant permet de concentrer davantage de Pb dans la MT puisque les teneurs calculées de Pb dans l'adsorbant avant incinération s'élèvent en moyenne à $11,6 \text{ mg g}^{-1}$ (moyenne des teneurs de Pb calculée avant incinération) comparées à $7,84 \text{ mg g}^{-1}$ (moyenne des trois essais réalisés avec lavage puis incinération) pour les essais de lixiviation et adsorption successive. Les pourcentages de réduction de la masse de MT après incinération avoisinent 75% du fait que les MT ont subi un rinçage à l'eau avant incinération. Aussi, des facteurs de concentration variant entre 4,26 et 5,51 ont été obtenus. De plus, une masse de résidus métalliques de 18,7 kg serait générée par t.m. de CUS traitée. Ces résultats sont très intéressants du fait que la quantité générée de résidus est plus faible que dans les essais précédents, alors que le pourcentage de Pb dans les résidus avoisine le pourcentage nécessaire pour la valorisation métallurgique.

Les premiers résultats obtenus lors des essais du procédé à contre courant utilisant une concentration de MT de 5 g L^{-1} ont démontré que cette approche présente un grand intérêt à explorer. En fait, l'utilisation d'une concentration de MT de 5 g L^{-1} a permis un enlèvement quasi-complet du Pb des lixiviats de cendres lesquels sont exempts de Pb et respectent largement les normes de rejet dans les égouts ($< 5 \text{ mg Pb L}^{-1}$). En plus, la MT consommée lors des essais représente une faible quantité à gérer, soit 25 kg par t.m. de CUS traitées. Ainsi, après une étude économique préliminaire et vue les problèmes environnementaux que peut poser le processus d'incinération des MT chargées en Pb et les installations requises pour le traitement adéquat des fumées engendrées, l'option de

l'incinération va être délaissée pour le reste de cette étude, mais va être tout de même considérée dans l'étude technico-économique.

Une optimisation de la consommation de la MT a été effectuée en testant de plus faibles concentrations de MT pour évaluer la possibilité de concentrer davantage de Pb dans l'adsorbant, consommer moins d'adsorbant et, en même temps, fixer la majorité du Pb présent dans le lixiviat jusqu'à atteinte des normes en vigueur pour le rejet dans les égouts. Ainsi, des concentrations de MT de 4,0, 3,0 et 2,0 g L⁻¹ ont été testées. Les résultats de ces essais sont présentés aux Tableaux 17 et 18. Les résultats démontrent bien la diminution du rendement d'élimination du Pb en fonction de la réduction de la concentration de MT utilisée. Pour une concentration de MT de 4 g L⁻¹, la concentration finale de Pb dans le lixiviat se situe à 0,4 mg L⁻¹ après trois étapes d'adsorption, ce qui répond largement aux normes de rejet dans les égouts. Cette concentration de MT a permis également de concentrer davantage de Pb dans la MT avant incinération avec une teneur calculée allant jusqu'à 21,5 mg Pb g⁻¹ MT.

Pour les concentrations de MT de 3 et 2 g L⁻¹, une fixation plus importante du Pb sur l'adsorbant a été constatée avec des teneurs respectives calculées de 23,4 et 27,4 g de Pb g⁻¹ de MT. Cependant, ces concentrations de MT ont été insuffisantes pour réduire les concentrations de Pb dans les lixiviats sous la norme (< 5 mg L⁻¹) de rejet à l'égout, avec des concentrations finales de Pb dans les lixiviats de respectivement 3,76 et 33,5 mg L⁻¹ en utilisant 3 et 2 g L⁻¹ de MT.

Une différence significative entre les valeurs calculées des teneurs dans les MT avant incinération et incinérées et les teneurs analysées a été observée. Cette tendance est accentuée avec la diminution des concentrations de MT utilisées soient 4, 3 et 2 g L⁻¹. De plus, les MT recueillies à la fin des essais sont plus fines et sont difficilement maniables lors de la pesée pour digestion à cause de l'énergie statique qu'elles dégagent (dispersion dans l'air). Il y a donc un problème pour récolter un échantillon représentatif dans ces conditions, puisque la MT et les précipités qu'elle contient ont des caractéristiques physiques très différentes. Ces facteurs sont beaucoup plus importants dans le cas des MT incinérées.

Tableau 15 Concentrations résiduelles en Pb dans les lixiviats de CUS après chaque étape de lixiviation et adsorption à contre-courant avec une concentration en MT de 5 g L⁻¹ et teneurs en Pb dans la MT

Essais	Lavage (lixiviation)			Adsorption	
	CUS	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	MT	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	[Pb](mg Pb g ⁻¹ MT)
1			T ₁	16,5	11,6
	C ₁	88,0	T ₂	0,51	2,40
			T ₃	0,34	0,00
			T ₂	13,3	8,56
	C ₂	50,0	T ₃	0,96	1,73
			T ₃	19,7	9,42
2			T ₁	32,3	10,3
	C ₁	104	T ₂	0,50	4,46
			T ₃	0,17	0,00
			T ₂	19,5	10,5
	C ₂	90,5	T ₃	1,55	2,55
			T ₃	26,9	10,8
3			T ₁	13,4	10,7
	C ₁	85,7	T ₂	0,48	1,80
			T ₃	0,06	0,05
			T ₂	19,2	8,64
	C ₂	79,2	T ₃	1,33	2,50
			T ₃	24,2	8,76

Tableau 16 Teneurs en Pb dans la MT (avant et après incinération) utilisée lors des essais de lixiviation et adsorption à contre-courant avec une concentration en MT de 5 g L⁻¹

MT	Essais	[Pb] calculée dans MT avant incinération (mg g ⁻¹)	[Pb] calculée dans la MT incinérée (mg g ⁻¹)	Masse de la MT avant incinération (g)	Masse de la MT incinérée (g)	Pourcentage de réduction de masse (%)	[Pb] analysée dans MT avant incinération (mg g ⁻¹)	[Pb] analysée dans MT incinérée (mg g ⁻¹)	Facteur de concentration
T ₁	1	11,6	66,9	3,51	0,61	82,6	8,61	46,9	5,45
	2	10,3	46,3	3,50	0,78	77,7	10,1	40,0	3,96
	3	10,7	48,8	3,51	0,77	78,0	10,5	36,8	3,51
Moyenne		10,9 ± 0,7	54,0 ± 11	3,51 ± 0,01	0,72 ± 0,10	79,5 ± 2,7	9,73 ± 1,0	41,2 ± 5,2	4,30 ± 1,0
T ₂	1	11,0	56,4	3,50	0,68	80,6	11,1	51,4	4,65
	2	15,0	73,9	3,51	0,71	79,8	15,1	60,2	4,00
	3	10,4	49,9	3,05	0,64	79,1	7,64	60,8	7,97
Moyenne		12,1 ± 2,5	60,1 ± 12	3,35 ± 0,26	0,68 ± 0,04	79,8 ± 0,8	11,3 ± 3,7	57,5 ± 5,3	5,54 ± 2,1
T ₃	1	11,1	57,1	3,50	0,68	80,6	12,0	50,1	4,18
	2	13,3	63,3	3,51	0,74	78,9	13,3	58,0	4,38
	3	11,3	51,6	3,05	0,67	78,1	11,8	66,8	5,65
Moyenne		11,9 ± 1,2	57,3 ± 5,8	3,36 ± 0,26	0,70 ± 0,04	79,2 ± 1,3	12,3 ± 0,8	58,3 ± 8,4	4,74 ± 0,8

Tableau 17 Concentrations résiduelles en Pb dans les lixiviats de CUS après chaque étape de lixiviation et adsorption à contre-courant avec des concentrations en MT de 4, 3 et 2 g L⁻¹ et teneurs en Pb dans la MT

Concentration de MT (g L ⁻¹)	Lavage (lixiviation)			Adsorption	
	CUS	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	MT	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	[Pb] (mg Pb g ⁻¹ MT)
4,0	C ₁	142	T ₁	74,6	13,4
			T ₂	14,0	11,5
			T ₃	0,40	2,48
	C ₂	151	T ₂	101	10,0
			T ₃	45,2	10,8
			T ₃	108	7,71
3,0	C ₁	153	T ₁	96,6	14,9
			T ₂	30,7	16,5
			T ₃	3,76	6,46
	C ₂	139	T ₂	113	6,86
			T ₃	72,9	10,5
			T ₃	131	4,91
2,0	C ₁	147	T ₁	108	15,5
			T ₂	76,0	12,0
			T ₃	33,5	15,7
	C ₂	150	T ₂	129	8,23
			T ₃	111	7,09
			T ₃	140	4,60

Tableau 18 Teneurs en Pb dans la MT (avant et après incinération) utilisée lors des essais de lixiviation et adsorption à contre-courant avec des concentrations en MT de 4, 3 et 2 g L⁻¹

Conc. de MT (g L ⁻¹)	MT	[Pb] calculée dans MT avant incinération (mg g ⁻¹)	[Pb] calculée dans MT incinérée (mg g ⁻¹)	Masse de MT avant incinération (g)	Masse de MT incinérée (g)	Pourcentage de réduction de masse (%)	[Pb] analysée dans MT avant incinération (mg g ⁻¹)	[Pb] analysée dans MT incinérée (mg g ⁻¹)	Facteur de concentration
4,0	T ₁	13,4	60,0	3,22	0,72	77,6	8,17	40,6	4,97
	T ₂	21,5	88,4	3,12	0,76	75,6	20,4	75,5	3,71
	T ₃	21,0	79,0	3,20	0,85	73,4	24,6	50,3	2,05
3,0	T ₁	14,9	76,9	2,48	0,48	80,7	14,0	36,6	2,61
	T ₂	23,3	114	2,30	0,47	79,6	8,97	40,4	4,51
	T ₃	21,9	111	2,29	0,45	80,4	15,1	25,9	1,71
2,0	T ₁	15,5	81,4	1,79	0,34	81,0	14,4	46,3	3,22
	T ₂	20,2	103	1,58	0,31	80,4	13,7	33,3	2,43
	T ₃	27,4	119	1,30	0,30	76,9	11,9	51,3	4,32

7.5.1.2. Essais de lixiviation et adsorption à contre-courant en réacteur

La concentration de MT appropriée pour le traitement des CUS est celle qui permet en premier temps d'éliminer la majorité du Pb présent dans les lixiviats afin qu'ils répondent aux normes en vigueur et, en deuxième temps, de fixer un maximum de Pb sur la MT. D'après les résultats des essais réalisés précédemment, la concentration adéquate semblait être autour de $3,5 \text{ g L}^{-1}$. Ainsi, un essai de confirmation a été réalisé à plus grande échelle soit, en réacteur de 5 L en utilisant cette même concentration de MT. Au total, cinq cuvées de CUS ont été traitées pour recueillir à la fin de l'essai trois MT différentes ayant servi chacune pour trois adsorptions des lixiviats. Les résultats recueillis ont été regroupés au Tableau 19.

Vu les quantités plus importantes de CUS nécessaires pour la réalisation des essais à venir, un autre échantillonnage a été effectué en suivant toujours la procédure d'échantillonnage des cendres décrite auparavant. Les résultats des essais de lixiviation et adsorption à contre-courant obtenus révèlent une grande dissemblance de concentrations en Pb dans les lixiviats comparativement avec les tests précédents. Ainsi, la concentration de Pb dans les lixiviats des CUS est 1,5 fois plus élevée que les concentrations de Pb mesurées lors des essais réalisés présentés jusqu'à présent. Ce fait démontre et confirme l'hétérogénéité des CUS d'un échantillonnage à l'autre selon la nature des déchets incinérés, ainsi que les conditions de fonctionnement de l'incinérateur de la ville de Québec. Ainsi, la concentration prévue de $3,5 \text{ g L}^{-1}$ de MT utilisée n'a pas donné les résultats escomptés puisque la capacité d'adsorption de la MT a été probablement dépassée. Les concentrations de Pb déterminées dans les lixiviats ayant subi trois étapes d'adsorption dépassaient de loin la norme en vigueur pour le rejet dans les égouts avec des valeurs allant jusqu'à 98 mg L^{-1} . Cependant, la fixation du Pb sur la MT a été établie à 27 mg Pb g^{-1} , ce qui est comparable à celle obtenue lors des tests précédents avec une concentration de MT de 2 g L^{-1} .

Après un calcul tenant compte de la capacité de fixation maximale de la MT et de la teneur initiale de Pb dans les lixiviats des CUS, une concentration de MT de $6,0 \text{ g L}^{-1}$ a été retenue pour une expérimentation en réacteur de 5 L.

Tableau 19 Concentrations résiduelles en Pb dans les lixiviats de CUS après chaque étape de lixiviation et adsorption à contre-courant avec une concentration en MT de 3,5 g L⁻¹ et teneurs en Pb dans la MT

Concentration de MT (g L ⁻¹)	Lavage (lixiviation)			Adsorption	
	CUS	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	MT	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	[Pb] (mg Pb g ⁻¹ MT)
3,5	C ₁	186	T ₁	135	11,0
			T ₂	39,1	20,4
			T ₃	2,40	7,58
	C ₂	240	T ₂	208	7,79
			T ₃	136	16,9
			T ₄	62,5	17,0
	C ₃	216	T ₃	216	0,00
			T ₄	169	11,8
			T ₅	98,7	17,5
	C ₄	244	T ₄	230	3,48
			T ₅	179	12,7
	C ₅	187	T ₅	214	-6,47

Tableau 20 Teneurs de Pb dans les lixiviats de CUS avant et après adsorption sur la MT durant les essais à contre-courant utilisant une concentration de MT de 6 g L⁻¹

Concentration de MT (g L ⁻¹)	Lavage (lixiviation)		Adsorption		
	CUS	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	MT	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	[Pb] (mg Pb g ⁻¹ MT)
6,0	C ₁	232	T ₁	94,2	20,9
			T ₂	12,0	11,5
			T ₃	2,53	1,29
	C ₂	252	T ₂	148	15,5
			T ₃	46,4	15,1
			T ₄	11,6	5,10
	C ₃	230	T ₃	153	10,9
			T ₄	64,0	11,3
			T ₅	9,79	6,83
	C ₄	240	T ₄	125	16,2
			T ₅	33,6	12,9
	C ₅	248	T ₅	171	11,5

De nouveau, tel illustré au Tableau 20, les concentrations en Pb obtenues dans le premier lavage des CUS excèdent les concentrations obtenues lors des essais réalisés précédemment. Ce comportement est dû probablement aux conditions de traitement des fumées de l'incinérateur.

Pour la première cuvée traitée, les trois étapes d'adsorption ont été effectuées en utilisant des MT nouvelles. Les résultats obtenus ont été proches de la norme de rejet dans les égouts avec des teneurs en Pb dans le lixiviat de 2,53 mg L⁻¹. Cependant, avec les concentrations élevées en Pb dans le lixiviat de la deuxième et la troisième cuvée de CUS, les MT utilisées se sont saturées rapidement. Ainsi, des concentrations en Pb de plus en plus élevées ont été analysées dans les lixiviats avec des valeurs de 11,6 et de

9,79 mg L⁻¹. Des valeurs encore plus élevées ont été trouvées pour les lixiviats n'ayant subi que deux ou une étape d'adsorption. Les teneurs en Pb adsorbées sur les MT ayant servi pour trois étapes d'adsorption soient les MT T₃, T₄ et T₅ égalent respectivement à 27,3, 32,6 et 31,2 mg Pb g⁻¹ de MT.

D'après les différents essais réalisés, il ressort que le procédé est bien efficace pour éliminer le Pb présent dans les CUS et de fixer un maximum de Pb dans l'adsorbant utilisé, soit la MT. Cependant, la teneur en MT requise pour le traitement des CUS et, ainsi, pour produire un lixiviat répondant aux normes, doit être calculée en fonction des résultats d'une l'analyse préalable du surnageant issu d'un lavage à l'eau de chaque cuvée de CUS à traiter. Une charge maximale de Pb de 27 mg Pb g⁻¹ de MT peut être retenue comme base de calcul pour le traitement de ce type de lixiviats de RCPA.

Ces résultats obtenus avec le procédé à contre-courant se comparent très bien avec ceux générés lors d'une étude antérieure visant à étudier la performance de la MT de sphaigne blonde (même type de MT que celle utilisée dans la présente étude) dans un système de colonne de percolation pour la récupération du Pb et du Zn présents dans le même type de lixiviat de CUS (Blais *et al.*, 2002b). Les essais effectués avec des colonnes de percolation contenant cet adsorbant (compaction de 0,13 g mL⁻¹) ont permis d'obtenir des rendements élevés d'enlèvement du Pb (98,9 à 100 %) et ce, pour des teneurs initiales respectives de 126 à 138 mg Pb L⁻¹. Les débits d'alimentation des colonnes de 20 et 40 mL min⁻¹ correspondaient à des temps de contact avec la MT de 17,6 et 8,8 min. Des efficacités respectives de fixation du Pb et du Zn de 16 à 18 mg Pb g⁻¹ ont été mesurées lors du traitement des lixiviats de CUS.

Les charges en Pb adsorbées sur la MT lors du procédé à contre-courant sont donc comparables et même légèrement supérieures à celles obtenues en colonnes de percolation. De plus, l'utilisation des colonnes de percolation requiert presque nécessairement des étapes d'élution et de régénération de l'adsorbant, ce qui est peu compatible avec le traitement des lixiviats très basiques de CUS.

7.5.1.3. Test de lixiviation réglementaire TCLP et test à l'eau

L'efficacité du procédé de traitement proposé, soit le procédé de lixiviation et adsorption à contre-courant, ne peut être vérifiée et validée que par les résultats du test de lixiviation réglementaire TCLP, test réglementaire, généralement utilisé pour identifier les déchets dangereux et qui a été adopté pour qualifier les CUS comme matières résiduelles dangereuses. Le TCLP est un test de lixiviation qui utilise un tampon d'acide acétique et d'acétate de sodium à pH 2,88 pour les déchets fortement basiques. Ce test sert à simuler la génération de l'acide acétique dans un site d'enfouissement sanitaire lors de la décomposition des déchets.

Ainsi, le procédé de lixiviation et adsorption du Pb à contre-courant développé comporte un seul lavage des CUS. Les investigations ont surtout concerné l'élimination du Pb contenu dans les surnageants afin qu'ils répondent aux normes de rejets à l'égout, alors que les CUS initialement considérées comme matières résiduelles dangereuses doivent être décontaminées et doivent répondre aux normes du test réglementaire TCLP après traitement pour qu'elles puissent être gérées de façon sécuritaire. Des tests de lixiviation selon la procédure du test réglementaire ont été effectués sur des CUS avant traitement et des CUS ayant subi 1, 2, 3, 4 et 5 lavages d'une durée d'une heure chacun. Ces lavages successifs devaient permettre de déterminer le nombre de lavages nécessaire pour la décontamination des CUS.

Un autre test a été appliqué sur les CUS et consistait en un test de lixiviation à l'eau du robinet (50 g de solide dans un litre d'eau). Ce test démontre ce qui advient des contaminants lors du contact avec l'eau (Mercier *et al.*, 1997) et permet de vérifier si certains métaux peuvent être lixiviés vers le milieu récepteur. Cette démarche repose sur le fait que plusieurs communications scientifiques font état de l'inefficacité du TCLP pour évaluer la performance d'un procédé de traitement de résidus (Van der Sloot *et al.*, 1994).

Il est à mentionner que les procédés développés de décontamination en milieu basique n'agissent que sur les contaminants métalliques solubles en milieu basique,

principalement le Pb et, à un degré moindre le Zn qui n'est pas inclus dans les éléments restrictifs du test réglementaire le TCLP.

Le Tableau 21 regroupe les différents résultats obtenus pour les deux tests réalisés. Il en ressort que le Pb se solubilise pratiquement des CUS au premier lavage à l'eau avec des concentrations en moyenne de $198 \pm 11 \text{ mg Pb L}^{-1}$ et des pH avoisinant 11,84. Par la suite, les concentrations chutent à des valeurs comprises entre 7,15 et 1,75 mg Pb L^{-1} . Après le troisième lavage, les concentrations sont toujours inférieures à 1,92 mg Pb L^{-1} . Les résultats du test réglementaire TCLP répondent dans tous les cas de figure à la norme pour le Pb, soit une concentration inférieure à 5 mg L^{-1} . Ce qu'il importe de signaler, ce sont les pH du milieu au terme du test TCLP, lesquels sont proches de la neutralité, soit une moyenne de 5,7. Dans cette gamme de pH, le Pb est très peu soluble. C'est un élément amphotère qui est soluble en milieu acide ou en milieu basique d'où l'efficacité douteuse du TCLP à prédire la toxicité des CUS qui relarguent toujours du Pb même après deux lavages à l'eau. Le test à l'eau semble par contre plus révélateur du caractère toxique des CUS du fait que le pH des lixiviats à la fin des tests avoisine les pH de solubilisation du Pb contenu dans les CUS. Ce test simule en effet le devenir des contaminants inclus dans les CUS lorsque mises en contact avec l'eau des précipitations atmosphériques ou l'eau souterraine.

Tableau 21 Valeurs de pH et concentrations en Pb suite aux tests de décontamination des CUS et des tests de lixiviation TCLP et à l'eau neutre

CUS	Lavage (lixiviation)			Test à l'eau		Test TCLP	
	Nb	pH _f	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	pH _f	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	pH _f	[Pb] _f (mg L ⁻¹)
C ₁	L ₁	11,78	197	12,09	2,07	5,65	0,30
C ₂	L ₁	11,85	203	12,03	0,51	5,88	0,16
	L ₂	12,39	7,15				
C ₃	L ₁	11,80	182	11,86	0,24	5,62	0,10
	L ₂	12,36	5,58				
	L ₃	12,39	1,05				
C ₄	L ₁	11,88	196	11,69	0,12	5,62	0,17
	L ₂	12,30	1,75				
	L ₃	12,56	1,92				
	L ₄	12,56	0,62				
C ₅	L ₁	11,92	213	11,42	0,08	5,72	0,24
	L ₂	12,64	2,48				
	L ₃	12,78	0,82				
	L ₄	12,63	0,39				
	L ₅	11,92	0,25				

7.5.1.4. Lixiviation et adsorption à contre-courant avec recirculation des eaux du procédé

Lors de l'étape de purification des gaz de combustion des déchets ménagers à l'incinérateur, une injection de Ca(OH)₂ est effectuée pour la neutralisation des gaz acides. Par conséquent, les lixiviats des CUS sont très chargés en Ca, lequel présente toutefois un potentiel de valorisation. Ainsi, dans le cadre de ce projet, d'autres études

ont été conduites pour trouver une solution optimale pour un recyclage des eaux de traitement et essayer d'en récupérer des sels de Ca pour fin de valorisation après leur saturation. Les essais concernent seulement les CUS puisque se sont les seules parmi les RCPA à contenir des concentrations élevées en Ca.

Le schéma de traitement à contre-courant a été adopté en ajoutant une deuxième étape de lavage de RCPA pour ainsi bien extraire le Ca présent dans les CUS. Une concentration de MT de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ de lixiviat recueilli ($5,0 \text{ g}$ de MT pour $2 \times 1,0 \text{ L}$ de lixiviat), a été choisie. Les essais ont été réalisés avec des volumes de lixiviats de $2,0 \text{ L}$ et trois cuvées de CUS ont été traitées en utilisant la même eau. Le volume des surnageants récupérés a été ajusté à $2,0 \text{ L}$ avec de l'eau du robinet avant chaque lavage (lixiviation).

Le Tableau 22 présente les resultants de ces essais de reutilisation des effluents de procédé. La solubilisation du Pb s'effectue principalement lors de la première étape de lavage ($\text{Pb}_f = 51,0 \text{ mg L}^{-1}$). En effet, la concentration de Pb soluble lors de la deuxième étape de lavage est pratiquement négligeable ($\text{Pb}_f = 2,2 \text{ mg L}^{-1}$). La première série de trois étapes successives d'adsorption avec $2,5 \text{ g L}^{-1}$ de MT a été effectuée sur le mélange des deux lixiviats contenant une concentration de Pb soluble de $34,0 \text{ mg L}^{-1}$. Ces étapes d'adsorption ont réduit la concentration de Pb soluble à $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, pour un rendement d'élimination de ce métal de 99,7%. Tel que montré précédemment, le Pb est éliminé en grande partie lors de la première étape d'adsorption, avec une concentration résiduelle de $6,0 \text{ mg Pb L}^{-1}$. Le rendement d'enlèvement du Pb lors de cette étape est de 82,4%, alors que la charge en Pb fixée sur la MT est de $11,2 \text{ mg Pb g}^{-1}$.

La réutilisation de l'effluent n'a pas affecté négativement la solubilisation du Pb. En fait, la concentration de Pb en solution a légèrement augmenté suite à la réutilisation de l'effluent du procédé, avec des valeurs de $57,2$ et $57,0 \text{ mg Pb L}^{-1}$ dans les lixiviats du premier lavage et une concentration de $6,8 \text{ mg Pb L}^{-1}$ dans les lixiviats du deuxième lavage. Les mélanges des deux lixiviats ont résulté en des concentrations de Pb soluble de $40,1$ et $39,9 \text{ mg L}^{-1}$ lors des deux cycles de traitement avec l'effluent du procédé réutilisé.

Les trois étapes d'adsorption ont permis de réduire la concentration de Pb soluble à $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ avec un rendement correspondant de 96,8% et ce, lors du premier cycle de

traitement avec l'effluent recyclé. La quantité de Pb fixée lors de la première étape d'adsorption est demeurée presque inchangée avec une valeur de $11,1 \text{ mg Pb g}^{-1}$ de MT.

En résumé, il est donc possible de réutiliser l'eau de procédé pour au moins un cycle additionnel de traitement sans affecter notablement la performance du procédé. Cependant, les résultats du deuxième cycle de traitement avec l'effluent recyclé indiquent une baisse significative dans la capacité d'adsorption de la MT. Ainsi, un rendement d'élimination du Pb de seulement 67,9% a été mesuré lors du deuxième cycle de traitement avec l'effluent recyclé, avec une concentration finale de Pb de $12,8 \text{ mg L}^{-1}$ et une charge en Pb fixée lors de la première étape d'adsorption de seulement $1,8 \text{ mg Pb g}^{-1}$ de MT.

La lixiviation des RCPA et, tout particulièrement des CUS, résulte en une solubilisation appréciable des sels présents initialement dans ces résidus comme le chlorure de Ca (Levasseur *et al.*, 2003; Ontiveros *et al.*, 1989). La hausse de la concentration de Cl^- , de $68,4 \text{ g L}^{-1}$ (L_1 – essai avec l'eau du robinet) à $80,2 \text{ g L}^{-1}$ (L_1 – premier cycle de traitement avec l'effluent recyclé) a semblé favoriser la mise en solution du Pb à partir des CUS. Ce fait pourrait être attribuable à la formation accrue de chloro-complexes de Pb (Levasseur *et al.*, 2003; Tincelin, 1993). Toutefois, la hausse subséquente de la concentration de Cl^- du premier au deuxième cycle de traitement ($98,8 \text{ g Cl}^- \text{ L}^{-1}$), n'a toutefois pas causé une solubilisation supplémentaire du Pb ($57,2 \text{ mg Pb L}^{-1}$ vs $57,0 \text{ mg Pb L}^{-1}$). Ce phénomène peut probablement s'expliquer par le fait que les concentrations d'autres anions contrôlant la solubilité du Pb (ex. sulfate) augmentent également lors de la réutilisation de l'effluent du procédé, ceci résultant en une solubilisation comparable du Pb. Il se peut également que le Pb résiduel dans les CUS soit dans une forme chimique stable ne pouvant être extrait dans les conditions de lavage utilisées dans cette étude.

Tableau 22 Concentrations de Cl⁻ et de Pb dans les lixiviats de CUS avant et après adsorption sur la MT durant les essais à contre-courant utilisant une concentration de MT de 2,5 g L⁻¹ et avec réutilisation des effluents du procédé

Eau de procédé	Lavage	Lavage (lixiviation)			Adsorption			Enlèvement du Pb (%)	Pb fixé sur la MT (mg Pb g ⁻¹)
	[Cl ⁻] _f (g L ⁻¹)	[Pb] _f (g L ⁻¹)			[Pb] _f (g L ⁻¹)				
	L ₁	L ₁	L ₂	L ₁ + L ₂	A ₁	A ₂	A ₃		
Eau du robinet	68,4	51,0	2,2	34,0	6,0	1,0	0,1	99,7	11,2
Premier effluent réutilisé	80,2	57,2	6,8	40,1	12,4	4,9	1,3	96,8	11,1
Deuxième effluent réutilisé	99,8	57,0	6,8	39,9	35,3	17,7	12,8	67,9	1,8

7.5.2. Cendres d'électrofiltres (CEL)

7.5.2.1. Lixiviation et adsorption à contre-courant

Le procédé retenu pour le traitement des CUS a été appliqué pour le traitement des CEL. Différentes concentrations de MT ont été testées soient 2,0, 1,0 et 0,5 g L⁻¹. Ces concentrations ont été choisies en fonction du Pb mis en solution lors des lavages et en fonction de la capacité d'adsorption de la MT. Ainsi, d'après les essais réalisés sur les CUS, une charge maximale en Pb de l'ordre de 27 mg Pb g⁻¹ de MT a été calculée. Selon les analyses de Pb contenu dans les lixiviats de CEL, des concentrations comprises entre 22,3 et 56,9 mg Pb L⁻¹, avec une moyenne de 33,6 mg Pb L⁻¹, ont été obtenues ce qui revient en considérant le potentiel d'adsorption de la MT, à une consommation de 1,24 g pour un enlèvement total du Pb. Ainsi, les trois concentrations de MT 0,5, 1,0 et 2,0 g L⁻¹ ont été testées pour une optimisation du procédé.

Les résultats obtenus sont regroupés au Tableau 23 et montrent que malgré que la teneur en Pb dans les CEL soit supérieure à celle des CUS, peu de Pb est solubilisable dans les CEL, puisque la majorité de ce métal lourd est sous forme stable. Les résultats obtenus montrent une adsorption notable du Pb contenu dans les surnageants pour toutes les concentrations de MT testées, soient des concentrations finales en Pb de 0,48, 0,08 et < 0,01 mg L⁻¹ pour les teneurs d'adsorbants respectives de 0,5, 1,0 et 2,0 g L⁻¹. De ce fait, les lixiviats peuvent être acheminés aux égouts puisqu'ils répondent parfaitement aux normes en vigueur. Toutefois, pour un intérêt économique, une consommation moindre de MT et aussi une saturation de l'adsorbant utilisé sont souhaitables. Ainsi, la concentration qui répond à ces deux critères est la teneur la plus faible soit 0,5 g L⁻¹, laquelle a été retenue pour la réalisation des essais de confirmation à plus grande échelle.

Tableau 23 Teneurs de Pb dans le lixiviat de CEL avant et après adsorption sur la MT durant les essais à contre-courant utilisant une concentration de MT de 2,0, 1,0 et 0,5 g L⁻¹

Concentration de MT (g L ⁻¹)	Lavage (lixiviation)		Adsorption		
	CEL	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	MT	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	[Pb] (mg Pb g ⁻¹ MT)
2,0	C ₁	56,9	T ₁	3,66	23,4
			T ₂	0,13	1,50
			T ₃	0,00	0,05
	C ₂	47,6	T ₂	0,68	20,6
			T ₃	0,04	0,27
			T ₃	0,47	14,3
1,0	C ₁	26,3	T ₁	5,89	17,7
			T ₂	0,74	4,33
			T ₃	0,08	0,54
	C ₂	25,9	T ₂	6,09	17,1
			T ₃	0,77	4,47
			T ₃	5,83	23,3
0,5	C ₁	23,5	T ₁	8,11	26,8
			T ₂	2,00	10,3
			T ₃	0,48	2,61
	C ₂	22,3	T ₂	9,25	22,7
			T ₃	3,72	9,40
			T ₃	2,19	60,3

7.5.2.2. Essais de lixiviation et adsorption à contre-courant en réacteur

Les essais de lixiviation et adsorption des cendres d'électrofiltres avec une concentration de MT de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ont été réalisés en réacteur agité d'une capacité de 5,0 L (Tableau 24). Cinq cuvées de cendres d'électrofiltres ont été traitées et trois surnageants ont subi trois étapes d'adsorption avec trois MT différentes, soient les MT T_1 , T_2 et T_3 . Les concentrations en Pb analysées dans les dits surnageants sont respectivement de 1,95, 1,41 et $2,38 \text{ mg L}^{-1}$, soient des valeurs au-dessous des normes de rejets.

Ainsi, le procédé de traitement à contre courant avec une concentration de MT de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ peut être retenu pour une éventuelle industrialisation. Il faut cependant tenir compte de la concentration initiale relarguée en Pb lors des lavages des CEL, laquelle dépend fortement des conditions de fonctionnement de l'incinérateur, ainsi que de la nature des déchets.

Tableau 24 Teneurs de Pb dans les lixiviats de CEL avant et après adsorption sur la MT durant les essais à contre-courant en réacteur

Concentration de MT (g L ⁻¹)	Lavage (lixiviation)		Adsorption		
	CEL	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	MT	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	[Pb] (mg Pb g ⁻¹ MT)
0,5	C ₁	14,2	T ₁	12,9	0,46
			T ₂	4,63	2,70
			T ₃	1,95	0,86
	C ₂	16,3	T ₂	7,71	2,83
			T ₃	3,23	1,44
			T ₄	1,41	0,58
	C ₃	15,7	T ₃	13,6	0,73
			T ₄	6,00	2,57
			T ₅	2,38	1,23
	C ₄	24,7	T ₄	15,3	3,23
			T ₅	8,28	2,37
	C ₅	30,3	T ₅	17,5	4,36

7.5.2.3. Test de lixiviation réglementaire TCLP et test à l'eau

De la même manière que pour les CUS, l'efficacité du traitement à contre-courant des CEL a été confirmée par les résultats du test de lixiviation réglementaire TCLP. Ainsi, en plus de l'élimination du Pb contenu dans les surnageants afin qu'ils répondent aux normes de rejets aux égouts, les CEL initialement considérées comme une matière résiduelle dangereuse doivent être décontaminées et doivent répondre aux normes du test réglementaire le TCLP après traitement pour qu'elles puissent être gérées de façon sécuritaire. Des tests de lixiviation selon la procédure du test réglementaire ont été effectués sur des CEL avant traitement et des cendres ayant subi un et deux lavages d'une durée d'une heure chacun. Le test de lixiviation à l'eau du robinet a été appliqué sur les

CEL pour pouvoir comparer les résultats des deux tests et prédire ainsi, le caractère toxique des cendres.

Tableau 25 Valeurs de pH et concentrations en Pb suite aux tests de décontamination des CEL et des tests de lixiviation TCLP et à l'eau neutre

CEL	Lavage (lixiviation)			Test à l'eau		Test TCLP	
	Nb	pH _f	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	pH _f	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	pH _f	[Pb] _f (mg L ⁻¹)
C ₁	L ₁	12,49	22,8	11,97	0,23	7,66	0,17
C ₂	L ₁	12,49	21,4	11,38	0,06	7,39	0,21
	L ₂	12,58	10,5				

Le Tableau 25 rassemble les résultats recueillis pour les deux tests réalisés. Il en résulte que le Pb se solubilise partiellement des CEL au premier lavage à l'eau, avec des concentrations avoisinant 22 mg Pb L⁻¹ et des valeurs de pH autour de 12,5. Par la suite, la concentration chute à 10,5 mg Pb L⁻¹ lors du deuxième lavage. Les résultats du test réglementaire TCLP répondent à la norme pour le Pb, soit 5 mg L⁻¹. Il est important de signaler que les pH du milieu au terme du test TCLP sont proches de la neutralité, soit une moyenne de 7,53. Dans cet intervalle de pH, le Pb est peu soluble.

Contrairement aux CUS, les CEL contiennent plusieurs contaminants métalliques non solubles en milieu basique. Ainsi, même si les tests de TCLP ont été concluants pour le Pb, il reste que les CEL sont régulièrement contaminées par d'autres métaux lourds, tel le Cd. L'élimination de ces contaminants nécessite un ou plusieurs lavages en milieu acide et oxydant permettant ainsi leur solubilisation et, par la suite, la décontamination totale des CEL. Cette partie du travail a fait l'objet d'un travail de doctorat réalisé à l'INRS-ETE par madame Béatrice Levasseur (Levasseur, 2004).

7.5.3. Mélange de cendres d'électrofiltres et de chaudières (MEC)

7.5.3.1. Lixiviation et adsorption à contre-courant

Le procédé de lixiviation et adsorption du Pb à contre-courant avec la MT a également été testé pour le traitement des MEC. D'après les teneurs en Pb contenues initialement dans les lixiviats des MEC, lesquelles avoisinent $7,9 \text{ mg L}^{-1}$, différentes concentrations de MT ont été testées, soient $2,0$, $1,0$ et $0,5 \text{ g L}^{-1}$.

Les résultats obtenus ont été rassemblés au Tableau 26 et montrent que peu de Pb est sous forme soluble dans les MEC. Les teneurs en Pb dans les lixiviats des lavages sont en moyenne de $8,0 \text{ mg L}^{-1}$. Le Pb qui est soluble provient probablement des CEL du fait que les cendres de chaudières (CCH) sont généralement stables. Les teneurs analysées dans les surnageants après adsorption montrent une fixation notable du Pb pour toutes les concentrations de MT testées, soient des concentrations finales en Pb inférieures à $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ pour les teneurs d'adsorbants respectives de $2,0$, $1,0$ et $0,5 \text{ g L}^{-1}$. De ce fait, les lixiviats sont presque exempts de Pb et peuvent être acheminés aux égouts. D'un point de vue économique, une consommation moindre de MT et aussi une saturation de l'adsorbant utilisé sont souhaitables. Ainsi, la concentration qui répond à ces deux critères est la teneur la plus faible soit $0,5 \text{ g L}^{-1}$, laquelle est retenue pour la réalisation des essais de confirmation à plus grande échelle.

Tableau 26 Teneurs de Pb dans les lixiviats des MEC avant et après adsorption sur la MT durant les essais à contre-courant en réacteur

Concentration de MT (g L ⁻¹)	Lavage (lixiviation)			Adsorption	
	MEC	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	MT	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	[Pb] (mg Pb g ⁻¹ MT)
2,0	C ₁	7,92	T ₁	0,37	3,32
			T ₂	0,03	0,14
			T ₃	0,00	0,01
	C ₂	7,13	T ₂	0,37	2,94
			T ₃	0,06	0,13
			T ₃	0,33	3,01
1,0	C ₁	7,62	T ₁	2,46	5,76
			T ₂	0,40	0,77
			T ₃	0,08	0,03
	C ₂	8,87	T ₂	1,21	6,59
			T ₃	0,13	0,91
			T ₃	1,14	6,65
0,5	C ₁	8,08	T ₁	2,46	10,0
			T ₂	0,40	3,54
			T ₃	0,08	0,54
	C ₂	7,37	T ₂	1,94	9,67
			T ₃	0,42	2,64
			T ₃	2,02	11,4

7.5.3.2. Lixiviation et adsorption à contre-courant en réacteur

Les essais de lixiviation et adsorption à contre courant des MEC en utilisant une teneur d'adsorbant de 0,5 g L⁻¹ ont été réalisés en réacteur agité d'une capacité de 5,0 L

(Tableau 27). Cinq cuvées de MEC ont été traitées et trois lixiviats des cinq surnageants récupérés, ont subi trois étapes d'adsorption avec trois MT différentes, soient les MT T₁, T₂ et T₃. Les teneurs en Pb obtenues dans les surnageants recueillis après les différentes étapes de traitement par adsorption sont 0,68, 2,28 et 1,17 mg Pb L⁻¹, soient des valeurs inférieures à la norme de rejets dans les égouts qui est de 5 mg Pb L⁻¹.

Le procédé de traitement à contre-courant avec une concentration de MT de 0,5 g L⁻¹ donne également des résultats satisfaisants quant à la décontamination des MEC, ainsi que la fixation du Pb contenu dans les surnageants. Pour une éventuelle industrialisation, il faudrait toujours effectuer une analyse préalable du Pb solubilisé lors des lavages pour mieux cerner les teneurs optimales d'adsorbant à utiliser vu les variations dans les compositions des différents types de cendres générés lors de l'incinération des déchets ménagers.

Tableau 27 Résultats de l'essai de lixiviation et adsorption à contre-courant du Pb à partir des MEC en réacteur

Concentration de MT (g L ⁻¹)	Lavage (lixiviation)		Adsorption		
	MEC	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	MT	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	[Pb] (mg Pb g ⁻¹ MT)
0,5	C ₁	12,5	T ₁	4,48	2,72
			T ₂	1,45	1,03
			T ₃	0,68	0,26
	C ₂	5,96	T ₂	3,40	0,88
			T ₃	2,51	0,30
			T ₄	2,28	0,08
	C ₃	6,28	T ₃	3,64	0,90
			T ₄	1,86	0,60
			T ₅	1,17	0,23
	C ₄	4,60	T ₄	3,36	0,42
			T ₅	2,02	0,44
	C ₅	10,7	T ₅	7,20	1,25

7.5.3.3. Test de lixiviation réglementaire TCLP et test à l'eau

Les résultats du test réglementaire et du test de lavage à l'eau sur les MEC informent sur l'efficacité du traitement de lixiviation adsorption à contre-courant. Des tests de lixiviation selon la procédure du test réglementaire ont été effectués sur les MEC avant traitement et des cendres ayant subi un et deux lavages d'une durée d'une heure chacun. Le test de lixiviation à l'eau du robinet a été appliqué dans le but de comparer les résultats des deux tests et pouvoir ainsi statuer sur le pouvoir de prédiction du caractère toxique des MEC.

Tableau 28 Valeurs de pH et concentrations en Pb suite aux tests de décontamination des MEC et des tests de lixiviation TCLP et à l'eau neutre

MEC	Lavages			Test à l'eau		Test TCLP	
	Nb	pH _f	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	pH _f	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	pH _f	[Pb] _f (mg L ⁻¹)
C ₁	L ₁	12,51	7,66	12,26	0,12	7,15	0,19
	L ₂	12,56	4,41	11,57	0,08	7,07	0,15
C ₂	L ₂	12,53	2,49				

Les résultats recueillis pour les deux tests réalisés ont été regroupés au Tableau 28. Le Pb contenu dans les MEC se solubilise partiellement lors du premier lavage réalisé à l'eau avec des concentrations avoisinant 6,0 mg L⁻¹ et des pH en de 12,5. Durant le deuxième lavage, la concentration baisse à 2,5 mg L⁻¹ de Pb. Les résultats du test réglementaire TCLP répondent aisément à la norme pour le Pb. Il faut noter encore une fois que le pH du milieu à la fin du test TCLP est près de la neutralité, soit une moyenne de 7,1. À ce niveau de pH, le Pb est très peu soluble.

De manière similaire aux CEL, les MEC présentent des teneurs élevées de plusieurs contaminants métalliques toxiques non solubles en milieu basique, tel que le Cd. Ainsi, la

réussite du test TCLP pour le Pb ne prédit pas la décontamination du mélange, puisque l'élimination de du Cd nécessite le passage par un ou plusieurs lavages en milieu acide et oxydant permettant ainsi sa solubilisation et par la suite la décontamination totale des MEC. Cette partie également a fait l'objet du travail de Doctorat réalisé par madame Levasseur (Levasseur, 2004).

8. MÉCANISMES D'ÉLIMINATION DU PLOMB DES LIXIVIATS DE RCPA

Tout au long de cette étude, une hypothèse a été avancée sur le mécanisme responsable de l'élimination du Pb présent dans les lixiviats de RCPA en présence de MT. En effet, cette hypothèse suggère une adsorption (ou échange d'ions) du Pb sur ce matériau reconnu pour son efficacité à adsorber les métaux. Cependant, vu les teneurs élevées de Pb dans les lixiviats des différents types de RCPA étudiés, une précipitation du Pb durant les essais effectués est également possible. Ainsi, divers tests ont été réalisés afin de mieux saisir les mécanismes responsables de l'élimination des métaux et, plus particulièrement du Pb, à partir des lixiviats de décontamination des RCPA.

8.1. STABILITÉ DU PB PRÉSENT DANS LES LIXIVIATS DE RCPA

Les résultats des essais contrôles sans ajout de MT, lesquels sont présentés au Tableau 29, indiquent qu'une précipitation partielle du Pb survient lors des premières heures suivant la préparation des lixiviats. En effet, une proportion de 15 à 30% du Pb présent dans les lixiviats de RCPA a été éliminée après seulement 3 h de repos.

La stabilité du Pb dans les RCPA semble toutefois varier selon la composition des lixiviats. Ainsi, le second essai contrôle mené sur un lixiviat de CUS a montré une réduction plus faible de la concentration de Pb, soit des baisses respectives de 4 et 7% après 24 et 48 h.

Quoiqu'il en soit, il est évident qu'une période de temps très longue serait requise, surtout dans le cas des lixiviats de CUS et de MEC, pour l'élimination du Pb sous la norme prescrite pour le rejet à l'égout (< 5 mg Pb/L) et ce, par simple précipitation, sans addition de réactifs chimiques ou l'utilisation d'adsorbants.

Tableau 29 Évolution de la concentration de Pb en solution dans les lixiviats de RCPA lors des essais contrôles sans utilisation d'adsorbant

Types de lixiviats	[Pb] _i (mg Pb/L)	Temps de repos (h)	[Pb] _f (mg Pb/L)	Enlèvement (%)
CUS	247 ± 6	3	207 ± 6	16.2
CEL	7,5 ± 1,0	3	5,2 ± 1,7	29.9
MEC	24,4 ± 1,8	3	20,7 ± 2,5	15.2
CUS	278 ± 17	24	267 ± 10	4.0
		48	259 ± 3	6.8

8.2. CONTRIBUTION RELATIVE DE LA PRÉCIPITATION ET DE L'ADSORPTION LORS DE L'ÉLIMINATION DU Pb

La Figure 16 montre les concentrations de Pb en solution après 60 min d'agitation d'un lixiviat de CUS en présence de 0, 5, 10, 15 et 20 g MT L⁻¹. L'autre courbe présentée illustre les concentrations en Pb dans ce lixiviat avec ajustement du pH aux valeurs obtenues suite à l'addition de la MT. La comparaison de ces deux courbes indique qu'une précipitation significative du Pb ne survient que lors d'une baisse du pH à des valeurs inférieures à 10,5. La faible baisse du pH (pH_f > 11,0) survenant lors de l'ajout de 5, 10 ou 15 g MT L⁻¹ ne peut donc être responsable de l'élimination importante du Pb observée lors de ces essais. Par contre, lors de l'ajout d'une concentration de 20 g MT L⁻¹, il est évident qu'une fraction significative du Pb éliminée peut être attribuable à la précipitation de ce métal.

Une hypothèse avancée stipule un phénomène de nucléation possible lors de l'ajout de l'adsorbant vu l'état de sursaturation dans lequel se trouve les composés du plomb dans le lixiviat, soit une sorte de catalyse de la précipitation due à la présence d'un support solide. Ceci serait juste si la totalité du plomb précipitait lors de l'ajout d'une faible quantité de la MT. Seulement, d'après les résultats obtenus lors de cette étude, une teneur

relativement importante de MT est nécessaire pour la fixation de la totalité du plomb présent dans les lixiviats.

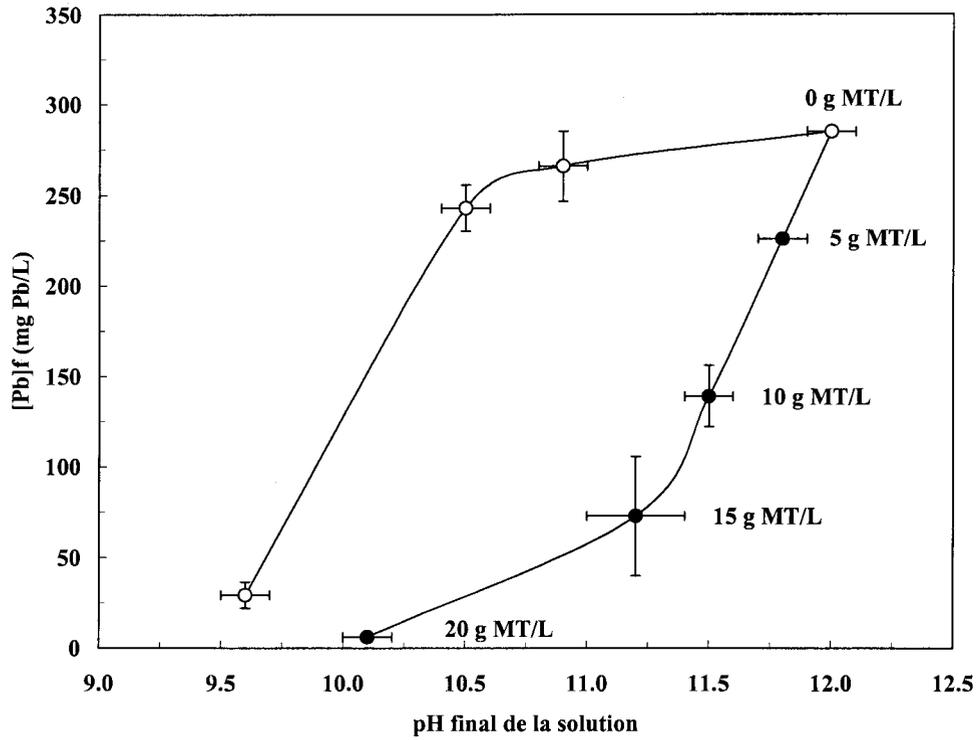


Figure 16 Concentration de Pb en solution dans les lixiviats de chaux usées (CU) après 1 h d'agitation à différents pH en présence et en absence d'adsorbants. Symboles : (○) sans adsorbant (précipitation); (●) avec adsorbant (précipitation + adsorption).

8.3. SIMULATIONS DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES AVEC LE LOGICIEL MINEQL

L'utilisation du logiciel MINEQL pour prédire les formes chimiques présentes dans le cas des lixiviats issus de la décontamination des RCPA est délicate. En effet, MINEQL a été conçu pour la modélisation des équilibres chimiques survenant en milieux aqueux et principalement naturels.

Or, la composition des surnageants issus des lavages des RCPA est très différente des conditions prévalents dans l'environnement. La force ionique des lixiviats de RCPA dépasse notamment une force ionique de 0,5 équivalent M, qui est la limite de validité de l'équation de Davis pour la correction des constantes d'équilibres chimiques par le logiciel MINEQL. Il faut également souligner que le logiciel ne tient pas compte de la cinétique des réactions et établit ses prédictions à l'équilibre, soit sur une base de temps infinie. Dans le cadre des présents travaux, les réactions en jeu s'effectuent plutôt dans les premières heures suite à la production des lixiviats basiques de RCPA. MINEQL a toutefois été utilisé dans le but de donner un aperçu qualitatif sur la spéciation des différents composés, notamment les composés de Pb, lors des étapes de lixiviation et d'adsorption des différents types de RCPA étudiés.

Le modèle a été utilisé en fournissant les concentrations totales des principaux éléments retrouvés (Ca, Cl, SO₄, CO₃, Pb et Zn) dans les trois types de lixiviats (après le premier lavage), en plus du pH du milieu (Tableau 30). Les simulations tiennent également compte que le système est fermé et que la concentration de carbonates est établie à 0,0167 M, soit 1 g/L. Les concentrations de chlorures, lesquelles sont très élevées dans les lixiviats de RCPA, ont été ajustées quelques peu de manière à obtenir une balance ionique (Cations (équivalents) / Anions (équivalents)) se rapprochant de 1,0.

Tableau 30 **Données d'entrée de la composition des lixiviats lors des simulations avec MINEQL**

Composition	CUS	CEL	MEC
pH	11,62	12,09	11,62
Cations (mol L ⁻¹)			
Pb ²⁺	9,57 x 10 ⁻⁴	1,03 x 10 ⁻³	3,80 x 10 ⁻⁵
Ca ²⁺	8,34 x 10 ⁻¹	7,80 x 10 ⁻¹	6,89 x 10 ⁻²
Fe ²⁺	1,78 x 10 ⁻⁵	7,87 x 10 ⁻⁵	9,03 x 10 ⁻⁶
Zn ²⁺	8,22 x 10 ⁻⁴	6,87 x 10 ⁻⁴	5,78 x 10 ⁻⁵
Cu ²⁺	8,45 x 10 ⁻⁶	7,12 x 10 ⁻⁶	4,00 x 10 ⁻⁷
Mg ²⁺	6,52 x 10 ⁻⁵	7,80 x 10 ⁻⁵	1,86 x 10 ⁻⁵
Na ⁺	1,40 x 10 ⁻¹	7,99 x 10 ⁻¹	9,53 x 10 ⁻²
K ⁺	7,87 x 10 ⁻²	4,70 x 10 ⁻¹	4,41 x 10 ⁻²
Anions (mol L ⁻¹)			
Cl ⁻	1,85 x 10 ⁰	2,20 x 10 ⁰	1,94 x 10 ⁻¹
CO ₃ ⁻²	1,67 x 10 ⁻²	1,67 x 10 ⁻²	1,67 x 10 ⁻²
SO ₄ ⁻²	5,43 x 10 ⁻³	2,99 x 10 ⁻¹	1,95 x 10 ⁻²
Bilan ionique			
Cations (Équiv.)	1,2490	1,2313	0,1462
Anions (Équiv.)	1,3230	1,3487	0,1425
Force ionique (MU) (Équiv.)	2,5720	2,5800	0,2887
Balance ionique (IB) (Équiv.)	- 7,40 x 10 ⁻²	- 1,18 x 10 ⁻¹	3,78 x 10 ⁻³
Rapport (IB/MU)	0,029	0,046	0,013

Tableau 31 Concentrations (mol L⁻¹) prédites des différentes formes de Pb présentes dans les lixiviats de RCPA suite aux simulations avec MINEQL

Formes de Pb	CUS	CEL	MEC
Pb ⁺²	8,35 x 10 ⁻¹¹	1,52 x 10 ⁻¹²	5,22 x 10 ⁻¹²
Pb(OH) ⁺	8,45 x 10 ⁻⁷	4,88 x 10 ⁻⁸	1,95 x 10 ⁻⁸
Pb(OH) ₂ (aq)	1,07 x 10 ⁻⁴	1,96 x 10 ⁻⁵	1,78 x 10 ⁻⁶
Pb(OH) ₃ ⁻	4,29 x 10 ⁻⁴	2,48 x 10 ⁻⁴	9,93 x 10 ⁻⁶
Pb(OH) ₄ ⁻²	4,19 x 10 ⁻⁴	7,62 x 10 ⁻⁴	2,62 x 10 ⁻⁵
Pb ₂ (OH) ⁺³	1,11 x 10 ⁻¹⁵	1,16 x 10 ⁻¹⁸	6,06 x 10 ⁻¹⁸
Pb ₃ (OH) ₄ ⁺²	1,92 x 10 ⁻⁸	1,17 x 10 ⁻¹¹	3,31 x 10 ⁻¹³
Pb ₄ (OH) ₄ ⁺⁴	1,26 x 10 ⁻¹⁴	1,37 x 10 ⁻¹⁹	1,92 x 10 ⁻¹⁹
PbCl ⁺	5,52 x 10 ⁻⁹	1,20 x 10 ⁻¹⁰	9,60 x 10 ⁻¹²
PbCl ₂ (aq)	4,57 x 10 ⁻⁸	1,19 x 10 ⁻⁹	4,30 x 10 ⁻¹²
PbCl ₃ ⁻	3,37 x 10 ⁻⁸	1,04 x 10 ⁻⁹	3,32 x 10 ⁻¹³
PbCl ₄ ⁻²	2,84 x 10 ⁻⁸	1,04 x 10 ⁻⁹	5,70 x 10 ⁻¹⁴
PbCO ₃ (aq)	3,51 x 10 ⁻⁹	1,20 x 10 ⁻¹⁰	2,75 x 10 ⁻⁹
Pb(CO ₃) ₂ ⁻²	1,39 x 10 ⁻¹⁰	8,87 x 10 ⁻¹²	1,95 x 10 ⁻⁸
PbHCO ₃ ⁺	4,64 x 10 ⁻¹⁴	5,01 x 10 ⁻¹⁶	5,08 x 10 ⁻¹⁴
PbSO ₄ (aq)	1,27 x 10 ⁻¹²	2,27 x 10 ⁻¹²	1,80 x 10 ⁻¹²
Pb(SO ₄) ₂ ⁻²	2,36 x 10 ⁻¹⁶	4,07 x 10 ⁻¹⁴	1,06 x 10 ⁻¹³

Une première série de simulations a d'abord été effectuée en considérant la formation de précipités. Ces résultats ont montré que le Pb aurait une forte tendance à précipiter (> 99%) sous forme de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et que les formes résiduelles de Pb en solution seraient principalement des hydroxycomplexes ($\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$). Les lixiviats de RCPA ne sont pas stables et une précipitation importante du Pb survient après quelques heures, voir quelques jours d'attente. Il n'est donc pas surprenant que ces simulations indiquent une précipitation presque complète du Pb sous forme de $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Toutefois, considérant que ces réactions de précipitation de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ n'ont pas le temps de se produire dans les minutes qui suivent la production des lixiviats de RCPA (le Pb présent étant sous forme soluble), une autre série de simulations a été menée en précisant au modèle de ne pas tenir compte de la formation de précipités. Encore une fois, les résultats de ces simulations regroupés au Tableau 31 montrent que le Pb serait principalement présent sous formes d'hydroxycomplexes ($\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$). Le Pb ne formerait donc pas significativement de complexes avec les chlorures et les sulfates.

Ces résultats appuient ceux de Tincelin (1993), lesquels ont également montré que la solubilisation du Pb à partir d'un mélange de cendre de chaudière, de cendre d'électrofiltre et de CUS, est principalement attribuable à la formation d'hydroxycomplexes de Pb.

Le Pb est fortement solubilisé lors des lavages basiques. Deux phénomènes différents ont cependant été observés lors du traitement de deux échantillons divers de CUS provenant de l'incinérateur de la CUQ. Dans un échantillon frais (moins d'un mois), la fraction du Pb soluble est plus importante et est plus facilement relarguable. Presque la totalité du Pb a été solubilisé lors du premier lavage. Dans l'autre échantillon plus âgé (8 mois), une stabilisation du Pb a été constatée. Le Pb est plus difficilement lixiviable. Dans les trois lavages successifs qu'ont subit les CUS, le Pb se lixivait par petite fraction à chaque lavage. Les CUS ont un caractère fortement hygroscopique et retiennent beaucoup d'humidité ce qui semble stabiliser le Pb. D'ailleurs, Ecke *et al.* (2003) et Shimaoka *et al.* (2002) ont proposé un procédé de stabilisation par carbonatation des RCPA moyennant

une humidification puis une exposition des RCPA au CO_2 de l'air. Ce procédé permet une diminution de deux fois de la solubilité du Pb qui se trouve emprisonné dans les structures de silicate de Ca hydraté ou d'alumino-silicate de Ca hydratés composés de gypse.

8.4. CAPACITÉ D'ÉCHANGE CATIONIQUE DE LA MT

Plusieurs mécanismes chimiques (adsorption en surface, chimisorption, complexation, échange d'ions, etc.) ont été mises en cause lors de l'adsorption des métaux sur la MT (Chen *et al.*, 1990; Gossett *et al.*, 1986; Ho *et al.*, 1995; Sharma et Forster, 1993). Les recherches antérieures tendent toutefois à démontrer que le phénomène d'échange ionique puisse constituer un élément majeur de la rétention des métaux cet adsorbant naturel (Brown *et al.*, 2000; Chaney et Hundemman, 1979; Couillard, 1994; Crist *et al.*, 1996). À cet égard, la capacité d'échange cationique de la MT a été évaluée.

De fait, la capacité d'échange cationique est basée sur la théorie que les adsorbants tels la MT et les molécules de lignine sont constitués de grosses molécules et que l'activité de surface de ces molécules provient de groupements fonctionnels de charge résiduelle négative (carboxyle, hydroxyle, etc.). Ces charges négatives permettent de fixer des protons à la surface de ces molécules. Dès lors, les protons libres ou non-fixés représentent l'acidité du matériel alors que les protons fixés sont considérés comme potentiel acide. Ces deux formes sont habituellement en équilibre chimique et lorsque les protons libres sont neutralisés ou enlevés de la matrice, les protons liés sont alors remplacés par d'autres ions de charge positive comme le sodium (Na^{2+}) et le calcium (Ca^{2+}). Ce remplacement des ions positifs (cations) d'une espèce par une autre espèce dans la matrice constitue alors l'échange cationique. La quantité totale de charges positives ou de cations fixés par l'adsorbant est appelée capacité d'échange cationique (CEC). Cette quantité est exprimée en meq/100 g d'adsorbant sec (Brown *et al.*, 2001).

La CEC mesurée pour la MT utilisée dans cette étude est de 136 ± 5 meq NaOH/100 g d'adsorbant sec. Ces valeurs correspondent très bien à celles obtenues avec différents types de MT (14 variétés) qui se situent entre 20 et 210 meq NaOH /100 g d'adsorbant sec (Brown *et al.*, 2001).

8.5. EFFET DU BLOCAGE DES GROUPEMENTS FONCTIONNELS

D'après les études de Milne *et al.* (2003) et Kinniburgh *et al.* (1996) sur la modélisation des interactions ions-métal avec les substances humiques de la MT, deux groupements fonctionnels majeurs seraient principalement responsables de la fixation des ions métalliques, soient des groupements carboxyliques et des groupements phénoliques. Pour chaque ion considéré, quatre paramètres spécifiques à l'ion ont été utilisés soient K_1 , K_2 , n_1 , n_2 lesquels décrivent les affinités moyennes et les non-idéalités de la fixation des ions. K_1 et n_1 correspondent aux groupements carboxyliques alors que K_2 et n_2 aux groupements phénoliques. Les constantes des composés de Pb et de Ca qui ont tendance à se former avec les groupements carboxyliques et phénoliques des substances humiques et fulviques sont décrites au Tableau 32 adapté de Milne *et al.* (2003). Ces constantes d'affinités (K_1 et K_2) ne peuvent pas être directement reliées aux constantes classiques à cause de l'introduction de la notion de non-idéalité, les comparaisons doivent considérer les valeurs exponentielles K_i^{ni} plutôt que les valeurs de K_i (notation logarithmique: $n_i \text{Log}K_i$ et non pas $\text{Log}K_i$). D'après cette même étude, il ressort que les groupements responsables de la fixation des ions de Pb sont majoritairement les groupements phénoliques. Les deux valeurs suivantes des K_i sont pour le plomb et pour les acides humiques et fulviques respectivement comme figure dans le Tableau 32 ($K_i = 4,84$ – acides humiques, et $K_i = 6.92$ – acides fulviques). Cette fixation est d'autant plus marquée avec l'augmentation du pH. La fixation des ions Ca sur les groupements phénoliques ne devient jamais significative même en présence de fortes concentrations en ions Ca.

Tableau 32 Les valeurs de Log K_i et de n_i des composés ioniques de Pb et de Ca formés avec les substances humiques et fulviques de la tourbe (adapté de Milne *et al.*, 2003)

Acides humiques				
Métal	Groupements carboxyliques		Groupements phénoliques	
	n_i	K_i	n_i	K_i
Pb	0,60	1,25	0,69	4,84
Ca	0,78	-1,37	0,75	-0,43
Acides fulviques				
Métal	Groupements carboxyliques		Groupements phénoliques	
	n_i	K_i	n_i	K_i
Pb	0,60	-1,16	0,69	6,92
Ca	0,85	-2,13	0,80	-3,0

Des essais d'adsorption du Pb ont été effectués avec de la MT modifiée où les groupements carboxyliques, amines ou phosphates n'étaient plus disponibles comme sites potentiels de fixation. En effet, selon plusieurs chercheurs, les protéines, les hydrates de carbones et les composés phénoliques sont responsables de l'adsorption des métaux lourds par des composés naturels grâce aux groupements carboxyliques, hydroxyliques, sulfates, phosphates et amines qu'ils renferment (Al-Asheh et Duvjnak, 1998; Volesky et Holan, 1995).

Le Tableau 33 présente les résultats obtenus lors de ces essais. Les résultats indiquent que la disponibilité ou non des groupements carboxyliques, amines et phosphates n'affecte pas significativement la capacité de fixation du Pb sur la MT. Ces résultats sont très divergents de ceux obtenus par Gu *et al.* (1994) et Gardea-Torresdey *et al.* (1996) qui mentionnent que l'échange cationique entre les groupements carboxyliques et hydroxyliques retrouvés dans les matériaux naturels constitue le mécanisme dominant de fixation des métaux en solution. De même, d'après les études de Milne *et al.* (2003) et Kinniburgh *et al.* (1996) sur la modélisation des interactions ions-métal avec les

substances humiques de la MT, deux groupements fonctionnels majeurs seraient principalement responsables de la fixation des ions métalliques, soient des groupements carboxyliques et des groupements phénoliques.

Ces résultats sont également très différents de ceux obtenus antérieurement dans notre laboratoire suite au blocage de groupements fonctionnels d'écailles de cacao, lesquelles ont été utilisées pour l'adsorption du Pb présent dans des lixiviats acides ($\text{pH} = 2,2$, $[\text{Pb}]_i = 51,8 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{écailles de cacao}] = 15 \text{ g L}^{-1}$) (Meunier *et al.*, 2003a). Dans ce cas, le blocage des groupements carboxyles des écailles de cacao avait causé une baisse du rendement d'adsorption de 95,8% (contrôle sans traitement chimique) à une valeur de 32,1%, alors qu'un rendement d'enlèvement du Pb de 74,9% a été mesuré à la suite du blocage des groupements amines.

Les simulations informatisées effectuées à l'aide du logiciel MINEQL+ ont révélé que le Pb retrouvé dans les lixiviats très basiques de décontamination des RCPA serait principalement présent sous forme d'hydroxycomplexes ($\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$). La charge négative des ces complexes pourrait faire en sorte que, dans ces conditions, l'adsorption du Pb sur la tourbe soit principalement attribuable à un échange ionique sur des groupements cationiques tels que des amines quaternaires, plutôt que des groupements anioniques (carboxyles, hydroxyles, etc.), tel que cela est souvent rencontré dans le cas de l'adsorption du Pb sur des matériaux naturels (Brown *et al.*, 2000 ; Meunier *et al.*, 2003).

Tableau 33 **Enlèvement du Pb de lixiviats de chaux usées (CU) ($[Pb]_i = 221 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i = 11,64$) après 1 h d'adsorption avec 10 g L^{-1} de MT modifiée chimiquement**

Traitement de la tourbe	pH_f	$[Pb]_f$ (mg Pb L^{-1})	Enlèvement (%)	$[Pb]_f$ (mg Pb g^{-1})
Contrôle sans MT	$11,42 \pm 0,02$	228 ± 17	$-3,2 \pm 7,7$	-
MT sans traitement	$11,45 \pm 0,01$	161 ± 18	$27,1 \pm 8,1$	$6,0 \pm 1,8$
MT sans (R-COOH)	$11,43 \pm 0,01$	153 ± 2	$30,8 \pm 0,9$	$6,8 \pm 0,2$
MT sans (R-NH ₂)	$11,46 \pm 0,02$	176 ± 7	$20,4 \pm 3,2$	$4,5 \pm 0,7$
MT sans (R-PO ₄)	$11,63 \pm 0,07$	159 ± 3	$28,1 \pm 1,4$	$6,2 \pm 0,3$

8.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les lixiviats issus des lavages des RCPA contiennent des concentrations significatives de plusieurs cations. Lors de l'étape d'adsorption, ces différents cations compétitionnent avec le Pb pour les sites d'adsorption disponibles sur la MT. Le rendement d'adsorption du Pb dépendra donc de l'affinité de chacun des métaux et cations envers ces sites de fixation, la concentration relative des métaux et les interactions possibles entre ceux-ci lors de l'adsorption.

Des essais en erlenmeyers ont été réalisés à une température de 25°C avec un lixiviat de CUS contenant une concentration initiale de 105 mg Pb L^{-1} et différentes concentrations de MT. Cette démarche visait à évaluer si l'adsorption peut être correctement décrite par un modèle reconnu d'adsorption, tels les modèles de Langmuir ou de Freundlich. Les concentrations de MT employées, les concentrations de Pb après adsorption, ainsi que les pH du milieu sont exposés au Tableau 34.

Tableau 34 Variation de la concentration en Pb dans les lixiviats de CUS durant les essais d'adsorption avec différentes concentrations de MT

Concentration de MT (g L ⁻¹)	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	Pb fixé (mg g ⁻¹ de MT)	pH du milieu
0	105	-	11,75
0,5	74,7	60,1	11,71
1	57,1	47,7	11,70
2	42,5	31,1	11,68
4	12,9	23,0	11,63
7	3,08	14,5	11,33
10	0,79	10,4	11,18
20	0,52	5,21	8,59
30	1,50	3,44	7,42

Les Figures 17 et 18 démontrent que l'adsorption du Pb contenu dans le lixiviat de CUS sur la MT est relativement bien décrite par un isotherme de Langmuir. L'ordonnée à l'origine correspond à 1/q max selon l'équation :

$$1 / q = 1 / q_{\max} + 1 / (b q_{\max} [M]) \quad [29]$$

La valeur de q_{max} obtenue pour l'adsorption du Pb présent dans le lixiviat de CUS, à une température de 25°C, est de 37,5 mg Pb g⁻¹.

Un test statistique a été effectué sur la régression linéaire avec le logiciel Sigmaplot 2000, la puissance de la régression linéaire de la Figure 18 est de 0,987 avec un niveau de confiance à 95%. La puissance d'une régression est la probabilité de détection d'une relation alors qu'il y en a effectivement une. Une forte valeur de puissance indique que la probabilité de détecter la relation était bonne avec les données utilisées. Elle est très dépendante du nombre d'observations. Lorsque le nombre d'observations est faible, la puissance (probabilité de détection) serait faible même pour une relation linéaire certaine.

D'autre part, il est très peu probable que la puissance soit élevée s'il n'y a pas de relation. La régression linéaire de la Figure 18 ayant une forte puissance il est probable que l'adsorption du Pb dans ces conditions soit correctement décrite par l'isotherme de Langmuir.

Les résultats montrent également une valeur P très faible, soit de 0,0003. Une faible valeur de P implique un haut niveau de confiance dans la relation linéaire. La valeur P est la probabilité de conclure à une relation alors qu'il n'y en a pas. Les données passent aussi le test de normalité des données. Il faut cependant remarquer que pour obtenir une bonne régression, il faut enlever les données obtenues avec 30 g MT L⁻¹, car à cette teneur la MT entraîne une chute importante du pH qui passe d'un pH d'environ 11 à un pH de 7,42. En fait, pour que l'isotherme de Langmuir puisse expliquer le phénomène, il faut que le pH soit à peu près constant. Or, une telle concentration de MT abaisse fortement le pH et provoque très probablement la précipitation du Pb simultanément à l'adsorption.

Même si les résultats d'adsorption montrés à la Figure 17 sont bien décrits par l'isotherme de Langmuir, il serait également possible que deux mécanismes interagissent pour l'élimination du Pb en solution. Ainsi, le phénomène de sorption pourrait être dominant en présence de faibles teneurs en Pb en solution, alors qu'un mécanisme de précipitation de surface pourrait s'ajouter à celui de la sorption dans le cas des concentrations élevées de Pb en solution. Ceci pourrait expliquer la distribution des points expérimentaux de la Figure 17, notamment l'accroissement important de la quantité de Pb éliminée en présence d'un faible apport de MT (0,5 et 1,0 g MT L⁻¹). Les quantités de Pb éliminées dans ces deux cas, soient respectivement 60,1 et 47,7 mg Pb g⁻¹, sont supérieures à la capacité maximale ($q_{\max} = 37,5$ mg Pb g⁻¹) déterminée par l'isotherme de Langmuir.

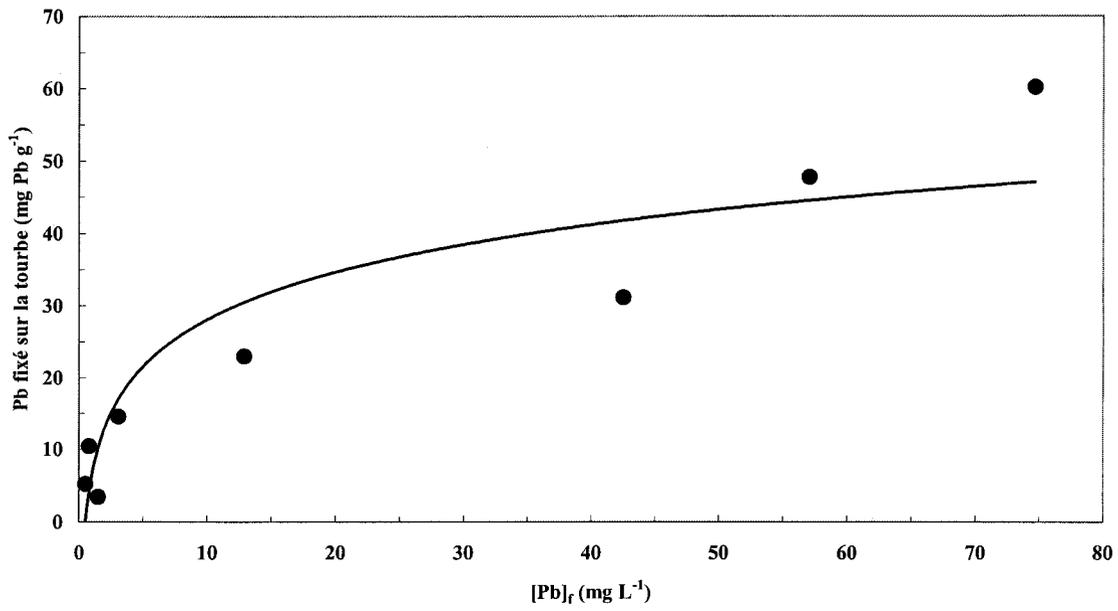


Figure 17 Variation de la charge en Pb fixée sur la MT en fonction de la concentration résiduelle de Pb contenu dans les lixiviats de CUS

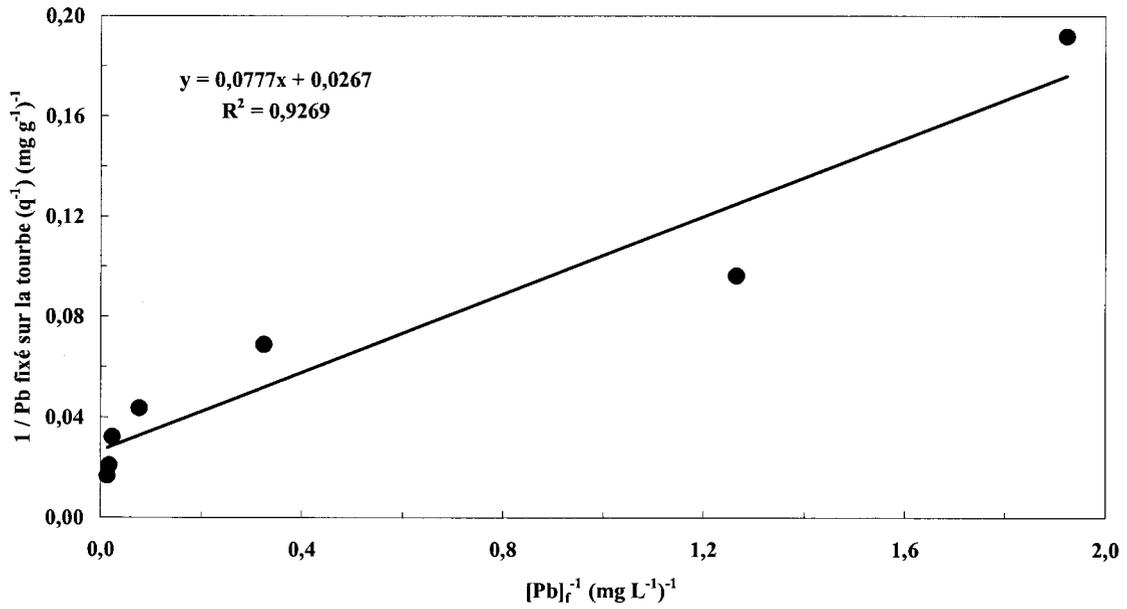


Figure 18 Isotherme de Langmuir de l'adsorption sur la MT du Pb contenu dans les lixiviats des CUS

Des essais comparables ont été réalisés en utilisant des lixiviats de décontamination des CEL ($[Pb]_i = 35,6 \text{ mg Pb L}^{-1}$) et de MEC ($[Pb]_i = 12,2 \text{ mg Pb L}^{-1}$). Les résultats de ces essais sont présentés aux Tableaux 35 et 36. Lors des essais avec le lixiviat de CEL, l'ajout de la MT au-delà des teneurs de 4 g L^{-1} entraîne une chute importante de pH d'une valeur de 12,4 à des valeurs avoisinant 10,6. En fait, pour que l'isotherme de Langmuir puisse expliquer le phénomène, il faut que le pH demeure à peu près constant. Or, une telle concentration de MT abaisse fortement le pH et provoque très probablement la précipitation du Pb simultanément à l'adsorption car, à ce pH, les hydroxocomplexes solubles ne peuvent plus se former.

Une baisse de pH notable a également été constatée lors des essais d'adsorption avec le lixiviat de MEC. Ainsi, l'ajout de la MT au-delà des teneurs de 20 g L^{-1} a entraîné une chute de pH d'une valeur de 12,3 à des valeurs inférieures à 11,0. L'analyse de ces données à montrer que l'adsorption du Pb dans ces deux cas ne peut être décrite correctement par les isothermes de Langmuir ou de Freundlich.

Tableau 35 Teneurs en adsorbant et concentrations en Pb dans les lixiviats de CEL durant les essais d'adsorption avec différentes concentrations de MT

Concentration de MT (g L ⁻¹)	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	Pb fixé (mg g ⁻¹ de MT)	pH du milieu
0	35,6	-	12,08
0,5	0,37	70,4	12,36
1	0,24	35,3	12,44
2	0,19	17,7	11,91
4	0,29	8,82	11,56
7	0,28	5,04	10,60
10	0,21	3,54	9,78
20	1,09	1,72	8,67
30	3,80	1,06	7,82

Tableau 36 Teneurs en adsorbant et concentrations en Pb dans les lixiviats de MEC durant les essais d'adsorption avec différentes concentrations de MT

Concentration de MT (g L ⁻¹)	[Pb] _f (mg L ⁻¹)	Pb fixé (mg g ⁻¹ de MT)	pH du milieu
0	12,2	0	
0,5	1,85	20,8	12,30
1	0,92	11,3	12,20
2	0,44	5,90	12,22
4	0,28	2,99	12,17
7	0,20	1,72	12,05
10	0,13	1,21	11,90
20	0,12	0,61	10,75
30	0,10	0,40	9,91

9. ÉTUDE TECHNICO-ÉCONOMIQUE

Les CUS générées à l'incinérateur de la CUQ sont principalement contaminées en Pb. Après traitement par des lavages basiques, un pourcentage indéterminé des CUS a été décontaminé et répond parfaitement aux normes du test réglementaire TCLP. D'autre part, les autres types de RCPA (CEL et MEC) étaient chargés en Cd en plus du Pb et, par conséquent, nécessitaient un procédé de lixiviation acide capable de solubiliser le Cd contenu dans des dernières. Ainsi, l'étude technico-économique portera seulement sur les procédés de CUS considérés comme complets et prêts à être commercialisés après une étape de validation à l'échelle pilote.

L'évaluation du coût d'implantation des procédés des différents scénarios de traitement des CUS a été réalisée d'une manière approximative. Les coûts des différents matériaux utilisés ont été estimés selon les données du rapport de Couillard *et al.* (1997). Les estimations ont été effectuées pour un traitement de 8 h par jour et 5 jours par semaine. Un tonnage journalier de 9 t.m. a été considéré lors de cette étude. Des frais contingents et imprévus de 25% ont été inclus, puisqu'il s'agit d'une évaluation préliminaire et qu'une marge de sécurité élevée est jugée nécessaire. Le coût des produits chimiques a été estimé à 5 \$ kg⁻¹ pour le polymère E10, 80 \$ t.m.⁻¹ pour l'acide sulfurique, 160 \$ t.m.⁻¹ pour l'acide chlorhydrique et 0,25 \$ m⁻³ pour l'eau du procédé.

Le coût du service annuel de la dette (SAD) a été calculé en considérant un taux d'intérêt de 6% selon la formule :

$$SAD = (P \cdot i (1 + i)^n) / ((1 + i)^n - 1) \quad [30]$$

Où :

P : montant à financer

i : taux d'intérêt annuel (0,06)

n : nombre d'années (20 ans)

Les possibilités de valorisation du Pb récupéré par adsorption sur la MT doivent être évaluées. Cependant, cet aspect particulier de la recherche est en soi un sous projet de recherche, les efforts en vue d'évaluer le potentiel de valorisation se sont donc limités à des consultations et des hypothèses. Dans la présente étude, la valorisation concerne essentiellement les résidus de l'adsorbant chargés en Pb et peut présenter un intérêt de valorisation en industrie métallurgique (fonderie). Cependant, lors de la présente étude économique, le prix recueilli de cette valorisation sera considéré égal au coût de l'incinération et du transport. Pour les MT non incinérées, les teneurs en Pb ne sont pas assez élevées pour considérer une éventuelle récupération. Ainsi, ces MT sont considérées comme des matières résiduelles dangereuses et doivent être traitées convenablement chez une compagnie spécialisée à un coût évalué à 300 \$ t.m.⁻¹.

Plusieurs scénarios de procédés développés durant cette étude seront évalués dans cette étude technico-économique. Les différentes étapes de traitement des CUS ont été classées en une étape de lavage, puis de conditionnement, ensuite vient l'étape de filtration et, finalement, l'étape de récupération des métaux.

9.1. PROCÉDÉ CONVENTIONNEL INCLUANT UNE PRÉCIPITATION ACIDE

Le procédé conventionnel développé à l'INRS-Eau comporte une succession de lavages basiques et acides pour la décontamination des CUS. Les surnageants recueillis des lavages subissent une précipitation chimique. Le résidu métallique engendré est envoyé chez la compagnie Stablex pour stabilisation et confinement dans un site d'enfouissement à sécurité accrue. Lorsque seulement des lavages basiques sont effectués, le précipité métallique engendré de la précipitation à l'acide représente approximativement 1% de la masse traitée comme ça été démontré lors des essais au laboratoire.

Pour fin de comparaison, le procédé conventionnel comportant seulement des lavages basiques et une précipitation acide a été évalué lors de la présente étude technico-économique pour démontrer l'intérêt économique d'explorer d'autres voies de récupération des métaux.

9.2. PROCÉDÉ DE LIXIVIATION ET ADSORPTION SUCCESSIVES

Le procédé consiste en trois étapes de lixiviation et adsorption successives en utilisant le même adsorbant. Un montant total d'investissement à financer a été calculé et s'élève à 880 K\$, soit un coût de 23 \$ t.m.⁻¹ de CUS.

Les consommations en produits chimiques durant l'étape de lavage ont été évaluées par t.m. de CUS traitée à 0,5 kg de polymère E10 et 4 m³ d'eau de procédé. Pour l'étape de conditionnement, une consommation de 1 kg de polymère par t.m. de CUS traitée a été estimée.

Pour l'étape de récupération de métaux, une consommation de MT de 100 kg t.m.⁻¹ de CUS traitée a été considérée à un coût estimé de 169 \$ t.m.⁻¹ de MT. Selon le mode de gestion préconisé plusieurs considérations ont été effectuées. Ainsi, pour l'option de :

Sans régénération de l'adsorbant et gestion chez Stablex : La MT saturée va être acheminée chez Stablex pour traitement à un coût de 300 \$ t.m.⁻¹, transport inclus. La quantité de MT humide à gérer est deux fois la quantité initiale en considérant une humidité égale à 50%. Soit une masse à acheminer chez Stablex de 200 kg t.m.⁻¹ de CUS traitée, ce qui correspond à un coût unitaire total de 193 \$ t.m.⁻¹.

Avec incinération de l'adsorbant et valorisation : Le gain estimé de l'éventuelle valorisation des résidus de l'adsorbant brûlé a été estimé égal au coût de l'incinération. Ainsi, les coûts de gestion des résidus ont été considérés comme nuls, ce qui ramène le coût unitaire total à 133 \$ t.m.⁻¹.

Avec élution de l'adsorbant à l'acide sulfurique : En plus de l'adsorbant utilisé, l'étape de l'élution à l'acide sulfurique consomme 258 kg d'H₂SO₄ (93%) t.m.⁻¹ de CUS traitée, évalué par rapport à un coût d'H₂SO₄ de 80 \$ t.m.⁻¹. La gestion de la solution métallique chez Stablex à un coût de 300 \$ t.m.⁻¹ engendre un coût unitaire total de ce procédé de 232 \$ t.m.⁻¹.

Avec élution de l'adsorbant à l'acide chlorhydrique : L'étape de l'élution à l'acide chlorhydrique consomme 285 kg d'HCl (36,5%) t.m.⁻¹ de CUS traitée. En plus de la gestion de la solution métallique, ce qui engendre un coût unitaire global de 314 \$ t.m.⁻¹.

9.3. PROCÉDÉ DE LIXIVIATION ET ADSORPTION À CONTRE-COURANT

Le procédé de lixiviation adsorption à contre-courant est un procédé assez complexe à réaliser à l'échelle industrielle, le montant total d'investissement à financer a été calculé et s'élève à 1 033 K\$, soit un coût de 27 \$ t.m.⁻¹.

Le procédé consiste en un lavage des CUS avec utilisation de 0,5 kg de polymère E10 et 4 m³ d'eau de procédé par tonne de CUS traitées. Pour l'étape de conditionnement, 1 kg de polymère par tonne de CUS traitée a été ajouté.

Pour l'étape de récupération de métaux, une consommation de MT de 30 kg t.m.⁻¹ de CUS traitées a été utilisée. Selon le mode de gestion prévu, plusieurs options de gestion de l'adsorbant ont été considérées. Ainsi, pour l'option :

Sans incinération de l'adsorbant et gestion du résidu brûlé chez Stablex : La masse de l'adsorbant à disposer en considérant un taux d'humidité de 50% est de 60 kg t.m.⁻¹ de chaux usée traitée à un coût de 300 \$ t.m.⁻¹ de résidus. Soit un coût unitaire total de 143 \$ t.m.⁻¹.

Avec incinération de l'adsorbant et valorisation du résidu brûlé : Le gain estimé de l'éventuelle valorisation des résidus de l'adsorbant brûlé a été estimé égal au coût de l'incinération. Ainsi, les coûts de gestion des résidus ont été considérés comme nuls et par conséquent, un coût unitaire global de 125 \$ t.m.⁻¹ a été établi.

9.4. COMPARAISON DES DIFFÉRENTS SCÉNARIOS ÉTUDIÉS

Le procédé de lixiviation et adsorption successives est un procédé simple d'opération et nécessite l'investissement le moins élevé des trois procédés proposés (Tableau 37). Les coûts d'opération sont cependant supérieurs aux autres procédés vu les coûts d'acquisition de la MT (concentration

de 100 kg t.m.⁻¹ de CUS). Pour le procédé de lixiviation et adsorption successives avec l'option de saturation de l'adsorbant, puis sa gestion chez une compagnie spécialisée, le coût de la gestion de la MT est élevé vu la teneur en eau qu'elle contient (50% de la masse).

Le procédé de lixiviation et adsorption successives avec valorisation de l'adsorbant en industrie métallurgique est une voie intéressante à explorer, surtout que des concentrations moindres en MT peuvent donner les résultats escomptés.

De point de vue économique, les options de lixiviation et adsorption successives avec régénération à l'acide sulfurique et à l'acide chlorhydrique sont à écarter vu les coûts exorbitants engendrés par la consommation excessive des acides.

Le procédé de lixiviation et adsorption à contre-courant est un procédé dont la mise en œuvre est assez complexe d'où le coût en investissement le plus élevé soit 27 \$ t.m.⁻¹. Les coûts d'opération sont légèrement supérieurs de ceux du procédé conventionnel dû aux coûts d'acquisition de la MT (30 kg t.m.⁻¹). Les coûts de gestion sont aussi dans le même ordre de grandeur que le procédé conventionnel, avec des coûts de 18 \$ t.m.⁻¹ par rapport à 15 \$ t.m.⁻¹.

En général, tous les procédés évalués, à part les procédés avec élution à l'acide, sont comparables au point de vue économique en considérant une marge d'erreur de 20%. Cependant, la difficulté d'obtention des autorisations gouvernementales pour effectuer la combustion d'un matériel contenant autant de Pb favorise cependant plutôt la filière d'adsorption à contre-courant sans incinération ni valorisation.

Tableau 37 Étude technico-économique des différents scénarios de traitement et gestion des CUS

Scénarios	Coûts opération (K\$ an ⁻¹)	Coûts opération (K\$ t.m. ⁻¹)	Coûts capitaux (K\$)	Coûts capitaux (\$ t.m. ⁻¹)	Gestion CU traitées (\$ t.m. ⁻¹)	Gestion résidus (K\$ an ⁻¹)	Gestion résidus (\$ t.m. ⁻¹)	Total (\$ t.m. ⁻¹)
Procédé conventionnel LB et précipitation acide	172	52	935	23	44	49	15	134
Lixiviation adsorption successive sans régénération	217	66	880	23	44	197	60	193
Lixiviation adsorption successive avec incinération et valorisation	217	66	880	23	44	0	0	133
Lixiviation adsorption successive avec élution H ₂ SO ₄	288	88	880	23	44	255	66	232
Lixiviation adsorption successive avec élution HCl	366	112	880	23	44	280	118	265
Lixiviation adsorption à contrecourant avec incinération et valorisation	176	54	1 033	27	44	0	0	125
Lixiviation adsorption à contrecourant sans incinération sans valorisation	176	54	1 033	27	44	59	18	143

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA) générés dans les incinérateurs de déchets municipaux sont habituellement considérés comme étant des déchets dangereux, ce qui implique une gestion onéreuse de ces résidus. Les RCPA comprennent les cendres de chaudières (CCH), les cendres des précipitateurs électrostatiques (électrofiltres) (CEL) et les chaux usées (CUS). Les différents modes de gestion des RCPA les plus couramment utilisés par l'ensemble des incinérateurs sont la stabilisation chimique, la vitrification et l'enfouissement sanitaire. La décontamination des RCPA par enlèvement des métaux potentiellement dangereux à l'aide de procédés de lixiviation chimique représente une autre avenue explorée depuis quelques années.

La présente étude visait d'une part à caractériser, d'un point de vue chimique, minéralogique et microscopique, les divers types de RCPA générés dans un incinérateur de déchets domestiques et ce, dans un contexte de décontamination et de gestion plus économique de ce type de déchets dangereux. D'autre part, elle visait aussi le développement d'un procédé de lixiviation et adsorption en phase basique pour l'enlèvement des métaux des RCPA, et plus spécifiquement du Pb et, d'autre part, sa récupération ensuite par adsorption sur la MT.

Cette recherche a d'abord montré que le profil granulométrique des particules de RCPA est différent pour chacun des trois types de RCPA à l'étude. Ainsi, les CUS sont formées de particules fines avec moins de 10% ($p < p^{-1}$) de particules supérieures à 125 μm . Pour leur part, les CEL présentent une granulométrie un peu plus grossière avec plus de 80% de la masse des solides retrouvées dans les fractions $> 75 \mu\text{m}$. La présence de CCH dans le mélange de cendres volantes fait en sorte de rendre ces dernières plus grossières que les CEL avec plus de 56% de la masse constituée de particules supérieures à 180 μm . Une réduction notable de la taille des particules des trois types de RCPA a aussi été établie suite à l'application d'une étape de décontamination par lixiviation en milieu aqueux.

L'analyse de la granulochimie des RCPA a révélé que la distribution du Pb dans les CUS et les CEL est relativement semblable dans les différentes fractions granulométriques étudiées. Par contre, dans le cas des MEC (CEL+CCH), une réduction importante de la teneur en Pb a été constatée pour les fractions plus grossières ($> 125 \mu\text{m}$). Il serait donc pertinent d'explorer la possibilité de réaliser une étape de pré-traitement des MEC par séparation physique (tamisage) et ce, afin de réduire les quantités de cendres à décontaminer par voie chimique.

L'étude microscopique a permis d'identifier les principales phases cristallines présentes dans les différents types de RCPA. L'antarctite ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) formé lors de la neutralisation des fumées acides par la chaux représente la forme prédominante dans les CUS. La calcite (CaCO_3), la sylvite (KCl) et le quartz (SiO_2) constituent des phases cristallines majeures dans les CEL et les MEC.

L'analyse microscopique a aussi permis de mettre en évidence les principales formes de particules plombifères. Ainsi, le Pb retrouvé dans les CUS se trouve principalement associé à des oxydes dans une phase porteuse de chlorure ou phosphate de Ca. La présence de Pb métallique a également été observée. Les particules plombifères observées dans les CEL se trouvent majoritairement en association ou incluses dans des phases porteuses sous forme de silicate de Ca ou autres composés de Si. Le Pb est souvent associé à des composés chimiques complexes de la famille des silicates ou des phosphates. Les particules plombifères dans les MEC semblent aussi principalement associées aux silicates, quoique les oxydes et les carbonates mixtes de Pb et Ca ont souvent été relevés. De même, la présence de microparticules de Cu élémentaire sur lesquelles se condense du Pb métallique est un phénomène nouveau et intéressant. Il y a aussi quelques associations des phases plombifères avec des composés de Ti.

Cette étude a aussi montré que la MT constitue un excellent adsorbant pour la récupération du Pb présent dans les différents types de lixiviats basiques issus de la décontamination des divers types de RCPA générés lors de l'incinération des déchets solides municipaux. Un apport $\leq 20 \text{ g MT/L}$ de lixiviat de CUS est habituellement suffisant pour rencontrer la norme de rejet à l'égout ($< 2,0 \text{ mg Pb/L}$), alors qu'une

concentration de ≤ 5 g MT/L est suffisant dans le cas du traitement des lixiviats de CEL et de MEC.

Un procédé de lixiviation chimique et adsorption successive a été testé et plusieurs paramètres ont été testés tels que la concentration de l'adsorbant, le temps de contact, la saturation de la MT, la régénération à l'acide et, finalement, l'incinération de l'adsorbant saturé en Pb. Diverses concentrations de MT ont été utilisées lors des tests d'adsorption, soient 5, 10, 15 et 20 g L⁻¹. Les résultats obtenus démontrent que la cinétique d'adsorption et les rendements de récupération du Pb solubilisé par lixiviation (environ 80 à 120 mg Pb L⁻¹) augmentent avec l'accroissement de la concentration de MT utilisée. Ainsi, pour les concentrations de 15 et 20 g L⁻¹ un temps de contact de 15 min est requis pour l'adsorption d'environ 100% de Pb. Inversement, la capacité d'adsorption du Pb, en terme de quantité de Pb adsorbé par unité de masse de MT, diminue avec la hausse de la concentration de MT utilisée.

Des essais de régénération de l'adsorbant à l'acide chlorhydrique et à l'acide sulfurique ont été effectués afin de vérifier les possibilités de réutiliser l'adsorbant pour plusieurs cycles d'adsorption et élution des métaux toxiques. D'un point de vue pratique, cette option vise aussi à concentrer un maximum de Pb adsorbé sur la MT dans un volume restreint d'acide pour fin de récupération et de valorisation. Les résultats obtenus ont toutefois montré que les solutions acides sont rapidement consommées et qu'une quantité d'acide très importante est requise pour l'opération de cette technique d'élution des métaux et de régénération de l'adsorbant. Des consommations d'acides de 391 kg d'HCl et de 219 kg d'H₂SO₄ t.m.⁻¹ de CUS ont été évaluées lors de cette étude.

L'autre option de gestion de l'adsorbant étudiée consiste en l'incinération de la MT après sa saturation. Les résultats des essais effectués en incinérant directement la MT indiquent que la masse est réduite après combustion de seulement 67%, ceci étant attribuable aux teneurs élevées de sels de Ca contenus dans les CUS. Par conséquent, un facteur moyen de concentration du Pb de 2,46 a été mesuré dans la MT incinérée par rapport aux teneurs de Pb dans la MT non-incinérée. L'utilisation d'une étape de rinçage de la MT saturée en

Pb, préalable à l'incinération, permet d'accroître à 78% la réduction de la masse de la MT et hausse le facteur de concentration à une valeur moyenne de 4,5.

Une étude des mécanismes impliqués dans la fixation du Pb sur la MT a révélé que dans les conditions très basiques rencontrées dans les lixiviats de décontamination des CUS, le phénomène d'échange ionique sur des groupements anioniques de la MT serait particulièrement important pour l'élimination du Pb. De même, l'adsorption du Pb sur la MT à partir des lixiviats de CUS est également convenablement décrit par un isotherme de Langmuir, ce qui n'a pu être démontrée dans les cas du traitement des lixiviats de CEL et de MEC.

Aussi, cette recherche a établi qu'un procédé d'adsorption sur MT fonctionnant en mode d'opération à contre-courant permet de réduire significativement (par un facteur 4 et plus) la quantité d'adsorbant requise pour le traitement de ces types d'effluents.

De plus, les travaux portant sur la réutilisation des effluents traités ont montré qu'il est possible de réutiliser ces eaux de procédé pour au moins un cycle supplémentaire de lixiviation et adsorption du Pb. Une réduction d'au moins 50% de la quantité d'eau de procédé peut donc être envisagée par cette pratique.

Finalement, une étude économique a révélé que les coûts d'acquisition de la MT et de gestion des adsorbants saturés sont faibles. Cette filière de traitement des effluents de décontamination des RCPA présente donc un fort potentiel d'application à l'échelle industrielle.

L'originalité des travaux réalisés lors de la présente étude par rapport aux études antérieures se révèle dans les points suivants :

- L'adsorption du plomb sur MT en milieu basique est un volet nouveau et intéressant puisque la majorité des études antérieures d'adsorption réalisées ont été effectuées soit à pH acide ou encore à pH neutre.

- Les lixiviats utilisés pendant le travail suivant sont des lixiviats industriels et non pas des solutions synthétiques, ce qui rend encore les conclusions et les résultats plus pertinents et représentatifs de la réalité.
- Le développement des procédés de lixiviation-adsorption est passé par plusieurs étapes clés, soit le passage de l'échelle du bécher à l'échelle du pilote au laboratoire, passage rarement effectué lors des travaux de doctorat.
- Le procédé à contre-courant, qui est un procédé communément exploité en industrie minière, a été investigué dans un contexte environnemental dans la présente étude.

Les travaux futurs devraient donc se concentrer sur la démonstration, à l'échelle pilote, de la faisabilité technico-économique du procédé de lixiviation en milieu basique couplé à l'adsorption du Pb dans un processus à contre-courant impliquant l'utilisation de la MT. Des efforts particuliers devraient également porter sur l'étude de la réutilisation des eaux de procédé lors de l'application de ce procédé à contre-courant.

BIBLIOGRAPHIE

- Abanades S., G. Flamant, B. Gagnepain et D. Gauthier (2002) Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste Manag. Res.* 20, 55-68.
- AFNOR. (1992) norme AFNOR X31-210 Déchets, essais de lixiviation. Normalisation française, 13 pp.
- AFNOR. (1994) norme AFNOR X31-211 Déchets, essais de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification. Normalisation française, 13 pp.
- Ajmal M., A.H. Khan, S. Ahmad et A. Ahmad (1998) Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water Res.* 32(10), 3085-3091.
- Ajmal M., R.A.K. Rao et B.A. Siddiqui (1996) Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes. *Water Res.* 30(6), 1478-1482.
- Al-Asheh S. et Z. Duvnjak (1996) Biosorption of chromium by Canola meal. *Water Qual. Res. J. Can.* 31(2), 319-328.
- Al-Asheh S. et Z. Duvnjak (1998) Binary metal sorption by pine bark : Study of equilibria and mechanisms. *Sep. Sci. Technol.* 33, 1303-1329.
- 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. 20^{ième} Édition. APHA, AWWA et WPCF, Washington, DC.
- Artz N.S. et M.J. Franklin (1991) The effects of changing municipal solid waste characteristics on combustion fuel quality. Dans: Proceedings of the second annual international specialty conference. Municipal Waste Combustion, Air & Waste Management Association, Avril, Tampa, Floride, pp. 313-325.
- Asplund D., E. Ekman et R. Thun (1976) Countercurrent peat filtration of wastewater. Dans: Proceedings of the 5th International peat congress. Volume 1, Poznan, Pologne, pp. 358-371.
- Atkinson B.W., F. Bux et H.C. Kasan (1998) Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA* 24, 129-135.
- Aziz H.A. et P.G. Smith (1992) The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. *Water Res.* 26, 853-855.
- Bailey S.E., T.J. Olin, R.M. Bricka et D.D. Adrian (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33(11), 2469-2479.

- Bawkon B. (1991) Incineration technologies for managing solid waste. *Pollut. Eng.* 23(9), 96-109.
- Behnisch P.A., K. Hosoe, K. Shiozaki, T. Kiryu, K. Komatsu, K.W. Schramm et S. Sakai (2002) Melting and incineration plants of municipal waste - Chemical and biochemical diagnosis of thermal processing samples (Emission, residues). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 9(5), 337-344.
- Bel'kevich P.I., K.A. Gaiduk et L.R. Chistova (1972) New trends in the utilisation of peat. *Russian J. Phys. Chem.* 46(12), 1716-1722.
- Belevi H., Stämpfli D.M., and Baccini P. (1992) Chemical behaviour of municipal solid waste incinerator bottom ash monofills. *Waste Management & Research* 10, 153-167.
- Benjamin M., M. Sletten, R.S. Bailey et R.P. Bennett (1996) Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Water Res.* 30, 2609-2620.
- Berenyi E.B. (1996) The status of municipal waste combustion in the United States. *J. Haz. Mater.* 47, 1-17.
- Blais J.F., E. Salvano, F. Hammy et G. Mercier (2002a) Comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux. *J. Environ. Eng. Sci.* 1, 265-273.
- Blais J.F., G. Mercier et A. Durand (2002b) Récupération du plomb et du zinc par adsorption sur MT lors de la décontamination de cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux. *Environ. Technol.* 23, 515-524.
- Blais J.F., S. Dufresne et G. Mercier (1999) État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Rev. Sci. Eau* 12(4), 689-713.
- Blais J.F., S. Shen, N. Meunier et R.D. Tyagi (2003) Comparison of different natural adsorbents for metal removal from acidic effluent. *Environ. Technol.* 24, 205-215.
- Bosinco S., J. Roussy, E. Guibal et P. Le Cloirec (1996) Interaction mechanisms between heivalent chromium and corncob. *Environ. Technol.* 17, 55-62.
- Bouchelaghem A., Magnie M.C. et Gastine E. (1997) Confortement de carrières à l'aide de mâchefers stabilisés. *Technique, Science, Méthodes* 4(avril), pp. 35-44.
- Bridle T.R., P.L. Côté, T.W. Constable et J.L. Fraser (1987) Evaluation of heavy metal leachability from solid wastes. *Water Sci. Technol.* 19, 1029-1036.
- Brierley C.L. (1990) Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters. *Geomicrobiol. J.* 8, 201-223.
- Brierley C.L. et J.A. Brierley (1993) Immobilization of biomass for industrial application of biosorption. Dans : *Biohydrometallurgical Technologies*. Torma A.E., M.L. Apel et

- C.L. Brierley (Éditeurs), International Biohydrometallurgical Symposium, Jackson Hole, Wyoming, pp. 35-44.
- Brombacher C., B. Reinhard et H. Brabdl (1998) Development of a laboratory-scale leaching plant for metal extraction from fly ash by *Thiobacillus* strains. *Appl. Environ. Microbiol.* 64(4), 1273-1241.
- Brooks C.S. (1986) Metal recovery from industrial wastes. *J. Metals* 38, 50-57.
- Brooks C.S. (1991) Metal recovery from industrial wastes. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan.
- Brown P.A. (1993) The application of peat and lignite to the removal of heavy metals from industrial wastewater. Thèse de doctorat, Queens University, Belfast, Irlande.
- Brown P.A., S.A. Gill et S.J. Allen (2000) Metal removal from wastewater using peat. *Water Res.* 34(16), 3907-3916.
- Brown P.A., S.A. Gill et S.J. Allen (2001) Determination of optimal peat type to potentially capture copper and cadmium from solution. *Water Environ. Res.* 73, 351-362.
- Bryant P.S., J.N. Petersen, J.M. Lee et T.M. Brouns (1992) Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 34/35, 777-788.
- Buchholz B.A. et S. Landsberger (1993) Trace metal analysis of size fractionated municipal solid waste incinerator fly ash and its leachate. *J. Environ. Sci. Health A28*, 423-441.
- Cahill C.A. et L.W. Newland (1982) Comparative efficiencies of trace metal extraction from municipal incinerator ashes. *Int. 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. Chesner W.H. (Éditeur), 15-16 Nov. 1994, Arlington, Virginie, Édition Commack, New York, NY, pp. 145-155.
- 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, ON, 28 p.
- Chandler A.J., Eighmy T.T., Hartlèn J., Hjelmar O., Kosson D.S., Sawell S.E., Van der Sloot H.A., and Velhow J. (1997) Municipal solid waste incinerator residues. Amsterdam, Elsevier, 974pp.
- Chaney R.L. et P.T. Hundemann (1979) Use of peat moss columns to remove cadmium from wastewaters. *J. Water Pollut. Control Fed.* 51(1), 17-21.
- Chang A.C., D.E. Crowley et A.L. Page (2003) Assessing bioavailability of metals in biosolids-treated soils. Water Environment Research Foundation, Rapport 97-REM-5,

Alexandria, Virginia, États-Unis.

- Chatterjee S., R.K. Asthana, A.K. Tripathi et S.P. Singh (1996) Metal removal by selected sorbents. *Proc. Biochem.* 31, 457-462.
- Chen X.H., T. Gosset et D.R. Thevenot (1990) Batch copper ion binding and exchange properties of peat. *Water Res.* 24(12), 1463-1471.
- Cimino G., A. Passerini et G. Toscano (2000) Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Res.* 34(11), 2955-2962.
- Clapp T.L., J.F. Magee, R.C. Ahlert et D.S. Kosson (1988) Municipal solid waste composition and the behavior of metals in incineration ashes. *Environ. Prog.* 16, 7-22.
- Collivignarelli C. et S. Sorlini (2002) Reuse of municipal solid wastes incineration fly ashes in concrete mixtures. *Waste Manag.* 22, 909-912.
- Communiqué de presse (1993) Le traitement des cendres volantes: Stabiliser et solidifier. *Environnement & Technique, Info-Déchets*, Juin 1993, No. 127.
- Couillard D. (1994) Review. The use of peat in wastewater treatment. *Water Res.* 28(6), 1261-1274.
- Couillard D. et G. Mercier (1992) Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Eng.*, 70, 1021-1029.
- Couillard D., M. Chartier, G. Mercier, G. Roberge, R. Painchaud, C. Sauvageau, M.J. Labrie et G. Salera (1997) Décontamination des cendres volantes d'incinérateurs de déchets municipaux. Rapport de recherche R-492, INRS-Eau, Environnement Canada, Sainte-Foy, QC, 86 pages.
- Coupal B. et J.M. Lalancette (1976) The treatment of waste waters with peat moss. *Water Res.* 10, 1071-1076.
- Crist R.H., J.R. Martin, J. Chonko et D.R. Crist (1996) Uptake of metals on peat moss: An ion exchange process. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2456-2461.
- Cudahy J.J. et H.G. Rigo (1998) National annual dioxin emissions estimate for hazardous waste incinerators. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 48(11), 1107-1111.
- Darnall D.W., R.M. McPherson et J. Gardea-Torresdey (1989) Metal recovery from geothermal waters and groundwaters using immobilized algae. Dans : *Biohydrometallurgy*. Salley J., R.G.L. McCready et P.L. Wichlacz (Éditeurs), International Symposium, Jackson Hole, Wyoming, pp. 341-348.
- Dean J.G., F.L. Bosqui et K.H. Lanouette (1972) Removing heavy metals from waste water. *Environ. Sci. Technol.* 6, 518-522.

- 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* 84(265), 148-153.
- Donnelly J. R., Buonicore A.J., Brunner C. R., and Krinov S.M. (1992) Chapter 8-Waste incineration sources. In *Air pollution engineering manual* (ed. Air & waste Management Association, Buonicore A.J., and Davis W.T.) pp. 263-322. Van Nostrand Reinhold.
- Dronnet V.M., C.M.G.C. Renard, M.A.V. Axelos et J.F. Thibault (1997) Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *Carbohydrate Polymers* 34, 73-82.
- Dugenest S. et Grenier-Loustalot M. F. (1999) Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères ; évolution chimique et microbiologique au cours de la maturation. *Waste Stabilization & Environnement 99/ Stabilisation des déchets & Environnement 99*, 149-152.
- Duyvesteyn S. (1998) Some recent developments in ion-exchange resins. *JOM* 50(10), 62-63, 87.
- Dyke P.H., C. Foan et H. Fiedler (2003) PCB and PAH releases from power stations and waste incineration processes in the UK. *Chemosphere* 50(4), 469-480.
- Ecke H., N. Menad et A. Lagerkvist (2003) Carbonation of municipal solid waste incineration fly ash and the impact on metal mobility. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 129, 435-440.
- Edwards M. et M.M. Benjamin (1989) Adsorptive filtration using coated sand : A new approach for treatment of metal-bearing wastes. *J. Water Pollut. Control. Fed.* 61, 1523-1533.
- Eighmy T.T., D. Domingo, J.R. Krzanowski, D. Stampfli et D. Eusden (1993) The speciation of elements in incineration residues. Dans: *Proceedings of the municipal waste combustion conference*, 29 mars au 2 avril 1993, Williamsburg, Virginie.
- Eiji F., R. Shiozawa, S. Iwata, K Chiba et H. Haraguchi (2002) Multielement and morphological characterization of industrial waste incineration fly ash as studied by ICP-AES/ICP-MS and SEM-EDS. *Chem. Soc. Japan* 75, 1205-1213.
- Eljarrat E. et D. Barcelo (2003) Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples. *Trends Anal. Chem.* 22(10), 655-665.
- Environnement Canada (1986) Le programme national d'essais et d'évaluation des incinérateurs : Sommaire des techniques de dépollution des gaz de combustion. *Rapport SPE3/UP/2F*, Environnement Canada, Ottawa, ON, 88 pages.
- Environnement Québec (1988) L'environnement au Québec : un premier bilan. *Rapport technique*, Environnement Québec, Québec, QC, 353 pages.

- Environnement Québec (1989) Règlement sur les déchets dangereux, Q-2, r.12.1. À jour au 23 mai 1989, dernière modification le 14 septembre 1988.
- Espinola A., R. Adamian et L.M.B. Gomes (1998) Coconut shell in removal of cadmium ions from industrial effluents. Dans : EPD Congress 1998. Mishra B. (Éditeur), The Minerals, Metals & Materials Society, 16 au 19 Février 1998, San Antonio, Texas, pp. 39-46.
- Faust S.D. et O.M. Aly (1999) Chemistry of water treatment. Lewis Publishers, 2e édition, États-Unis. 579 p.
- Fermo P., F. Cariati, A. Pozzi, F. Demartin, M. Tettamanti, E. Collina, M. Lasagni, D. Pitea, O. Puglisi et U. Russo (1999) The analytical characterization of municipal solid waste incinerator fly ash : methods and preliminary results. *Fresenius J. Anal. Chem.* 365, 666-673.
- Fernandez M.A., Martinez L., Segarra M., Garcia J.C., and Espieli F. (1992) Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. *Environmental Science and Technology* 26 (5), 1040-1047.
- Ferro-Garcia M.A., J. Rivero-Utrilla et I. Bautista-Toledo (1988) Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon* 26, 363-373.
- Fiset J.F., J.F. Blais, R. Ben Cheikh et R.D. Tyagi (2000) Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur les sciures et les écorces de bois. *Rev. Sci. Eau* 13(3), 323-347.
- Fiset J.F., R.D. Tyagi et J.F. Blais (2002) Cocoa shells as adsorbent for metal recovery from acid effluent. *Water Pollut. Res. J. Can.* 37(2), 379-388.
- Fix K.A. et M.G. Kramer (1997) Stabilization of heavy metals in ash. Brevet américain, No. 5,649,895.
- Francis C.W. et G.H. White (1987) Leaching of toxic metals from incinerator ashes. *J. Water Pollut. Control Fed.* 59(11), 979-985.
- Frey R. (1996) Process of treatment of flue particulates. Brevet américain, No. 5,512,257.
- Frugier P., N. Godon, E. Vernaz et F. Larché (2002) Influence of composition variations on the initial alteration rate of vitrified domestic waste incineration fly-ash. *Waste Manag.* 22, 137-142.
- Fujiki Y., T. Sasaki et Y. Komatsu (1985) Immobilization of divalent transition metals from aqueous solutions using crystalline hydrated titania fibers. *Yogyo Kyokai Shi* 93, 225-229.
- Fujii M., S.I. Shioya et A. Ito (1988) Chemically modified coniferous wood barks as

- scavengers of uranium from sea water. *Holzforschung* 42, 295-298.
- Gaballah I., D. Goy, E. Allain, G. Kilbertus et J. Thauront (1997) Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. *Metallurgical Materials Trans.* 28B, 13-23.
- Gadd G.M., 1990. Fungi and yeasts for metal accumulation. Dans : *Microbial metal recovery*. Ehrlich H.L. et C.L. Brierley (Éditeurs), pp. 249-275.
- Garcia-Sanchez A., A. Alastuey et X. Querol (1999) Heavy metal adsorption by different minerals : application to the remediation of polluted soils. *Sci. Total Environ.* 242, 179-188.
- Gardea-Torresdey J.L., L. Tang et J.M. Salvador (1996) Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of sphagnum peat moss and its different humic substances. *J. Haz Mater.* 48, 191-206.
- Gharaibeh S.H., W. Abu-el-sha'r et M.M. Al-Kofahi (1998) Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products. *Water Res.* 32(2), 498-502.
- Gossett T., J.L. Trancart et D.R. Thevenot (1986) Batch metal removal by peat kinetics and thermodynamics. *Water Res.* 20(1), 21-26.
- Greenberg R.R., W.H. Zoller et G.E. Gordon (1978) Composition and size distributions of particles released in refuse incineration. *Environ. Sci. Technol.* 12(12), 1329-1332.
- Guérin L. (2000) Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration des tests de mobilité en vue de leur stockage ou de leur valorisation, 3 mai 2000, Université de Toulon et Du Var, France.
- Guibal E., I. Saucedo, J. Roussy, C. Roulph et P. Le Cloirec (1993) Uranium sorption by glutamate glucan : A modified chitosan. Part II : Kinetic studies. *Water SA* 19(2), 119-126.
- Gupta V.K., D. Mohan et S. Sharma (1998) Removal of lead from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste material. *Sep. Sci. Technol.* 33, 1331-1343.
- Hammy F., A. Durand, J.F. Blais et G. Mercier (2001) Enlèvement et récupération du plomb des chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux par lixiviation chimique et adsorption sur MT. Dans : *Compte-rendu du 17^{ième} congrès régional de l'est du Canada de l'association canadienne sur la qualité de l'eau*. 9 novembre 2001, Université Laval, Sainte-Foy, QC.
- Hammy F., G. Mercier et J.F. Blais (2005a) Caractérisation et traitement des résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA) d'incinérateurs de déchets municipaux par un procédé de lixiviation en milieu basique. *J. Env. Eng. Sci.* (accepté en janvier 2005).

- Hammy F., G. Mercier et J.F. Blais (2005b) Décontamination des résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA) d'incinérateurs de déchets municipaux par lixiviation en milieu basique et adsorption sur tourbe. *J. Environ. Eng. Sci.* (soumis le 10 mars 2005).
- Hammy F., G. Mercier et J.F. Blais (2005c) Removal of lead in APCR leachates from municipal waste incinerator using peat moss in a batch counter-current sorption process. *Hydrometallurgy* (soumis le 25 octobre 2004).
- Hartlén J. et A.M. Fällman (1992) New perspectives on management of residues from MSW incineration in Sweden. Dans: *Proceedings of the 7th international recycling congress*. Waste Management International, Berlin, Allemagne.
- Hayes P.C. (1985) *Process selection in extractive metallurgy*. Hayes Publishing Co., Brisbane, Australie.
- Heck H., E.A.Korzun, C.S. Shieh et J.Archer (1992) Sources and fate of lead, cadmium and mercury in the resource recovery process. Dans: *Proceedings of the first annual solid waste research symposium*. Orlando, Floride.
- Henderson R.W., D.S. Andrews, G.R. Lightsey et N.A. Poonawala (1977) Reduction of mercury, copper, nickel, cadmium, and zinc levels in solution by competitive adsorption onto peanut hulls, and raw and aged bark. *Bull. Environ. Contamin. Toxic.* 17(3), 355-359.
- Henry W.M., R.L. Barbour, R.J. Jakobsen et P.M. Schumacher (1983) Inorganic compound identification of fly ash emissions from municipal incinerators. Project summary. Rapport EPA/600/S3-82-095, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Hjelmar O. (1996) Disposal strategy for municipal solid waste incineration residues. *J. Haz. Mater.* 47, 345-368.
- Ho Y.S. et G. McKay (1999) The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Res.* 33(2), 578-584.
- Ho Y.S., D.A.J. Wase et C.F. Forster (1995) Batch nickel removal from aqueous solution by Sphagnum peat moss. *Water Res.* 29(5), 1327-1332.
- Holan Z.R. et B. Volesky (1995) Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 53, 133-146.
- Hollander H.I., A.L. Plumley et R.S. Decesare (1995) Vitrification of combustion ash residue for beneficial use. *Solid Waste Technol.* May/June, 31-40.
- Huang W.J. et J.S. Lo (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, 23 pages.
- Jalali R., H. Ghafourian, Y. Asef, S.J. Davarpanah et S. Sepehr (2002) Removal and recovery of lead using non living biomass of marine algae. *J. Haz. Mater.* B92, 253-262.
- Janos P., M. Wildnerova et T. Loucka (2002) Leaching of metals from fly ashes in the presence of complexing agents. *Waste Manag.* 22, 783-789.
- Jeffers T.H. et R.R. Corwin (1993) Waste water remediation using immobilized biological extractants. Dans : *Biohydrometallurgical technologies*. Torma A.E., M.L. Apel et C.L. Brierley (Éditeurs), International biohydrometallurgical symposium, Jackson Hole, Wyoming, pp. 1-13.
- Jervis R.E., Krishnan S.S., Ko M. M., Vela L. D., Glenn Pringle T., Chan A.C., and Xing L. (1995) Biological incinerator emissions of toxic inorganics, their residues and their availability. *Analyst* 120, pp. 651-657.
- Kersch C., S. Pereto, G.J. Woerlee et G.J. Witkamp (2004) Leachability of metals from fly ash: leaching test before and after extraction with supercritical CO₂ and extractants. *Hydrometallurgy* 72, 119-127.
- Khalid N., S. Ahmad, S.N. Kiani et J. Ahmed (1998) Removal of lead from aqueous solutions using rice husk. *Sep. Sci. Technol.* 33(15), 2349-2362.
- Kinniburgh D.G., C.J. Milne, M.F. Benedetti, J.P. Pinheiro, J. Filius, L.K. Koopal et W.H. Van Riemsdijk (1996) Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan Model, *Environmental Science & Technology*. Vol. 30, no. 5.
- Kirby C.S. et J.D. Rimstidt (1993) Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. *Environ. Sci. Technol.*, 27(4), 652-660.
- Klein D.H., A.W. Andren, J.A. Carter, J.B. Emery, C. Feldman, W. Fulderson, W.S. Lyon, J.C. Ogle, Y. Talmi, R.I. Van Hook et N. Bolton (1975) Pathways of thirty seven trace elements through coal fired power plants. *Environ. Sci. Technol.* 9(10), 973-979.
- Kosson D.S., H.A. van der Sloot et T.T. Eighmy (1996) An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *J. Haz. Mater.* 47, 43-75.
- Kosson D.S., T.T. Kosson et H.A. van der Sloot (1993) Evaluation of solidification/stabilization treatment processes for municipal waste combustion residues. Rapport EPA/600/R-93/167, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 576 pages.
- Kulkarni M.V. et V.C. Rane (1980) Studies in treatment of liquid effluent from chlor-alkali industry. *Chem. Age. India* 31, 499-503.
- Kumar P. et S.S. Dara (1982) Utilisation of agricultural wastes for decontaminating

- industrial/domestic wastewaters from toxic metals. *Agric. Wastes* 4, 213-223.
- Kumar P. S.S. et Dara (1980). Removal of toxic heavy metal ions from wastewaters using modified agricultural waste materials. *Prog. Water Technol.* 13, 353-361.
- Legiec I., D.S. Kosson, J.L. Ontiveros et T.L. Clapp (1994) Process for recovery of trace metals and salts from waste combustion residues. Brevet américain, No. 5,282,938.
- Leslie M.D. (1974) Peat: new medium for treating dye house effluent. *Am. Dyestuff Reporter* 63(8), 15-18.
- 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. (2004) Lixiviation acide et adsorption combinées des métaux toxiques des cendres volantes d'incinérateur. Thèse de doctorat, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, Qc, Canada, 29 juin 2004, 254 pages.
- Link W.F. (1965) Solubility and metal-organic compounds. Volume 1, 4^{ième} Édition, American Chemical Society, 914 pages.
- Littarru P. et L. Vargiu (2003) Generation of PCIDD/F in fly ash from municipal solid waste incinerators. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 53(8), 914-917.
- Lothenbach B., G. Furrer et R. Schulin (1997) Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1452-1462.
- Lundtorp K., D.L. Jensen et T.H. Christensen (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., D.L. Jensen, M.A. Sørensen, H. Mosbæk et T.H. Christensen (2003) On-site treatment and landfilling of MSWI air pollution control residues. *J. Hazard. Mater.* B97, 59-70.
- Lyons M.R. (1994) The WES-PhixR ash treatment process. Dans: Proceedings of the 7th international conference on municipal solid waste combustor ash utilization. Chesner W.H. (Éditeur), 15 et 16 Nov. 1994, Arlington, Virginie, Édition Commack, New York, NY, pp. 156-168.
- Macchi G., D. Maroni et G. Tiravathi (1986) Uptake of mercury by exhausted coffee grounds. *Environ. Technol. Lett.* 7, 431-444.
- Malterer T., B. McCarthy et R. Adams (1996) Use of peat in waste treatment. *Mining Eng.* 48, 53-56.

- Marshall W.E., E.T. Champagne et W.J. Evans (1993) Use of rice milling byproducts (hulls & bran) to remove metal ions from aqueous solution. *J. Environ. Sci. Health A28(9)*, 1977-1992.
- Maruca R., B.J. Suder et J.P. Wightman (1982) Interaction of heavy metals with chitin and chitosan. III Chromium. *J. Appl. Polymer Sci.* 27, 4827-4837.
- Mayenkar K.V. et A.L. Lagvankar (1984) Removal of chelating nickel from wastewaters. Dans : 38rd proceedings of the industrial waste conference (Purdue). Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 457-472.
- McKay G. (1996) Use of the adsorbents for the removal of the pollutants from wastewaters. CRC Press Inc., Boca Raton, Floride.
- McKay G., H.S. Blair et A. Findon (1989) Equilibrium studies for the sorption of metal ions onto chitosan. *Indian J. Chem.* 28A, 356-360.
- Méhu J., G. Keck et A. Navarro (1999) Waste stabilisation and environment : towards the definition of objectives for stabilization of industrial wastes by taking into account the potential impact on health and the environment, Lyon-Villeurbanne, 13-16 Avril 1999, Société alpine de publications, Grenoble, Suisse, 502 pages.
- Mercier G., D. Couillard, M. Chartier, G. Roberge et R. Painchaud (1997) Décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux. Rapport No. 4946-37/A35-100, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, QC.
- Mercier G., J. Dufresne et D. Blackburn (2001) Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 127(4), 348-358.
- Mercier G., M. Chartier, C. Sauvageau et G. Roberge (2002) Method for removing metals from air pollution control residues. Brevet américain, No. 6,500,395.
- Mercier G., M. Chartier, D. Couillard et J.F. Blais (1999) Decontamination of fly ash and used lime from municipal waste incinerator using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Environ. Manag.* 24, 517-528.
- Meunier N. (2002) Utilisation des écailles de cacao pour adsorber les métaux solubilisés lors de la lixiviation chimique de sols contaminés. Thèse de doctorat, INRS-Eau, Terre et Environnement, Université du Québec, Sainte-Foy, QC, 278 pages.
- Meunier N., J. Laroulandie, J.F. Blais et R.D. Tyagi (2003a) Lead removal from acidic solutions by sorption on cocoa shells : effect of some parameters. *J. Environ. Eng. Div. ASCE.* 129(8), 693-698.
- Meunier N., J.F. Blais et R.D. Tyagi (2002) Selection of a natural sorbent to remove toxic metals from acidic leachate produced during soil decontamination. *Hydrometallurgy.* 67, 19-30.

- Meunier N., J.F. Blais et R.D. Tyagi (2003b) Sélectivité des écailles de cacao pour l'enlèvement des métaux des effluents de décontamination de sols. *J. Environ. Eng. Sci.* 2, 1-8.
- Meunier N., J.F. Blais et R.D. Tyagi (2003c) Utilisation et régénération des écailles de cacao pour la récupération du plomb dans les effluents acides. *J. Environ. Eng. Sci.* 2, 9-16.
- Meunier N., J.F. Blais et R.D. Tyagi (2004) Removal of heavy metals from acid soil leachate using cocoa shells in a counter-current sorption process. *Hydrometallurgy* 73(3/4), 225-235.
- Milne C.J., D.G. Kinniburgh, W.H. Van Riemsdijk et E. Tipping (2003) Generic NICA-Donnan model parameters for metals-ion binding by humics substances. *Environmental Science & Technology*. Vol. 37, no.5.
- Miquel G. (2001) Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur la santé. Rapport no 261 Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Senat, Paris, France.
- Morita M., M. Higuchi et I. Sakata (1987) Binding of heavy metal ions by chemically modified woods. *J. Appl. Polymer Sci.* 34, 1013-1023.
- Nugteren H.W., M. Janssen-Jurkovicova et B. Scarlett (2002) Removal of heavy metals from fly ash and the impact on its quality. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 389-395.
- Nzihou A., et P. Sharrock (2002) Calcium phosphate stabilization of fly ash with chloride extraction. *Waste Manag.* 22, 235-239.
- Oliver B.G. et J.H. Carey (1976a) The removal and recovery of metals from sludge and sludge incinerator ash. Rapport No. 33, Ontario Ministry of the Environment, Ottawa, ON.
- Oliver B.G. et J.H. Carey (1976b) Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Water Res.* 10, 1077-1081.
- Ong L.H. et V.E. Swanson (1966) Adsorption of copper by peat, lignite, and bituminous coal. *Economic Geology* 61, 1214-1231.
- Ontiveros J.L., T.L. Clapp et D.S. Kosson (1989) Physical properties and chemical species distribution within municipal waste combustor ashes. *Environ. Prog.* 8(3), 200-106.
- Orhan Y. et H. Buyukgungor (1993) The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Sci. Technol.* 28(2), 247-255.
- Paris I., Hubscher V., et Leroy M. J. F. (1997) Etude du comportement de mâchefers de DIS utilisés en technique routière. Comparaison avec des mâchefers d'OM. *Technique, Science, Méthode* 4 (avril 1997), 27-34.
- Park J.Y. et J. Heo (2002) Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *J.*

Haz. Mater. B91, 83-93.

Patterson J.W. (1988) Effect of metal treatment and recovery. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 333-334.

Paul M., A. Sandstrom et J. Paul (2004) Prospect for cleaning ash in acidic effluent from bioleaching of sulfidic concentrates. J. Haz. Mater. B106, 39-54.

PEENI (1991) Programme d'essai et d'évaluation national des incinérateurs. Rapport No. EN 21-97, Environnement Canada, Ottawa, ON.

Pinzani M.C.C., A. Somogyi, A.S. Simionovici, S. Ansell, B.M. Steenari et O. Lindqvist (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.

Puustjarvi V. (1956) On the cation exchange capacity of peats and on the factors of influence upon its formation. Acta Agr. Scand. 6, 410.

Quek S.Y., B. Al-Duri, D.A.J. Wase et C.F. Forster (1998) Coir as a biosorbent of copper and lead. Trans. Inst. Chem. Eng. 76B, 50-54.

Randall J.M. et E. Hautala (1975) Removal of heavy metal ions from waste solutions by contact with agricultural byproducts. Dans: 30rd proceedings of the industrial waste conference (Purdue). Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 412-422.

Randall J.M., E. Hautala et A.C. Waiss (1974) Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural byproducts. Dans: Proceedings of the 4th mineral waste utilisation symposium. 7 et 8 Mai 1974, Chicago, Illinois, pp. 329-334.

Randall J.M., E. Hautala et G. McDonald (1978) Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins. J. Appl. Polymer Sci. 22, 379-387.

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.

Roberge G., J.F. Blais et G. Mercier (1999) Enlèvement du phosphore des eaux usées par traitement à base de MT dopée aux boues rouges. Can. J. Chem. Eng. 77, 1185-1194.

Sabbas, T., A. Poletini, R. Pomi, T. Astrup, O. Hjelm, P. Mostbauer, G. Cappai, G. Magel, S. Salhofer, C. Speiser, S. Heuss-Assbichler, R. Klein et P. Lechner (2003) Management of municipal solid waste incineration residues. Waste Manag. 23, 61-88.

Saleeva N.V. et M.K. Kydynov (1989) New natural sorbent and the potentials of its use. Izv. Akad. Nauk Kirg. SSR Khim-Technol. Nauki 1, 85.

Sandell J.F., G.R. Dewey, L.L. Sutter et J.A. Willemin (1996) Evaluation of lead-bearing

- phases in municipal waste combustor fly ash. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 122(1), 34-40.
- Saucedo I., E. Guibal, J. Roussy, C. Roulph et P. Le Cloirec (1992) Sorption of uranyl ions by a modified chitosan : Kinetic and equilibrium studies. *Environ. Technol.* 13(12), 1101-1115.
- Saucedo I., E. Guibal, J. Roussy, C. Roulph et P. Le Cloirec (1993) Uranium sorption by glutamate glucan : A modified chitosan. Part I : Equilibrium studies. *Water SA* 19(2), 113-118.
- Sawell S.E. et T.W. Constable (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, Ottawa, ON.
- Sawell S.E., S. Hetherington, A.J. Chandler, H.G. Rigo et J. Fraser (1993) The waste analysis, sampling, testing and evaluation program: Effects of lead and cadmium spiking of MSW on the characteristics of MSW incinerator residues. Dans: Proceedings of the municipal waste combustion conference. 29 Mars au 2 Avril 1993, Williamsburg, Virginie.
- Schecher W. (2001) Thermochemical data used in MINEQL+ version 4.5 with comparisons to versions 4.07 and earlier. *Environmetal Research Software*, Hallowell, ME, 224 pages.
- Schecher, W.D., and McAvoy, D.C. (1991) MINEQL+. A chemical equilibrium program for personal computers--User's manual version 2.1: Edgewater, Maryland, Environmental research Software.
- Sharma D.C. et C.F. Forster (1993) Removal of hexavalent chromium using Sphagnum peat moss. *Water Res.* 27(7), 1201-1208.
- Shimaoka T., A. Nakano et S. Sakita (2002) Lead insolubilization phenomenon of incineration residue associated with artificial soil forming factors. Proceedings of the 13th annual meeting. Japan Society of Waste Management Experts:pp. 841-843.
- Shiskowski D.M. et T. Viraraghavan (1993) Removal of chromium from wastewater by peat filters. *J. Environ. Sci. Eng.* A11(2), 179-189.
- Shukla S.R. et V.D. Sakhardande (1990) Cupric ion removal by dyed cellulosic materials. *J. Appl. Polymer Sci.* 41, 2655-2663.
- Smith E.F., H.B.Jr. Mark et P. MacCarthy (1978) Chemically modified peat as an economical means of water treatment. *Toxicol. Environ. Chem. Rev.* 2, 237-256.
- Sood A. (1988) Process for removing heavy metal ions from solutions using adsorbents containing activated hydrotalcite. Brevet américain, No. 4,752,397.

- Spedding P.L. (1988) *Peat*. Fuel 67, 883-899.
- Spinosa L. et P.A. Vesilind (2001) *Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization*. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 394 pages.
- Stumm W. et J.J. Morgan (1996) *Aquatic chemistry chemical equilibria and rates in natural waters*. Schnoor J.L. et A. Zehnder (Éditeurs), John Wiley and Sons, New York, NY, pp. 519-526.
- Sutter L.L. (1995) *Characterization of lead bearing phases in municipal waste combustor fly ash*. Mémoire de maîtrise, Michigan Technological University, Michigan.
- Taguchi Y. (1986) *Mixing agent for forming adsorbent for recovery heavy metal from waste ore*. Brevet japonais, No. 61,133,124.
- Tan T.C., C.K. Chia et C.K. Teo (1985) *Uptake of metal ions by chemically treated human hair*. Water Res. 19(2), 157-162.
- Tessier A., P.G.C. Campbell et M. Bisson (1979) *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. Anal. Chem. 51(7), 844-851.
- Theis T.L. (1989) *Characterization of leachates from municipal incinerator ash materials*. Progress report, Project 4890, New York State Solid Waste Combustion Institute, Cornell University, Ithaca, NY.
- Theis T.L. et K.H. Gardner (1990) *Environmental assessment of ash disposal*. Crit. Rev. Environ. Control, 20(1), 21-42.
- Thorpe V.A. (1973) *Comparative study of the cation exchange capacity of peat materials*. J. Assoc. Official Anal. Chemists 56, 54.
- 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, QC, 138 pages.
- Tiravanti G., D. Marani, R. Passino et M. Santori (1988) *Synthesis and characterization of cellulose xanthate chelating exchangers for heavy metal removal and recovery from wastewaters*. Stud. Environ. Sci. 34, 109-118.
- Tiwari D.P., D.K. Singh et D.N. Saksena (1995) *Hg(II) adsorption from aqueous solutions using rice-husk ash*. J. Environ. Eng. Div. ASCE 121(6), 479-481.
- Tobin J., D.G. Cooper et R.J. Neufeld (1990) *Investigation of the mechanism of metal uptake by denatured Rhizopus arrhizus biomass*. Enzyme Microb. Technol. 12, 591-595.
- Toth A. (1980) *Utilization of peatland for purification and emplacement of communal sewage mud*. Dans: Proceedings of the 6th international peat congress. Dunluth, Minnesota, pp. 711-712.

- UNEP Chemicals (1999) Dioxin and Furan Inventories: National and Regional Emissions of PCDD/PCDF; may 1999
- USEPA (1994) SW 846 1312. Test methods for evaluation solid waste: physical/chemical methods. Rapport SW 846, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- USEPA (2002) Toxicity characteristic leaching procedure, method 1311. Site internet: www.EPA.gov/SW-846/1311.pdf.
- Vaishya R.C. et S.C. Prasad (1991) Adsorption of copper (II) on sawdust. Indian J. Environ. Protection 11, 284-289.
- Van der Sloot H.A., G.J.L. Van der Wegen, D. Hoede et G.J. Groot (1994) Inter comparison of leaching tests for stabilized waste. Rapport ECN-RX-94-011, Netherlands Energy Research Foundation, 16 pages.
- Van der Sloot H.A., L. Heasman et P. Quevauviller (1997) Harmonization of leaching/extraction tests. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, 281 pages.
- Vater C., R. Enders, M. Feudel, R. Bolz et M. Jekel (1990) Purification of effluents from municipal waste incinerators by chelating ion exchange resins. Vom Wasser 75, 47-58.
- Vehlow J. et H. Vogg (1987) Metal extraction from fly ash. Proceedings, International municipal waste incineration workshop, octobre, pp. 381-397.
- Verhulst D., Buekens A., Spencer P.J., and Eriksson G. (1996) Thermodynamic behaviour of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces. Environmental Science and Technology 30 (1), pp. 50-56
- Vogg H. (1987) Behaviour of heavy metals in the incineration of municipal wastes. Int. Chem. Eng. 27(2), 177-182.
- Volesky B. (1990) Biosorption of heavy metals. CRC Press, Boca Raton, Floride.
- Volesky B. et Z.R. Holan (1995) Biosorption of heavy metals. Biotechnol. Prog. 11, 235-250.
- Wei I.W. et S. Basu (1990) Role of the solid-liquid separation in the removal of zinc by chemical precipitation. Dans: Proceedings of the 44th industrial waste conference (Purdue). Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 631-636.
- 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. Mémoire de maîtrise, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, QC, 152 pages.
- Wentz C.A. (1995) Hazardous waste management. Chemical Engineering Series, McGraw-Hill, New York, NY, 573 pages.

- Wes-Phix Process (1994) Wheelaborator Environmental Systems. Pamphlet publicitaire.
- Wey M.Y., W. Ou, Z. Liu, H. Tseng, W. Yang et B. Chiang (2001) Pollutants in incineration flue gas. *J. Haz. Mater.* B82, 247-262.
- Wixson B.G. et B.E. Davies (1993) Lead in soil. Recommended guidelines. Society for environmental geochemistry and health, Science Reviews, Northwood, Royaume-Uni, 132 pages.
- Wolf A., K. Bunzl et W.F. Schmidt (1977) Effect of Ca^{2+} ions on the adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by humic substances. *Chemosphere* 5, 207-213.
- Youcai Z., S. Lijie et L. Guojian (2002) Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. *J. Haz. Mater.* B95, 47-63.
- Zhipei Z., Y. Junlu, W. Zenghui et C. Piya (1984) A preliminary study of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} from wastewaters with several chinese peats. Dans: *Proceedings of the 7th international peat congress, Dublin, Allemagne, pp. 147-152.*

**REPROGRAPHIE DE LA REMISE FINALE
DU MÉMOIRE OU DE LA THÈSE**

Lors de la remise finale de mon mémoire ou de ma thèse, les photocopies ont été effectuées par :

l'étudiant(e) :

*Les photocopies effectuées par l'étudiant(e)
seront sous sa responsabilité.*

Johanne Desrosiers
Nom

Signature

Nom du directeur de recherche:

J.F. Blais

Nom du co-directeur de recherche:

G. Mercier

Boursier ou non-boursier:
