

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

**Décontamination à l'échelle pilote des particules fines de sols de
buttes de tir à l'arme légère pollués en cuivre, plomb, antimoine et
zinc par lixiviation acide et saline**

Par
Karima Gmiza
M. Sc. Chimie organique
B. Sc. Sciences-physique

Mémoire présenté
Pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.) en Sciences de la Terre

Jury d'évaluation

Examinatrice Externe	Madame Carmen Neculita Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
Examineur Interne	Mme Satinder K. Brar INRS-ETE, Université du Québec
Directeur de recherche	Monsieur Guy Mercier INRS-ETE, Université du Québec
Codirecteur de recherche	Monsieur Jean-François Blais INRS-ETE, Université du Québec

Septembre 2013



REMERCIEMENTS

J'adresse mes sincères remerciements aux Professeurs Guy Mercier et Jean-François Blais, mes directeur et codirecteur de recherche, tout d'abord pour m'avoir acceptée au sein de leur équipe ainsi pour m'avoir conseillée, aidée et encadrée tout au long de mes travaux.

Également, je remercie sincèrement Mme Myriam Chartier et Vincent Taillard pour leur immense aide dans les expériences de laboratoire, à côté de leur grande gentillesse qui a été pour moi très importante.

À côté, je tiens à transmettre ma reconnaissance à Lucie Coudert, doctorante au laboratoire, pour m'avoir aidée et conseillée dès le début de ma maîtrise.

Aussi, je tiens à exprimer mes remerciements à Anissa Bensadoune et Stefane Premont pour leur support analytique, ainsi que mes collègues de laboratoire et amis.

Bien sûr, c'est grâce à la motivation constante de mon époux Salem Ben Salem et de mes deux enfants Khalil et Maha, que j'ai pu terminer ce mémoire. Du fond du cœur, je vous remercie.

Je voudrais terminer en soulignant le soutien moral que m'ont apporté mes parents bien-aimés et mes frères et sœurs, malgré la distance.



RÉSUMÉ

Les munitions utilisées par les militaires lors des exercices sur les sites canadiens de tir à l'arme légère sont principalement composées de plomb (Pb), cuivre (Cu), antimoine (Sb) et zinc (Zn). La grande quantité de balles au sein des buttes d'arrêt des sites de tir est donc associée à une pollution importante en métaux (particulièrement en Pb) des sols constituant ces buttes d'arrêt, présentant un risque pour les humains, les ressources biologiques et les écosystèmes. La réglementation environnementale a encouragé le développement de nouvelles technologies de traitement pour la décontamination des sols. Les métaux peuvent être enlevés par des méthodes physiques (taille, densité, magnétisme, *etc.*) ou par extraction chimique (acides, chélatants, oxydants, *etc.*) ou par les deux ensemble, *etc.* L'objectif de cette recherche consistait à vérifier, à l'échelle du pilote de laboratoire, la performance d'un procédé de traitement chimique pour l'enlèvement du Cu, Pb, Sb et Zn des particules fines des sols des buttes de tir.

La première étape du projet a consisté en une caractérisation détaillée de la couche 0-30 cm des sols pollués des sites Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier. Par la suite, le procédé chimique de décontamination des sols, consistant en une série (en mode batch) de trois étapes de lixiviation ($V = 20$ L, $DP = 10\%$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 1$ h) à l'acide sulfurique ($0,125$ M H_2SO_4) et chlorure de sodium (4 M NaCl), suivie d'une étape de rinçage à l'eau ($DP = 10\%$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 60$ min), a été appliqué sur la fraction fine des sols (fraction < 125 μm). Les particules de taille supérieure sont traitées par des procédés gravimétriques qui ne font pas l'objet de ce mémoire. Ce procédé a permis une extraction de 85 à 93% de Cu, de 96 à 97% de Pb, 59 à 89% de Sb et 49 à 70% de Zn contenus initialement dans les sols des buttes de tir. Des teneurs moyennes de 28 et 155 mg Cu/kg, 161 et 234 mg Pb/kg, 19 et 126 mg Sb/kg et 29 et 91 mg Zn/kg ont été mesurées dans les sols remédiés des sites Batoche et Normandie, respectivement.

Après lixiviation, les lixiviats ont été séparés des sols dans un décanteur lamellaire ($t = 1$ h) avec un apport de polymère ($0,02$ M de Zetag 7654). Les lixiviats acides obtenus suite à la lixiviation chimique des sols contenaient une concentration moyenne de 220 mg Pb/L. Le traitement de ces lixiviats a été réalisé avec succès par une précipitation chimique avec NaOH (200 g/L) à $\text{pH} = 9$, suivie d'une étape de décantation des boues métalliques.

Le procédé a ensuite été opéré en mode contre-courant pour un total de 14 cycles, avec traitement des lixiviats par précipitation avec NaOH à $\text{pH} = 7$. Trois étapes de lixiviation ($V = 20$ L, $DP = 10\%$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 1$ h) à l'acide sulfurique ($0,125$ M H_2SO_4) et chlorure de sodium (4 M NaCl), suivie d'une étape de rinçage à l'eau ($DP = 10\%$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 15$ min), a été appliqué sur la fraction fine des sols (fraction < 125 μm). Des teneurs moyennes de 166 mg Cu/kg, 449 mg Pb/kg, 170 mg Sb/kg et 91,3 mg Zn/kg ont été mesurées dans les sols remédiés du site Batoche.

Il a été démontré que le procédé de lixiviation chimique permet de décontaminer la fraction fine des sols de buttes de tir en réduisant les teneurs en contaminants sous les seuils du critère C (usage industriel ou commercial) prescrit par le Gouvernement du Québec. De même,

l'application du test standard de lixiviation TCLP (simulant la production de lixiviats dans les sites d'enfouissement) a révélé que l'application du procédé réduisait significativement le relargage des métaux à partir des sols de buttes de tir. Ainsi, la concentration de 142 mg Pb/L mesurée lors du test sur les sols non-traités a été abaissée à moins de 0,8 mg/L après traitement du sol. Une valeur limite de 5 mg Pb/L est prescrite pour la désignation des matières dangereuses.

Il serait essentiel de mener des travaux supplémentaires concernant l'extraction du Sb. Des travaux supplémentaires concernant la précipitation du Sb à partir de lixiviats acides devraient aussi être envisagés. Il serait tout aussi essentiel de connaître la performance du procédé de décontamination par rapport à d'autres contaminants tels que l'arsenic (As), le nickel (Ni) et l'étain (Sn) qui peuvent également se retrouver dans les munitions utilisées pour le tir. Il serait également opportun d'étudier cette filière de traitement avec d'autres types de sols. Ainsi, des travaux additionnels visant la valorisation du Pb contenu dans les précipités issus du traitement des lixiviats seraient recommandés. Finalement, il serait suggéré de procéder à des essais à plus grande échelle afin de prouver l'efficacité du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	<i>iii</i>
RÉSUMÉ	<i>v</i>
LISTE DES TABLEAUX	<i>xi</i>
LISTE DES FIGURES	<i>xv</i>
LISTE DES ÉQUATIONS	<i>xvii</i>
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES	<i>xix</i>
INTRODUCTION	<i>1</i>
1 REVUE DE LITTÉRATURE	<i>3</i>
1.1 Caractéristiques et contamination des sols	<i>3</i>
1.2 Métaux lourds dans l'environnement	<i>5</i>
1.3 Caractéristiques et toxicité des métaux	<i>8</i>
1.3.1 Antimoine	<i>8</i>
1.3.2 Cuivre	<i>11</i>
1.3.3 Plomb.....	<i>13</i>
1.3.4 Zinc.....	<i>15</i>
1.4 Comportement des métaux lourds dans les sols	<i>16</i>
1.5 Contamination des sols des buttes de tir	<i>17</i>
1.6 Lignes directrices réglementaires	<i>19</i>
1.7 Traitement des sols contaminés par les métaux	<i>21</i>
1.7.1 Stabilisation/solidification	<i>23</i>
1.7.2 Phytostabilisation	<i>25</i>
1.7.3 Séparation physique	<i>25</i>
1.7.4 Phytoextraction	<i>29</i>
1.7.5 Extraction chimique.....	<i>29</i>
1.8 Traitement des effluents	<i>40</i>
1.9 Hypothèses de travail et objectifs de recherche	<i>46</i>
1.9.2 Objectifs spécifiques	<i>47</i>

2	MATÉRIEL ET MÉTHODES	49
2.1	Échantillonnage et tamisage des sols	49
2.2	Caractérisation des sols.....	49
2.3	Étude granulométrique des sols	50
2.4	Traitement par lixiviation chimique.....	50
2.4.1	Optimisation de la concentration d'acide sulfurique.....	52
2.4.2	Effet de la durée de lixiviation.....	52
2.4.3	Sélection des réactifs de lixiviation	52
2.4.4	Lixiviation en milieu basique	52
2.5	Optimisation de la décantation des sols traités	53
2.6	Traitement des lixiviats métalliques	54
2.7	Procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	55
2.8	Test de disponibilité chimique.....	58
2.8.1	Test TCLP.....	58
2.8.2	Test à l'eau.....	59
2.9	Mesures analytiques.....	60
2.10	Étude technico-économique du procédé de décontamination	62
3	RESULTATS ET DISCUSSION	63
3.1	Caractérisation des sols.....	63
3.1.1	Sols de buttes de tirs de Batoche et Normandie.....	63
3.1.2	Répartition granulométrique et granulochimique des sols	70
3.2	Traitement par lixiviation chimique.....	74
3.2.1	Optimisation de la décantation	74
3.2.2	Détermination de la concentration optimale d'acide sulfurique.....	77
3.2.3	Influence du temps de réaction.....	79
3.2.4	Sélection des réactifs de lixiviation	81
3.2.5	Étude de lixiviation avec l'hydroxyde de sodium	83
3.3	Traitement des lixiviats.....	85
3.4	Procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	90
3.4.1	Rendements d'élimination et teneurs finales en métaux dans les sols.....	92
3.4.2	Teneurs en métaux dans les lixiviats et eaux de rinçage	96

3.5	Modélisation de la lixiviation avec MINEQL.....	110
3.6	Récupération des métaux par précipitation avec ou sans ajout de polymère	113
3.7	Simulation de la précipitation avec MINEQL+ (version 4.5)	116
3.8	Consommation d'eau et de produits chimiques	119
3.9	Test de disponibilité chimique.....	120
3.10	Étude technico-économique du procédé de décontamination	123
3.10.1	Définition des paramètres opératoires et d'exploitation.....	126
3.10.2	Bilans massique et volumique	130
3.10.3	Bilan des coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé.....	132
3.10.4	Analyse de flux monétaire	136
3.10.5	Analyse de sensibilité.....	138
4	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	141
5	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	145
6	ANNEXES.....	157

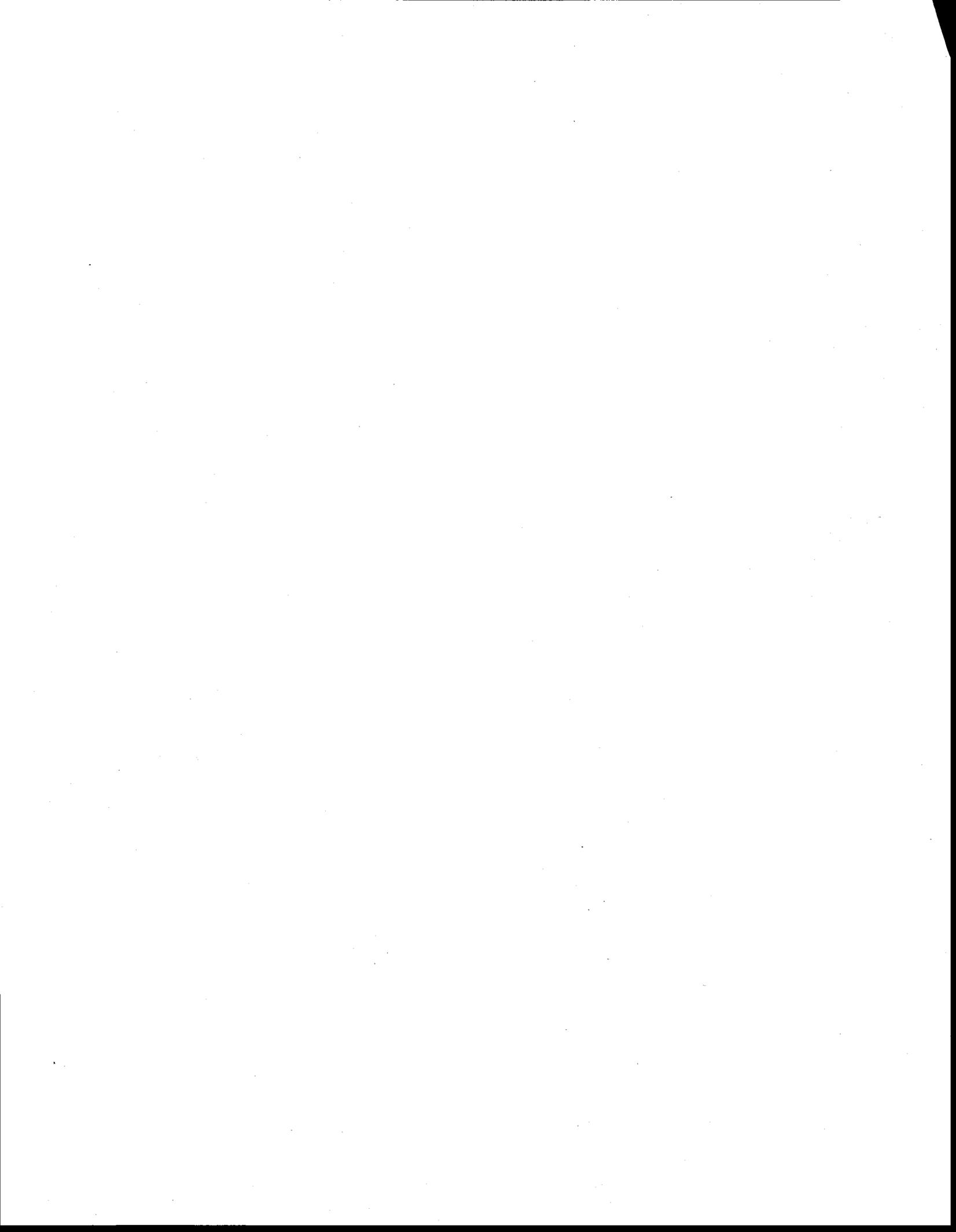


LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	<i>Critères de qualité des sols (mg/Kg) du CCME pour le Cu, Pb, Sb et Zn.....</i>	20
Tableau 1.2	<i>Avantages et inconvénients ainsi que, domaine d'application de quelques techniques de traitement des sols contaminés.....</i>	37
Tableau 1.3	<i>Constantes des produits de solubilité des hydroxydes métalliques.....</i>	43
Tableau 1.4	<i>Constantes des produits de solubilité (pKs) des composés métalliques obtenus lors de la précipitation de métaux divalents.....</i>	44
Tableau 1.5	<i>Normes de rejet (concentrations maximales) dans un réseau d'égout ou dans un cours d'eau de la ville de Québec (Règlement RVQ 416, 2013)</i>	46
Tableau 2.1	<i>Nom et caractéristiques des polymères testés</i>	54
Tableau 3.1	<i>Teneurs des différents éléments constituant la fraction fine (< 125 µm) des sols de 0-30 cm des buttes de tir Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier (échantillonnés en juillet 2011).....</i>	64
Tableau 3.2	<i>Teneurs en carbone organique et inorganique, surface spécifique et classe granulométrique des sols de profondeur 0 à 30 cm des buttes de tir Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier, fraction < 125 µm</i>	66
Tableau 3.3	<i>Caractéristiques des sols de 0 à 30 cm de profondeur des buttes de tir de Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier (échantillonnés en juillet 2011)</i>	69
Tableau 3.4	<i>Teneurs en métaux (mg/kg) dans les différentes fractions granulométriques des sols de 0 à 30 cm de la butte de tir Batoche.....</i>	71
Tableau 3.5	<i>Teneurs (mg/kg) en métaux dans les différentes fractions granulométriques des sols de 0 à 30 cm de la butte de tir Normandie.....</i>	71
Tableau 3.6	<i>Critères génériques (mg/kg) de qualité des sols du MDDEP du Québec pour le Cu, Pb et Zn</i>	72
Tableau 3.7	<i>Quantités du chlorure ferrique FeCl₃ (g) et de solution de Magnafloc 10 (1 g/L) utilisées lors de la décantation dans des éprouvettes de 100 mL.....</i>	74
Tableau 3.8	<i>Teneurs en MES dans les lixiviats et eau de rinçage obtenues lors de la décantation en cône d'Imhof (1 L) en présence de différents polymères à une concentration de 0,02 M*</i>	75
Tableau 3.9	<i>Teneurs en MES dans les lixiviats et eau de rinçage obtenues lors de la décantation en cône d'Imhof (1 L) en présence des polymères Zetag 7565, Zetag 7654 et Zetag 7587 à une concentration de 0,02 M*</i>	76

Tableau 3.10	Teneurs en MES dans les lixiviats et eau de rinçage obtenues lors des tests de décantation en présence du polymère Zetag 7654 à une concentration de 0,02 M*	77
Tableau 3.11	Enlèvement (%) par solubilisation des métaux lors de la lixiviation (4 M NaCl, DP = 10%, T = 20°C, 3 étapes de lixiviation de 1 h et 1 étape de rinçage de 1 h) de la fraction < 125 µm des sols des buttes de tir Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier avec différentes concentrations de H ₂ SO ₄	78
Tableau 3.12	Enlèvement (%) par solubilisation des métaux lors de la lixiviation (4 M NaCl, DP = 10%, T = 20°C, 3 étapes de lixiviation de 1 h et 1 étape de rinçage de 15 min) de la fraction < 125 µm des sols de la butte de tir Normandie de la base militaire de Valcartier avec différentes concentrations de NaOH	84
Tableau 3.13	Teneurs (mg/L) et pourcentage d'enlèvement (%) des métaux des lixiviats des sols de buttes de tir Batoche et Normandie, avant et après précipitation à pH = 9 avec NaOH (200 g/L)	86
Tableau 3.14	Rendement d'enlèvement (%) des métaux lors des huit cycles du procédé (cycles 7 à 14) de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	93
Tableau 3.15	Contenu (mg/kg) en métaux dans les sols finaux lors des huit cycles du procédé (cycles 7 à 14) de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	95
Tableau 3.16	Concentrations (mg/L) en Cu dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des huit cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	98
Tableau 3.17	Concentrations (mg/L) en Pb dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des huit cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	101
Tableau 3.18	Concentrations (mg/L) en Sb dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des huit cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	105
Tableau 3.19	Concentrations (mg/L) en Zn dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des huit cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	107
Tableau 3.20	Contenu en métaux (mg/L) dans l'eau du rinçage lors des huit cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats	109
Tableau 3.21	Composition détaillée d'un lixiviat de sol produit par lixiviation chimique (0,125 M H ₂ SO ₄ , 4 M NaCl, DP = 10%, t = 1 h, fraction < 125 µm) des sols de la butte de tir Batoche de la base militaire de Valcartier	111

Tableau 3.22	<i>Spéciation des formes de Cu, Pb, Sb et Zn prédites à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5)</i>	112
Tableau 3.23	<i>Effet de l'addition de polymère anionique (Magnafloc 10), en présence de FeCl₃, sur le pourcentage d'enlèvement (%) des métaux du lixiviat de sol traité par NaOH à pH = 7</i>	114
Tableau 3.24	<i>Composition détaillée d'un lixiviat de sol produit par lixiviation chimique (0,125 M H₂SO₄, 4 M NaCl, DP = 10%, t = 1 h, fraction < 125 µm) des sols de la butte de tirs Batoche de la base militaire de Valcartier.....</i>	116
Tableau 3.25	<i>Spéciation des formes de Cu, de Pb, de Sb et de Zn prédites à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5), à pH = 7.....</i>	118
Tableau 3.26	<i>Concentrations (mg/L) de métaux dans les lixiviats de test TCLP pour les sols de la butte de tir Batoche de la base militaire de Valcartier avant et après traitement à contre-courant</i>	122
Tableau 3.27	<i>Conditions opératoires du modèle économique de traitement des sols.....</i>	127
Tableau 3.28	<i>Bilans massique et volumique pour chaque étape du procédé</i>	131
Tableau 3.29	<i>Bilan des coûts d'exploitation du procédé</i>	134
Tableau 3.30	<i>Analyse de flux monétaire.....</i>	137
Tableau 3.31	<i>Effet des principaux paramètres d'exploitation sur l'économie de la filière de décontamination.....</i>	139
Tableau 6.1	<i>Dimensionnement des équipements.....</i>	157
Tableau 6.2	<i>Estimation des coûts d'achat et de transport des équipements.....</i>	159
Tableau 6.3	<i>Estimation des coûts fixes en capitaux</i>	161
Tableau 6.4	<i>Estimation des coûts de main-d'œuvre d'opération du procédé de traitement des sols.....</i>	162
Tableau 6.5	<i>Estimation des coûts en électricité.....</i>	165
Tableau 6.6	<i>Gestion des sols et concentrés</i>	166
Tableau 6.7	<i>Estimation du bilan thermique.....</i>	167
Tableau 6.8	<i>Prix unitaire de quelques réactifs chimiques</i>	168



LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1.1</i>	<i>Schéma simplifié du procédé d'enlèvement des métaux par précipitation sous forme d'hydroxydes</i>	<i>41</i>
<i>Figure 3.1</i>	<i>Contenu (mg/kg) en Pb et Sb dans les sols des buttes de tir Batoche (en haut) et Normandie (en bas) de la base militaire de Valcartier (fraction < 125 µm) avant traitement.....</i>	<i>65</i>
<i>Figure 3.2</i>	<i>Distribution granulométrique déterminée par granulométrie laser des sols de buttes de tir Batoche et Normandie de la base militaire Valcartier</i>	<i>67</i>
<i>Figure 3.3</i>	<i>Répartition massique des différentes fractions granulométriques des sols de 0 à 30 cm des buttes de tir Batoche et Normandie.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure 3.4</i>	<i>Enlèvement (%) par solubilisation des métaux lors de la lixiviation (H₂SO₄ 0,125 M, NaCl 4 M, DP = 10%, T = 20°C, 3 étapes de lixiviation de 1 h et 1 étape de rinçage de 1 h) de la fraction < 125 µm des sols de 0-30 cm de la butte de tir Normandie de la base militaire de Valcartier avec une durée de réaction de 1 h et 4 h</i>	<i>80</i>
<i>Figure 3.5</i>	<i>Enlèvement (%) par solubilisation des métaux lors de la lixiviation (DP = 10%, T = 20°C, t = 1 h, 3 étapes de lixiviation de 1 h et 1 étape de rinçage de 1 h) de la fraction < 125 µm des sols de la butte de tir Batoche de la base militaire de Valcartier avec une concentration de 0,25 M H₂SO₄ et HCl avec ou sans 4 M NaCl.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure 3.6</i>	<i>Precipitation with hydroxyde, at 25°C (Hayes et al., 1985)</i>	<i>86</i>
<i>Figure 3.7</i>	<i>Diagramme du procédé de décontamination de sol.....</i>	<i>125</i>
<i>Figure 3.8</i>	<i>Effet de la capacité de traitement sur les coûts totaux d'exploitation de la filière de traitement</i>	<i>140</i>



LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1	$M^{2+} + 2(OH) \leftrightarrow M(OH)_2 \downarrow$	40
Équation 1.2	$M^{2+} + S^{2-} \leftrightarrow MS \downarrow$	42
Équation 1.3	$M^{2+} + (CO_3)^{2-} \leftrightarrow M(CO_3) \downarrow$	42
Équation 1.4	$3 M^{2+} + 2 (PO_4)^{3-} \leftrightarrow M_3(PO_4)_2 \downarrow$	44
Équation 3.1	$Cl^- + Pb^{2+} = PbCl^+, (K_{co} = 10^{1.6})$	81
Équation 3.2	$2 Cl^- + Pb^{2+} = PbCl_2(aq), (K_{co} = 10^{1.8})$	81
Équation 3.3	$3 Cl^- + Pb^{2+} = PbCl_3^-, (K_{co} = 10^{1.7})$	81
Équation 3.4	$4 Cl^- + Pb^{2+} = PbCl_4^{-2}, (K_{co} = 10^{1.5})$	81



LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

[S, S]-EDDS	[S, S] Acide éthylènediaminedisuccinique
ACC	Arséniate de cuivre chromaté
ADN	Acide déoxyribonucléique
BPC	Biphényl polychloré
Brij 98	Polyoxyéthylèneglycol dodécyl éther
BW	Cocamidopropylbétaine
CAS	Cocamidopropylhydroxysultaine
CCME	Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement
CEC	Capacité d'échange cationique
DP	Densité de pulpe
DTPA	Acide éthylènetriaminepentaacétique
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
GLDA	Acide GL-2-(2-carboxyméthyl) nitrilotriacétique
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HCx	Hydrocarbure aliphatique
HIDS	Acide 3-hydroxy-2,2'-iminodisuccinique
ICP-AES	Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry
IDSA	Acide iminodisuccinique
Kco	Constante de complexation
pK _s	Constante des produits de solubilité
MDDEP	Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs
MEB	Microscope électronique à balayage
MES	Matières en suspension
MGDA	Acide méthylglycinediacétique
MO	Matière organique
NTA	Acide nitrilotriacétique
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PCDD	Dioxine
PCDF	Furane
PCP	Pentachlorophénol
pi.cu.	pied-cubes (unité de mesure de volume)
POR	Potentiel d'oxydo-réduction (mV)
RCPA	Résidus de contrôle de la pollution de l'air
RDX	Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-titazine (composés énergétiques)
ROD	Record of decision
S/L	Séparation solide/liquide

S/S	Stabilisation/Solidification
SAFR	Champs de tir d'armes légères (Small Arms Firing Range)
SDS	Dodécylsulfate de sodium
SS	Surface spécifique
ST	Solides totaux
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure
TRH	Temps de rétention hydraulique
tst	Tonne de sol traité
USEPA	United States Environmental Protection Agency

INTRODUCTION

Les activités d'entraînement militaire se déroulant sur les bases militaires canadiennes, telles que les exercices de tir de petit ou de grand calibre, peuvent conduire à la dispersion de contaminants dans l'environnement, particulièrement les métaux. En effet, le plomb (Pb) ainsi que l'antimoine (Sb), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn) sont présents dans la plupart des munitions d'armes de petit calibre. Le noyau de la balle représente approximativement 95% de la masse totale de balle et est constitué d'un alliage de Pb-Sb. Le revêtement extérieur des balles est, pour sa part, composé d'alliage de Cu-Zn et représente environ 5% de la masse totale de la balle.

Au cours des dernières années, plusieurs publications ont vu le jour concernant l'incidence environnementale de ces composés métalliques dans les champs de tirs militaires. Depuis les années 1990, les techniques retenues pour la gestion de ces sols ont été la stabilisation/solidification, ainsi que l'excavation et l'enfouissement des sols contaminés. Cependant, ces techniques n'offrent pas une solution permanente et, en plus, nécessitent un suivi à long terme. En outre, dans les pays industrialisés les lois sur la gestion des sols interdisent la disposition du matériel contaminé sans traitement préalable qui présente un risque pour la santé de l'homme, les ressources biologiques et les écosystèmes. Pour ces raisons, plusieurs sites de buttes de tir à l'arme légère des forces armées canadiennes ont été caractérisés au cours des dix dernières années. Cette caractérisation a permis d'évaluer les teneurs en métaux des sols où se concentrent les balles, d'étudier le potentiel de mobilité verticale et la disponibilité des métaux et, ainsi, favoriser le développement de techniques de décontamination fiables, efficaces et économiques.

Parmi les différentes technologies physiques et/ou chimiques développées, la lixiviation chimique s'avère une option simple et efficace pour traiter les particules fines des sols contaminés.

Les sols des buttes de tir, objets principaux de l'étude, ont été échantillonnés à Québec sur les sites Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier en juillet 2011 à une profondeur de 0 à 30 cm. Ces sols présentent des concentrations en métaux qui dépassent soit, les normes du Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) soit, les recommandations du Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME).

Les traitements gravimétriques pour les particules de taille supérieure sont plus économiques que la lixiviation chimique. Par contre, comme les traitements gravimétriques sont peu efficaces pour les particules de la fraction de taille $< 125 \mu\text{m}$, le procédé chimique est alors requis.

Les objectifs de la présente étude sont, d'une part, l'évaluation à l'échelle du pilote de laboratoire, de la performance d'un procédé de lixiviation chimique pour le traitement de la fraction fine (fraction $< 125 \mu\text{m}$) des sols de buttes de tir contaminés par le Cu, Pb, Sb et Zn et, d'autre part, l'étude de l'applicabilité de ce procédé en mode contre-courant avec recirculation des effluents.

1 REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Caractéristiques et contamination des sols

Le sol est une couche superficielle, meuble, de la croûte terrestre d'une épaisseur de 30 cm en moyenne. Il est la base des activités domestiques, agricoles, industrielles et urbaines. Pour le pédologue le sol sera défini du côté morphologique, hydrique, biologique et minéralogique. Le sol est tout ce qui recouvre la roche-mère, pour le spécialiste en géologie. Aussi, il peut être décrit selon les interactions entre ses différents constituants. Il se forme suite de l'altération de la roche-mère et de la dégradation des matières organiques (Landry, 1997a). En effet, des agents chimiques (oxydation, acidité, etc.), biologiques (faune et flore du sol, etc.) et physiques (variation de température, précipitation, etc.) interviennent dans cette dégradation. Le sol est la source des minéraux, des oligo-éléments et de l'eau nécessaires à la survie des espèces humaines, végétales et animales (Bliefert *et al.*, 2009, Trébord, 2005). Les principales caractéristiques d'un sol sont la surface spécifique (SS) (m^2/g), la conductivité hydraulique (m/sec), la conductivité électrique (S/m), le pH et la capacité d'échange cationique (CEC) (meq/100 g) (Mercier, 2000). Bliefert *et al.* (2009) ajoutent que le sol est un milieu complexe constitué de trois phases: phase solide 50% (45% de minéraux argileux et de divers minéraux et 5% de nature organique), phase gazeuse 25% (air du sol) et phase liquide 25% (eau du sol). L'eau influence également les paramètres physico-chimiques et biologiques du sol, comme elle alimente les plantes et les êtres vivants du sol et elle est responsable du transport des éléments dissous, des complexes, des particules et des colloïdes dans la solution du sol (Sirven, 2006). Selon Landry (1997a) les principaux minéraux du sol sont le quartz (SiO_2), les feldspaths, les

pyroxènes, les amphiboles, la biotite, etc. Il faut ajouter à cela des minéraux argileux comme l'illite, la kaolinite qui présentent, en plus des silts, les fractions fines du sol. Ces dernières permettent d'augmenter la capacité du sol à retenir l'eau et le pouvoir tampon du sol. Elles peuvent jouer aussi un rôle important dans la rétention des polluants métalliques. En plus, le sol peut contenir des phosphates (apatite), des hydro/oxydes de fer (ex. magnétite – Fe_3O_4 et hématite - Fe_2O_3), des sulfates (ex. gypse - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), des sulfures (ex. pyrite - FeS_2), des chlorures (de sodium et de magnésium) et des carbonates (calcite – CaCO_3 ou dolomite – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Le sol contient aussi des métaux lourds avec des teneurs variant d'un endroit à un autre d'après la géologie locale.

En même temps, le sol peut devenir un récepteur et un distributeur d'importantes quantités de polluants vers la nappe phréatique et l'atmosphère (Bliefert *et al.*, 2009). En général, un site pollué est un site présentant des substances dont les concentrations constituent une menace actuelle pour la santé humaine ou l'environnement, en excédant les critères de référence (MDDEP, 2012a). En effet, la nature du sol peut subir différents changements suite aux nombreuses activités, naturelles ou anthropogéniques telles que les tâches domestiques, agricoles, industrielles et urbaines. Ces usages sont à l'origine de sa pollution. En général, les terrains répertoriés doivent avoir démontré, lors de leur caractérisation, une contamination supérieure au un critère B de la "*Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*" (MDDEP, 2012b). Au Québec, plusieurs villes et municipalités possèdent des terrains contaminés. Au début 2013, le Québec comptait 8 971 sites pollués, classés par la nature des contaminants (organiques, inorganiques ou mixtes). Parmi les 8 971 sites affectés, 420 sites étaient contaminés par des métaux et 1 785 d'entre eux étaient contaminés par les

hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (MDDEP, 2012b). Ces terrains contaminés doivent faire l'objet, selon le cas, de mesures de décontamination ou des mesures restrictives d'utilisation.

1.2 Métaux lourds dans l'environnement

Du point de vue chimique, on définit les métaux lourds comme les éléments du tableau périodique, qui produisent des cations en solution. Du point de vue physique, ces sont des minéraux présents dans la croûte terrestre à l'état de traces (la concentration est pour chacun d'entre eux inférieure à 0,1%) qualifiés de lourd du fait de leur densité élevée, supérieure à 5 g/cm^3 . Du point de vue biologique, certains métaux sont des oligo-éléments (Cr, Cu, Ni et Zn), essentiels ou bénéfiques pour la croissance des organismes vivants (micro-organismes, plantes, animaux et humains). Mais, ils peuvent devenir toxiques lorsque leur concentration dans l'organisme dépasse un certain seuil. D'autres métaux, même à faible concentration, comme le Cd, l'Hg, le Pb et le Sb sont des contaminants stricts, puisqu'ils n'ont pas d'utilité connue pour les êtres vivants. Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale, auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes¹ (ex. As, Se et Sb) (Huynh, 2009).

Contrairement à la plupart des polluants organiques, les métaux lourds ne se dégradent pas et s'accumulent dans le sol. En effet, l'autoépuration d'un sol contaminé en métaux lourds est quasi impossible. Conséquemment, ils posent des sérieux risques pour les systèmes écologiques et les humains. Ces métaux polluants peuvent provenir soit des sources naturelles ou suite à

¹ Un métalloïde est un élément qui combine certaines caractéristiques du métal et d'autres caractéristiques opposées.

des activités anthropiques (Han *et al.*, 2002). Les gisements représentent les sources naturelles des métaux lourds. En fait, par l'exploitation (les mines) et l'utilisation, par l'érosion, les prélèvements d'eau et les éruptions volcaniques ces minerais deviennent des contaminants. Par exemple, annuellement en moyenne dans le monde, les volcans libèrent, dans l'atmosphère, de 18 800 à 27 000 t Cu et de 3 200 à 4 200 t Pb (Gérard Miquel, 2001). L'étude de Pagotto (1999) sur les émissions polluantes en milieu routier, liées aux véhicules et les infrastructures routières montre que ces émissions, par voie sèche ou par voie humide, présentent des sources chroniques de métaux lourds dans le sol. Dans le cas de Pb, par exemple, utilisé comme antidétonant dans l'essence, était rejeté dans les gaz d'échappement et finissait dans les sols (Pagotto, 1999). Une autre source urbaine est le ruissellement de surfaces contaminées, conséquence en plus de la circulation automobile et des stationnements, de la présence de tuyaux en Pb, en Cu ou en plastique dans les logements, des dépôts des ordures domestiques, des toits métalliques, *etc.* D'autres sources significatives de pollution par les métaux dans les régions urbaines incluent les feux produits par la combustion incontrôlée de déchets contenant des métaux entraînant l'accumulation d'entre eux dans le sol (Dao *et al.*, 2012). Les sources anthropogéniques industrielles des métaux toxiques sont nombreuses et peuvent être locales ou diffuses. Dans les pays industriels, environ 70% des sites pollués sont contaminés par les métaux lourds (Petruzzelli *et al.*, 2004).

Les métaux les plus fréquemment libérés à des niveaux élevés dans les sols sont le Cu, le Zn, le Cr, le Pb et le Ni. Ils présentent un risque toxicologique pour la santé humaine (Han *et al.*, 2002). En 2000, la production anthropique mondiale de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn était de 1,1, 105, 451, 0,64, 36, 235, et 354 Mt, respectivement. Ces grandes quantités de métaux ont été

dispersées dans l'environnement (Flemming *et al.*, 1989). Le transport atmosphérique est le plus important mode de transport des métaux lourds. Ces émissions peuvent être suite à des activités agricoles (fumiers, amendements, fertilisants) (Bliefert *et al.*, 2009). L'accumulation d'As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Zn, *etc.* dans le sol à long terme peut avoir lieu suite à l'application des biosolides, de compost et lisiers pour fertiliser les terres. (Wuana *et al.*, 2011). L'exploitation des mines et l'élimination des déchets miniers sont aussi souvent des sources de contamination par les métaux lourds (Bisone, 2012a, Chu *et al.*, 2010, Cui *et al.*, 2004). Une estimation récente évalue à 130 Mt la quantité totale de résidus générés par les mines en France, où le Pb est l'un des principaux contaminants (Gérard Miquel, 2001). Une autre source de pollution résulte des décharges non contrôlées des déchets riches en contaminants métalliques (résidus de scories et cendres métallurgiques) (Dermont *et al.*, 2010). Les rejets toxiques surviennent en fin d'usage des produits. En effet, il est estimé que 7,5 millions de batteries sont remplacées ou abandonnées, soit 75 000 t Pb, chaque année (Gérard Miquel, 2001). Également, les cendres volantes provenant de l'incinération de déchets municipaux solides peuvent libérer des métaux toxiques dans l'environnement et sont considérées comme des déchets dangereux (Levasseur *et al.*, 2006, Mercier, 2000, Mercier *et al.*, 2007). Aussi, les boues de stations d'épuration renferment des quantités importantes de métaux lourds (Legret, 1984, Perron *et al.*, 2007). Les sites militaires (production, stockage et entraînement) sont une source importante de pollution par Sb, Pb, Cu et Zn (Johnson *et al.*, 2005, Laporte-Saumure *et al.*, 2010, Vasarevičiūsa *et al.*, 2004). En effet, par actions chimiques, les balles utilisées se détruisent lentement en libérant des métaux lourds et métalloïdes dans l'environnement du sol.

1.3 Caractéristiques et toxicité des métaux

1.3.1 Antimoine

L'antimoine (Sb) est un métalloïde. Cependant, par souci de simplification, le terme "*métal*" sera employé dans ce mémoire pour désigner le Sb et les autres métaux à l'étude. Les deux isotopes les plus stables de Sb sont ^{121}Sb (57,25%) et ^{123}Sb (42,75%). Sa masse atomique est 121,76 g/mol, son numéro atomique est 51 et sa densité est 6,68 g/cm³. Cet élément a un point de fusion de 630,6°C et un point d'ébullition de 1 587°C. Le Sb dispose d'une configuration électronique de [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p³ et des états d'oxydation de 0, +1, +2, +3, +4, +5 et +6. Souvent on trouve le Sb, dans la nature, sous ces deux formes le Sb (+3) et Sb (+5). Dans la croûte terrestre, le Sb est présent en faible concentration sous forme de minerais riches, souvent associés à ceux de Pb, de Cu et de Ag (Encyclopédie Universalis, 2012a). Il se trouve sous forme des oxydes Sb₂O₃ et Sb₂O₅. Cependant, le minerai le plus fréquent est un sulfure, la stibine (Sb₂S₃). Les principaux pays producteurs de ce minerai sont la Chine, où se trouvent les plus grosses réserves mondiales. L'Afrique du Sud, l'ex-U.R.S.S., la Bolivie, le Mexique et l'ex-Yougoslavie ont aussi des réserves importantes. En 2006, la Chine seul a produit 87% de l'approvisionnement mondial (Conseil national de recherches Canada, 2008a).

Depuis l'antiquité, le Sb est utilisé comme médicament (pour guérir des maladies cutanées et parasitaires) et constituant des premiers cosmétiques (mascara). De nos jours, son usage demeure diversifié. Il est utilisé dans les alliages de Pb pour le rendre plus dur et plus résistant à la corrosion, puisqu'il ne fait peu de réaction ni aux acides ni aux bases. On trouve le Sb dans la gaine des câbles, les moulages et les soudures. Il est également employé dans la fabrication de

certaines piles et semi-conducteurs. Ajouté à l'étain (Sn), le Sb est utilisé dans diverses applications comme la fabrication de paliers, coussinets et roulements en métal. Le Sb est aussi utilisé dans la fabrication de pigments (rouges, jaunes ou bleus), de matériaux ignifuges et de munitions, ainsi que dans l'industrie pharmaceutique (Encyclopédie Universalis, 2012a).

L'érosion du roc et le ruissellement constituent deux sources naturelles de Sb dans les sols, également, la combustion de l'essence, les activités minières et les fonderies sont des sources anthropogéniques de ce polluant (Chattopadhyay *et al.*, 2004). Des concentrations élevées de Sb sont également trouvées dans les sols provenant de champs de tir, soit entre 500 et 13 800 mg Sb/kg (Johnson *et al.*, 2005).

Des effets toxiques peuvent être causés par le Sb. En effet, il est un élément non-essentiel pour les plantes, les animaux et les humains. Le Sb peut entrer dans le corps humain par trois voies : *i*) digestive (faible absorption 1 à 10%); *ii*) contact de la peau avec le sol ou d'autres substances qui le contiennent; et *iii*) pulmonaire (absorption en fonction de dimension particulaire) (ATSDR, 1992, Picot, 2012). La toxicité et le métabolisme du Sb dépend de l'espèce chimique. En fait, les composés trivalents du Sb sont plus toxiques que le Sb pentavalent (Picot, 2012). Sous sa forme métallique, le Sb est relativement inerte, il n'a aucun rôle biologique connu, alors que la stibine (SbH_3) s'avère d'une grande toxicité pour l'être humain. Suite à une exposition pendant une longue période à des concentrations relativement hautes de Sb des conséquences plus sérieuses peuvent survenir telles que des maladies des poumons, des problèmes aux cœurs, des diarrhées, des vomissements et des ulcères d'estomac (ATSDR, 1992). Aussi, les animaux qui respirent de faibles concentrations de Sb pendant une longue période peuvent souffrir d'irritation aux yeux, de perte de poils et de dommages aux poumons (Lenntech,

2012a). Les plantes sont capables d'accumuler le Sb (Hammel *et al.*, 2000). À partir d'une concentration de 150 mg/kg dans les feuilles matures, cette accumulation devient phytotoxique (Baroni *et al.*, 2000). Le Sb de la surface des sols peut se retrouver dans les eaux souterraines ou rejoindre d'autres régions ou les eaux de surface (Lafond, 2012). Ce risque augmente avec la mobilité du Sb avec, par exemple, l'utilisation des phosphate comme engrais pour la fertilisation des sols (Conesa *et al.*, 2011). Une concentration élevée de Ca dans le sol peut favoriser la formation de $\text{Ca}(\text{Sb}(\text{OH})_6)_2$, une telle précipitation diminue la solubilité du Sb. Par contre, l'oxydation de Sb (0) en Sb (+3) et Sb (+5) entraîne une mobilité de Sb (Johnson *et al.*, 2005). Dans des conditions anoxiques et en présence de sulfures, le Sb peut se présenter sous forme solide insoluble (Sb_2S_3), ou sous forme soluble (SbS_2^-), dépendamment du pH (Blais *et al.*, 2008). Le Sb peut être associé aux composés ferrihydrites amorphes, mais aussi être associé à des phases solides, tels que les carbonates, qui sont solubles à un pH = 2 (Johnson *et al.*, 2005). Contrairement aux autres métaux, dans les conditions alcalines, le Sb peut former des oxyanions qui sont très solubles (Sorvari, 2007). La présence des composés humiques permet d'arrêter le mouvement du Sb dans le sol par complexation et conversion de Sb (+3) en Sb (+5) (Steely *et al.*, 2007). En effet, l'acide humique forme des complexes avec le Sb, ce qui diminue la mobilité et le transport du Sb dans le sol. Il peut aussi favoriser l'oxydation de Sb (+3) en Sb (+5) moins toxique (Hammel *et al.*, 2000).

1.3.2 Cuivre

Le cuivre (Cu) est un métal de transition, de numéro atomique 29, de masse molaire 63,55 g/mol et de densité 8,96 g/cm³. Il dispose d'une configuration électronique de [Ar] 3d¹⁰4s¹. Les composés de Cu présentent quatre états d'oxydation, les plus fréquents, le Cu (+1) et le Cu (+2). Non seulement le Cu est malléable et ductile, mais il est caractérisé par une haute conductivité thermique et électrique. Parce qu'il fait partie des rares métaux qui se trouvent naturellement en tant que minéral pur, le Cu est l'un des plus anciens métaux utilisés par l'homme (Encyclopédie Snyke, 2012a). La production mondiale de Cu est toujours en état de croissance, elle a été de 16,2 Mt en 2010, assurée essentiellement par le Chili (34,1%), le Pérou (7,9%), la Chine (7,1%) et les États-Unis (6,9%) (Edelstein, 2011).

Dans la nature, le Cu se rencontre principalement sous forme de chalcopryrite (CuFeS₂). Les autres sources de Cu sont les minéraux, tels que les sulfures: bornite (Cu₅FeS₄), covellite (CuS), chalcosite (Cu₂S), de même que les carbonates: azurite (Cu₃(CO₃)₂(OH)₂) et malachite (Cu₂CO₃(OH)₂) et l'oxyde de cuivre (Cu₂O). De nos jours, c'est l'un des métaux industriels le plus utilisé et le plus important (Conseil national de recherches Canada, 2012a). Conséquemment, il est très utilisé pour fabriquer des câbles ou des appareillages électriques. Il est aussi employé pour l'électroplacage et en photographie. Il est mis comme catalyseur dans l'industrie chimique, sous forme de chlorure cuivreux. En raison de sa résistance à la corrosion, il est très utilisé dans les canalisations de distribution d'eau et de gaz, comme matériau de couverture étanche et comme agent de préservation du bois. Pour la même raison, le Cu est utilisé dans le domaine maritime pour empêcher la fixation et la prolifération d'organismes marins et d'algues. Le Cu sous sa forme d'oxyde cuivreux (Cu₂O) est employé à la fabrication des piles et pour la teinture.

Les engrais contenant du Cu sont toujours utilisés, tel que les fertilisants aux phosphates. On peut trouver du Cu dans plusieurs types d'aliments, dans l'air et dans l'eau. Par conséquent, on absorbe des quantités élevées de Cu en mangeant, buvant et respirant (Lenntech, 2012b). Depuis de nombreuses années, le Cu est reconnu comme un élément essentiel pour nombreux processus métaboliques en raison de sa présence dans les importants protéines et enzymes. Cet élément régule le transport du fer, du cholestérol et du glucose (Goldhaber, 2003). En effet, une carence en Cu diminue la capacité du corps humain à faire face au stress oxydatif (Gaetke *et al.*, 2003). Le Cu est aussi un oligo-élément essentiel nécessaire à la croissance des plantes et des animaux. Dans les plantes, le Cu est particulièrement important dans la résistance aux maladies, la production des graines et la régulation de l'eau (Wuana *et al.*, 2011).

Par contre, des quantités excessives de Cu exposent à de sérieux problèmes suite à une oxydation cellulaire, qui touche le foie, les reins, l'estomac, le système nerveux central, ainsi que les acides désoxyribonucléiques (ADN) (Gaetke *et al.*, 2003). Les concentrations seuils en Cu pour les enfants de 1 à 8 ans et pour les adultes de 9 à > 50 ans, sont de 260 à 340 µg/jr et 540 à 700 µg/jr, respectivement (Institute of Medicine, 2001). Des concentrations importantes de Cu absorbées par les animaux leur causent des problèmes de santé. Aussi, le Cu en concentration élevée agit de façon négative sur l'activité des microorganismes dans le sol. En effet, il constitue une sérieuse menace pour la production des terres agricoles (Lenntech, 2012b). La toxicité du Cu est influencée par de nombreux facteurs physico-chimiques et biologiques (Flemming *et al.*, 1989). Quand le Cu se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines (Lenntech, 2012b). La concentration de Cu dans le

sol ne diminue pas avec la profondeur et ne semble pas influencée par la quantité d'eau infiltrée (Lafond, 2012).

1.3.3 Plomb

Le plomb (Pb) est un métal mou, malléable, de faible conductivité électrique et de forte résistance à la corrosion, son numéro atomique 82, sa masse molaire 207,2 g/mol, sa densité 11,34 g/cm³ et son point de fusion 327,5°C. L'énergie de fusion du Pb est 4 799 kJ/mol et son énergie de vaporisation est 179,5 kJ/mol. Le Pb dispose d'une configuration électronique de [Xe] 4f¹⁴5d¹⁰6s²6p². Cette configuration permet les degrés d'oxydation (+2) et (+4), en plus de la forme métal (0) (Encyclopédie Snyke, 2012b). Les principaux minéraux porteurs de Pb dans les gisements miniers sont la galène (PbS), l'anglésite (PbSO₄) et la cérusite (PbCO₃). Aussi, il se trouve associé au Zn dans les mêmes gisements. Des gisements de Pb oxydés sont connus, mais ils sont de petite dimension (Encyclopédie Universalis, 2012b).

Le Pb est connu pour être parmi les premiers métaux utilisés par l'homme (Han *et al.*, 2002). Pendant longtemps, pour sa protection contre la corrosion, le Pb a été utilisé dans la fabrication des peintures, la canalisation et dans les toitures. Il est utilisé surtout dans la fabrication de batteries d'automobiles. Il est aussi employé dans des gaines de câbles, vu sa malléabilité et sa ductilité. Le Pb est employé dans l'essence comme antidétonant. Il sert également dans la fabrication des munitions et dans la conception de produits chimiques et d'alliages. Au cours des dernières décennies, l'utilisation du Pb a diminué pour certaines applications (canalisation, additif dans l'essence, pesticides, *etc.*) (Conseil national de recherches Canada, 2008b).

En pénétrant dans le corps humain par voie inhalatrice ou voie gastro-intestinale, le Pb n'effectue aucune fonction essentielle dans le corps humain, il a seulement des effets nocifs. Une fois absorbé, le Pb pénètre dans la circulation sanguine où il est distribué aux divers organes et appareils. Sa toxicité vise en plus le système nerveux, les reins, les os, le cœur, le système digestif et la fertilité (OMS, 1980). Le degré de cette toxicité varie avec l'âge de la victime (Davydova, 2005). Les bébés et les jeunes enfants sont plus vulnérables aux effets nocifs du Pb, parce que leur corps en croissance, absorbe le Pb plus facilement et l'excrète moins efficacement que les adultes (Gouvernement du Canada, 2011). Chez les enfants de 0 à 5 ans, il provoque un retard mental néfaste à de faibles concentrations sanguines (Mercier *et al.*, 2002a). Également, ce dernier agit sur les femmes enceintes, cause une naissance prématurée, un poids insuffisant à la naissance ou même l'avortement (PNUE et UNICEF, 1997).

Les plantes peuvent absorber le Pb présent dans le sol par l'intermédiaire de leurs racines, il peut également être absorbé par leurs feuilles. En effet, il agit sur les cellules foliaires et l'appareil photosynthétique de la plante (Bliefert *et al.*, 2009). Le Pb peut provoquer un important risque pour les ressources en eau souterraine, le biote terrestre et les écosystèmes aquatiques (Sorvari *et al.*, 2006). L'ajout du carbonate de calcium et du phosphate entraîne une diminution de la mobilité du Pb dans le sol (Ma *et al.*, 2007). Le Pb a une tendance à s'adsorber sur la matière organique (MO), ainsi qu'aux particules de sol (Ghestem *et al.*, 1998). Les sols ayant un contenu élevé en phosphore et une capacité d'échange cationique (CEC) élevée montrent une plus faible mobilité du Pb (Cao *et al.*, 2003a).

1.3.4 Zinc

Le zinc (Zn) est un métal de transition de masse molaire 65,41 g/mol, de densité 7,13 g/cm³, de point de fusion 420°C et de point d'ébullition 907°C. Son énergie de fusion est de 7,3 kJ/mol et son énergie de vaporisation est de 115,3 kJ/mol. Il dispose d'une configuration électronique de [Ar] 3d¹⁰4s². Il se trouve en état d'oxydation (+2) en plus de son état métallique. Il possède cinq isotopes stables, ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn et ⁷⁰Zn (Encyclopédie Snyke, 2012c). Ce métal bleu-blanc n'existe pas à l'état libre, mais sous forme de minerai dans la croûte terrestre. Il peut se trouver sous deux formes principales, d'une part, les variétés sulfurées (sphalérite - ZnS), d'autre part, sous des formes oxydées tels que zincite (ZnO), smithsonite (ZnCO₃), willémitte (Zn₂SiO₄), etc. La production mondiale de Zn dépasse les 13 Mt par an. Les réserves de ce métal connues sont surtout en Australie (24%), en Chine (18%) et au Pérou (10%). Il est le 4^{ème} métal le plus produit au monde après le Fe, l'Al et le Cu (Encyclopédie Universalis, 2012c). L'oxyde de Zn sert d'additif dans la fabrication du caoutchouc et des peintures. Le chlorure de Zn est un bon agent de conservation du bois. Il est souvent utilisé en alliage tel que le laiton. Cet alliage, en raison de sa résistance à la corrosion, sert à la tuyauterie. Également, il est utilisé dans la fabrication d'instruments de musique, d'équipement de communication et à la confection d'outils (Conseil national de recherches Canada, 2012b). Le Zn est également utilisé dans la fabrication des munitions (Laporte-Saumure et *al.*, 2010).

Le Zn est un élément indispensable à la vie, c'est un composant d'une grande variété d'enzymes. Une carence en Zn rendrait les rats plus agressifs et moins intelligents d'après une étude effectuée par une équipe de nutritionnistes américains en 1975 (Encyclopédie Snyke, 2012c). Toutefois, à des concentrations élevées, le Zn serait toxique. Il peut provoquer des

problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac, des irritations de la peau, des vomissements, des nausées et de l'anémie. D'autre part, le Zn inhibe le développement des plantes, des invertébrés et des poissons (Lenntech, 2012d).

1.4 Comportement des métaux lourds dans les sols

Plusieurs facteurs influencent la migration et le devenir des contaminants métalliques dans le sol. En particulier, la CEC du sol, les variations climatiques, la présence de MO, et la composition du sol. Cette dernière comprend notamment les proportions d'argile, de limon et de sable, ainsi que les teneurs en carbonates, en oxydes et en hydroxydes métalliques (fer, aluminium, manganèse, etc.) (Darling *et al.*, 2003, Ma *et al.*, 2007). De même, le pH du sol ainsi que les conditions réductrices ont une influence directe sur la mobilité, la disponibilité et le comportement des métaux traces dans les sols. Ces études démontrent qu'une baisse du pH de 6 à 4 augmente significativement la mobilité des métaux Zn, Cu et Pb (Charlatchka *et al.*, 2000). Les argiles peuvent retenir une importante quantité des métaux lourds par adsorption via leurs grandes surfaces spécifiques (jusqu'à 800 m²/g), ainsi que leur grande CEC. Une forte teneur en carbonate augmente le pH du sol, ce qui facilite l'adsorption des ions métalliques. Les oxydes de fer (l'hématite, la magnétite, la goethite, etc.), d'aluminium (la gibbsite) et de manganèse jouent aussi un rôle important dans la rétention des ions métalliques. La MO caractérisée par une grande surface spécifique, ainsi que des ligands organiques (carboxylique, phénolique, carbonyle, etc.), peut aussi jouer un rôle important dans le contrôle de l'acidité du sol, ce qui agit sur la solubilité des métaux (Deschamps *et al.*, 2006).

Le comportement des métaux dans le sol dépend aussi de la forme chimique dans laquelle ils se trouvent. Ces derniers, peuvent être présents sous forme liée (ex. complexée ou adsorbée ou précipitée) ou être libre (particulaire ou ionique dissout). Sous sa forme libre et soluble, le métal est biodisponible et toxique dans l'environnement (Bliefert *et al.*, 2009). Une extraction séquentielle dans un sol donné a montré que 90% du Zn se trouvait dans la fraction carbonate et la fraction oxyde, alors que 70% de Cu se présentait dans la fraction organique (Mulligan *et al.*, 2001a). La spéciation des métaux est cependant spécifique à chaque sol qui a une composition diverse et ne peut être facilement généralisée ce qui complexifie les études en environnement.

1.5 Contamination des sols des buttes de tir

L'entraînement est essentiel afin que les armées soient toujours prêtes à entrer en opération. Toutefois, cette activité doit être supportée par des organismes responsables en s'assurant que leurs impacts environnementaux seront minimisés. Les sites canadiens de tir à l'arme légère militaire contiennent trois pas de tir, situés à 100 m, à 200 m et à 300 m de distance des cibles localisées devant une butte d'arrêt (approximativement d'une hauteur de 10 m et d'une largeur de 60 m). Derrière chacune de ces cibles, on trouve un casier d'impact fortement pollué par les métaux lourds (Mario *et al.*, 2004). En effet, les projectiles utilisés lors des entraînements à ces différents sites de tir sont principalement composés d'un noyau, représentant approximativement 95% de la masse totale de balle, fait d'un alliage de Pb-Sb et recouvert d'une enveloppe. Cette dernière est un alliage de Cu-Zn, et représente 5% de la masse totale de la balle. Afin d'augmenter la rigidité du Pb et donc la dureté du noyau de la balle, plus que 2% de Sb est ajouté au Pb. Donc, la composition moyenne d'une balle est de 93,1 à 85,5% Pb, 1,9 à

9,5% Sb, 4,5% Cu et 0,5% Zn. Cette composition fait en sorte que des quantités élevées de polluants (Pb, Cu, Sb et Zn) se retrouvent dans les sols des buttes d'arrêt (Laporte-Saumure *et al.*, 2010). En pénétrant dans le sol de butte d'arrêt, les balles, suite à l'abrasion, provoquent une libération immédiate et fragmentée de Pb et d'autres métaux (Hardison *et al.*, 2004).

Au cours des dernières années, différentes études ont été réalisées pour caractériser des sites de tir à l'arme légère militaires ou civils, en se concentrant sur la quantification des teneurs en Pb métallique ou en altération. Les champs de tir d'armes légères (SAFR) présentent une source importante de pollution au Pb. Par exemple, aux États-Unis, 80 000 t/an de Pb sont utilisés dans la production de petites balles de tir, dont une partie importante de ce Pb finira par contaminer les sols des buttes d'arrêt où se concentrent les balles (USEPA, 2001). Selon différentes études, des teneurs maximales en Pb ont été trouvées dans des échantillons provenant de champs de tir, des valeurs variant de 1 450 à 515 800 mg Pb/kg ont été trouvées par Johnson *et al.* (2005). Les teneurs en Pb suivantes ont été mesurées lors d'autres études: 54 000 mg Pb/kg (Manninen *et al.*, 1993), 97 600 mg Pb/kg (Clausen *et al.*, 2009), 27 000 mg P/kg (Laporte-Saumure *et al.*, 2010) et 43 300 mg Pb/kg (Lafond, 2012).

La pollution en Sb est également importante dans ce type de sol. Des concentrations de 437 mg Sb kg⁻¹ ont été trouvées dans des sols de champs de tir (Spuller *et al.*, 2007), alors que d'autres concentrations variant de 35 à 17 500 mg Sb/kg furent mesurées dans un autre sol de champ de tir (Johnson *et al.*, 2005). Laporte-Saumure *et al.* (2011), quant à eux, ont trouvé des valeurs de 80 à 2 660 mg Sb/kg. La contamination des champs de tir par le Sb tend à être élevée à la surface des sols (Johnson *et al.*, 2005) et diminue avec la profondeur (Filella *et al.*, 2002a).

Des études révèlent que les principaux produits d'altération des balles et des résidus de balles sont les oxydes de Pb (PbO: le litharge et le massicot), les carbonates de Pb (l'hydrocérusite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), la cérusite (PbCO_3) et le plumbonacrite ($\text{Pb}_5(\text{CO}_3)_3\text{O}(\text{OH})_2$)), et l'anglésite (PbSO_4) (Cao *et al.*, 2003b, Hardison *et al.*, 2004, Laporte-Saumure *et al.*, 2011, Z X. Lin *et al.*, 1995). La faune environnante, le personnel militaire lors des exercices, le personnel d'entretien des sites (Ma *et al.*, 2007), l'eau de surface (Darling *et al.*, 2003), l'eau interstitielle et la nappe phréatique (Sorvari *et al.*, 2006) sont affectés par la pollution en métaux de ces sols fortement contaminés.

1.6 Lignes directrices réglementaires

En 1988, une politique québécoise a été mise en place visant la protection des sols et de l'eau souterraine et la réhabilitation de terrains. Celle-ci a été mise à jour. Elle est basée sur quatre principes fondamentaux, soit la prévention, la réhabilitation, les principes de pollueur-payeur, et l'équité (MDDEP, 2002). En 2001, le règlement sur l'enfouissement des sols contaminés interdisait l'enfouissement sans traitement préalable des sols les plus contaminés. En 2003, pour une gamme de contaminants, des seuils critiques à partir desquels des effets dangereux peuvent être observés ont été suggérés dans le règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains. Les valeurs obtenues, sont classifiées par des critères génériques A, B et C selon des catégories d'activités visées pour l'utilisation des sites (MDDEP, 2003).

Le *critère A*, établit les teneurs limites acceptables pour qu'un milieu soit jugé non contaminé (terrains à vocation agricole). Le *critère B*, est le seuil à partir duquel des analyses approfondies sont nécessaires (terrains à vocation résidentielle, récréatif et institutionnel). Le *critère C*, est le

seuil à partir duquel une action correctrice sera nécessaire (terrains à vocation commerciale hors secteur résidentiel et pour terrains à usage industrielle). Le *critère D*, (plage C-D ou > D) est la limite de pollution des sols acceptables en dépôt définitif, dans un lieu d'enfouissement sécuritaire autorisé.

Les normes s'appliquant aux quatre métaux Sb, Cu, Pb et Zn étudiés sont les suivantes: d'abord on remarque que pour le Sb il n'y a pas de valeur établie, alors pour le Cu, Pb et Zn le *critère A* est de 40, 50 et 110 mg/kg, respectivement, le *critère B* est de 100, 500 et 500 mg/kg, respectivement et le *critère C* est de 500, 1 000 et 1 500 mg/kg, respectivement (MDDEP, 2012b).

Des recommandations canadiennes ont été émises par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME), dans le cadre de la protection de la qualité de l'environnement. Des seuils ont été définis selon l'utilisation du site, soit à vocation agricole ou résidentielle/parc, soit à vocation commerciale ou industrielle. Ces valeurs limites s'appliquant aux quatre métaux/métalloïdes Sb, Cu, Pb et Zn sont données dans le Tableau 1.1 (CCME, 2007).

Tableau 1.1 Critères de qualité des sols (mg/Kg) du CCME pour le Cu, Pb, Sb et Zn

Métaux	Agricole	Résidentiel	Commercial	Industriel
Cu	63	63	91	91
Pb	70	140	260	600
Sb	20	20	40	40
Zn	200	200	360	360

1.7 Traitement des sols contaminés par les métaux

L'excavation et le transport des sols contaminés aux sites d'enfouissement sécuritaire constituent l'approche conventionnelle de gestion des sols pollués par les métaux. L'enfouissement est un système de limitation désigné pour limiter la dispersion des contaminants dans l'environnement et réduire l'infiltration des eaux de surface. La technique consiste à isoler la source de pollution également à empêcher la migration des substances polluantes. Elle nécessite la mise en place de barrières étanches naturelles (argiles) ou synthétiques. Afin de confiner le fond et imperméabiliser la surface des sites d'enfouissement, ces barrières peuvent être verticales et horizontales. Toutefois, il produit l'isolation des contaminants de façon qui se veut permanente vu qu'il prévient la mobilisation des composés solubles à long terme. En effet, dans la perspective du développement durable, l'enfouissement ne devrait être retenu qu'en dernier recours. C'est une solution simple de gestion des sols contaminés mais qui devient de plus en plus coûteuse (Landry, 1997b). L'évaluation de la progression des volumes annuels de sols enfouis au Québec est de 59 570 t, 116 170 t et 118 421 t en 1991, 1997 et 2003, respectivement (Plante, 2005). En 2009, 296 658 t ont été enfouies (+39%), 338 293 t ont été traitées biologiquement, 94 343 t ont été traitées thermiquement et 55 760 t ont été traitées chimiquement, pour un total de 700 144 t.

D'autres méthodes de gestion des sols contaminés peuvent être mises en place, aussi bien *in-situ* qu'*ex-situ*. La technologie *in-situ* est applicable directement dans le milieu pollué, dont le contaminant est soit extrait et traité sur site en surface et le sol traité peut être laissé sur le site ou évacué après traitement, soit dégradé dans le sol ou soit fixé à celui-ci. Cette approche nécessite une installation de traitement mobile (Landry, 1997b).

Le traitement *ex-situ* nécessite pour sa part l'excavation et l'évacuation des sols pollués vers un centre de traitement adapté. Cette technologie nécessite un espace important, conduisant à une augmentation des coûts et d'ingénierie pour l'équipement. Toutefois, la courte période de traitement *ex-situ* par rapport à celui *in-situ* constitue un avantage, en plus de l'uniformité de traitement en raison de la capacité de mélanger le sol (Landry, 1997b). Le traitement peut aussi se faire sur le site même après excavation et le sol est par la suite remis en place, ce qui limite les coûts de transport.

La restauration d'un site pollué doit débiter par une étude de caractérisation bien menée et complète. Cette étude doit comprendre les étapes suivantes :

- 1- Le volume du sol à traiter doit être bien défini.
- 2- La détermination du type de contaminants (organiques ou minéraux ou mixtes), leurs propriétés physiques et chimiques, ainsi que leurs concentrations.
- 3- Une évaluation de la distribution géochimique et minéralogique des contaminants sera nécessaire.
- 4- De même, il est important d'identifier les caractéristiques physico-chimiques du sol, ainsi que les conditions environnementales, les objectifs spécifiques à atteindre, l'usage ciblé du site décontaminé et les contraintes réglementaires (Landry, 1997b).
- 5- Également, la faisabilité technico-économique du procédé choisi devra être évaluée et comparée avec celle des technologies existantes (Mulligan *et al.*, 2001a).
- 6- Afin d'obtenir un bon rendement d'enlèvement des contaminants, une combinaison de deux ou plusieurs technologies de traitement peut s'avérer avantageuse (Blais *et al.*, 2010).

Les techniques de restauration impliquent soit l'immobilisation (ex. stabilisation/solidification) des contaminants dans les sols, soit l'extraction de ceux-ci (ex. par traitement physique lavage ou par lessivage).

1.7.1 Stabilisation/solidification

La technologie de stabilisation/solidification (S/S) consiste à immobiliser les contaminants dans le sol traité et ainsi, les empêcher de migrer vers les plantes, les animaux et les humains. La solidification du sol contaminé vise à changer ses propriétés physiques: *i)* augmenter sa résistance; *ii)* diminuer sa perméabilité donc réduire l'infiltration de l'eau et, également *iii)* encapsuler les particules dangereuses, en les entourant avec un revêtement imperméable. La stabilisation produit des modifications chimiques des constituants dangereux dans le sol traité afin de les rendre moins solubles, moins mobiles et moins toxiques. Le coût de la technologie sera estimé par le coût des réactifs et des additifs à utiliser (ciment, bitume asphalté, cendres volantes, la chaux), le volume et les propriétés physiques du sol à traiter, ainsi que la nature et la concentration des contaminants (Bone *et al.*, 2004).

La S/S nécessite un temps relativement court, elle peut être appliquée pour différents types de contaminants incluant les métaux lourds. Elle se réalise soit *in-situ* ou *ex-situ* sur des espaces relativement moyens et aussi elle permet d'améliorer les propriétés structurales du sol traité (résistance, perméabilité, *etc.*). Toutefois, elle présente quelques limitations. Elle ne peut pas détruire ni enlever les contaminants, elle entraîne une augmentation du volume de sols et, en plus, elle nécessite un entretien des systèmes de protection et/ou un suivi à long terme. Cette technologie de traitement est sélectionnée pour 24% des actions correctives par le USEPA

(Association Canadienne du Ciment, 2012). Au Canada, la S/S est également souvent retenue pour le réaménagement des sites urbains et industriels ainsi, elle a été appliquée avec succès dans plusieurs cas (ACC, Colombie-Britannique, 2005) (ACC, Montréal, 2008) (Projet Sydney tar pond en Nouvelle-Écosse, 2006) (Association Canadienne du Ciment, 2012).

D'autres substances ayant une grande capacité à immobiliser les métaux lourds peuvent être utilisées pour la réhabilitation des sols pollués. Parmi ces agents, les composés phosphatés (ex. apatite) (Chen *et al.*, 2006, Wuana *et al.*, 2011), la chaux et la chaux hydratée (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Bade *et al.*, 2012, Mallampati *et al.*, 2012) et les minéraux (argiles, oxyde/hydroxyde de fer, zéolites) (Garcia-Sanchez *et al.*, 1999). C'est une stratégie d'assainissement simple et rentable pour le cas du Pb, du Cd, ainsi que pour d'autres métaux toxiques existant dans les sols pollués. En effet, ces réactifs, peu coûteux, peuvent former des composés stables avec une large gamme des contaminants cationiques. Ils peuvent sensiblement réduire la solubilité des métaux dans les sols, par immobilisation. Par contre, en cas d'ingestion gastrique, il est difficile de garantir l'innocuité du sol (Mercier, 2000). Ce qui pose des questions éthiques importantes. Par conséquent, ils ont été démontrés efficaces pour réduire la biodisponibilité des métaux. Une immobilisation des métaux lourds par des (hydro)oxydes de fer, permet de réduire la mobilité de Cu, Pb et Sb de 95%, 97% et 78%, respectivement, dans un sol de champ de tir contenant 817, 16 760 et 437 mg/kg de Cu, Pb et Sb, respectivement également, la libération de Pb a été réduite de 45 à 99% avec les amendements phosphatés. En contrepartie, ces derniers augmentent la mobilité du Sb (Spuller *et al.*, 2007). D'autres amendements permettent de retenir les métaux lourds dans les sols par fixation tels que le phosphate, l'oxyde de fer, le dioxyde de titane et des milieux organiques. L'oxyde de fer a été montré le plus efficace pour

immobiliser le Cu et le Pb dans des sols de champs de tir, qui avaient de 108 à 1 100 et de 453 à 22 700 mg/kg de Cu et Pb, respectivement (Karachalios *et al.*, 2011). Les mécanismes d'enlèvement pourraient être attribués à l'immobilisation des ions de Cu et Pb aux surfaces des hydro/oxyde de fer (Spuller *et al.*, 2007). Des études ont signalé qu'un mélange de boues organiques, de composés de phosphate et de la chaux, fixe efficacement les ions de Cu et Zn (Li *et al.*, 2012). Récemment, Martin *et al.* (2012) ont montré que l'addition de la chaux hydratée améliore la dégradation et la stabilisation des constituants des munitions, tels que les composés énergétiques (RDX) et les métaux (Zn). La chaux a réduit la concentration des RDX et Zn de 92% et 83%, respectivement dans le lixiviat et l'eau de ruissellement (Martin *et al.*, 2012).

1.7.2 Phytostabilisation

La phytostabilisation est une stratégie, parmi les techniques les moins lourdes et moins coûteuses, utilisée afin de décontaminer les sols contaminés par l'intermédiaire des plantes, qui tirent du sol les minéraux indispensables à leur alimentation. Il suffit de les faire pousser sur les sites contaminés, de les récolter, puis de les incinérer pour récupérer les métaux lourds, si c'est possible. L'efficacité de cette technique dépend fortement des caractéristiques du site et des plantes utilisées (Arthur *et al.*, 2005, Brunner *et al.*, 2008). Toutefois, cette technique nécessite une longue durée. En plus, elle est applicable que pour certains contaminants localisés en surface (Mulligan *et al.*, 2001b).

1.7.3 Séparation physique

La stabilité à long terme des sols traités par la technologie S/S est également discutable. Cela s'est traduit par la recherche d'autres techniques de restauration visant, soit une séparation,

soit dégradation ou transformation en formes moins dangereuses des polluants de la matrice (le sol). Les technologies disponibles actuellement peuvent être classées en tant que procédés physiques (séparation par tamisage, séparation par l'extraction à l'eau, séparation par gravimétrie, séparation par flottation, séparation magnétique, lavage à l'attrition), procédés chimiques (séparation par lixiviation chimique, extraction par solvant, extraction chélateur), procédés biologiques (extraction biologique) et par phytoremédiation (Blais *et al.*, 2010, Dermont *et al.*, 2008). La sélection d'une méthode dépend principalement des contaminants à éliminer et des caractéristiques du sol à traiter.

Comme dans l'industrie minière, les techniques de séparation physique peuvent aussi être appliquées pour réduire le volume de sol à gérer, en séparant physiquement les contaminants métalliques, qui se présentent sous forme particulaires. Elles peuvent également être employées, dans un même procédé, pour traiter des sols à pollution mixte (organique et inorganique). Ces techniques sont généralement simples, économiques et efficaces, particulièrement pour les sols anthropogéniques, plutôt que ruraux. Dans le cas des métaux lourds, les techniques physiques produisent, d'une part, un sol décontaminé ou le rejet et, d'autre part, le concentré qui représente la portion contenant les contaminants concentrés, dont le volume est relativement faible par rapport au sol de départ. Ce concentré nécessite un post-traitement comme la biorémédiation ou, si c'est possible, une valorisation dans une fonderie, ou l'incinération ou enfouissement sur site autorisé (INRS-Géoressources et CRM, 1997).

Les techniques de séparation physique sont moins performantes dans les cas où les contaminants métalliques sont fortement liés aux particules du sol, ou se trouvent sous

différentes formes chimiques et avec des concentrations diverses, ou encore, occupent toutes les fractions du sol. Elles sont également moins utilisables lorsque le contenu en argile du sol est au-delà de 30-50% ou lorsque le sol est fortement chargé en MO (Dermont *et al.*, 2008). Le principe de la séparation physique est basé sur quelques caractéristiques des particules de contaminants tels que la taille, la densité, l'hydrophobicité des surfaces et le magnétisme (Dermont *et al.*, 2008). Selon Mercier *et al.* (2001) ces informations peuvent servir à prévoir l'efficacité des procédés de séparation physique.

1.7.3.1 Séparation gravimétrique

Des diverses analyses, qui ont été décrites jusqu'à présent, doivent être réalisées pour mieux choisir les équipements de séparation physique appropriés. En fait, pour les contaminants métalliques les équipements les plus utilisés sont soit, le jig, la spirale et la table à secousses (aussi nommé Table de Wilfley) qui sont reconnus comme étant efficaces sur des particules de taille > 0,5 mm, de 75 µm à 1 mm et de 75 µm à 4,75 mm, respectivement (Mercier, 2000). Une caractérisation géochimique et minéralogique détaillée sera nécessaire pour mieux comprendre les difficultés d'utiliser ces traitements gravimétriques (Bisone, 2012a).

Des essais à l'échelle pré-industrielle, appliqués sur la fraction < 2 mm d'un sol contenant plus de 2 200 mg Pb/kg, ont été menés en utilisant la séparation par spirale et par hydrocyclone, suivis d'un procédé chimique. Par cette filière, une proportion de 91,1% du sol a été obtenue et respectait le critère C, alors qu'une proportion de 8,9% de rejets fortement pollués devait être disposée adéquatement (Mercier *et al.*, 2007). Laporte-Saumure *et al.* (2010) ont appliqué des techniques de traitement gravimétrique (Jig, table de Wilfley, spirale et Jig de Kelsey) pour

restauration des sols des buttes de tir, fortement contaminés par 900 à 43 000 mg Pb/kg, 3 000 à 15 000 mg Cu/kg, 600 mg Sb/kg et 400 à 2 000 mg Zn/kg. Le Jig et la table à secousses, appliqués sur les fractions > 53 µm, ont été trouvés efficaces pour l'enlèvement d'environ 98% du Pb. Ces techniques ont toutefois été inefficaces pour traiter la fraction < 53 µm où la concentration en Pb était élevée. Bisone (2012a) a extrait 92% des HAP à partir d'un sol à pollution mixte par attrition en présence d'un surfactant et utilisation de la table à secousses. Mercier (2000) a montré que le traitement des sols par les procédés minéralurgiques peut abaisser la teneur en métaux au-dessous du critère C. La forme chimique et l'arrangement physique des métaux dans les sols (étude au MEB) sont les facteurs primordiaux à connaître pour prévoir le rendement avec ces méthodes (Mercier, 2000).

1.7.3.2 Séparation par flottation

Pour la séparation par flottation, les minéraux ayant différentes propriétés de surface, la décontamination des sols par flottation est faisable en ajoutant des réactifs appropriés (moussant ou collecteur ou activant) en présence d'air (Mouton *et al.*, 2009a). La technique est basée sur les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des solides. En effet, il s'agit d'une séparation physico-chimique complexe. Elle produit un concentré et un rejet : le concentré est la couche de la mousse qui flotte sur le dessus du liquide et qui est chargée en contaminants et le rejet constitue la matrice décontaminée (INRS-Géoressources et CRM, 1997). Des études ont démontré que la flottation est très efficace pour traiter la fraction < 2 mm d'un sol contaminé par des HAP et du Pb. En utilisant un surfactant amphotère (ex. CAS) dans des conditions acides et très salines, les contaminants organiques se retrouvent dans la mousse, alors que les ions métalliques se libèrent dans la fraction liquide (Castellazzi *et al.*,

2011, Mouton *et al.*, 2009b). Un tel procédé permet l'enlèvement de 88% et 65% du Pb, respectivement, de la fraction grossière (> 2 mm) et de la fraction fine (< 2 mm) (Mouton *et al.*, 2010). La présence des particules non métalliques, hydrophobes (graphite, gypse, etc.) et ultrafines hydrophiles (hématite), peut diminuer la récupération des métaux par flottation (Dermont *et al.*, 2010).

1.7.4 Phytoextraction

L'extraction par phytoextraction est une biotechnique végétale basée sur la capacité des plantes à extraire les métaux (Padmavathiamma *et al.*, 2007, Raskin *et al.*, 1997). Les éléments traces toxiques prélevés par les plantes s'accumulent dans les parties aériennes qui seront ensuite récoltées, puis incinérées. La forme soluble de Sb facilite son absorption par les plantes (tels que: *Plantago lanceolata* et *Silene vulgaris*). Ces dernières ont montré une grande capacité à absorber le Sb d'un sol à forte concentration de Sb dues aux activités minières (Baroni *et al.*, 2000). Ces résultats soulignent une voie d'exposition de cet élément toxique, soit une contamination de la chaîne alimentaire.

1.7.5 Extraction chimique

Des études ont montré que l'extraction chimique appliquée avant la séparation minéralogique peut être utilisée avec succès pour abaisser davantage les teneurs en métaux (Laporte-Saumure *et al.*, 2010, H K Lin *et al.*, 2001, Mercier, 2000, Mercier *et al.*, 2002b). En fait, les technologies d'extraction chimique sont fréquemment proposées pour enlever des métaux toxiques à partir des particules fines du sol (Dermont *et al.*, 2008, Mercier *et al.*, 2007). Il s'agit de dissoudre les composés métalliques, en présence des agents lixivants appropriés, dans une solution aqueuse

du sol. L'efficacité d'enlèvement dépend des propriétés du sol (texture, CEC, pouvoir tampon, contenu en MO), des formes sous lesquels les métaux sont présents (étude au MEB), ainsi que les conditions de manipulation (pH, vitesse d'agitation, temps et nombre de lavage, type et concentration des agents d'extraction). Une diminution du pH, milieu acide, de la solution du sol conduit à une compétition importante, entre les protons (H^+) et les métaux, pour les sites de fixation sur les particules du sol. Conséquemment, cette baisse du pH cause une augmentation de la solubilité (mobilité) de ces métaux (Masscheleyn *et al.*, 1999). Toutefois, un fort pouvoir tampon du sol entraîne une diminution de la dissolution des métaux lourds. Les sols ayant un contenu élevé en phosphore et une CEC élevée montrent une plus faible mobilité du Pb (Cao *et al.*, 2003a). De même, les (hydro)oxydes de Fe ou d'Al, l'argile, et les matières organiques représentent des surfaces d'adsorption pour le Pb, donc défavorisent sa mobilité et sa lixiviation. En effet, l'extraction chimique est plus efficace avec des sols sableux qu'avec ceux argileux (Mulligan *et al.*, 2001b).

Plusieurs études ont tenté d'optimiser l'extraction des métaux lourds à partir des sols contaminés en utilisant différents agents d'extraction incluant des acides inorganiques forts (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , etc.) (Djedidi *et al.*, 2005, Masscheleyn *et al.*, 1999, Mercier, 2000), des acides organiques (acide citrique, acide acétique, etc.) (Bassi *et al.*, 2000, Wasay *et al.*, 1998), des agents tensio-actifs (Açikel, 2011, Mulligan *et al.*, 2001b, Rivero-Huguet *et al.*, 2011), des agents oxydants ($KMnO_4$, H_2O_2 , etc.) (Reddy *et al.*, 2000) et des agents chélatants (EDTA, DTPA, NTA, GLDA, etc.) (Begum *et al.*, 2012, Vaxevanidou *et al.*, 2008).

Des tensio-actifs (chimiques ou naturels) sont des composés servent à modifier la tension superficielle des particules, facilitant le passage en solution des contaminants.

Conséquemment, ils peuvent aider à la solubilisation, la dispersion et la désorption des contaminants dans les sols excavés dans une unité de lavage (Mulligan, 2005, Mulligan *et al.*, 2001a). Les biosurfactants (ex. lipopeptides, surfactin, rhamnolopides, *etc.*) sont sélectionnés dans la décontamination des sols, en raison de leur biodégradabilité, leur faible toxicité, ainsi que leur efficacité à la biodégradation et la solubilisation des polluants à faible solubilité. L'incidence sur l'environnement d'un surfactant est le facteur majeur dans la sélection des surfactants (Torres *et al.*, 2012). L'application d'un biosurfactant, la lipoprotéine, a permis l'extraction de 96% du Zn et du Cu, d'un sol pollué (Rufino *et al.*, 2012). Le surfactin est aussi un bon agent d'extraction des métaux à partir de sols pollués (Mulligan *et al.*, 1999). Récemment, une décontamination a été réalisée avec trois cycles de flottation du sol, en milieu sulfurique à 60°C pendant 1 h et en utilisant le surfactant BW à 1%. Les pourcentages moyens d'enlèvement de l'As et des métaux Cr et Cu ont été 90, 51 et 85%, respectivement (Reynier, 2012).

Également, les agents chélateurs offrent une approche prometteuse pour extraire des métaux à partir des sols contaminés, via leur capacité de former des complexes métalliques stables. Par exemple, Wasay *et al.* (1998) ont montré que l'EDTA, le DTPA, l'acide citrique et l'acide tartrique étaient efficaces dans l'enlèvement des métaux Cu, Pb et Zn du sol. L'étude a montré que l'acide citrique et l'acide tartrique extraient 80% à 99,9% des métaux Cu, Pb et Zn, sur une gamme de pH de 2,1 à 7,5, alors que l'EDTA et le DTPA extraient 75% à 99,9% des métaux Cu, Pb et Zn, sur une gamme de pH de 3,5 à 9,0. Cependant, des conditions trop acides ne sont pas favorables à la remédiation des sols, car elles entraînent une destruction de la structure du sol. D'autres chercheurs ont utilisé l'EDTA comme agent d'extraction des métaux lourds. Dans un cas, cette extraction avec l'EDTA a enlevé 85% du Pb et 80% du Zn (Vaxevanidou *et al.*, 2008).

Les taux d'extraction des métaux dépendent de la concentration d'EDTA et du pH dans la solution du sol (Ghestem *et al.*, 1998). Lors du lavage de sol avec l'EDTA, l'ajout d'un autre réactif, tel que SDS, peut aboutir à un bon rendement de retrait du Pb, soit plus que 90% (Zhang *et al.*, 2007). L'enlèvement simultané d'As, Cr et Cu ainsi que des contaminants organiques (PCP, dioxines et furanes) par une solution combinant un agent complexant biodégradable ([S, S]-EDDS) et un surfactant non-ioniques (Brij 98) a été montré possible. En effet, cette combinaison a mobilisé 70%, 75%, 80%, 90% et 79% d'As, Cr, Cu, PCP et PCDDs et PCDFs, respectivement. Cependant, les additifs chimiques utilisés coûtent 137 \$ pour traiter 1 kg de sol sec (Rivero-Huguet *et al.*, 2011), ce qui est prohibitif au niveau du coût. Il est possible de récupérer plus de 88% de l'EDTA utilisé lors du lavage de sols présentant des contaminants métalliques (Pociecha *et al.*, 2012a, Pociecha *et al.*, 2012b). Récemment, d'autres agents chélateurs synthétiques et biodégradables (EDDS, IDSA, MGDA, GLDA et HIDS) ont été testés et ont été comparés à l'EDTA (Begum *et al.*, 2012).

L'extraction acide a été aussi développée avec différents acides. Par exemple, Bassi *et al.* (2000) ont utilisé l'acide citrique (0,5 M) pour enlever les métaux Cu, Zn, Pb et Cd avec des pourcentages d'enlèvement de 40, 50, 84 et 100%, respectivement. L'acide citrique est facile à manipuler et présente une affinité relativement faible pour les métaux alcalino-terreux (Ca, K et Mg). En effet, il est un agent approprié pour la restauration des sols par lixiviation chimique.

Djedidi *et al.* (2005) et Nedwed *et al.* (2000) ont démontré, quant à eux, la possibilité d'enlever le Pb à partir d'un sol en utilisant, dans des conditions acides, une solution concentrée de chlorure de sodium (NaCl) comme agent de solubilisation. Les ions chlorures sont ainsi capables de réagir avec le Pb et formant des chlorocomplexes solubles tels que $PbCl_4^{2-}$, $PbCl_3^-$ ou $PbCl_{2(aq)}$.

Toutefois, une coprécipitation peut se produire entre Pb et NaCl quand la limite de solubilité de NaCl est atteinte. Une solution de H₂SO₄ et NaCl a été utilisée par Laporte-Saumure *et al.* (2010) qui ont extrait plus de 78% du Pb et entre 17 et 40% pour le Cu et Zn, d'une fraction fine (< 53 µm) d'un sol contenant de 1 800 à 3 800 mg Cu/kg, de 35 000 à 43 000 mg Pb/kg et de 460 à 530 mg Zn/kg. Pour leur part, Lin *et al.* (2001) ont montré que l'utilisation d'un agent oxydant, tels que le FeCl₃ ou le NaClO, est avantageuse pour l'extraction du Pb à partir des sols contaminés. Un tel procédé a réduit la concentration de Pb dans un sol de 5 721 mg/kg à 80 mg/kg. Bisone *et al.* (2012b) ont montré qu'une concentration élevée des ions chlorures ainsi que des ions ferriques (3 g Fe³⁺/L) augmentent le rendement d'enlèvement du Pb de 5% à 64%. Par contre, la présence des ions ferriques dans la solution de lixiviation n'a pas eu d'effet sur la solubilité des autres métaux, tels que le Cu et le Zn. Des rendements d'enlèvement des métaux de 35, 41 et 67% ont été mesurés pour le Pb, Cu et Zn, respectivement, avec HCl (1 M), en comparaison à 41% de Cu, 42% de Pb, 38% de Zn en utilisant 0,1 M d'EDTA, pendant 1 h de réaction (Moutsatsou *et al.*, 2006). Du côté économique, les acides sont en général moins coûteux que les agents chélatants. Toutefois, ils génèrent des effluents très acides nécessitant un traitement supplémentaire et augmentant le coût de traitement. Récemment, Lafond (2012) a développé un procédé de traitement chimique, permettant de décontaminer la fraction fine (< 125 µm) des sols de buttes de tir pollués à la fois par le Sb et d'autres métaux (Cu, Pb et Zn). Les solutions testées à différentes concentrations sont le CH₃COOH, HCl, H₂SO₄ + NaCl, H₂SO₄, H₂SO₄ + H₂O₂ et EDTA. Les paramètres optimaux de solubilisation qui ont été établis sont 1 M H₂SO₄ et 4 M NaCl, avec une densité de pulpe (DP) optimale de 10%, à 20°C, et trois étapes de lixiviation d'une heure de réaction, suivies d'une étape de rinçage. Ces conditions permettent

de solubiliser 61, 72, 75 et 83%, respectivement, de Sb, Zn, Pb et Cu. Bisone *et al.* (2012b) pour leur part, ont appliqué une lixiviation avec H_2SO_4 sur une fraction fine ($< 125 \mu m$) d'un sol fortement pollué par le Cu (3 350 mg/kg) et le Zn (3 010 mg/kg). Cette extraction à température ambiante a permis d'extraire 88% du Cu et 86% du Zn.

Le Tableau 1.2 expose les avantages et les inconvénients, ainsi que les domaines d'application des principales technologies de traitement des sols contaminés.

Au cours des dernières années, les travaux menés à l'INRS-ETE ont également montré que l'opération en mode contre-courant s'avère être une stratégie efficace pour réduire la consommation de l'eau et de réactifs lors de l'exploitation de procédés de décontamination chimique (Bisone, 2012a, Janin *et al.*, 2012, Lafond, 2012, Levasseur *et al.*, 2006, Reynier, 2012).

Levasseur *et al.* (2006) ont traité, à l'échelle pilote, des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux par lixiviation chimique, suivie d'une précipitation par un procédé de traitement avec réutilisation des eaux de procédé. Des proportions de 72% du Cd et 30% du Pb ont été enlevés lors de ce procédé de décontamination, en réduisant de 60% la consommation de l'eau par la réutilisation des lixiviats. Le coût total du procédé incluant l'élimination des cendres volantes traitées dans un site d'enfouissement sécuritaire et la disposition du résidu métallique comme un déchet dangereux était de 200 CAN\$/t par rapport à environ 300 CAN\$/t pour la gestion et la disposition des cendres volantes en tant que déchets dangereux.

Un procédé de remédiation de sol contaminé par des métaux, du PCP et des PCDD/F a été développé par Reynier (2012). Ce procédé comprend des étapes de lixiviation avec 0,5 M de NaOH et un surfactant à 2% et est opéré en mode contre-courant avec recirculation des

effluents après précipitation. Un coût total de 292 \$/t de sol traité a été estimé pour l'exploitation de ce procédé.

Janin *et al.* (2012) ont extrait, quant à eux, plus que 94% du Cu à partir de déchets de bois traité, lors d'un procédé de lixiviation acide, en dix boucles fermés, de trois étapes de lixiviation et trois étapes de rinçage. La récupération du Cu a aussi été réalisée par électrodéposition avec un rendement de 80 à 90%. L'utilisation du mode contre-courant avec réutilisation des eaux a permis de réduire de 12 fois la consommation d'eau de procédé et de 86% la consommation en acide sulfurique. Conséquemment, cette pratique a réduit de 250 \$/t de bois traité à 89 \$/t le coût de décontamination du bois traité.

Lafond (2012) a montré que par rapport à un procédé sans recyclage des lixiviats et eaux de rinçage, le procédé de lixiviation acide à contre-courant avec traitement des lixiviats par précipitation avec NaOH, permet une économie de 32,9 m³ d'eau de procédé/tst, de 2 016 L H₂SO₄/tst et de 8 400 kg NaCl/tst. La réutilisation des lixiviats permet aussi une économie de 1 150 kg NaOH/tst. Le coût global du procédé incluant trois étapes de lixiviation (0,25 M H₂SO₄ + 4 M NaCl) et deux étapes de rinçage, a été établi à 200 \$/tst.

Pour sa part, Bisone (2012a) a obtenu une efficacité d'élimination de 85% du Cu et 86% du Zn, après cinq étapes successives d'extraction en mode contre-courant. Ces rendements sont similaires aux résultats obtenus par lixiviation conventionnelle sans contre-courant. Cependant, la lixiviation en mode contre-courant (sans traitement de lixiviat) utilise la moitié d'acide et huit fois moins d'eau. Le coût total approximatif pour le procédé de lixiviation en mode contre-courant est 440 \$/tst (si le Ca(OH)₂ est utilisé pour le traitement des lixiviats) et 390 \$/tst (si le

NaOH est utilisé). La différence de coût avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et NaOH est attribuable à la génération plus importante de boues métalliques dans le cas de l'utilisation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, suite à la formation de précipités secondaires (gypse : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le coût est largement plus élevé sans utilisation du mode contre-courant, soit entre 600 et 650 \$/tst.

Tableau 1.2 Avantages et inconvénients ainsi que, domaine d'application de quelques techniques de traitement des sols contaminés

Technologies	Domaines application	Avantages	Inconvénients	Références
Tamisage	Sols, sédiments de toute taille	Diminue le volume à traiter Simple Peu coûteux	Application limitée Efficacité et capacité sont fonction de l'appareil de tamisage	Mercier <i>et al.</i> (2007)
Flottation	Sols et sédiments inférieurs à 250 µm Composés inorganiques de nature métallique (Cu, Zn, Pb, <i>etc.</i>) Contaminants organiques à caractère hydrophobe (HAP, HCx, BPC, <i>etc.</i>) Surfaces des particules à séparer démontrant des propriétés hydrophobes de façon naturelle ou stimulés (ajout de réactifs chimiques appropriés appelés collecteurs)	Efficace Économique	Prétraitements requis (tamisage, répartition granulométrique et attrition) L'hydrophobicité de la substance contaminante est essentielle à l'application de la flottation L'influence du pH sur la flottation dépend de la nature de la substance contaminante ainsi que du collecteur utilisé	Mouton <i>et al.</i> (2010, 2009a, b) (Palakkeel Veetil, 2013) (Cauwenberg <i>et al.</i> , 1998a), (Cauwenberg <i>et al.</i> , 1998b) (Dermont <i>et al.</i> , 2010) (Mulleneers <i>et al.</i> , 2002)
Concentration gravimétrique (jig, table de Wilfley et spirale)	Sols et sédiments de 75 à 4 000 µm contaminés par des métaux Degré de libération élevée Les matériaux à séparer doivent habituellement présenter une différence de masse volumique de plus de 1 g/cm ³	Économique Efficace Utilise que l'eau comme agent de lavage Concept écologique Démarche de développement durable Possibilité de recycler les eaux de lavage pour un minimum de coût par rapport aux effluents acides Minimum de boue métallique	Efficacité parfois insuffisante N'est pas appropriée pour les particules fines (< 75 µm) Plus rentable pour les sols dont la teneur en sable de plus de 50 – 70% Un prétraitement (tamisage, attrition) est avantageux	Mercier (2000) Mercier <i>et al.</i> (2007) Laporte-Saumure <i>et al.</i> (2010) Bisone (2012) Palakkeel Veetil (2013) INRS-Géoressources et CRM (1997)

Séparation magnétique	Contaminants métalliques présentant des propriétés magnétiques élevées Taille des particules supérieure à 75 µm Dépend de la masse volumique des particules à séparer	Efficace Moyennement onéreuse	Les séparateurs à haute intensité présentent des coûts d'achat et d'opération très élevés Les séparateurs à basse intensité sont économiques mais ils ont souvent une efficacité limitée L'efficacité est fonction du degré de libération ou de la pureté des matériaux à séparer	Mercier <i>et al.</i> (2007) Mercier (2000) (Rikers <i>et al.</i> , 1998b)
Séparation électrostatique	Dans le sable plus avantageux que dans les sédiments ou les boues Taille des particules comprise entre 60 et 500 µm	Peut être utilisée suite aux autres techniques de séparation physique	Les matériaux à séparer doivent être parfaitement secs et ont une conductivité électrique élevée Les coûts reliés au séchage du matériel sont tels qu'ils rendent cette alternative peu intéressante Capacité faible	Rarement utilisée (PMET, 2013)
Lixiviation (agents chélatants, oxydants, tensioactifs)	Tous les types de sols	Efficace L'agent chélatant cause moins destruction de la structure de sol par rapport aux acides forts (ex : HCl) L'agent chélatant (ex : EDTA) peut être régénéré Les formes métalliques adsorbées peuvent être traitées	Souvent trop onéreux L'agent chélatant (ex : EDTA) peut poser une grave menace écologique s'il n'est pas recyclé ou détruit dans le procédé de lavage Potentiel de remobilisation des métaux lourds dans l'environnement	Reynier (2012) Bégum <i>et al.</i> (2012) Vaxevanidou <i>et al.</i> (2008) Reddy <i>et al.</i> (2000) Mulligan <i>et al.</i> (2001b) Rivero-Huguet <i>et al.</i> (2011)
Lixiviation acide	Sols et sédiments contaminés par des métaux	Souvent appliquée sur la fraction fine (< 125 µm) Du côté économique, les acides sont en général moins coûteux que les agents chélatant Très bonne efficacité pour Pb Les complexes	Moyennement onéreux Les propriétés physico-chimiques et microbiologiques des sols sont affectées La présence d'agents chimiques toxiques dans le sol ou la boue finale résiduelle peut être problématique Ils génèrent des effluents très acides nécessitant un traitement	Djedidi <i>et al.</i> (2005) Laporte-Saumure <i>et al.</i> (2010) Lafond (2012) (Nedwed <i>et al.</i> , 2000) (Masscheleyn <i>et</i>

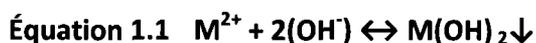
		<p>chlorométalliques peuvent être dissous</p> <p>Le sol traité peut être retourné vers le site;</p> <p>La récupération des métaux est possible</p> <p>Plus avantageux si les réactifs chimiques sont recyclés, détoxifiés ou non dangereux</p>	<p>supplémentaire et augmentant le coût de traitement</p> <p>Le traitement des boues récupérées et riches en métal peut être difficile</p> <p>Les agents chimiques impliqués peuvent causer d'autres problèmes environnementaux</p>	<p><i>al.</i>, 1999)</p> <p>Bassi <i>et al.</i> (2000)</p> <p>Mercier (2000)</p> <p>Wasay <i>et al.</i> (1998)</p>
Phytoremédiation	<p>Sols, eaux (de surface ou souterraines) contaminées, plus particulièrement, par des métaux lourds ainsi par des polluants organiques</p>	<p>Faible coût (exception, traitement pendant plusieurs années)</p> <p>Certains métaux peuvent être recyclés</p> <p>Les produits secondaires peuvent être valorisés</p> <p>Concept écologique</p> <p>Démarche de développement durable</p>	<p>Limité par la capacité des plantes (hyperaccumulatrices) à concentrer les métaux, efficacité souvent limitée</p> <p>Non rentabilité des entreprises la pratiquant</p> <p>Nécessite l'adaptation au climat</p> <p>Applicable à certains polluants seulement</p> <p>Pollution superficielle</p> <p>Longue durée de dépollution (quelques mois), qui demande plusieurs cycles de culture</p> <p>Transfert des contaminants dans la chaîne alimentaire par les animaux et les insectes</p>	<p>Baronie <i>et al.</i> (2000)</p> <p>Padmavathiamma <i>et al.</i> (2007)</p> <p>Raskin <i>et al.</i> (1997)</p> <p>Arthur <i>et al.</i> (2005)</p>

1.8 Traitement des effluents

De nombreux procédés ont été développés pour traiter les effluents chargés en métaux. Ces procédés permettent l'enlèvement et/ou la récupération des métaux toxiques, soit par précipitation (Bisone, 2012a, Blais *et al.*, 1999, Djedidi *et al.*, 2009, Lafond, 2012), coagulation et/ou floculation (Janin *et al.*, 2009), échange d'ions (Jui-jie *et al.*, 2010, Reynier, 2012), adsorption (Madhava Rao *et al.*, 2008, Sancey *et al.*, 2010) et électrodéposition (Adhoum *et al.*, 2004, Djedidi *et al.*, 2005, Janin *et al.*, 2009). Le choix d'une technologie doit être adapté aux caractéristiques spécifiques des effluents à traiter.

Entre ces différents procédés, la précipitation demeure généralement l'approche la plus commune et économique pour éliminer les métaux. Ces contaminants peuvent être précipités sous forme d'oxydes/hydroxydes, sulfures, carbonates ou phosphates (Blais *et al.*, 2008, Blais *et al.*, 1999, Levasseur *et al.*, 2005). Les agents précipitants utilisés sont très diversifiés, tels que NaOH, NH₄OH, CaO ou Ca(OH)₂ ou Mg(OH)₂, NaHCO₃, Na₂CO₃, FeS ou CaS, Na₂S ou NaHS.

La méthode de précipitation sous forme d'hydroxydes métalliques est la plus utilisée. L'Équation 1.1 illustre cette méthode de précipitation qui s'effectue par l'addition d'un réactif alcalin, tels que la chaux (CaO ou Ca(OH)₂), Mg(OH)₂, NaOH et NH₄OH (Bisone, 2012a, Djedidi, 2009, Lafond, 2012, Meunier *et al.*, 2002).



La Figure 1.1 montre un schéma simplifié d'un procédé de précipitation par l'hydroxyde de sodium (NaOH) comme agent de précipitation. Le procédé comprend la formation de boues métalliques et leur séparation S/L par décantation.

Dans le cas d'effluents très acides contenant des concentrations élevées de sulfates, la précipitation des métaux dissous par l'intermédiaire des agents alcalins tel que l'hydroxyde de calcium (la chaux hydratée) produit des précipités secondaires ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Bisone, 2012a). Cela augmente considérablement la quantité de résidus métalliques à gérer augmentant ainsi le coût de transport et de disposition (Blais, 2012, Janin *et al.*, 2012).

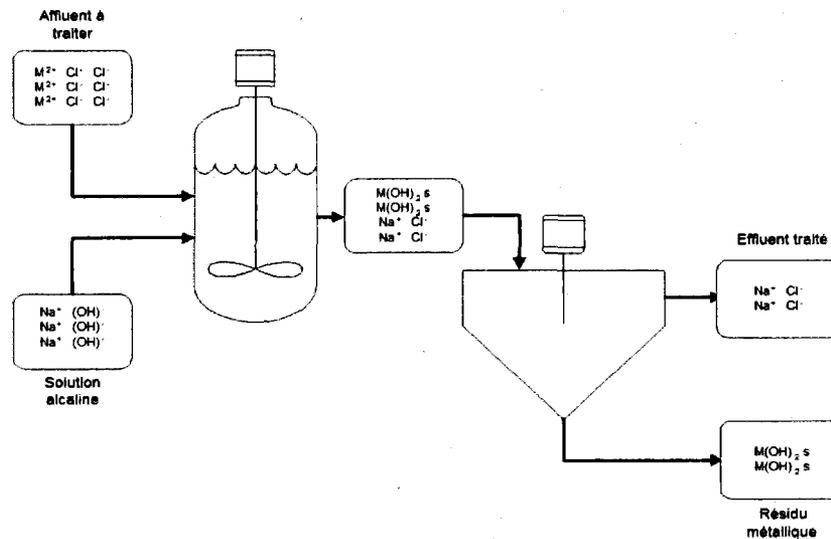


Figure 1.1 Schéma simplifié du procédé d'enlèvement des métaux par précipitation sous forme d'hydroxydes

De plus, ces précipités non-désirés ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) causent la déstabilisation, dans certains cas, de précipités primaires métalliques via la formation des colloïdes, qui rendent difficile la séparation S/L (Blais *et al.*, 1999). Si possible, il est donc recommandé pour le traitement de ce type d'effluent d'utiliser des réactifs alcalins comme le NaOH ou le NH_4OH ne produisant pas de précipités secondaires (Na_2SO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sont très solubles). Par contre, le traitement à la chaux est souvent la méthode recommandée lorsqu'un recyclage des métaux n'est pas souhaité et ce, en raison du faible coût de la chaux.

Le Tableau 1.3 présente les valeurs de constantes de produits de solubilité (pKs) de quelques hydroxydes métalliques (Djedidi, 2009). La séparation et la concentration des métaux solubles sous forme d'hydroxydes peuvent être sélectives. Ainsi, la plupart des métaux (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn) précipitent à un pH > 6-7, permettant la séparation des ions ferrique (Fe^{3+}) qui précipitent à pH < 5 (Couillard *et al.*, 1992).

La précipitation des métaux par les sulfures (Équation 1.2) ou par les carbonates (Équation 1.3) est une alternative efficace au traitement par les hydroxydes. Cette méthode s'effectue en utilisant comme agents de précipitation, CaS, FeS, NaHS et Na_2S pour les sulfures (Lewis *et al.*, 2006) et Na_2CO_3 et CaCO_3 pour les carbonates (Djedidi, 2009).

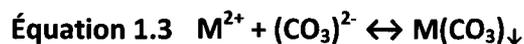


Tableau 1.3 Constantes des produits de solubilité des hydroxydes métalliques

Métaux	État d'oxydation	Réactions	pK _s
Aluminium	(3+)	$\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{alpha}) \leftrightarrow 3 \text{OH}(-) + \text{Al}(3+)$	33,5
Antimoine	(3+)	$\text{Sb}(\text{OH})_3 \leftrightarrow 3 \text{OH}(-) + \text{Sb}(3+)$	49,1
Cadmium	(2+)	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2 \text{OH}(-) + \text{Cd}(2+)$	13,6
Calcium	(2+)	$\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{portlandite}) \leftrightarrow 2 \text{OH}(-) + \text{Ca}(2+)$	5,3
Cuivre	(1+)	$\text{Cu}(\text{OH}) \leftrightarrow \text{OH}(-) + \text{Cu}(+)$	14,7
	(2+)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2 \text{OH}(-) + \text{Cu}(2+)$	18,6
Fer	(2+)	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2 \text{OH}(-) + \text{Fe}(2+)$	15,1
	(3+)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow 3 \text{OH}(-) + \text{Fe}(3+)$	37,4
Plomb	(2+)	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2 \text{OH}(-) + \text{Pb}(2+)$	16,1
Manganèse	(2+)	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2 \text{OH}(-) + \text{Mn}(2+)$	12,7
Nickel	(2+)	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2 \text{OH}(-) + \text{Ni}(2+)$	14,7
Étain	(2+)	$\text{Sn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2 \text{OH}(-) + \text{Sn}(2+)$	28,1
Zinc	(2+)	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \leftrightarrow 2 \text{OH}(-) + \text{Zn}(2+)$	15,7

Les sulfures métalliques montrent des solubilités inférieures à celles des hydroxydes. Par contre, la majorité des carbonates ont une plus grande solubilité que les hydroxydes métalliques. Dans le cas de traitement des effluents acides et pour éviter le dégagement de gaz toxique (H_2S), une première neutralisation par une base (NaOH) avant l'ajout des sels de sulfures sera nécessaire. Toutefois, la précipitation des métaux par les sulfures présente des avantages par rapport à la précipitation des métaux par les hydroxydes : 1) bonne sélectivité de la précipitation; 2) pour des temps de rétention hydrauliques (TRH) assez faible, les taux d'enlèvement des métaux obtenus sont élevés; 3) en générale les propriétés d'épaississement et de déshydratation des boues générées sont meilleures que celles des boues d'hydroxydes; 4) il est possible de récupérer les métaux de base par traitement des sulfures métalliques dans les fonderies (Djedidi, 2009).

Par addition de sels ou de minéraux de phosphate (apatite et hydroxyapatite), il est possible d'enlever les métaux divalents en solution par la formation de phosphates métalliques insolubles selon l'Équation 1.4. Cette méthode est toutefois rarement pratiquée. Généralement, la solubilité des phosphates métalliques est inférieure à celle des hydroxydes.

Le Tableau 1.4 illustre d'ailleurs les valeurs des Kps de quelques produits métalliques obtenus lors de la précipitation de métaux divalents (Blais et *al.*, 1999).

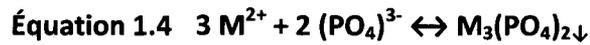


Tableau 1.4 Constantes des produits de solubilité (pKs) des composés métalliques obtenus lors de la précipitation de métaux divalents

Métaux	Hydroxyde	Carbonate	Sulfure	Phosphate
Cadmium	13,6	12,0	26,1	32,6
Cuivre	18,6	11,5	35,2	36,9
Fer	15,1	10,2	17,2	36,0
Plomb	16,1	13,1	27,0	23,8
Manganèse	12,7	10,6	9,6	25,4
Nickel	14,7	6,9	25,7	31,3
Zinc	15,7	10,3	24,3	35,4

La coagulation/floculation peut être associée à la précipitation chimique pour améliorer les caractéristiques de déshydratation des floccs métalliques générés (Blais, 2012). Des agents de coagulation comme les sels d'aluminium et de fer ferrique sont souvent ajoutés pour favoriser la séparation S/L (Janin et *al.*, 2009). Le chlorure ferrique, en tant qu'agent coagulant, est

largement utilisé dans le traitement des eaux (Levasseur *et al.* 2005). Il faut généralement avoir recours à un polymère (organique ou anionique ou cationique) lors de la floculation pour favoriser l'agglomération des floccs (Lafond, 2012, Levasseur *et al.*, 2005). La hausse de la taille et de la masse des particules favorise leur décantation, donc la séparation des particules sera facilitée (Blais *et al.*, 1999). Également, la présence d'ions ferriques (Fe^{+3}) avec une concentration élevée d'ions hydroxyde (OH^-) permettrait de former des floccs d'hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) sur lesquels s'adsorbent (ou co-précipitent) une partie des métaux en solution (Marchioretto *et al.*, 2005).

Généralement, la déshydratation mécanique des boues est réalisée par décantation, suivie par centrifugation ou filtration (filtre-press). Le comportement des suspensions métalliques vis-à-vis des séparations mécaniques S/L a été bien étudié par les travaux de Djedidi (2009).

Au cours des dernières années, les pressions exercées par les diverses réglementations et législations concernant le rejet des effluents contaminés en métaux ont encouragé l'optimisation du recyclage et de la gestion des effluents, impliquant une avenue plus écologique.

Le Tableau 1.5 illustre d'ailleurs les normes de rejet dans le réseau d'égout ou dans le cours d'eau de la ville de Québec (Règlement RVQ 416, 2013). Cette approche a permis de réduire significativement les volumes d'effluents rejetés, ainsi que les concentrations en métaux appliquées à l'environnement.

Tableau 1.5 Normes de rejet (concentrations maximales) dans un réseau d'égout ou dans un cours d'eau de la ville de Québec (Règlement RVQ 416, 2013)

Paramètres	Réseaux d'égout (mg/L)	Cours d'eau (mg/L)
Arsenic	1	1
Benzène	0,5	0,5
Cadmium	2	0,1
Chlorure	-	1 500, exprimés en Cl
Chrome	5	1
Composés phénoliques	1	0,02
Cuivre	5	1
Cyanures oxydables par chloration	2, exprimés en CN	-
Cyanures totaux	10	0,1
Étain	5	1
Éthylbenzène	0,5	0,4
Mercure	0,05	0,001
Nickel	5	1
Plomb	2	0,1
Sulfate	-	1 500
Sulfures totaux	5, exprimés en S	1, exprimés en S
Toluène	0,5	0,5
Xylène	0,5	0,5
Zinc	10	1

1.9 Hypothèses de travail et objectifs de recherche

1.9.1 Hypothèses et objectif principal

Il a été démontré à petite échelle que la partie fine des sols des buttes de tir peut être traitée efficacement par un procédé de lixiviation chimique contre-courant (Lafond, 2012). Le présent travail cherche à valider que le passage à l'échelle pilote en réacteur de 20 L en recirculant l'eau et en opérant la précipitation des métaux ne diminue pas les rendements et qu'il est possible

de façon pratique d'opérer ce procédé qui pourraient par la suite être automatisé lors de l'application à grande échelle.

Pour traiter la problématique de contamination aux métaux lourds (Cu, Pb, Sb, Zn) des sols de champs de tir, la fraction grossière ($> 125 \mu\text{m}$) a été traitée avec succès par des procédés physiques (Laporte-Saumure et *al.*, 2010). De sa part, Lafond (2012) a développé un procédé chimique qui a permis de proposer des solutions, à l'échelle laboratoire, pour le traitement chimique adéquat de la fraction fine ($< 125 \mu\text{m}$) des sols des buttes de tir avec un rendement satisfaisant et à un coût acceptable. Par la suite, ce travail visait également à estimer la faisabilité technico-économique de ce procédé chimique, à plus grand échelle, pour traiter la fraction fine ($< 125 \mu\text{m}$) des sols de buttes de tir contaminés par les métaux.

1.9.2 Objectifs spécifiques

Les objectifs spécifiques du projet de recherche peuvent être définis ainsi:

- Caractériser les sols pollués de deux sites (Batoche et Normandie) de la base militaire de Valcartier dans une perspective de décontamination (caractérisation élémentaire, étude granulochimique);
- Comparer l'efficacité de différents agents de lixiviation (H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, HCl et $\text{HCl} + \text{NaCl}$, NaOH) pour l'extraction des métaux (Cu, Pb, Sb et Zn) de la fraction fine des sols de buttes de tir;
- Étudier l'applicabilité, à l'échelle du pilote de laboratoire, du procédé de lixiviation en mode contre-courant avec traitement des lixiviats et recirculation des eaux de procédé;

- Évaluer la disponibilité et les risques de lixiviation (tests TCLP, SPLP et eau neutre) des métaux résiduels dans les sols décontaminés de sites de buttes de tir;
- Préparer un bilan massique et réaliser une étude technico-économique du procédé.

2 MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Échantillonnage et tamisage des sols

Les sols ont été échantillonnés sur les sites de buttes de tir Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier (Québec, Canada) en juillet 2011, à une profondeur entre 0 et 30 cm. Afin de réaliser les tests désirés, les sols ont été tamisés sur différents tamis Sweco™ à 1 mm, 0,5 mm et 0,125 mm. Le tamisage a permis de récupérer quatre fractions: < 125 µm (fraction utilisée lors de ces travaux) et trois autres (> 1 000 µm, 500-1 000 µm et 125-500 µm) qui ont été regroupées pour former la fraction > 125 µm.

2.2 Caractérisation des sols

La fraction fine < 125 µm des sols a été utilisée pour déterminer les teneurs (mg/kg) des différents éléments constituant les sols des deux buttes de tir. Les sols de cette fraction ont subi une digestion pour ensuite être analysés à l'ICP-AES pour leur contenu en Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si et Zn. Les teneurs en carbone organique et inorganique ont aussi été déterminées dans les laboratoires de l'INRS. La capacité d'échange cationique (CEC), le pH, les teneurs (kg/ha) de Ca, P, K et Mg ont été déterminés par la compagnie Agri-direct (Laboratoire d'analyse certifié ISO/CEI 17025, Montréal, QC, Canada).

2.3 Étude granulométrique des sols

Pour établir la répartition massique des différentes fractions de sols, 27 kg de chaque sol de 0-30 cm ont été tamisés avec des tamis de différentes dimensions (25, 4, 2, 1, 0,5, 0,25 et 0,125 mm). Une fois les sols répartis, toutes les masses ont été séchées à 105°C de manière à connaître le poids sec de chaque fraction et la répartition massique (%) de chaque fraction granulométrique. Les sols des différentes fractions ont ensuite été broyés, puis digérés avant d'être analysés à l'ICP-AES pour déterminer les teneurs en Cu, Pb, Sb et Zn.

Les fractions < 125 µm ont également été analysées à l'aide d'un granulomètre laser (Partica Laser Scattering LA-950V2 – Laser Particle Size Analyzer, Japon (Tokyo), ATS Burlington en Ontario). Contrairement au tamisage, la méthode d'analyse par utilisation de l'appareil à faisceau lasers produit uniquement des résultats d'analyse granulométrique sans séparer l'échantillon analysé en fraction (INRS-Géoresources et CRM, 1997).

2.4 Traitement par lixiviation chimique

Traiter le sol par lixiviation chimique consiste principalement à le faire réagir dans un réacteur agité et pour un temps donné, avec une solution lixiviante appropriée afin de mettre les métaux en solution, les enlevant ainsi du sol contaminé.

Tous les essais de traitement par lixiviation chimique ont été réalisés sur la fraction < 125 µm des deux sols des buttes de tir Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier.

Pour le procédé acide, la solution lixiviante utilisée est un mélange d'acide sulfurique (H₂SO₄) à une concentration désirée et de chlorure de sodium (NaCl) à 4 M. Le traitement consistait en trois étapes de lixiviation de 1 h, suivies d'une étape de rinçage de 15 min, à température

ambiante (20°C). Le ratio solide/liquide a été fixé de manière à avoir une densité de pulpe de 10% (p/p). Les essais ont été réalisés en triplicata avec des masses initiales de 2 kg de sol. Le sol à traiter a d'abord été mélangé à 20 kg de la solution lixivante. La lixiviation a été effectuée dans un réacteur en polypropylène de 25 L (diamètre 30 cm, hauteur 44 cm) de capacité muni d'un agitateur mécanique (Lightnin EV1 P25, AXFLOW, New York, NY, États-Unis) équipé d'une hélice de type axiale (diamètre 6 cm) en acier inoxydable tournant à 1 350 tours/min. Après une heure d'agitation, les sols traités ont été séparés de la fraction liquide par décantation, puis ont été replacés dans le réacteur, pour subir les autres étapes de lixiviation en milieu acide.

Des mesures de pH et de potentiel d'oxydo-réduction (POR) ont été prises au début et à la fin de tous les essais. Des échantillons de 20 mL ont été prélevés de chaque lixiviat et filtrés sous vide sur des filtres de type Whatman 934-AH (porosité 1,5 µm). Les filtrats ont été acidifiés (5% HNO₃) et conservés pour l'analyse à l'ICP-AES.

Avant l'essai mais également après chaque étape de lixiviation et chaque étape de rinçage, une petite quantité de sol au fond du réacteur a été récupérée. Chaque échantillon de sol a été rincé avec une quantité équivalente d'eau, afin de minimiser la quantité de NaCl. Après rinçage, la séparation S/L a été réalisée par centrifugation. Les échantillons de sol récupérés après centrifugation ont été séchés, broyés, digérés et analysés par ICP-AES.

2.4.1 Optimisation de la concentration d'acide sulfurique

L'efficacité du procédé de lixiviation a été évaluée dans les conditions de lixiviation décrites précédemment et en présence de quatre concentrations différentes d'acide sulfurique (0,0625, 0,125, 0,25 et 0,5 M H_2SO_4) et de 4 M NaCl.

2.4.2 Effet de la durée de lixiviation

Après avoir optimisé la concentration d'acide sulfurique, des essais de lixiviation ont été menés avec des temps de réaction de 1 h et 4 h et ce, dans les conditions de lixiviation présentées ci-dessus.

2.4.3 Sélection des réactifs de lixiviation

Des essais de lixiviation ont été réalisés dans les conditions décrites précédemment, mais en utilisant différentes combinaisons de réactifs de lixiviation, soit 0,25 M HCl, 0,25 M HCl + 4 M NaCl, 0,25 M H_2SO_4 , 0,25 M H_2SO_4 + 4 M NaCl.

2.4.4 Lixiviation en milieu basique

Afin d'étudier la lixiviation en milieu basique, des essais de lixiviation chimique ont été réalisés dans les conditions opératoires décrites préalablement, mais cette fois en présence de différentes concentrations d'hydroxyde de sodium, soit 0,125 M, 0,25 M, 0,5 M et 1 M NaOH.

2.5 Optimisation de la décantation des sols traités

Au cours des premiers essais, différents tests de décantation ont été réalisés sur la fraction < 125 µm du sol de la butte de tir Batoche, afin d'optimiser la séparation par décantation des deux phases solide (sol) et liquide (surnageant). Des tests de coagulation/floculation ont été menés en présence de divers agents coagulants et de flocculants (polymères cationiques ou anioniques) et dans différents bassins de décantation. La qualité de séparation a été déterminée visuellement (formation de floccs, clarté du surnageant) et par la mesure des matières en suspension (MES) dans la fraction liquide. Une solution aqueuse de 1 g/L de polymère (Ciba Specialty Chemicals Canada, Mississauga, Ontario, Canada) a d'abord été préparée. Le Tableau 2.1 montre les noms et les caractéristiques des différents polymères testés.

Dans un bécher de 2 L de capacité, à 1 L d'eau on ajout 1 g du polymère et on agite vigoureusement pendant 60 min avec un barreau magnétique. Ce polymère fut utilisé à 0,01, 0,02 et 0,04 M lors de la décantation de 1 h. Pour l'agent coagulant, le chlorure ferrique FeCl_3 (g) (concentration en Fe 11% p/p), fut utilisé à 0,01, 0,02 et 0,04 g/L. Les tests de décantation ont été réalisés avec différents volumes du lixiviat, soient de 100 mL, 1 L et 15 L et dans différents contenant de décantation. Les premiers tests ont été réalisés dans des éprouvettes de 100 mL ou dans des cônes d'Imhof de 1 L de capacité. Ensuite, dans une colonne de décantation (colonne cylindrique de diamètre 12,5 cm et de longueur 162 cm) et, enfin, un décanteur lamellaire a été utilisé (échelle laboratoire, longueur 23 cm, largeur 21 cm, de hauteur 32 cm, 14 lamelles, surface totale de décantation 0,44 m² et le volume total 16,6 L). Ce dernier présente des lamelles disposées parallèlement afin d'augmenter la surface de

décantation. Ces lamelles sont disposées de manière oblique de façon à permettre le glissement des matières sédimentées vers le fond du décanteur.

Tableau 2.1 Nom et caractéristiques des polymères testés

Famille	Nom	Poids moléculaire	Densité de charge
Anionique	Magnafloc 10	Très bas	Moyen
Cationique	CMX 123	-	-
Cationique	LPM 9511	Moyen	Haut
Cationique	Zetag 7563	Moyen	Moyen
Anionique	Magnafloc 919	Haut	Haut
Anionique	Magnafloc 1011	Moyen	Haut
Anionique	Magnafloc 3105	Très bas	Moyen
Cationique	Zetag 7565	Haut	Bas
Cationique	Zetag 7654	-	Haut
Cationique	Zetag 7587	Moyen	Haut

2.6 Traitement des lixiviats métalliques

Les lixiviats des différents essais réalisés avec les sols des buttes de tir Batoche (587 L de lixiviat) et Normandie (382 L de lixiviat) ont été récupérés dans deux grands réservoirs contenant. Une solution de NaOH à une concentration de 200 g/L a d'abord été préparée. Des volumes de 500 mL de la solution de NaOH ont été ajoutés successivement aux lixiviats présents dans les deux réservoirs avec un temps d'attente de 3 min avant de mesurer le pH et, ainsi de suite, jusqu'à l'obtention d'un pH = 9. Des échantillons de lixiviat de 20 mL ont été prélevés et filtrés sur membrane Whatman 934-AH à toutes les différentes unités de pH. Les échantillons ont été acidifiés avec 5% HNO₃ et les métaux ont été déterminés par ICP-AES.

La séparation entre les phases solide et liquide a été effectuée après une nuit de décantation. Les surnageants ont été pompés et les boues ont été déshydratées à l'aide d'un filtre-presse (Polypress Star filter, modèle ECR6-470Q, dimension 470 mm, capacité 1 pi.cu. possibilité d'expansion à 2 pi.cu., une seule des six chambres de filtration a été utilisée).

2.7 Procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

La lixiviation des métaux à contre-courant comprenait trois étapes de lixiviation et une étape de rinçage et ce, pour un total de quatorze cycles de traitement (14 batch de sols traités). Les essais ont été réalisés dans les conditions décrites précédemment avec une concentration de 0,125 M H_2SO_4 et 4 M NaCl.

Trois étapes de lixiviation et une étape de rinçage (cycle 1) ont d'abord été effectuées lors de la première série. Les lixiviats ont été identifiés et gardés pour effectuer une deuxième (boucle 2 deuxième lot de sol à traiter), une troisième (boucle 3), une quatrième (boucle 4) et, ainsi de suite, jusqu'à une quatorzième (boucle 14) série de lixiviation. Ce qui est appelé boucle correspond en fait au traitement d'une nouvelle quantité de sol. Afin de réaliser la deuxième série de lixiviation (boucle 2), le surnageant obtenu lors de la deuxième étape de lixiviation de la première série a été utilisé pour la solubilisation des métaux de la première étape de la deuxième série de lixiviation. Le volume requis de solution lixivante (0,125 M H_2SO_4 + 4 M NaCl) a été ajouté à la solution pour obtenir une masse totale de 20 kg. Par la suite, le surnageant obtenu lors de la troisième étape de lixiviation de la première série a été utilisé pour la solubilisation des métaux de la deuxième étape de la deuxième série de lixiviation. Le volume requis de solution lixivante a ensuite été ajouté pour compléter la masse à 20 kg. Le

surnageant obtenu lors de la première étape de lixiviation de la première série a été ensuite précipité, à $\text{pH} = 9$, avec une solution de NaOH de 200 g/L et le surnageant a été utilisé pour la lixiviation de la troisième étape de la deuxième série de lixiviation. De même pour la troisième série.

Pour la quatrième série, le même processus a été suivi mais le surnageant de la lixiviation de la première étape de la troisième série a été précipité à $\text{pH} = 2$. Pour la cinquième série, le même processus a été utilisé mais le surnageant de la lixiviation de la première étape de la quatrième série a été précipité à $\text{pH} = 7$.

Pour l'étape de rinçage, des masses de 13,0, 4,0, 4,0, 4,0 et 5,0 kg d'eau propre ont été utilisées pour les cycles 1 à 5, respectivement. Les surnageants obtenus lors de l'étape de rinçage des cinq premières séries ont été mis dans un même réservoir. Pour la sixième série de lixiviation (boucle 6), le surnageant obtenu lors de la deuxième étape de lixiviation de la cinquième série a été utilisé pour la solubilisation des métaux de la première étape de la sixième série de lixiviation. Le volume requis des eaux de rinçage accumulées dans le réservoir lors des cinq premiers cycles, a été ajouté à la solution du sol pour obtenir une masse totale de 20 kg. Aussi, des quantités de NaCl (g) et de H_2SO_4 (mL) ont été ajoutées à la solution pour ajuster une concentration de 4 M et 0,125 M, respectivement. Par la suite, le surnageant obtenu lors de la troisième étape de lixiviation de la cinquième série a été utilisé pour la solubilisation des métaux de la deuxième étape de la sixième série de lixiviation. Le volume requis des eaux de rinçage accumulées dans le réservoir lors des cinq premiers cycles, a été ajouté à la solution du sol pour obtenir une masse totale de 20 kg. Aussi des quantités de NaCl (g) et de H_2SO_4 (mL) ont été ajoutées à la solution pour ajuster à une concentration de 4 M et 0,125 M, respectivement.

Le surnageant obtenu lors de la première étape de lixiviation de la cinquième série a été ensuite précipité, à pH = 7, avec du NaOH (200 g/L) et le surnageant a été utilisé pour la lixiviation de la troisième étape de la sixième série de lixiviation. Pour l'étape de rinçage, une masse de 6,0 kg d'eau propres a été utilisée et le surnageant récupéré a été mis dans le même réservoir des eaux de rinçage. Ainsi, neuf cycles de traitement ont été réalisés en utilisant les surnageants obtenus lors des boucles précédentes en suivant le même processus que pour la sixième série (soit la précipitation à pH 7).

Au total, 14 cycles de lixiviation ont été réalisés selon la procédure décrite ci-dessus. Après chacune des séries de lixiviation, le sol restant à la fin du processus a été quantifié et un échantillon a été prélevé pour déterminer les solides totaux (ST) (%) et conservé afin d'en déterminer les teneurs en métaux. Des mesures de pH et de POR ont été prises au début et à la fin de toutes les étapes de lixiviation et de rinçage.

2.8 Test de disponibilité chimique

Afin d'étudier la disponibilité chimique des métaux dans le sol, deux tests ont été effectués en triplicata sur les sols de la buttes de tir Batoche, soit le test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) et le test à l'eau neutre. Ces tests ont été réalisés sur des sols avant traitement ainsi que sur des sols traités avec trois étapes de lixiviation et une étape de rinçage, à contre-courant, avec traitement des lixiviats par précipitation à pH = 7 avec NaOH. Les concentrations en métaux lixiviés dans le cadre de test TCLP ont été comparées aux limites définies pour déterminer la dangerosité potentielle des déchets (Mercier, 2012). Des concentrations supérieures aux limites indiquent que la matière doit être considérée comme une matière dangereuse.

2.8.1 Test TCLP

Ce test simule la libération de métaux dans un environnement similaire que celui d'un site d'enfouissement sanitaire régulier. Aux États-Unis et au Québec ce test est reconnu comme test standard et réglementaire utilisé pour qualifier un déchet de dangereux ou non. La méthode est décrite dans (USEPA, 1992).

Dans le cadre de ce test, les particules doivent avoir un diamètre inférieur à 1 mm (broyage si requis). On doit d'abord transférer, dans un bécher de 500 mL, une masse de 5 g de solide humide filtré. Ensuite, on ajoute au bécher 96,5 mL d'eau millipore, avec un verre de montre on couvre le bécher et on agite doucement pendant 5 min avec une barre magnétique. Si le pH < 5,0 on utilise le fluide d'extraction no. 1 et si le pH > 5,0 on ajoute 3,5 mL de HCl 1 M. Par la suite, on mélange vigoureusement le bécher déjà couvert avec un verre de montre, on

chauffe à 50°C et on garde cette température pour 10 min. Après, on note le pH de mélange refroidi à température ambiante. Si le $\text{pH} < 5,0$, on utilise le fluide d'extraction no. 1. Si le $\text{pH} > 5,0$ on utilise le fluide d'extraction no. 2.

À 500 mL d'eau millipore on ajoute 5,7 mL d'acide acétique glacial et 64,3 mL de NaOH 1 M et on dilue à 1 L, pour réaliser le fluide d'extraction no. 1. Pour réaliser le fluide d'extraction no. 2 on dilue 5,7 mL d'acide acétique glacial dans 1 L d'eau millipore.

Après avoir préparé la solution d'extraction, le test de lixiviation est réalisé avec un ratio sol/fluide de 1/20. Ces solutions ainsi obtenues sont ensuite placées dans un appareil de rotation de type tête en haut, tête en bas, pour une durée totale de 18 ± 2 h, à 30 tours par minute. À la fin du test, des volumes de 20 mL ont été prélevés et filtrés sur des membranes Whatman GF/F. Les filtrats ont été acidifiés avec 5% HNO_3 et conservés pour les analyses de métaux à l'ICP-AES.

2.8.2 Test à l'eau

Dans le cas où les sols seraient, accidentellement, mis en contact avec des pluies ou des eaux naturelles et afin d'évaluer le potentiel de lixiviation des métaux, un test simple de lixiviation a aussi été appliqué sur les sols avant et après traitement. Pour réaliser ce test, un ratio solide/liquide de 1/20 de sol et d'eau millipore a été utilisé. De même que le test TCLP, les solutions alors obtenues ont été placées dans un appareil de rotation à 30 tours par minute pour une durée totale de 18 ± 2 h. À la fin du test, des volumes de 20 mL ont été prélevés et filtrés sur des membranes Whatman GF/F. Les filtrats ont été acidifiés avec 5% HNO_3 et conservés pour les analyses de métaux à l'ICP-AES.

2.9 Mesures analytiques

Les mesures de pH et de potentiel d'oxydoréduction (POR) sur les lixiviats ont été réalisées avec un pH-mètre Accumet Research modèle AR 25 Dual Channel pH/Ion meter de Fisher Scientific (Nepean, ON, Canada). L'appareil était équipé d'une double jonction avec électrode de pH Ag/AgCl de marque Cole Parmer (Cole Parmer Instrument, Anjou, QC, Canada) et une électrode POR de marque Cole Parmer, modèle platinum band, testée avec une solution de quinhydrone (Sigma Chemical Co., St. Louis, MI, États-Unis). Le POR est une grandeur empirique exprimée en millivolts (mV) ou en volt (V) qui indique la capacité d'une espèce chimique d'acquérir des électrons et, par conséquent, être réduite.

Les solides totaux (ST) ont été mesurés selon le protocole 2540B de l'APHA (1999). Les matières en suspension (MES) ont été mesurées suivant la méthode 2540D (APHA, 1999) avec des membranes Whatman 934-AH de 1,5 µm de porosité.

La méthode de digestion 3030I décrite dans (APHA, 1999) a été utilisée pour la minéralisation complète des échantillons de sols. Des masses de 0,5 g de sol ont été digérées dans des tubes à essai. La digestion a été effectuée avec un volume de 1,5 mL d'acide nitrique concentré (HNO_3) pendant 2 h à température ambiante. Un volume de 4,5 mL d'acide chlorhydrique (HCl) a ensuite été ajouté pendant 1 h à température ambiante. Les tubes à essai étaient ensuite placés dans un bloc chauffant à 90°C (augmentation progressive) en vérifiant le premier quart d'heure qu'il n'y a pas de débordement. Les échantillons ont été laissés une nuit à sécher. Le lendemain, respectivement, 0,5 mL et 1,5 mL de HNO_3 et de HCl ont été ajoutés et les parois du tube ont été rincées avec 10 mL d'eau distillée. Les tubes ont été de nouveau chauffés pendant

1 h à 90°C. Pour finir, le contenu du tube à essai a été récupéré dans une éprouvette et a été complété à 50 mL avec de l'eau distillée qui a servi de liquide de rinçage du tube à essai. Pour chaque série d'échantillons, un échantillon certifié (CNS 392-050, N° 011295, Resource Technology Corporation (RTC), 2931 Soldier Springs Road Laramie, WY 82070, www.RT.Corp.Com) a été digéré afin de contrôler la qualité de la digestion effectuée.

Les éléments (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Se et Zn) ont été analysés par un spectromètre d'émission atomique à couplage d'une torche à plasma (marque Varian, modèle Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES, Palo Alto, CA, États-Unis) selon la méthode 6010B (APHA, 1999). Des contrôles de qualité ont été effectués en analysant des échantillons liquides certifiés (multi-elements standard, Catalogue No. C00-061-403, SCP Science, Lasalle, QC, Canada).

2.10 Étude technico-économique du procédé de décontamination

Un modèle a été élaboré sur le chiffrier Microsoft Excel afin d'évaluer l'économie du procédé de décontamination des sols. Ce modèle donne une estimation des coûts du procédé une fois appliqué à l'échelle industrielle, ce qui permet d'en évaluer le potentiel commercial (Blais, 2012).

Le modèle est débuté par un schéma, qui doit comprendre l'ensemble des étapes de la filière et identifier tous les intrants et extrants du procédé. Les intrants comprennent, entre autres, le sol à traiter, l'eau de procédé, les produits chimiques, *etc.* Les extrants incluent le sol traité, les effluents finaux, les boues métalliques, *etc.* Il est aussi important d'identifier sur le schéma les solutions et solides recirculés à l'intérieur du procédé.

Le modèle utilise les paramètres opératoires décrits dans les essais et les conditions d'exploitation et de marché fixées lors des simulations. Une capacité de traitement de 50 t de sol traité par jour pour 315 jours d'opération (capacité annuelle de 15 750 t de sol traité) a été utilisée pour l'évaluation du coût d'exploitation de la technologie de décontamination des sols.

Le modèle considère les coûts directs (matériaux bruts, main d'œuvre, électricité, eau, gestion des déchets, carburants, entretien et réparation, *etc.*). Il estime également les coûts indirects et généraux, tels que les dépenses d'administration, les avantages sociaux, assurances, taxes, coûts liés au marketing et ventes et à la recherche et développement. L'amortissement et les flux liés au financement sont aussi calculés (Blais, 2012).

3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Caractérisation des sols

3.1.1 Sols de buttes de tirs de Batoche et Normandie

Le Tableau 3.1 présente les teneurs en différents éléments constituant les sols de 0-30 cm des buttes de tir Batoche et de Normandie de la base militaire de Valcartier, échantillonnés en juillet 2011. Certains éléments essentiels comme Al, Fe, Na, Ca, K et Mg sont très abondants, alors que d'autres métaux (As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn) sont présents à diverses concentrations et proviennent, pour la plupart, des munitions utilisées pour les exercices de tirs. Le Pb est le principal composant de la balle. En fait, selon Laporte-Saumure *et al.* (2010) un alliage Pb-Sb, dont 93,1 à 85,5% Pb et 1,9 à 9,5% Sb, forme le noyau de la balle (95%), alors que la partie externe des balles est composée d'un alliage de Cu-Zn (5%).

Tableau 3.1 Teneurs des différents éléments constituant la fraction fine (< 125 µm) des sols de 0-30 cm des buttes de tir Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier (échantillonnés en juillet 2011)

Éléments	Batoche (mg/kg)	Normandie (mg/kg)
Al	19 400 ± 400	22 900 ± 8 200
As	3,80 ± 0,10	5,00 ± 1,00
B	44,0 ± 1,44	32,0 ± 2,57
Ba	36,7 ± 1,04	33,0 ± 11,0
Ca	4 980 ± 160	5 170 ± 500
Cd	0,05 ± 0,01	0,22 ± 0,10
Co	9,30 ± 0,40	9,27 ± 1,25
Cr	46,0 ± 28,0	27,0 ± 24,0
Cu	624 ± 189	1 020 ± 370
Fe	36 500 ± 900	36 800 ± 3 600
K	1 230 ± 67,0	1 040 ± 240
Mg	2 720 ± 90,5	2 270 ± 260
Mn	333 ± 14,6	234 ± 25,3
Mo	2,20 ± 0,60	3,40 ± 1,30
Na	411 ± 48,6	490 ± 116
Ni	9,20 ± 0,40	8,00 ± 2,20
P	1 730 ± 59,5	2 550 ± 240
Pb	5 490 ± 1 690	5 980 ± 2 110
S	249 ± 3,55	381 ± 151
Sb	212 ± 61,2	294 ± 64,5
Se	13,0 ± 2,95	13,0 ± 5,30
Si	542 ± 62,7	655 ± 207
Zn	144 ± 27,9	180 ± 48,8

Comme le montre la Figure 3.1, les concentrations de Pb et de Sb dans les particules fines des deux sols (12 échantillons ont été pris de chaque sol pollué, Batoche et Normandie, après tamisage les sols ont été étalés pour homogénéiser la prise des 12 échantillons), varient proportionnellement, avec un ratio Sb/Pb de 4 à 6%.

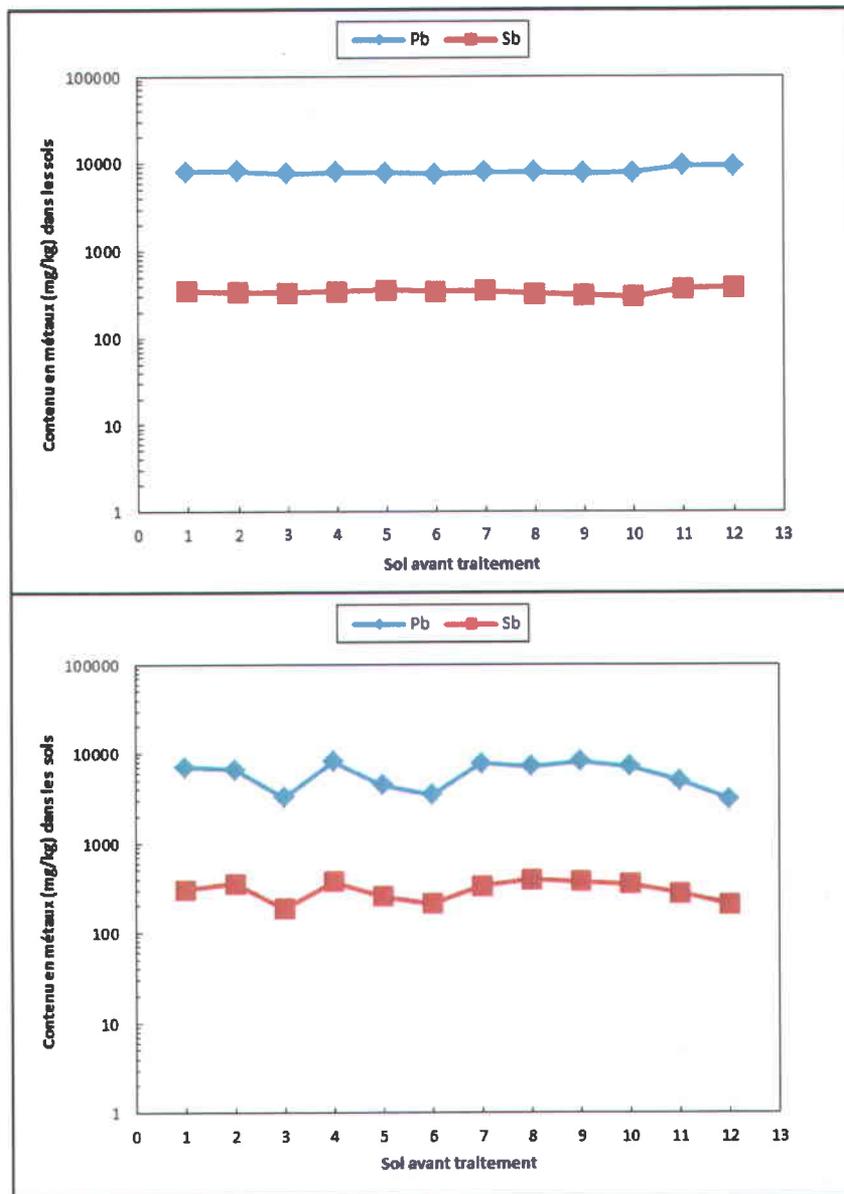


Figure 3.1 Contenu (mg/kg) en Pb et Sb dans les sols des buttes de tir Batoche (en haut) et Normandie (en bas) de la base militaire de Valcartier (fraction < 125 µm) avant traitement

Le Tableau 3.2 présente les pourcentages de carbone organique et inorganique présents dans les sols. Le pourcentage de carbone organique est de 0,53% pour le sol Batoche et 0,96% pour le sol Normandie. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Lafond (2012) dans des sols limons sableux de buttes de tir de la base militaire de Valcartier avec des teneurs en carbone organique se situant entre 0,89 et 1,03%. Les teneurs en carbone inorganique étaient très faibles (< 0,08%) et ce, pour les deux sols à l'étude. De plus, l'analyseur laser de particules donne pour les sols préalablement tamisés à 125 µm, la taille de 10% des particules, la taille de 50% des particules, ainsi que la taille de 90% des particules.

La Figure 3.2 montre le diamètre des particules des sols en fonction du pourcentage de particules cumulées, plus petites que cette taille (125 µm), pour les sols de Batoche et Normandie.

Tableau 3.2 Teneurs en carbone organique et inorganique, surface spécifique et classe granulométrique des sols de profondeur 0 à 30 cm des buttes de tir Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier, fraction < 125 µm

Caractéristiques	Unités	Batoche	Normandie
C organique	%	0,53	0,96
C inorganique	%	0,072	0,014
Taille de 10% des particules	µm	< 3	< 6
Taille de 50% des particules	µm	< 17	< 15
Taille de 90% des particules	µm	< 90	< 45

On peut voir sur La Figure 3.2 que 50% des particules, sol de Batoche, ont des tailles inférieures à 17 μm . Seul 10% des particules de ce sol sont de taille entre 100 et 200 μm .

Pour les sols de Normandie, les particules sont encore plus fines, c'est-à-dire que 50% du sol est composé de particules plus petites que 15 μm (Figure 3.2). Les particules ayant une taille variant de 100 à 200 μm représentent 1% du sol.

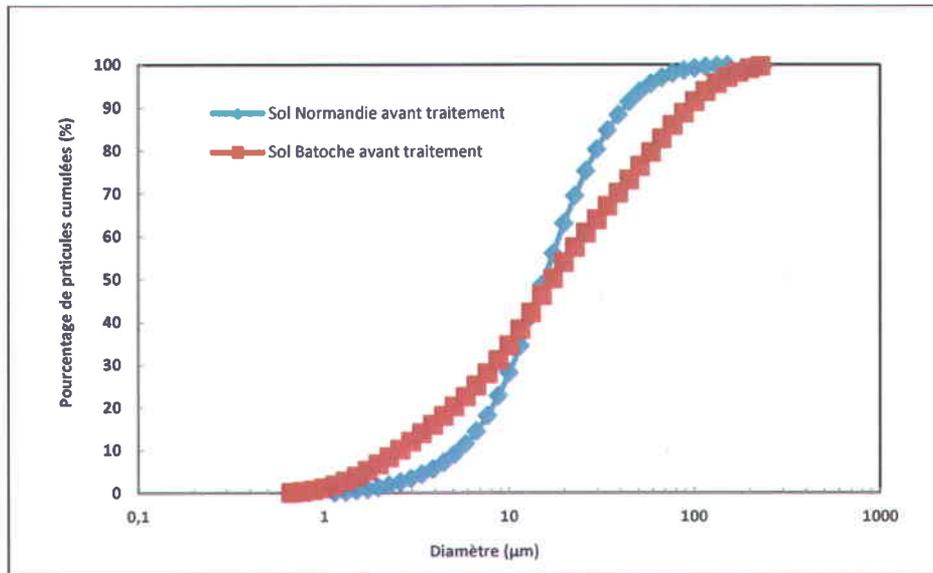


Figure 3.2 Distribution granulométrique déterminée par granulométrie laser des sols de buttes de tir Batoche et Normandie de la base militaire Valcartier

Les caractéristiques des deux sols sont présentées au Tableau 3.3. On voit d'abord une valeur de CEC en meq/100 g de 6,6 pour les sols Batoche et de 9,5 pour les sols Normandie. La capacité d'échange cationique (CEC) d'un sol est la quantité de cation que 100 g de celui-ci peut retenir sur son complexe adsorbant, formé d'argile, de matières organiques et d'hydroxydes, dans des conditions de pH bien définies (Scribd, 2013).

La valeur de la CEC d'un sol est donc fonction des quantités d'argile et de matières organiques qu'il contient, mais aussi de la nature de ces éléments et du pH du sol (LANO, 2013a). Il est donc normal d'obtenir une valeur de CEC faible (6,6 meq/100 g), cas de Batoche, dépourvu de matières organiques (0,9%) et ayant un pourcentage d'argile faible de 7,5%. Une CEC moyenne, soit 9,5 meq/100 g, a été mesurée pour le sol Normandie composé de 91,3% de limon. Lafond (2012) a mesuré des valeurs de CEC de 2,6 et 3,8 meq/100 g pour deux sols de buttes de tir ayant un pourcentage de sable de 53,8 et 76,7% et un pourcentage de carbone organique de 2,0 et 0,5%, respectivement.

Tableau 3.3 Caractéristiques des sols de 0 à 30 cm de profondeur des buttes de tir de Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier (échantillonnés en juillet 2011)

Caractéristiques	Batoche	Normandie
CEC (meq/100 g)	6,6	9,5
pH	5,7	5,6
Ca (kg/ha)	235	188
P (kg/ha)	≤ 10	≤ 10
K (kg/ha)	34	34
Mg (kg/ha)	19	≤ 15
Matière organique (%)	0,9	1,5
Argile (%)	7,5	1,5
Limon (%)	68,5	91,3
Sable (%)	24,0	7,2
Classe texturale	Limon sableux	Limon pur

Le pH mesuré pour les deux sols est légèrement acide avec une valeur de 5,7 et 5,6, respectivement. De leur part, Cao *et al.* (2003b) ont mesuré un pH acide de 5,76 dans un sol de champs de tir en Floride, contenant un pourcentage de carbone organique de 0,74 et un CEC de 8,51. Dermatas *et al.* (2006) ont plutôt obtenu des valeurs de pH de 8,3 et 8,7 pour deux sols de champs de tir ayant un pourcentage de sable de 83,6 et 74,3% et un pourcentage de carbone organique de 0,21 et 0,5, respectivement. Des valeurs de pH de 6,9 et 7,5 ont été trouvées pour les sols sableux de champs de tir échantillonnés par Lafond (2012), alors que Conesa *et al.* (2011) ont mesuré un pH de 8,2 dans un sol de champs de tir contenant 45% de sable avec un pourcentage de carbone organique de 0,81.

De la Figure 3.2 ont été déduits les pourcentages d'argile (particules de sol de diamètre < 2µm) sont entre 7,5 et 1,7%, ceux de limon (particules de sol de diamètre entre 2 et 50 µm) varient

de 68,5 à 91,3% et dans le cas de sable (particules de sol de diamètre entre 50 et 2000 μm) les pourcentages varient entre 24 et 7% entre les échantillonnages de Batoche et Normandie, respectivement. En effet, le sol Batoche est qualifié de limons sableux et pour le sol Normandie de limons purs (LANO, 2013b).

3.1.2 Répartition granulométrique et granulochimique des sols

Les teneurs en métaux présentes dans les différentes fractions granulométriques de deux sols sont donnés au Tableau 3.4 et Tableau 3.5. On remarque d'abord que pour les deux sols et pour les quatre métaux les fractions entre 4 000 et 25 000 μm et celle < 125 μm sont les plus contaminées. La fraction > 25 000 μm représente la fraction la moins contaminée.

Tableau 3.4 Teneurs en métaux (mg/kg) dans les différentes fractions granulométriques des sols de 0 à 30 cm de la butte de tir Batoche

Fraction (μm)	Cu	Pb	Sb	Zn
> 25 000	11,6	25,3	2,56	37,6
4 000 - 25 000	4 750	11 365	961	2 049
2 000 - 4 000	1 590	3 804	287	181
1 000 - 2 000	110	937	43,6	42,7
500 - 1 000	53,4	658	30,3	34,5
250 - 500	74,2	671	21,4	44,3
125 - 250	81,7	756	29,0	53,1
< 125	418	5 006	168	96,8

Tableau 3.5 Teneurs (mg/kg) en métaux dans les différentes fractions granulométriques des sols de 0 à 30 cm de la butte de tir Normandie

Fraction (μm)	Cu	Pb	Sb	Zn
> 25 000	59,4	122	12,9	25,4
4 000 - 25 000	145 050	10 889	5 394	14 653
2 000 - 4 000	166	427	25,5	48,3
1 000 - 2 000	91,3	718	55,2	42,5
500 - 1 000	80,8	514	35,7	34,6
250 - 500	86,7	476	29,9	40,2
125 - 250	67,1	1 951	22,4	14,8
< 125	1 015	6 024	305	177

Pour la fraction entre 4 000 et 25 000 μm et celle < 125 μm , le niveau de contamination dépasse le critère C, tel que montre le Tableau 3.6. Pour le Pb, la fraction la plus contaminée est 4 000 – 25 000 μm pour les sols Batoche et Normandie, et dépasse de beaucoup le critère C du MDDEP qui est de 1 000 mg/kg. On peut expliquer cette élévation de concentration en métaux

par la présence de débris des balles, qui ont été concassés, broyés et digérés avec les particules de cette fraction du sol. Cette fraction a été traitée avec succès par des procédés physiques (Laporte-Saumure et *al.* 2010). Également, pour le sol Batoche la fraction entre 2 000 et 4 000 μm est très contaminée en Pb et Sb. La fraction < 125 μm est aussi fortement contaminée en Sb pour les deux sols et sera traitée par procédé chimique.

Tableau 3.6 Critères génériques (mg/kg) de qualité des sols du MDDEP du Québec pour le Cu, Pb et Zn

Métaux	A	B	C
Cu	40	100	500
Pb	50	500	1 000
Zn	110	500	1 500

Comme cité dans la revue de littérature, le Ministère du développement durable, de l'environnement de la faune et des parcs du Québec (MDDEFP) ne prévoit aucune limite pour les sols contaminés en Sb, mais le conseil canadien des ministres de l'environnement prévoit une limite acceptable, pour les sols à vocation industrielle, de 40 mg Sb/kg. On peut donc dire que les fractions entre 4 000 - 25 000 μm et celle < 125 μm présentent une concentration plus élevée en Sb que la limite acceptable du CCME.

Dans le cas de Cu, pour les sols Batoche et Normandie, respectivement, la fraction entre 4 000 – 25 000 μm est 10 et 300 fois supérieure au critère C du MDDEP qui est de 500 mg/kg. Dans la fraction < 125 μm , la concentration en Cu est inférieure au critère C dans le cas des sols de Batoche mais est 2 fois supérieure au critère C dans le cas des sols Normandie.

Pour le Zn, la fraction entre 4 000 et 25 000 μm est la plus contaminée pour les deux sols échantillonnés. La contamination en Zn semble moins problématique car la plupart des fractions respectent le critère A de 110 mg/kg.

La Figure 3.3 présente, la répartition des différentes fractions granulométriques des sols de Batoche et de Normandie à Valcartier. Il est clair que la fraction 2 000 – 4 000 μm constitue la plus grande partie du sol avec 24,2% et 22%. Selon les travaux de Lafond (2012) la fraction >2 000 constitue la plus grande partie du sol avec 24%. Par la suite la fraction 250 à 500 μm qui représente 17% et 19%. Mais la fraction entre 125 - 250 μm est la moins représentée avec 3,5% et 4%, respectivement. La fraction à l'étude, soit < 125 μm représente que 6 et 8,7% des sols Batoche et Normandie, respectivement.

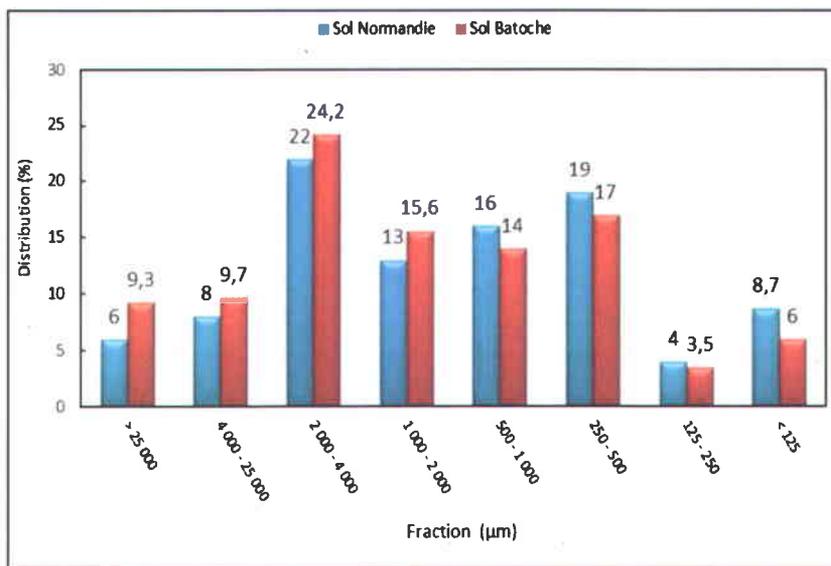


Figure 3.3 Répartition massique des différentes fractions granulométriques des sols de 0 à 30 cm des buttes de tir Batoche et Normandie

3.2 Traitement par lixiviation chimique

3.2.1 Optimisation de la décantation

Lors des premiers essais de décantation, des tests de décantation ont été réalisés dans des éprouvettes de 100 mL. Un premier lavage des sols (10% (p/p), H₂SO₄ (0,25 M), NaCl (4 M), 20°C, t = 1 h à 1350 rpm) a été réalisé. Une solution de 1 g/L de Magnafloc 10, un polyacrylamide anionique, a d'abord été préparée. À 100 mL de lixiviat des sols, on a ajouté du chlorure ferrique FeCl₃ (g) (concentration en Fe 11%) et un volume (mL) de la solution de Magnafloc 10. Ces deux agents de coagulation-floculation, ont été testés dans huit combinaisons différentes avec 1 h de décantation. Les quantités de chlorure ferrique FeCl₃ (g) et de solution de Magnafloc 10 à 1 g/L (mL) utilisées sont données au Tableau 3.7. Les essais ont indiqué qu'aucune décantation n'était observable et ce, peu importe la concentration de Fe et/ou Magnafloc 10 utilisée.

Tableau 3.7 Quantités du chlorure ferrique FeCl₃ (g) et de solution de Magnafloc 10 (1 g/L) utilisées lors de la décantation dans des éprouvettes de 100 mL

	1	2	3	4	5	6	7	8
FeCl ₃ (g)	0,0	0,2	0,4	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Magnafloc 10 (mL)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,2	0,4	0,1

Au vu des résultats obtenus lors de ces premiers essais, d'autres polymères (CMX 123, LPM 9511, Zetag 7563, Magnafloc 919, Magnafloc 1011 et Magnafloc 3105), qui diffèrent au niveau de leur caractère cationique ou anionique plus ou moins fort, ont été testés sur du lixiviat de

sol. Les conditions d'opération de lixiviation étaient comme suit : 0,25M H₂SO₄, 4 M NaCl, DP 10%, T = 20°C, t = 1 h, avec trois étapes de lavage et une étape de rinçage. Les tests de décantation ont été faits dans des cônes d'Imhof de 1 L. Le Tableau 3.8 montre les valeurs de MES mesurées au cours de ces tests de décantation.

Tableau 3.8 Teneurs en MES dans les lixiviats et eau de rinçage obtenues lors de la décantation en cône d'Imhof (1 L) en présence de différents polymères à une concentration de 0,02 M*

	Contrôle	CMX 123	LPM 9511	Zetag 7563	Magnafloc 919	Magnafloc 1011	Magnafloc 3105
Charge anionique	-	-	-	-	Haut	Moyen	Très bas
Charge cationique	-	cationique	Très haut	Moyen	-	-	-
Lix 1 (g/L)	3,49	3,16	3,55	2,70	3,90	2,77	3,88
Lix 2 (g/L)	2,52	2,62	1,88	2,18	2,84	2,20	2,26
Lix 3 (g/L)	3,31	1,91	1,93	2,51	2,96	3,41	1,92
Rin (g/L)	0,71	0,86	0,62	0,72	0,53	0,44	1,07

* Les lixiviats et eau de rinçage ont été obtenus suite au traitement par lixiviation chimique (0,25 M H₂SO₄, 4 M NaCl, DP = 10%, T = 20°C, 3 étapes de lixiviation de 1 h, 1 étape de rinçage de 15 min) de la fraction < 125 µm des sols de la butte de tir Batoche.

Les valeurs de MES mesurés ainsi que l'aspect visuel de la décantation ont montré que ces polymères testés ne sont pas capables de former des floccs décantables, donc aucune décantation n'a eu lieu.

Dans les mêmes conditions de lixiviation, dans quatre cônes d'Imhof de 1 L et dans les mêmes proportions que l'essai précédent, des nouveaux polymères (Zetag 7565, Zetag 7587 et Zetag 7654) ont été testés pour la décantation de 1 L de lixiviat. Des floccs volumineux et décantables

ont pu être observés suite à l'ajout des polymères. Après une heure de décantation, visuellement et selon les mesures de MES, le Zetag 7654, un polyacrylamide cationique s'est révélé le plus efficace pour la décantation des particules fines de sol dans le lixiviat. Ces résultats sont présentés au Tableau 3.9.

Tableau 3.9 Teneurs en MES dans les lixiviats et eau de rinçage obtenues lors de la décantation en cône d'Imhof (1 L) en présence des polymères Zetag 7565, Zetag 7654 et Zetag 7587 à une concentration de 0,02 M*

	Contrôle	Zetag 7565	Zetag 7654	Zetag 7587
Charge cationique	-	cationique	cationique	haut
Lix 1 (g/L)	2,67	0,66	0,41	0,61
Lix 2 (g/L)	2,70	1,31	0,65	1,29
Lix 3 (g/L)	1,62	0,35	0,34	0,34
Rin (g/L)	0,92	0,24	0,19	0,10

* Les lixiviats et eau de rinçage ont été obtenus suite au traitement par lixiviation chimique (0,25 M H₂SO₄, 4 M NaCl, DP = 10%, T = 20°C, 3 étapes de lixiviation de 1 h, 1 étape de rinçage de 15 min) de la fraction < 125 µm des sols de la butte de tir Batoche.

Lors des essais suivants, le Zetag 7654 a été testé avec 15 L de lixiviat dans différents contenant de décantation. La décantation a été essayée dans le réacteur, où a été réalisée la lixiviation. Puis trois essais de décantation ont été réalisés dans une colonne de décantation pour tester la colonne pour la décantation. Il a été remarqué que la décantation s'est révélée supérieure à celle dans le réacteur, mais la séparation des surnageants du solide avec une pompe était difficile à réaliser. Pour améliorer les conditions de décantation et de séparation des surnageants, un décanteur lamellaire a donc utilisé. Les valeurs de MES mesurées ainsi que

l'aspect visuel de la décantation, après une heure de décantation dans le décanteur lamellaire, le Zetag 7654 à 0,02 M s'est montré efficace pour décanter un volume de 15 L de lixiviat. Le Tableau 3.10 montre les valeurs de MES (g/L), mesurées dans les différentes conditions.

Tableau 3.10 Teneurs en MES dans les lixiviats et eau de rinçage obtenues lors des tests de décantation en présence du polymère Zetag 7654 à une concentration de 0,02 M*

Concentration (g/L)	Lix 1	Lix 2	Lix 3	Rin
Réacteur	1,34	1,57	2,10	1,60
Colonne	1,58	0,45	0,46	0,80
Colonne	1,91	0,59	1,80	0,90
Colonne	0,71	0,88	0,79	0,26
Décanteur	0,91	0,57	0,53	0,27
Décanteur	0,80	0,52	0,49	0,22

* Les lixiviats et eau de rinçage ont été obtenus suite au traitement par lixiviation chimique (0,25 M H₂SO₄, 4 M NaCl, DP = 10%, T = 20°C, 3 étapes de lixiviation de 1 h, 1 étape de rinçage de 15 min) de la fraction < 125 µm des sols de la butte de tir Batoche.

Par la suite, pour tous les essais suivants et au cours des essais en contre-courant la décantation des lixiviats s'est fait avec le Zetag 7654 à 0,02 M dans le décanteur lamellaire, et ce pour une durée de 1 h.

3.2.2 Détermination de la concentration optimale d'acide sulfurique

Différents tests de lixiviation ont été réalisés avec des concentrations de H₂SO₄ variant de 0,0625 à 0,5 M et une concentration de NaCl de 4 M. Le pourcentage de pulpe était de 10% et le temps de réaction de 1 h à température ambiante, avec trois étapes de lixiviation et une

étape de rinçage. Les résultats de ces tests sont présentés au Tableau 3.11 en termes de pourcentage de solubilisation.

Sur le Tableau 3.11, dans le cas du sol Batoche, il est possible de voir qu'avec 4 M NaCl et différentes concentrations de H₂SO₄ le pourcentage de solubilisation varie entre 76 et 93% pour le Cu et dépasse 95% pour Pb. Dans le cas de Sb et Zn, l'enlèvement est de 44 à 82% et de 14 à 70%, respectivement.

Tableau 3.11 Enlèvement (%) par solubilisation des métaux lors de la lixiviation (4 M NaCl, DP = 10%, T = 20°C, 3 étapes de lixiviation de 1 h et 1 étape de rinçage de 1 h) de la fraction < 125 µm des sols des buttes de tir Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier avec différentes concentrations de H₂SO₄

H ₂ SO ₄ (M)	Batoche				Normandie			
	Cu	Pb	Sb	Zn	Cu	Pb	Sb	Zn
0,0625	76 ± 1,5	95 ± 0,4	44 ± 15	14 ± 3,3	80 ± 10	95 ± 3,5	37 ± 14	44 ± 20
0,125	93 ± 2,5	97 ± 0,1	89 ± 2,6	70 ± 7,5	85 ± 4,5	96 ± 1,4	59 ± 16	49 ± 15
0,25	92 ± 3,0	97 ± 0,6	82 ± 8,4	65 ± 19	86 ± 2,6	96 ± 0,7	57 ± 15	48 ± 7,5
0,50	91 ± 3,2	98 ± 0,5	83 ± 8,4	53 ± 9,8	92 ± 5,5	98 ± 1,6	72 ± 13	60 ± 15

Pour les quatre métaux soient Cu, Pb, Sb et Zn l'enlèvement le plus faible, soit 76, 95, 44 et 14%, respectivement, est noté avec la plus faible concentration de H₂SO₄ (0,0625M). Pour le plomb, l'enlèvement était efficace quel que soit la concentration de l'acide. Pour Sb, une valeur maximale de 89% a été obtenue avec 0,125 M H₂SO₄. Avec la même concentration soit 0,125 M H₂SO₄ c'est 97% de solubilisation qui fut atteint pour le Pb et 93% est le pourcentage

d'enlèvement de Cu, soit un peu plus qu'avec 0,25 et 0,5 M. Pour le Zn la valeur de solubilisation est de 53, 65 et 70% avec des concentrations de H₂SO₄ de 0,5, 0,25 et 0,125 M, respectivement. En fait, les pourcentages d'enlèvement de Cu, Pb, Sb et Zn, respectivement, 93, 97, 89 et 70%, obtenus avec 0,125 M sont semblables à celle obtenue avec 0,25M, soient respectivement, 92, 97, 82 et 65%.

Sur le Tableau 3.11, dans le cas des deux sols, le lecteur voit que l'augmentation de la concentration en H₂SO₄ favorise une augmentation de la solubilité des métaux, mais il observe aussi qu'avec une concentration de 0,125 M H₂SO₄ des valeurs semblables à celles avec 0,25M H₂SO₄ pour le Cu, Pb et Zn, ainsi que pour le Sb ce qui démontre qu'une concentration de 0,125 M est suffisante afin d'atteindre un maximum de solubilisation. La concentration optimale de H₂SO₄ choisie pour les différents essais de lixiviation suivants est H₂SO₄ 0,125 M, avec NaCl 4 M, afin d'atteindre un maximum de solubilisation.

3.2.3 Influence du temps de réaction

La Figure 3.4 montre les rendements de solubilisation obtenus pour les métaux à l'étude dans la fraction < 125 µm du sol de Normandie lors de deux temps de réaction de 1h et de 4h de lixiviation avec H₂SO₄ 0,125 M et NaCl 4 M, à température ambiante et avec 3 étapes de lixiviation et 1 étape de rinçage. Le lecteur peut remarquer que pour les quatre métaux, les pourcentages d'enlèvement obtenus sont comparables, soit de 83 - 88% pour le Cu, de 96 - 97% pour le Pb, de 55 - 59% pour le Sb et de 44 - 55% pour le Zn à 1h et 4h, respectivement. Il est donc possible de dire que pour les quatre métaux l'augmentation de la durée de réaction n'a pas eu d'effet notable sur la solubilisation de ces métaux. Ceci concorde avec les résultats

obtenus par Lafond (2012) indiquant qu'une durée d'une heure de lixiviation est suffisante. Dans le même contexte une étude fait par Moustassou et *al.* (2006), a permis l'extraction avec 1M de HCl, de Cu, Pb et Zn avec des pourcentages égaux à 41, 35 et 67%, respectivement, pendant 1h de réaction, par rapport à l'enlèvement de 61% de Cu, 44% de Pb et 82% de Zn, pour une durée de 4h de réaction avec la même concentration de HCl.

Au-delà d'une heure de réaction, les métaux auraient tendance à se fixer de nouveau au sol.

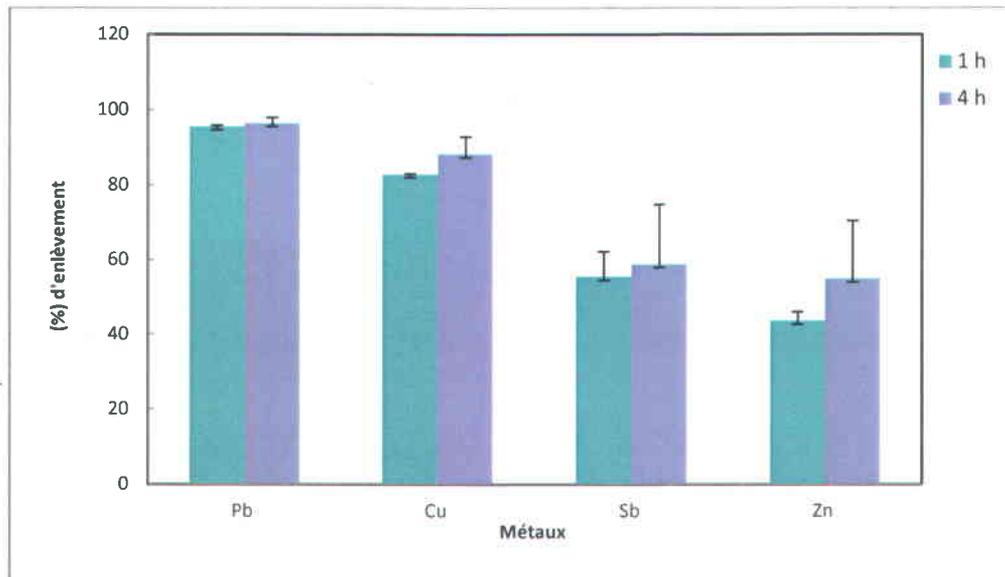
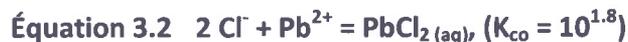


Figure 3.4 Enlèvement (%) par solubilisation des métaux lors de la lixiviation (H_2SO_4 0,125 M, NaCl 4 M, DP = 10%, T = 20°C, 3 étapes de lixiviation de 1 h et 1 étape de rinçage de 1 h) de la fraction < 125 μm des sols de 0-30 cm de la butte de tir Normandie de la base militaire de Valcartier avec une durée de réaction de 1 h et 4 h

3.2.4 Sélection des réactifs de lixiviation

Des tests de lixiviation ont été réalisés avec les sols de Batoche en présence de 0,25 M H₂SO₄ ou HCl et en présence ou absence de 4 M NaCl. La densité de pulpe était fixée à 10%, le temps de réaction à 1 h et les essais ont été menés à température ambiante. Les résultats de ces tests sont présentés à la Figure 3.5 en termes de pourcentage de solubilisation des métaux.

Il est d'abord possible de remarquer sur cette figure l'effet des ions chlorures sur la solubilisation du Pb. En fait, on peut voir qu'avec 0,25 M H₂SO₄ le pourcentage de solubilisation passe de 8 à 97%, sans et avec NaCl, respectivement. D'un autre côté, 0,25 M HCl a extrait 93% du Pb par rapport à seulement 8% du Pb avec 0,25 M H₂SO₄. En effet, l'addition d'ions chlorures donne lieu à la formation de chlorocomplexes solubles favorisant la solubilisation du Pb en milieu acide (Équations 3.1 à 3.4) (Mercier *et al.*, 1996). Le sulfate de plomb (PbSO₄), quant à lui, est un sel métallique peu soluble (solubilité de 42,5 mg/L) (Wikipédia, 2013).



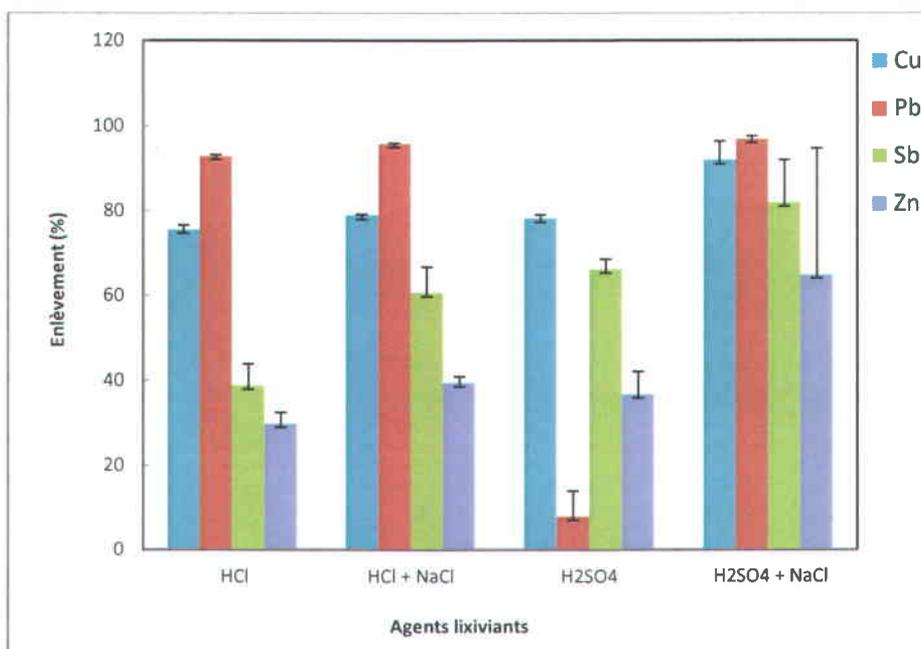


Figure 3.5 Enlèvement (%) par solubilisation des métaux lors de la lixiviation (DP = 10%, T = 20°C, t = 1 h, 3 étapes de lixiviation de 1 h et 1 étape de rinçage de 1 h) de la fraction < 125 µm des sols de la butte de tir Batoche de la base militaire de Valcartier avec une concentration de 0,25 M H₂SO₄ et HCl avec ou sans 4 M NaCl

Avec 0,25 M H₂SO₄ et 4 M NaCl la solubilisation du Cu et du Zn est supérieure à celle obtenue avec 0,25 M H₂SO₄ seul soient, respectivement, 92% et 65% par rapport à 78% et 37%. Pour le Sb, une valeur maximale de 82% a été obtenue avec 0,25 M H₂SO₄ et 4 M NaCl. L'enlèvement de Sb et des métaux Cu, Pb et Zn avec 0,25 M HCl était plus faible qu'avec 0,125 M H₂SO₄ et 4 M NaCl, soit 93, 97, 89 et 70%, de Cu, Pb, Sb et Zn, respectivement.

Lors des travaux de Moustassou *et al.* (2006), des rendements (%) d'extraction du Cu, Pb et Zn de 46, 83 et 97%, respectivement, ont été mesurés en présence de 6 M HCl. Ces rendements sont plus élevés que ceux obtenus avec 6 M H₂SO₄, soient 30% Cu, 6% Pb et 78% Zn. L'utilisation d'une forte concentration de HCl (ex. 6 M) est toutefois non envisageable d'un point de vue économique.

Pour sa part, Lafond (2012) a montré que l'utilisation de 1 M HCl permet d'extraire le Cu, Pb, Sb et Zn à des pourcentages semblables avec 1 M H₂SO₄ + NaCl. Du point de vue économique, l'utilisation de H₂SO₄ + NaCl comme agent extractant est plus avantageuse. La lixiviation en milieu sulfurique est très efficace pour la plupart des métaux, mais nécessite l'ajout de NaCl pour l'extraction du Pb. L'utilisation d'acide sulfurique peut toutefois provoquer des problèmes d'apparition de précipités secondaires, comme le gypse (CaSO₄.2H₂O), lors de l'étape de précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes métalliques par addition de chaux (Ca(OH)₂).

3.2.5 Étude de lixiviation avec l'hydroxyde de sodium

Des tests de lixiviation ont été réalisés avec des concentrations de NaOH de 0,125, 0,25, 0,5 et 1 M et une concentration de 4 M NaCl. Les résultats de ces essais sont présentés au Tableau 3.12 en termes de pourcentage de solubilisation des métaux.

Le Tableau 3.12 montre qu'en présence de 4 M NaCl et différentes concentrations de NaOH, le pourcentage de solubilisation varie entre 52 et 74% pour le Cu et ne dépasse pas 66% pour le Pb. Dans le cas du Sb et Zn, les rendements d'enlèvement se situent entre 16 à 49% pour le Sb et entre 24 à 48% pour le Zn.

Tableau 3.12 Enlèvement (%) par solubilisation des métaux lors de la lixiviation (4 M NaCl, DP = 10%, T = 20°C, 3 étapes de lixiviation de 1 h et 1 étape de rinçage de 15 min) de la fraction < 125 µm des sols de la butte de tir Normandie de la base militaire de Valcartier avec différentes concentrations de NaOH

NaOH (M)	Solubilisation (%)			
	Cu	Pb	Sb	Zn
0,125	65	59	42	41
0,25	52	34	31	24
0,5	74	66	49	48
1,0	55	50	16	29

Ces résultats sont nettement moins bons que ceux obtenus lors de la lixiviation acide, dans les mêmes conditions. Par exemple, des pourcentages d'enlèvement de Cu, Pb, Sb et Zn de 85, 96, 59 et 49% ont été mesurés lors des essais avec 0,125 M H₂SO₄, respectivement.

Selon les travaux de Reynier (2012), la lixiviation basique (1 M NaOH) de sols provenant de stockage de poteaux de bois traités (ACC et PCP) pendant 2 h à 80°C permet de solubiliser l'As, le Cr et le Cu avec des % d'extraction moyens respectifs de 77, 32 et 60%, respectivement.

Des essais de lixiviation réalisés sur les résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA) ont montré que le caractère très basique (pH entre 11,5 et 12,5) des RCPA permet une mise en solution importante et rapide du Pb. En effet, lors d'une seule étape de lixiviation, plus que 96% du Pb a été solubilisé dans l'eau (Hammy *et al.*, 2005, Levasseur *et al.*, 2003). Ces résultats démontrent bien le caractère amphotère du Pb, qui peut être soluble en milieu acide ou basique.

3.3 Traitement des lixiviats

Le Tableau 3.13 montre la composition initiale et finale des lixiviats après l'étape de précipitation à pH = 9 avec NaOH, ainsi que les pourcentages d'enlèvement des métaux des lixiviats des sols Batoche et Normandie.

Les concentrations résiduelles de Cu dans les lixiviats sont de 0,21 et 1,64 mg/L pour les sols Batoche et Normandie, ce qui donne des taux d'enlèvement de 99 et 90%, respectivement. La concentration limite acceptable pour le rejet de Cu dans les eaux d'égouts de la ville de Québec (Règlement RVQ 416, 2013) est de 5 mg/L.

En comparaison, Lafond (2012) a traité des lixiviats de sol contenant 186 mg Cu/L. Une concentration résiduelle de 8,6 mg Cu/L avait été mesurée suite à la précipitation des métaux à pH = 8 avec NaOH, ce qui donne un taux d'enlèvement de 95,3%.

Djedidi *et al.* (2009), quant à eux, ont traité des lixiviats de sol par précipitation au NaOH à pH = 10. Un pourcentage d'enlèvement du Cu de 95,5% a été atteint dans ce cas.

Si l'on regarde la Figure 3.6, on peut voir que le Cu précipite à l'aide d'hydroxyde entre les pH 5 et 7. Ce qui porte à dire que la précipitation à pH = 8 est suffisante pour atteindre des concentrations minimales de Cu dans le lixiviat traité avec NaOH.

Tableau 3.13 Teneurs (mg/L) et pourcentage d'enlèvement (%) des métaux des lixiviats des sols de buttes de tir Batoche et Normandie, avant et après précipitation à pH = 9 avec NaOH (200 g/L)

Métaux	Batoche			Normandie		
	Avant (mg/L)	Après (mg/L)	Enlèvement (%)	Avant (mg/L)	Après (mg/L)	Enlèvement (%)
Cu	22,3	0,21	99,1	17,0	1,64	90,4
Pb	242	0,06	> 99,9	200	0,57	99,7
Sb	7,09	0,35	95,1	5,31	1,11	79,1
Zn	2,89	0,003	99,9	2,19	0,002	> 99,9

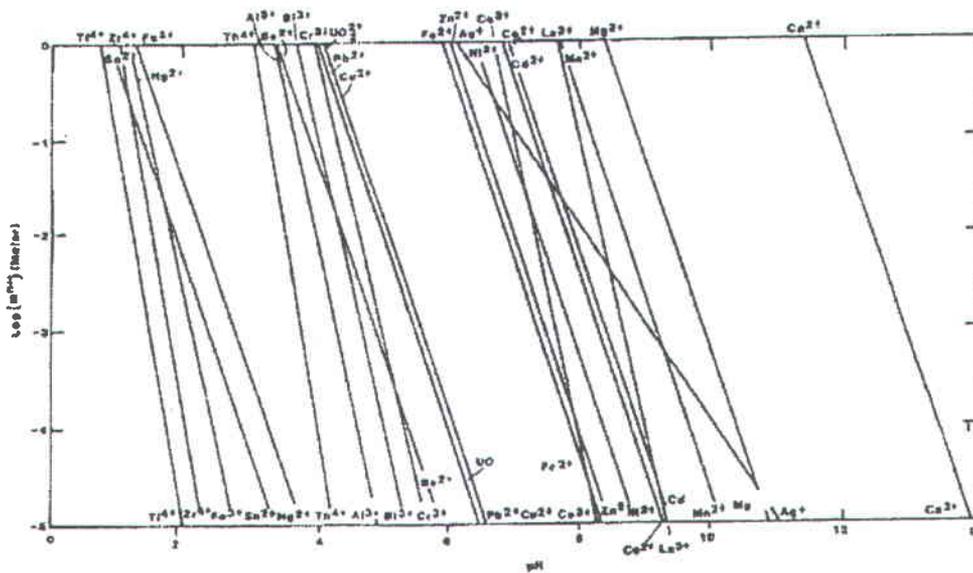


Figure 3.6 Précipitation with hydroxyde, at 25°C (Hayes *et al.*, 1985)

La Figure 3.7 montre la précipitation de Pb du lixiviat du sol Batoche par augmentation du pH avec la solution de NaOH. À pH = 9, tel que montré aussi au Tableau 3.13, la concentration

de Pb restant dans le lixiviat du sol Batoche est de 0,06 mg/L, ce qui donne un taux d'enlèvement > 99,9%.

Pour sa part, Djedidi *et al.* (2009) ont obtenu un rendement d'élimination du Pb de 98,2% par traitement de lixiviat de sol à pH = 10 avec du NaOH. De même, Levasseur *et al.* (2006) ont noté pour le Pb une élimination de 99% dans les lixiviats de RCPA à pH = 7.

La Figure 3.7 montre que déjà à pH 3,3, il ne reste que 89 mg Pb/L dans le lixiviat, qui en contenait au départ 242 mg/L, et il ne reste que 75 mg/L à pH = 5. Théoriquement, le Pb dans le lixiviat devrait atteindre des valeurs minimales à pH = 7 comme l'indique la Figure 3.6. Sur la Figure 3.7 à pH = 6,76 le Pb se retrouve à une faible concentration de 10,6 mg/L et, à pH = 8, la concentration de Pb restant dans le lixiviat du sol de Batoche est de 0,77 mg/L, ce qui donne un taux d'enlèvement de 99,6%. Nos résultats concordent avec les résultats obtenus par Lafond (2012) qui obtient, pour des lixiviats de sol traités avec du NaOH à pH = 8, un pourcentage d'enlèvement de 99,3%, pour le Pb. Comme l'indiquent ces résultats, le Pb dans le lixiviat atteint des valeurs minimales à pH = 8. La concentration maximale acceptable pour le rejet du Pb dans les eaux d'égouts municipaux de la ville de Québec est de 2 mg Pb/L, donc l'eau provenant de la précipitation avec NaOH pourrait être rejetée à l'égout.

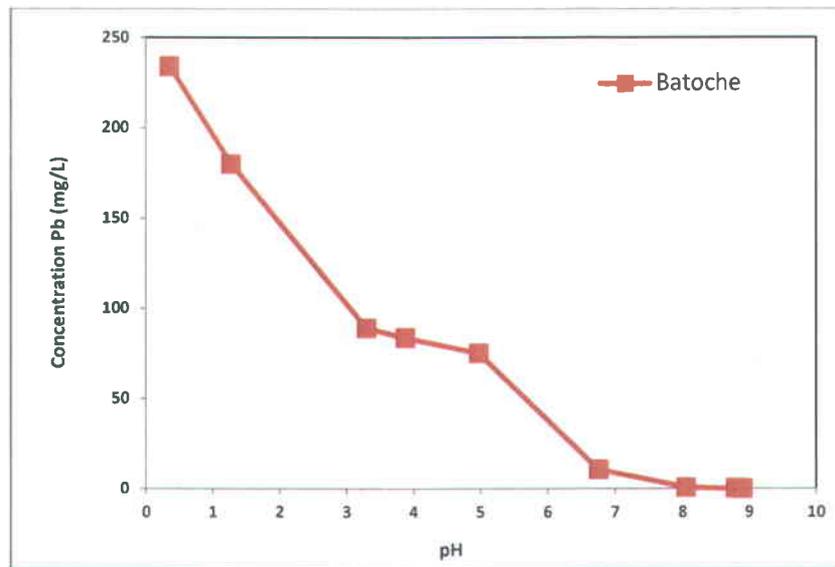


Figure 3.7 Précipitation du Pb présent dans le lixiviat du sol de Batoche par augmentation du pH avec NaOH (200 g/L)

Dans le cas du Sb, on peut voir sur le Tableau 3.13 qu'à pH = 9, la concentration de Sb restant dans le lixiviat est de 0,35 mg/L pour le sol Batoche et de 1,11 mg/L pour le sol Normandie, ce qui donne des taux d'enlèvement de 95 et 79%, respectivement. Aucune concentration maximale acceptable pour le rejet du Sb dans les eaux d'égouts de la ville de Québec n'est répertoriée, conséquemment les eaux provenant de la précipitation peuvent être rejetées à l'égout dans les deux cas des sols. Les résultats de Lafond (2012) ont montré qu'à pH = 8 la précipitation avec NaOH du lixiviat de sol contenant initialement 51,1 mg/L de Sb a résulté en un taux d'enlèvement de 99%.

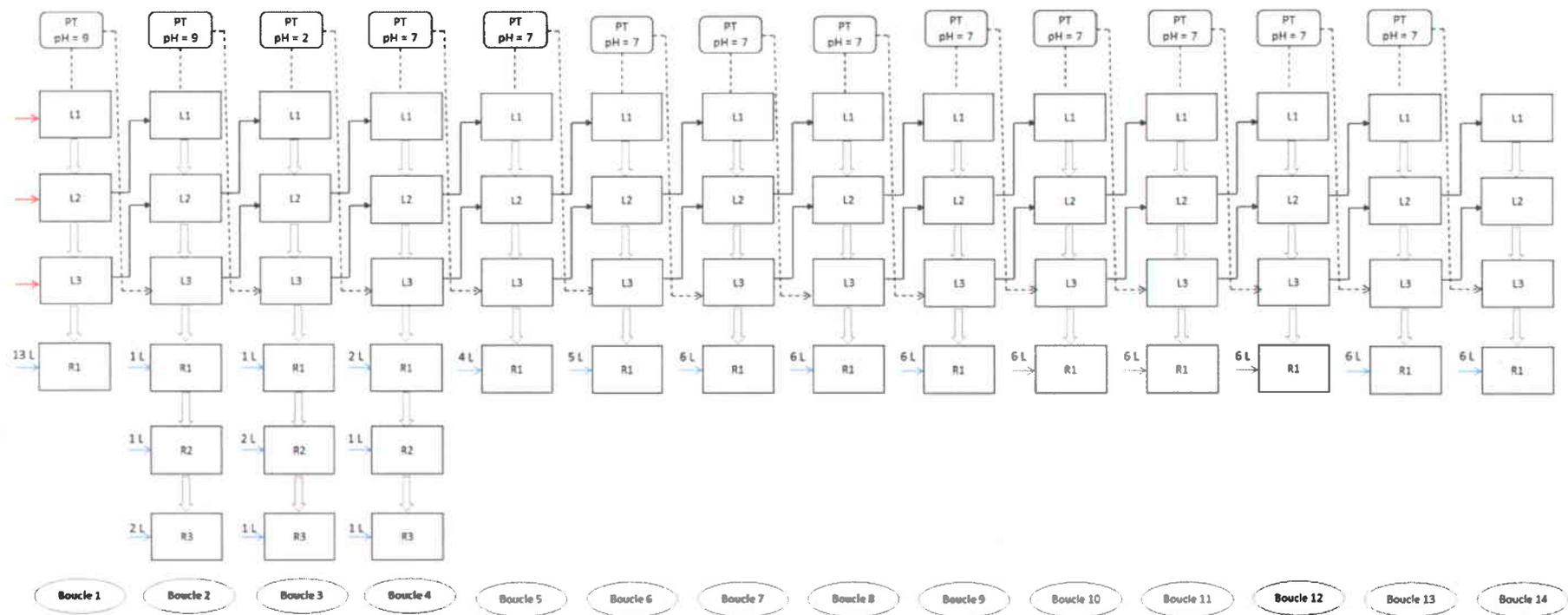
À pH = 9, la concentration résiduelle de Zn dans les lixiviats des sols Batoche et Normandie est de 0,003 et 0,002 mg/L, ce qui correspond à un taux d'enlèvement de 99,9%. La concentration

maximale acceptable pour le rejet du Zn dans les eaux d'égouts de la ville de Québec est de 10 mg/L. Il n'y a donc aucune contrainte par rapport à la concentration résiduelle de Zn après traitement.

Un rendement de précipitation du Zn de 96,9% avait été obtenu par Djedidi *et al.* (2009) suite à un traitement à pH = 10 avec NaOH, alors que Lafond (2012) avait obtenu un enlèvement de 99% à pH = 8. En comparant ces résultats on peut conclure que la précipitation à pH = 8 est suffisante pour atteindre des concentrations minimales de Zn dans le lixiviat traité, ceci concorde avec la Figure 3.6 sur laquelle on peut voir la précipitation totale du Zn à pH 8.

3.4 Procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Le procédé de lixiviation à contre-courant pour la décontamination de matrices solides polluées peut être opéré avec ou sans traitement des lixiviats (Bisone, 2012a, Janin *et al.*, 2012, Lafond, 2012, Levasseur *et al.*, 2006, Masscheleyn *et al.*, 1999). Dans le cas de ce travail, le procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats a été réalisé. Ce procédé illustré à la Figure 3.8 a permis au cours des quatorze boucles réalisés, d'économiser beaucoup d'eau, d'acide et de NaCl. Ce procédé à contre-courant a pour but de décontaminer le sol Batoche, contaminé par le Sb et les métaux Cu, Pb et Zn avec des concentrations initiales moyennes de 370 ± 26 mg Sb/kg, 904 ± 112 mg Cu/kg, $8\,550 \pm 940$ mg Pb/kg et 169 ± 14 mg Zn/kg. Les prochaines sections présenteront les résultats obtenus lors de la lixiviation en trois étapes de lixiviation et une étape de rinçage, durant quatorze boucles, avec traitement des lixiviats par précipitation à pH = 7 avec NaOH et recirculation dans le procédé du lixiviat obtenu. De manière plus spécifique, une attention plus particulière a été portée aux résultats des cycles 7 à 14 pour bien comprendre le comportement de ce procédé de lixiviation. En effet, ces huit derniers cycles ont été effectués dans exactement les mêmes conditions expérimentales de précipitation, de rinçage et de traitement des lixiviats.



Légende:

- Eau de lixiviation fraîche (Eau + H₂SO₄ + NaCl)
- Eau de rinçage fraîche
- Filière de traitement du sol contaminé
- Filière de recyclage des eaux de lixiviation et de rinçage

Abréviation :

- L : Étape de lixiviation
- R : Étape de rinçage

Figure 3.8 Schéma représentant le procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

3.4.1 Rendements d'élimination et teneurs finales en métaux dans les sols

La Figure 3.9 montre les rendements d'enlèvement des métaux lors des quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats. Les pourcentages d'enlèvement les plus élevés ont été obtenus pour le Pb et le Cu et restent stables entre les cycles 1 et 14.

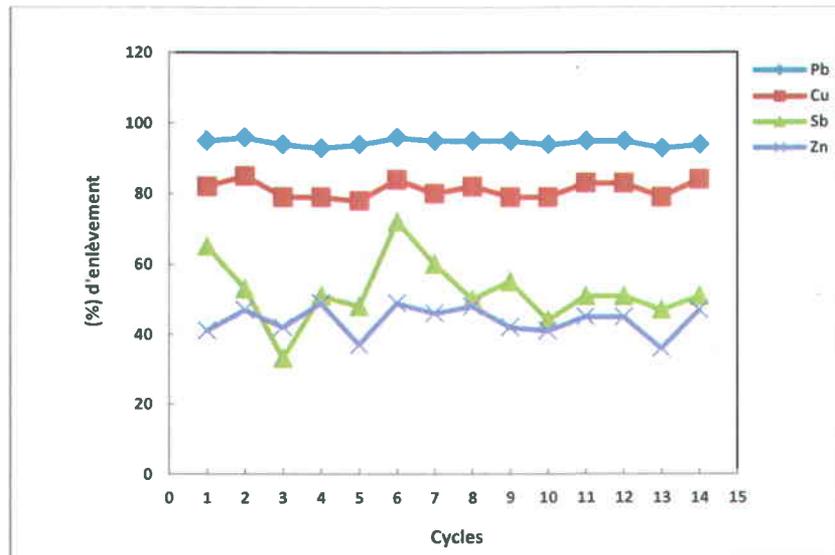


Figure 3.9 Rendement d'enlèvement (%) des métaux lors des quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Le Tableau 3.14 montre que le rendement d'extraction du Cu passe de 79,5% au cycle 7, à 83,5% au cycle 14. Un rendement moyen d'enlèvement du Cu de $80,9 \pm 2,26\%$ a été calculé, en passant par un minimum de 77,8% au cours de cycle 10. Ces résultats sont comparables avec ceux de travaux de Lafond (2012) dont le pourcentage d'enlèvement passe de 97,4, au cycle 1,

à 86,5%, au cycle 7. Le rendement d'enlèvement du Pb, pour sa part, est stable à 93,2-95,2% pour les cycles 7 à 14. De sa part Lafond (2012) a montré que le pourcentage d'enlèvement pour le Pb varie entre 90,4 et 96,6% entre les cycles 1 à 6. Pour le Sb, les rendements varient de 51,0 à 59,6% avec une diminution pour le cycle 10, avec 43,8%. On peut expliquer le faible enlèvement de Sb par la concentration initiale élevée de Sb dans le sol soit, en moyenne de 370 mg Sb/kg. Les rendements d'enlèvement du Zn sont stables également, avec une moyenne de $44,9 \pm 3,84\%$, entre les cycles 7 et 14, sauf pour le cycle 13 où un pourcentage d'enlèvement plus faible (36,4%) a été mesuré. Les taux d'enlèvement obtenus pour le Zn sont nettement plus faibles que ceux obtenus pour les trois autres métaux à l'étude mais il faut cependant considérer que le zinc ne constitue pas un problème difficile à régler car ce sol est relativement peu contaminé par ce métal.

Tableau 3.14 Rendement d'enlèvement (%) des métaux lors des huit cycles du procédé (cycles 7 à 14) de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Cycles	Cu	Pb	Sb	Zn
7	79,5	95,2	59,6	46,1
8	81,8	95,1	50,1	48,4
9	78,6	95,1	54,7	41,5
10	77,8	94,3	43,8	41,4
11	83,1	94,5	51,5	45,2
12	83,1	94,5	51,5	45,2
13	79,5	93,2	46,5	36,4
14	83,5	94,2	51,0	46,5
Moyenne	80,9	94,5	51,1	43,9
Écartype	2,26	0,67	4,79	3,84

La Figure 3.10 montre le contenu résiduel en métaux dans les sols traités suite aux quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats. On remarque en premier lieu que le contenu en Cu et Sb dans les sols finaux n'augmente que très légèrement entre les cycles 1 à 14. Pour le Pb, on note une augmentation de la concentration en Pb dans les sols finaux aux cycles 11 et 13. Pour le Zn, il est présent dans les sols finaux à des concentrations similaires pour les quatorze cycles.

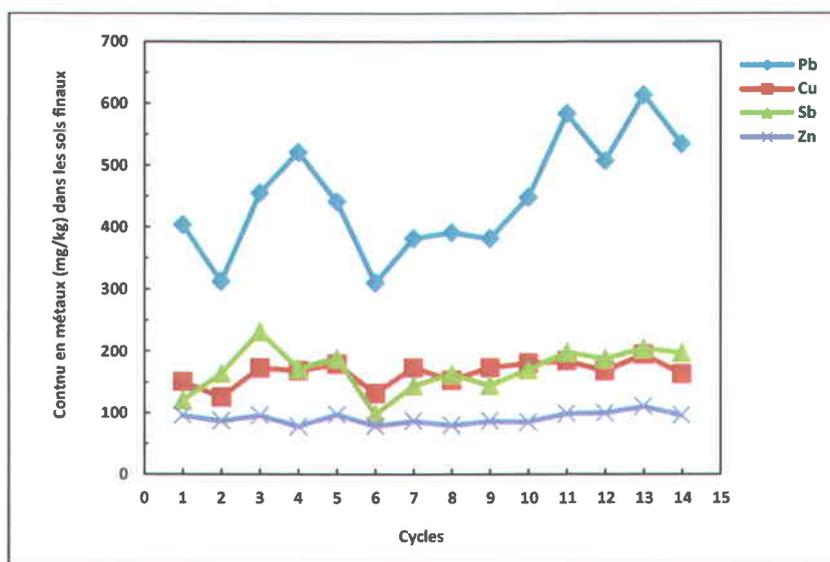


Figure 3.10 Contenu (mg/kg) en métaux dans les sols finaux lors des quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Les concentrations en Cu dans les sols traités diminuent de 174 mg/kg au cycle 7 à 164 mg/kg au cycle 14, avec une moyenne de $174 \pm 13,0$ mg/kg (Tableau 3.15). Dans tous les cas, les sols traités respectent le critère C du MDDEP, pour le Cu, de 500 mg/kg.

Tableau 3.15 Contenu (mg/kg) en métaux dans les sols finaux lors des huit cycles du procédé (cycles 7 à 14) de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Cycles	Cu	Pb	Sb	Zn
7	174	382	144	86,9
8	153	391	163	80,0
9	174	382	144	86,9
10	181	448	170	85,3
11	185	583	199	99,0
12	168	507	188	100
13	195	613	205	110
14	164	534	198	96,1
Moyenne	174	480	176	93,1
Écartype	13,0	92,8	24,5	10,7

Dans le cas du Pb, les concentrations dans les sols finaux varient entre 382 à 448 mg/kg, du cycle 7 au cycle 10. Ces concentrations respectent toutes le critère B (500 mg/kg) du MDDEP. Entre les cycles 11 et 14, le contenu en Pb est plus élevé par rapport aux cycles 7 à 10. Cela est dû au fait que les sols utilisés pour les cycles 11 à 14 contiennent une concentration plus élevée de Pb que les sols utilisés pour les cycles 7 à 10. Cependant, ces concentrations respectent soit le critère B (500 mg/kg), soit le critère C (1 000 mg/kg) du MDDEP.

En ce qui concerne les concentrations en Sb dans les sols finaux, elles varient entre 144 et 198 mg/kg entre les cycles 7 à 14. Une valeur maximale de 205 mg Sb/kg a été obtenue lors du cycle 13. La concentration moyenne de Sb dans les sols traités pour les cycles 7 à 14 est de 176 ± 25 mg/kg et ne respecte pas le critère du CCME de 40 mg/kg pour les terrains à vocation industrielle, même avec des pourcentages d'enlèvement allant jusqu'à 60%.

Dans les sols traités, les concentrations de Zn passent de 86,9 à 96,1 mg/kg entre les cycles 7 à 14. Au cycle 13, la concentration est un peu plus élevée, soit 110 mg Zn/kg. La teneur finale moyenne de Zn dans les sols traités pour les huit cycles est de $93,1 \pm 10,7$ mg/kg. Les sols traités respectent le critère A (110 mg/kg) du MDDEP, même si les taux d'enlèvement obtenus pour le Zn sont relativement faibles.

3.4.2 Teneurs en métaux dans les lixiviats et eaux de rinçage

La Figure 3.11 expose les concentrations en Cu dans les lixiviats et effluents de précipitation durant les quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats. Les valeurs obtenues spécifiquement pour les cycles 7 à 14 sont, quant à elles, montrées au Tableau 3.16.

Suite à la première lixiviation, les teneurs en Cu dans les lixiviats se situent entre 119 et 169 mg/L, pour les cycles 7 à 14, et la concentration moyenne est de 138 ± 15 mg Cu/L. Lors de la première lixiviation des cycles 7 à 10, la moyenne de solubilisation du Cu était égale à $57,4 \pm 11,7$ mg Cu/L, et lors des cycles 11 à 14 celle-ci était de $72,1 \pm 6,4$ mg Cu/L. Cette hausse lors des cycles 11 à 14 est attribuable au fait que les sols utilisés lors de ces cycles contenaient une concentration plus élevée de Cu que les sols utilisés pour les cycles 7 à 10. Pour les cycles 7, 8 et 9, le lixiviat 1 du cycle 8 contient les métaux solubilisés à la deuxième étape de lixiviation du cycle 7 ainsi que les métaux solubilisés lors de la première lixiviation du cycle 8. Comme la concentration en métaux solubilisés lors de la deuxième étape du cycle 7 était importante, on note une augmentation de la concentration en Cu dans le lixiviat 1 du cycle 8. Le même principe s'applique pour le lixiviat 1 du cycle 9 qui contient les métaux solubilisés du lixiviat 2 du cycle 8.

Pour les cycles 10 et 11 on obtient 137 et 169 mg/L dans le lixiviat 1, respectivement. Pour ces cycles, la quantité de Cu solubilisé à l'étape 1 de lixiviation est augmentée de 59,2 à 78,8 mg Cu/L. Le lixiviat 1 du cycle 10 contient aussi les métaux solubilisés provenant de la lixiviation 2 du cycle 9 (77,8 mg/L), donc 59,2 mg Cu/L furent solubilisés lors de la première étape de lixiviation du cycle 10. Il en va de même pour le cycle 11 où 78,8 mg Cu/L furent solubilisés lors de la première étape de lixiviation. En ce qui concerne les cycles 12, 13 et 14, 76,3, 65,8 et 67,6 mg Cu/L furent solubilisés respectivement lors de la première étape de lixiviation.

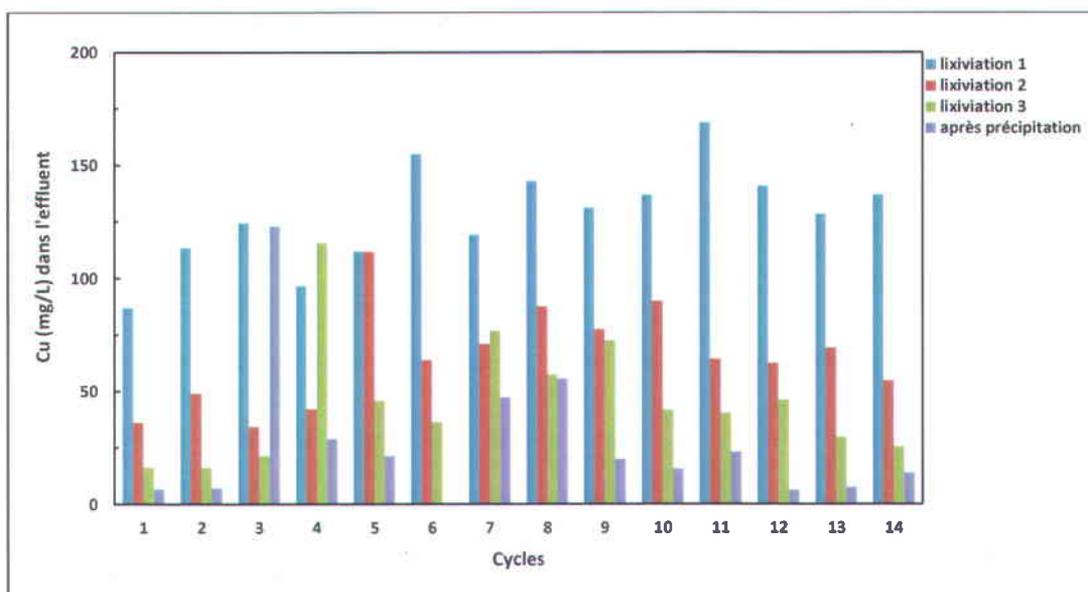


Figure 3.11 Concentrations (mg/L) en Cu dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Tableau 3.16 Concentrations (mg/L) en Cu dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des huit cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Cycles	Lixiviation 1	Lixiviation 2	Lixiviation 3	Après précipitation
7	119	71,2	76,8	47,4
8	143	87,9	57,4	55,6
9	131	77,8	72,5	20,0
10	137	90,1	41,8	15,8
11	169	64,5	40,4	23,3
12	141	62,6	46,3	6,47
13	128	69,4	39,9	7,74
14	137	54,9	25,6	14,2
Moyenne	138	72,3	48,8	23,8
Écartype	14,5	12,3	18,7	18,1

Dans le lixiviat 2 des cycles 7, 8 et 9, les concentrations en Cu ont une valeur de 71,2, 87,9 et 77,8 mg/L respectivement, montrant ainsi que la quantité de métaux solubilisés au cours de cette étape est approximativement la moitié de la quantité de métaux solubilisés au cours de la première étape de lixiviation. La concentration en Cu suite à la deuxième étape de lixiviation, pour le cycle 10 est la plus élevée, soit 90,1 mg Cu/L.

Pour les cycles 8 et 9, la troisième étape de lixiviation a solubilisé 10,0 et 16,9 mg/L de Cu, respectivement. Par contre, les cycles 10 à 12 ont solubilisé 21,8, 24,5 et 22,9 mg Cu/L, lors de la même étape de lixiviation. En comparant ces valeurs en regardant les concentrations en Cu obtenues suite à la précipitation du cycle précédent, il est possible d'expliquer pourquoi la troisième étape de lixiviation a solubilisé une quantité de métaux plus importante dans les cycles 10 à 12 que les cycles précédents. Pour les cycles 13 et 14, les concentrations en Cu

solubilisé, dans le lixiviat 3, sont de 29,9 et 25,6 mg/L. Ces concentrations sont les plus faibles puisqu'une quantité importante de Cu fut enlevée par précipitation au cours des cycles 12 et 13.

L'étape de précipitation à $\text{pH} = 7$, a permis l'enlèvement de 60 et 61% du Cu présent dans le lixiviat 1, lors des cycles 7 et 8, respectivement. La précipitation, lors des cycles 9, 10 et 11, a enlevé une plus grande quantité de Cu, avec des concentrations restantes dans le lixiviat de 20,0, 15,8 et 23,3 mg/L, ce qui donne des taux d'enlèvement de 84,8, 88,4 et 86,2%, respectivement. Pour les derniers cycles 12, 13 et 14, une bonne précipitation du Cu a eu lieu avec l'ajout de NaOH jusqu'à un $\text{pH} = 7$ et la concentration mesurée suite à la précipitation est négligeable par rapport à celle du lixiviat 1 avant précipitation, ce qui donne des taux d'enlèvement de 95,4, 94,0 et 89,6%, respectivement.

La Figure 3.12 montre les concentrations en Pb dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats, alors que le Tableau 3.17 présente les données spécifiques aux cycles 7 à 14.

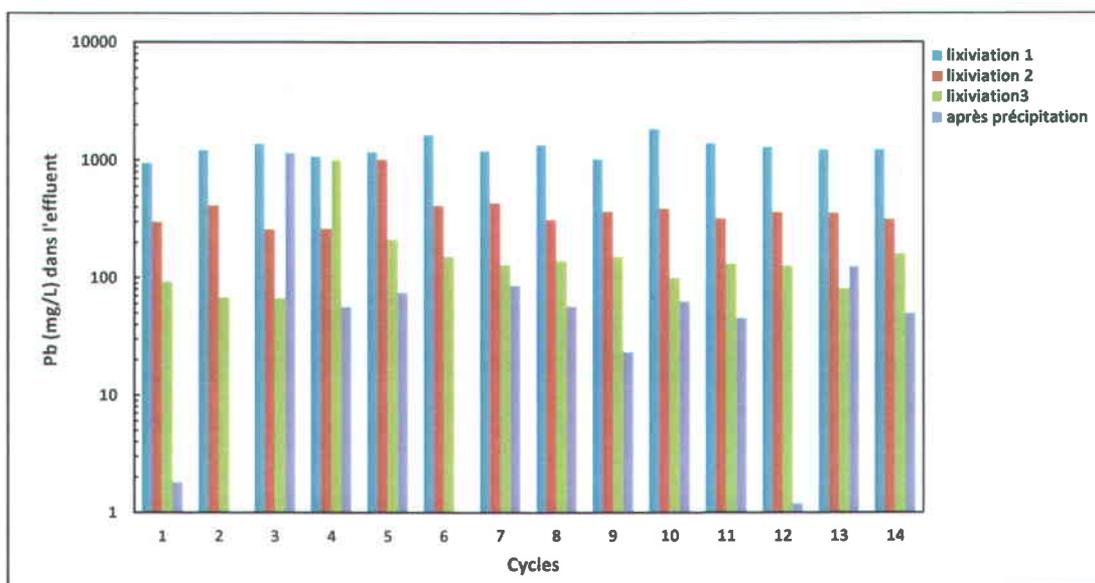


Figure 3.12 Concentrations (mg/L) en Pb dans l’effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Les concentrations en Pb dans les lixiviats suite à la première lixiviation, pour les huit derniers cycles, se situent entre 1 030 et 1 840 mg/L. La concentration moyenne lors des cycles 7 à 10 était de 976 ± 341 mg Pb/L, alors qu’elle était 931 ± 66 mg Pb/L pour les cycles 11 à 14. La moyenne de Pb dans les lixiviats 2 des cycles 7 à 10 est égale 381 ± 51 mg/L et de 344 ± 25 mg/L dans les lixiviats 2 des cycles 11 à 14. La diminution de la solubilisation du Pb lors des derniers cycles est difficile à expliquer, surtout que les sols utilisés lors des cycles 11 à 14 contenaient une concentration plus élevée de Pb (9 210 mg Pb/kg), que les sols utilisés pour les cycles 7 à 10 (7 880 Pb/kg). Une hypothèse possible serait que la taille des fragments de balle présents dans

le sol contaminé est plus importante, ce qui pourrait entraîner un ralentissement de la cinétique de réaction ainsi qu'une diminution de la solubilisation des contaminants.

Tableau 3.17 Concentrations (mg/L) en Pb dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des huit cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Cycles	Lixiviation 1	Lixiviation 2	Lixiviation 3	Après précipitation
7	1 210	440	130	86,3
8	1 360	318	141	57,3
9	1 030	372	152	23,5
10	1 840	393	101	63,3
11	1 390	324	132	45,7
12	1 303	368	127	1,00
13	1 240	363	81,5	125
14	1 240	321	162	50,3
Moyenne	1 360	381	131	57,6
Écart-type	347	51	22	26,0

Pour les cycles 7 et 8, le lixiviat 1 du cycle 8 contient les métaux solubilisés à la deuxième étape de lixiviation du cycle 7, ainsi que les métaux solubilisés lors de la première lixiviation du cycle 8. Comme la concentration en métaux solubilisés lors de la deuxième étape du cycle 7 était importante, on note une augmentation de la concentration en Pb dans le lixiviat 1 du cycle 8. Pour les cycles 9 et 10 on obtient 1 033 et 1 840 mg/L dans le lixiviat 1, respectivement. Pour ces cycles, la quantité de Pb solubilisé à l'étape 1 de lixiviation est augmentée de 715 à 1 470 mg Pb/L. Les lixiviats 1 des cycles 9 et 10 contiennent aussi les métaux solubilisés provenant de la lixiviation 2 du cycle 8 et 9 respectivement soient, 318 et 372 mg/L, donc 715 et

1 470 mg Pb/L furent solubilisés lors de la première étape de lixiviation des cycles 9 et 10, respectivement. En ce qui concerne les cycles 11 à 14, des concentrations de 997, 979, 874 et 875 mg Pb/L furent solubilisés respectivement lors de la première étape de lixiviation.

La concentration en Pb dans le lixiviat 2 de chaque cycle a une valeur proportionnelle à la concentration en Pb dans le lixiviat 3 du cycle précédent. Pour les cycles 7, 8 et 9, le lixiviat 2 du cycle 8 contient les métaux solubilisés à la troisième étape de lixiviation du cycle 7, ainsi que les métaux solubilisés lors de la deuxième lixiviation du cycle 8. Comme la concentration en Pb solubilisé lors de la troisième étape des cycles 7 à 9 augmente d'un cycle à un autre, soit respectivement, 130, 141 et 152 mg/L, on note ainsi une augmentation de la concentration en Pb dans le lixiviat 2 des cycles 8 à 10.

Les concentrations en Pb suite à la deuxième étape de lixiviation, pour les cycles 11 et 14, sont plus faibles que celles pour les cycles 12 et 13. Car le cycle 11, par exemple, contient les métaux provenant de la troisième étape de lixiviation du cycle 10, qui elle, contient les métaux restant suite à la précipitation du lixiviat 1 du cycle 9. Au cycle 14, le lixiviat 2 contient 321 mg Pb/L. Cette valeur est plus faible que pour les cycles 12 et 13, puisque la précipitation au cycle 12 a permis l'enlèvement d'une plus grande quantité de Pb que pour les cycles précédents.

La troisième étape de lixiviation a solubilisé 54,2 mg Pb/L pour le cycle 8. Pour les cycles 9 et 10, 94,6 et 77,2 mg Pb/L ont été solubilisés dans le lixiviat 3, respectivement. En comparant ces valeurs avec celles obtenues suite à la précipitation du cycle précédent, on remarque que la troisième étape de lixiviation lors des cycles 9 et 10 a solubilisé une quantité de Pb plus importante que le cycle 8. Pour les quatre derniers cycles, les concentrations en Pb solubilisé

dans le lixiviat 3, sont de 132, 127, 81,5 et 162 mg/L, respectivement. Ces concentrations augmentent avec les concentrations de Pb présent dans les lixiviats précipités des cycles précédents soient 63,3, 45,7, 1,00 et 125 mg Pb/L, respectivement.

Pour le cycle 12, l'ajout de NaOH jusqu'à un pH = 7, a permis une bonne précipitation du Pb et la concentration mesurée suite à la précipitation est négligeable par rapport à celle du lixiviat 1 avant précipitation, ce qui donne un taux d'enlèvement de 99,9%. En effet, la concentration en Pb dans le lixiviat 3 du cycle 13 est la plus faible soit 81,5 mg/L. L'étape de précipitation à pH = 7 du cycle 13 a permis l'enlèvement de 89,9% du Pb présent dans le lixiviat 1 du même cycle, la concentration restante en Pb est élevée, soit 125 mg/L. Ce fait explique la concentration élevée du Pb dans le lixiviat 3 du cycle 14.

La Figure 3.13 montre les teneurs en Sb dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats, alors que le Tableau 3.18 présente les données spécifiques aux cycles 7 à 14.

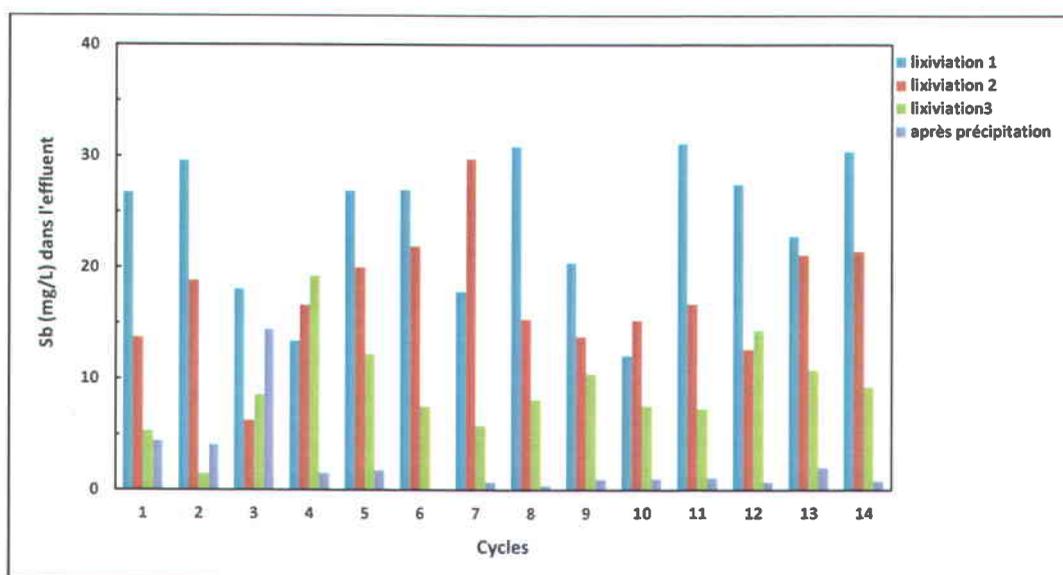


Figure 3.13 Concentrations (mg/L) en Sb dans l’effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Pour le cycle 10, le lixiviat 1 contient les métaux solubilisés à la deuxième étape de lixiviation du cycle 9, ainsi que les métaux solubilisés lors de la première lixiviation du cycle 10. La solubilisation de Sb est donc nulle lors du cycle 10. Lors des cycles 8 et 9, la quantité de Sb solubilisé à l’étape 1 de lixiviation est augmentée de 1 à 5 mg Sb/L. Les lixiviats 1 des cycles 8 et 9 contiennent aussi les métaux solubilisés provenant de la lixiviation 2 du cycle 7 et 8, respectivement, soient 30 et 15 mg/L, donc 1 et 5 mg Sb/L furent solubilisés lors de la première étape de lixiviation des cycles 8 et 9, respectivement.

Tableau 3.18 Concentrations (mg/L) en Sb dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des huit cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Cycles	Lixiviation 1	Lixiviation 2	Lixiviation 3	Après précipitation
7	17,8	29,8	5,83	0,77
8	30,9	15,4	8,16	0,39
9	20,4	13,8	10,4	1,03
10	12,1	15,3	7,60	1,07
11	31,2	16,8	7,35	1,17
12	27,5	12,7	14,4	0,79
13	22,8	21,2	10,8	2,10
14	30,5	21,5	9,30	0,88
Moyenne	24,1	18,3	9,23	1,02
Écartype	7,03	5,63	2,65	0,50

Les cycles 11 à 14 ont été les plus efficaces en termes d'enlèvement du Sb en ce qui concerne la première étape de lixiviation. Lors de cette étape des cycles 11 à 14, des concentrations de 16, 11, 10 et 9 mg/L de Sb ont été solubilisées, respectivement. Au cours de la deuxième étape de lixiviation, c'est le cycle 7 qui a été le plus efficace concernant la quantité de Sb solubilisé avec 22,2 mg Sb/L solubilisé. Pour les autres cycles, la concentration de Sb solubilisé au cours de cette étape varie de 4,84 à 10,7 mg/L. Pour la troisième lixiviation, le cycle 12 a permis le plus de solubilisation de Sb, soit 13,2 mg/L. Pour les autres cycles, les concentrations en Sb solubilisé au cours de cette étape varient entre 5,83 et 10,0 mg Sb/L.

Comme pour le Pb, la précipitation à pH = 7, a permis l'enlèvement d'une plus grande proportion de Sb par rapport au Cu et ce, pour tous les cycles. Lors de ces cycles 7 à 14, les

concentrations mesurées suite à la précipitation sont négligeables par rapport à celles du lixiviat 1 avant précipitation, ce qui donne des taux d'enlèvement variant entre 91 et 99%.

La Figure 3.14 montre les teneurs en Zn dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats. Le Tableau 3.19 montre, pour sa part, les résultats spécifiques aux huit derniers cycles de traitement.

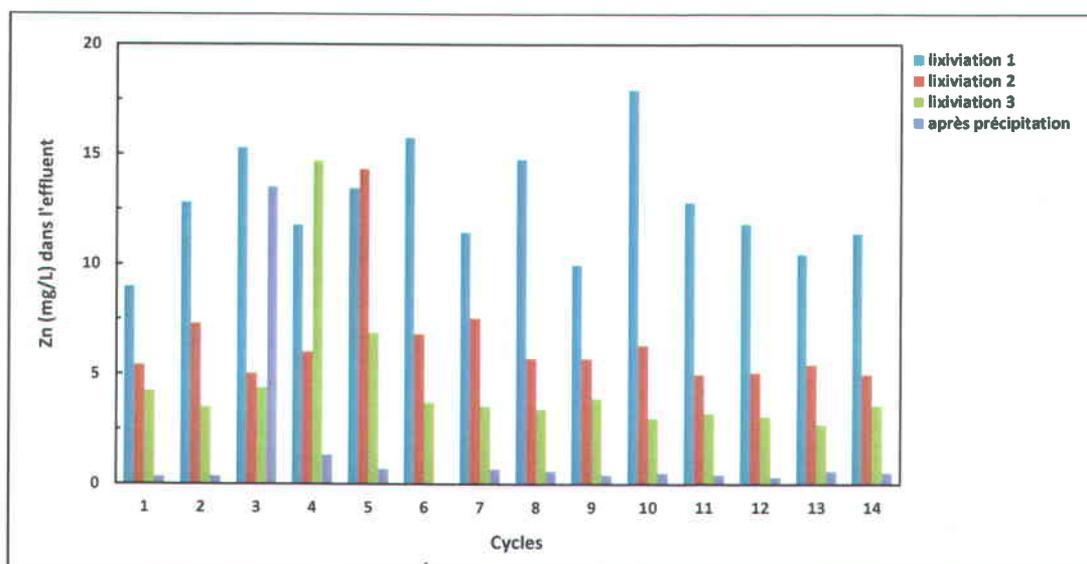


Figure 3.14 Concentrations (mg/L) en Zn dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Lors de la première étape de lixiviation, le cycle 10 a permis la plus forte solubilisation du Zn, soit 17,9 mg/L. Pour les autres cycles, la solubilisation de Zn variait de 9,98 à 14,8 mg/L. Par

contre, la solubilisation du Zn lors de la deuxième étape de lixiviation lors des cycles 7 à 14, variait de 5,01 à 7,59 mg/L. Pour la troisième étape de lixiviation, les cycles 7 à 14 ont permis de solubiliser une faible quantité de Zn, soit entre 1,98 et 3,86 mg/L. Ces résultats montrent que la solubilisation de Zn diminue de la lixiviation 1 à la lixiviation 3 lors des huit derniers cycles.

Une concentration en Zn très faible demeure en solution suite à l'étape de précipitation, soit des valeurs comprises entre 0,35 et 0,69 mg/L. Ceci représente un taux d'enlèvement variant de 94 à 97%, lors des cycles 7 à 14.

Tableau 3.19 Concentrations (mg/L) en Zn dans l'effluent pour les trois lixiviations et la précipitation lors des huit cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Cycles	Lixiviation 1	Lixiviation 2	Lixiviation 3	Après précipitation
7	11,5	7,59	3,55	0,69
8	14,8	5,76	3,43	0,61
9	9,98	5,72	3,90	0,44
10	17,9	6,35	3,03	0,54
11	12,8	5,01	3,23	0,45
12	11,8	5,10	3,10	0,35
13	10,5	5,46	2,74	0,62
14	11,4	5,04	3,58	0,55
Moyenne	12,6	5,75	3,32	0,53
Écartype	2,62	0,87	0,37	0,11

La Figure 3.15 montre le contenu en métaux dans l'eau du rinçage lors des quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats.

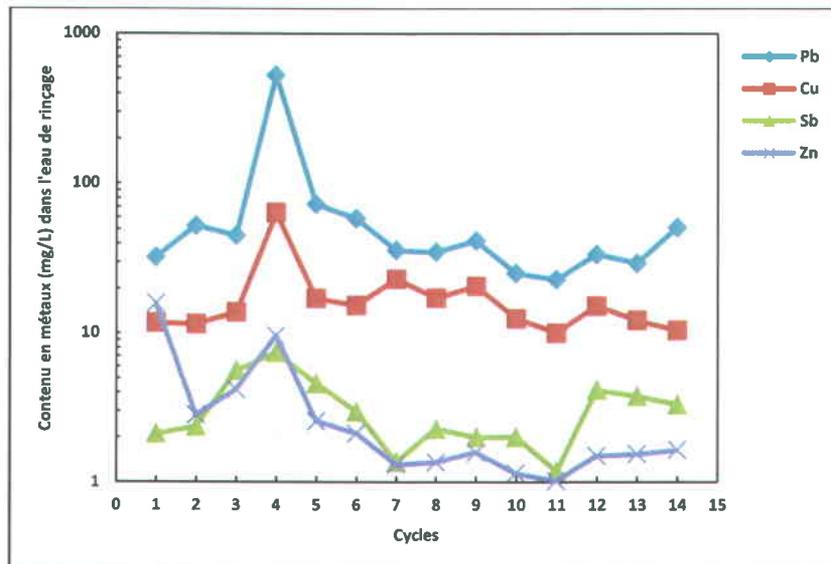


Figure 3.15 Contenu en métaux (mg/L) dans l'eau du rinçage lors des quatorze cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Le procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats permet de récupérer l'eau de rinçage d'un cycle à l'autre. Ces eaux récupérées ont été utilisées dans les étapes de lixiviation 1, 2 et 3 pour ajuster à 20 kg la solution du sol. À chaque étape de rinçage, une quantité d'eau fraîche a été ajoutée pour rincer les sols soit, 6 kg.

Le Tableau 3.20 montre les concentrations en métaux dans l'eau de rinçage lors des huit derniers cycles réalisés dans des conditions expérimentales semblables.

Tableau 3.20 Contenu en métaux (mg/L) dans l'eau du rinçage lors des huit cycles du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats

Cycles	Cu	Pb	Sb	Zn
7	23,2	36,0	1,37	1,32
8	17,3	35,0	2,28	1,36
9	21,0	41,6	2,01	1,60
10	12,6	25,2	2,04	1,15
11	10,1	23,0	1,20	1,02
12	15,3	34,0	4,16	1,51
13	12,2	39,5	3,78	1,56
14	10,5	51,3	3,33	1,66
Moyenne	15,3	34,5	2,52	1,40
Écartype	4,84	9,11	1,11	0,22

Les concentrations en Cu dans l'eau de rinçage diminuent de 23,2 à 10,1 mg/L, entre les cycles 7 à 14, la moyenne du Cu dans ces eaux étant de $15,3 \pm 4,8$ mg/L. Pour le Pb, les concentrations ont varié entre 23,0 et 51,3 mg/L lors des cycles 7 à 14, avec une moyenne de $34,5 \pm 9,1$ mg/L. Dans le cas du Sb, les concentrations dans l'eau de rinçage se situaient entre 1,37 et 4,16 mg/L durant les huit derniers cycles, avec une valeur moyenne de $2,52 \pm 1,11$ mg/L. Finalement, pour le Zn la concentration dans l'eau de rinçage était faible, soit une moyenne de $1,40 \pm 0,22$ mg/L entre les cycles 7 à 14.

3.5 Modélisation de la lixiviation avec MINEQL

Le Tableau 3.21 montre la composition détaillée d'un lixiviat de sol produit suite à la première étape de lixiviation chimique à température ambiante, avec 0,125 M H_2SO_4 et 4 M NaCl pendant 1 h. On remarque que la plus grande partie des charges positives provient de l' Al^{3+} , Na^+ et des H^+ , alors que la majorité des charges négatives provient des SO_4^{-2} et des Cl^- .

La spéciation des formes de Sb et des métaux Cu, Pb et Zn présentés dans le lixiviat, donnée dans le Tableau 3.22 a été prédite à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5). D'abord, on remarque que 92% du Sb se retrouverait sous forme SbO_3^- , alors que 7,6% serait présent sous forme SbO_2^+ . Le lixiviat est très acide, il est donc normal de ne retrouver qu'une faible proportion de Sb sous forme $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

Le Pb se trouverait sous forme de chloro-complexes solubles tels que $\text{PbCl}_{2(\text{aq})}$ (20,3%), PbCl_3^- (32,8%) et PbCl_4^{-2} (44,5%). Seule une faible proportion de Pb, soit 2,15%, se retrouverait sous forme PbCl^+ .

En ce qui concerne le Cu, il se trouverait sous forme CuCl^+ (41%), $\text{CuCl}_2(\text{aq})$ (48%), ainsi que sous forme d'ions Cu^{2+} . Finalement, le Zn il serait présent sous forme de chloro-complexes solubles : ZnCl_3^- , ZnCl_4^{2-} , $\text{ZnCl}_{2(\text{aq})}$ et ZnCl^+ .

Tableau 3.21 Composition détaillée d'un lixiviat de sol produit par lixiviation chimique (0,125 M H₂SO₄, 4 M NaCl, DP = 10%, t = 1 h, fraction < 125 µm) des sols de la butte de tir Batoche de la base militaire de Valcartier

Éléments	Conc. (mg/L)	P.M. (g/mol)	Conc. (mol/L)	Charges (+) Equiv. (x 10 ⁻³)	Charges (-) Equiv. (x 10 ⁻³)
Al (3+)	2 110	26,98	7,82 x 10 ⁻²	235	
Ca (2+)	409	40,08	1,02 x 10 ⁻²	20,4	
Cu (2+)	143	63,55	2,25 x 10 ⁻³	4,50	
Fe (2+)	879	55,85	1,57 x 10 ⁻²	31,5	
K (+)	108	39,10	2,75 x 10 ⁻³	2,75	
Mg (2+)	53,5	24,31	2,20 x 10 ⁻³	4,40	
Mn (2+)	41,2	54,94	7,50 x 10 ⁻⁴	1,50	
Na (+)	66 300	22,99	2,88 x 10 ⁺⁰	2 880	
PO ₄ (3-)	35,8 (P)	30,97	1,16 x 10 ⁻³		3,47
Pb (2+)	1 370	207,2	6,61 x 10 ⁻³	13,2	
SO ₄ (2-)	12 000 (S)	96,06	1,25 x 10 ⁻¹		250
Sb(OH) ₆ (-)	30,9 (Sb)	121,8	2,53 x 10 ⁻⁴		0,25
Si(OH) ₄	328 (Si)	28,09	1,17 x 10 ⁻²	0,00	0,00
Zn (2+)	15,1	65,41	2,31 x 10 ⁻⁴	0,46	
Cl (-)	102 100	35,45	2,88 x 10 ⁺⁰		2 880
H (+)	250	1,00	2,50 x 10 ⁻¹	250	
Total des charges				3 450	3 140

**Tableau 3.22 Spéciation des formes de Cu, Pb, Sb et Zn prédites à l'aide du logiciel MINEQL+
(version 4.5)**

Métaux	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
Cuivre		
CuCl _{2(aq)}	1,10 x 10 ⁻³	47,9
CuCl ⁺	9,35 x 10 ⁻⁴	40,6
CuCl ₃ ⁻	2,91 x 10 ⁻⁵	11,5
Total	2,25 x 10⁻³	100
Plomb		
PbCl _{2(aq)}	1,92 x 10 ⁻³	20,3
PbCl ⁺	1,27 x 10 ⁻⁴	2,15
PbCl ₃ ⁻	2,18 x 10 ⁻³	32,8
PbCl ₄ ²⁻	3,38 x 10 ⁻³	44,7
Total	6,61 x 10⁻³	99,5
Antimoine		
Sb(OH) ₆ ⁻	2,71 x 10 ⁻⁷	0,1
SbO ₂ ⁺	2,11 x 10 ⁻⁵	7,61
SbO ₃ ⁻	2,32 x 10 ⁻⁴	91,7
Total	2,53 x 10⁻⁴	99,4
Zinc		
ZnCl _{2(aq)}	3,74 x 10 ⁻⁵	16,2
ZnCl ⁺	6,98 x 10 ⁻⁶	3,0
ZnCl ₃ ⁻	8,46 x 10 ⁻⁵	36,3
ZnCl ₄ ²⁻	1,01 x 10 ⁻⁴	43,7
Total	2,31 x 10⁻⁴	99,2

3.6 Récupération des métaux par précipitation avec ou sans ajout de polymère

Lors des essais de lixiviation à contre-courant des cycles 7 à 10, la précipitation des métaux dans les lixiviats de la première étape de lixiviation a été réalisée seulement avec du NaOH à pH = 7. Pour les quatre essais suivants (cycles 11 à 14), la précipitation a été réalisée avec du NaOH à pH = 7 et ajout de FeCl₃ et de Magnafloc 10.

L'ajout de chlorure ferrique, réactif chimique, permet la déstabilisation des colloïdes par la neutralisation des forces qui les tiennent séparés, leur permettant de coaguler. Le chlorure ferrique est largement utilisé dans le traitement des eaux en tant qu'agent coagulant (Blais, 2012; Levasseur *et al.*, 2005). Pour augmenter d'avantage la taille de ces particules, la coagulation est suivie de la floculation des particules instables dans des particules volumineuses et décantables, le floc. Le Magnafloc 10, un polymère anionique ayant déjà été utilisé dans les travaux de Janin *et al.* (2009) et Lafond *et al.* (2012) a été utilisé ici comme floculant.

Une solution de 1 g/L de Magnafloc 10 (un polyacrylamide anionique) (Ciba Specialty Chemicals Canada, Mississauga, Ontario, Canada) a d'abord été préparée. La quantité nécessaire de NaOH (200 g/L) pour atteindre un pH = 7 a ensuite été ajoutée à un volume (L) de lixiviat (lixiviation 1). Une quantité de 0,1 g de chlorure ferrique (une solution de 100 g à 11% de fer) par litre de lixiviat a été ajoutée. Le Magnafloc 10 a ensuite été ajouté à 50 mg/L de lixiviat, à la fois en brassant délicatement durant 2 min. La boue métallique résultante est déshydratée par un filtre sous pression. Le Tableau 3.23 montre les pourcentages d'enlèvement des métaux lors de ces huit cycles.

Tableau 3.23 Effet de l'addition de polymère anionique (Magnafloc 10), en présence de FeCl_3 , sur le pourcentage d'enlèvement (%) des métaux du lixiviat de sol traité par NaOH à pH = 7

Cycles	Enlèvement des métaux (%)			
	Cu	Pb	Sb	Zn
Sans addition de Magnafloc 10				
7	60,3	92,9	95,7	94,0
8	61,1	95,8	98,7	95,8
9	84,7	97,7	95,0	95,5
10	88,4	97,7	91,1	97,0
Moyenne	73,6	96,0	95,1	95,6
Avec addition de 50 mg/L de Magnafloc 10				
11	86,1	96,7	96,3	96,5
12	95,4	99,9	97,1	97,1
13	93,9	89,9	90,8	94,1
14	89,6	95,9	97,1	95,2
Moyenne	91,3	95,6	95,3	95,7

Comme on peut le voir dans le Tableau 3.23, avec une concentration de 50 mg/L de Magnafloc 10, ajouté au lixiviat avec une étape préalable de coagulation (0,1 g FeCl_3 /L de lixiviat) on obtient des pourcentages d'enlèvement en Pb, Sb et Zn légèrement supérieures à celles obtenues en présence de NaOH seulement. Par contre, on voit dans ce tableau que l'enlèvement de Cu passe de 73% à 91% ce qui montre que le Magnafloc n'a eu un effet que sur la réduction du Cu. Dans des conditions semblables de décantation Janin *et al.* (2009) ont enlevé 99% d'As, Cr et Cu à pH = 7. À pH = 8, la décantation avec une faible quantité de polymère Magnafloc et sans agent coagulant (FeCl_3), Lafond (2012) a enlevé 94, 99, 98 et 100%

de Cu, Pb, Sb et Zn, respectivement. En effet, avec une quantité trop grande de Magnafloc 10 on peut voir la formation des boues flottantes à la surface du lixiviat (Lafond, 2012).

Cependant, l'ajout des agents coagulant et flocculant favorise la décantation des précipités métalliques et la filtration devient plus rapide et empêche les métaux précipités de traverser le filtre.

3.7 Simulation de la précipitation avec MINEQL+ (version 4.5)

En considérant un lixiviat, de sol de Batoche à Valcartier, produit par la première étape de lixiviation chimique à contre-courant réalisé précédemment, le Tableau 3.24 montre la composition détaillée de ce lixiviat et qui fut utilisée pour la simulation de la précipitation à pH = 7 avec le logiciel MINEQL+ (version 4.5).

Tableau 3.24 Composition détaillée d'un lixiviat de sol produit par lixiviation chimique (0,125 M H₂SO₄, 4 M NaCl, DP = 10%, t = 1 h, fraction < 125 µm) des sols de la butte de tirs Batoche de la base militaire de Valcartier

Éléments	Conc. (mg/L)	P.M. (g/mol)	Conc. (mol/L)	Charges (+) Equiv. (x 10 ⁻³)	Charges (-) Equiv. (x 10 ⁻³)
Al (3+)	2 110	26,98	7,82 x 10 ⁻²	235	
Ca (2+)	409	40,08	1,02 x 10 ⁻²	20,4	
Cu (2+)	143	63,55	2,25 x 10 ⁻³	4,50	
Fe (2+)	879	55,85	1,57 x 10 ⁻²	31,5	
K (+)	108	39,10	2,75 x 10 ⁻³	2,75	
Mg (2+)	53,5	24,31	2,20 x 10 ⁻³	4,40	
Mn (2+)	41,2	54,94	7,50 x 10 ⁻⁴	1,50	
Na (+)	98,9	22,99	4,30 x 10 ⁺⁰	4 300	
PO ₄ (3-)	35,8 (P)	30,97	1,16 x 10 ⁻³		3,47
Pb (2+)	1 370	207,2	6,61 x 10 ⁻³	13,2	
SO ₄ (2-)	12,00 (S)	96,06	1,25 x 10 ⁻¹		250
SbO ₂ (+)	3,24 (Sb)	153,8	2,11 x 10 ⁻⁵	0,02	
SbO ₃ (-)	39,4 (Sb)	169,8	2,32 x 10 ⁻⁴		0,23
Si(OH) ₄	328 (Si)	28,09	1,17 x 10 ⁻²	0,00	0,00
Zn (2+)	15,1	65,41	2,31 x 10 ⁻⁴	0,46	
Cl (-)	141 800	35,45	4,00 x 10 ⁺⁰		4 000
H (+)	0,0001	1,00	1,00 x 10 ⁻⁷	0,00	
Total des charges				4 620	4 250

Le Tableau 3.25 montre la spéciation des formes des métaux à l'étude prédite à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5), à pH = 7. On peut d'abord observer dans ce Tableau que le Cu se retrouve à 100% sous forme de précipité à pH = 7, soit sous forme de $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. À pH = 7, le Pb lui, se retrouve principalement sous forme de précipité soit sous forme de $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (30%) ou PbClOH (47,65%) ainsi que, sous forme soluble de PbCl_3^- (9%) et de PbCl_4^{2-} (8%). Pour le Sb, le logiciel ne prédit aucune forme de précipité de Sb à pH = 7, bien que nos résultats montrent la précipitation du Sb à ce pH. On peut expliquer cette prédiction par le fait que le Sb précipiterait ou co-précipiterait avec le Fe ou le Pb, et le logiciel ne tient pas compte de la présence du Fe et du Pb pour la précipitation du Sb. Également, pour le Zn, le logiciel MINEQL+ ne prédit aucune forme de précipité à pH = 7 et le Zn se retrouverait principalement sous formes ioniques soient, de ZnCl_3^- (45%) et de ZnCl_4^{2-} (43%), pourtant, la précipitation de la presque totalité du Zn a été constatée à pH = 7. Il s'agit probablement ici d'une coprécipitation avec les hydroxydes de fer.

Tableau 3.25 Spéciation des formes de Cu, de Pb, de Sb et de Zn prédites à l'aide du logiciel

MINEQL+ (version 4.5), à pH = 7

Métaux	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
Cuivre		
$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	$2,25 \times 10^{-3}$	100,0
Total	$2,25 \times 10^{-3}$	100,0
Plomb		
$\text{PbCl}_2(\text{aq})$	$3,81 \times 10^{-4}$	5,5
PbCl_4^{-2}	$5,33 \times 10^{-4}$	7,6
PbCl_3^-	$6,04 \times 10^{-4}$	9,2
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$1,98 \times 10^{-3}$	30,1
PbClOH	$3,15 \times 10^{-3}$	47,3
Total	$6,61 \times 10^{-3}$	99,7
Antimoine		
$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	$2,96 \times 10^{-7}$	0,1
SbO_2^+	$1,19 \times 10^{-15}$	0,0
SbO_3^-	$2,53 \times 10^{-4}$	99,9
Total	$2,53 \times 10^{-4}$	100,0
Zinc		
ZnCl_3^-	$9,99 \times 10^{-5}$	43,4
ZnCl_4^{-2}	$9,64 \times 10^{-5}$	41,7
$\text{ZnCl}_2(\text{aq})$	$3,16 \times 10^{-5}$	13,7
Total	$2,31 \times 10^{-4}$	98,8

3.8 Consommation d'eau et de produits chimiques

Le procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats a utilisé 146,6 L d'eau. Sans recyclage des lixiviats et eaux de rinçage, ce procédé, en quatorze cycles, aurait consommé 832,6 L d'eau. Ceci représente une économie de 686 L pour 28 kg de sol donc une économie de 24 493 L d'eau/t de sol traité. Ce procédé a aussi permis d'économiser de l'acide concentré. En fait, le processus réalisé a utilisé 2 003,4 mL de H_2SO_4 concentré alors qu'il en aurait consommé 5 712 mL sans recyclage des lixiviats. Cela représente une économie de 3 708 mL pour quatorze cycles soit, 133 L de H_2SO_4 /t. De la même façon, l'économie de NaCl utilisé est aussi importante. Le processus de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats a consommé 19,91 kg de NaCl. Sans recyclage des lixiviats, ce procédé aurait consommé 196,6 kg de NaCl. Le procédé permet donc d'économiser 177 kg de NaCl, soit 6 309 kg/t. Pour ce qui est du NaOH, la quantité utilisée lors du procédé de lixiviation à contre-courant avec traitement des lixiviats est de 1,51 kg, dans les dix derniers cycles. Si l'on n'avait pas réutilisé de lixiviats et que l'on avait effectué une précipitation pour chaque étape de lixiviation, cela aurait pris environ 6 kg NaOH. Nous économisons donc 4,49 kg NaOH pour traiter 20 kg de sol, soit 225 kg NaOH/t.

3.9 Test de disponibilité chimique

Le test TCLP a été effectué sur les sols Batoche avant et après traitement de décontamination en contre-courant selon ce procédé. Dans la présente étude, le TCLP a été utilisé dans le but de connaître la mobilité potentielle du Cu, Pb, Sb et Zn. Pour le sol avant traitement (pH = 5,8) le test TCLP a été appliqué dans un liquide extractant à base d'acide acétique caractérisé par un pH = 2,88. Pour le sol après traitement (pH = 2,95) le test TCLP a été appliqué dans un liquide extractant à base d'acide acétique caractérisé par un pH = 4,93. Ce test a pour but de simuler la mobilité de contaminants inorganiques dans un liquide extractant à base d'acide acétique. Une valeur limite de 5 et 1 mg/L sert de référence pour le Pb et le Sb, respectivement (Electronic Code of Federal Regulations, 1993, MDDEP, 2013). Au-delà de cette valeur, les sols pourraient être considérés comme dangereux et non enfouissable aux États-Unis. Au Québec c'est le contenu en métaux total qui dicte le statut d'un sol au niveau de l'autorisation de l'enfouissement (Il est à remarquer qu'au Québec il n'y a pas de normes pour Sb dans les sols contaminés, ce qui est une lacune de la législation). Aucune valeur de référence n'existe pour les concentrations en Cu et Zn suite au test TCLP car ils ne sont pas considérés comme dangereux dans les déchets par le USEPA et le MDDEFP. Il en va autrement pour les sols au Québec qui eux ont des normes pour Cu et Zn. Il est à remarquer qu'aux États-Unis de façon générale il n'y a pas de normes pour Cu et Zn ce qui n'empêche pas dans des cas extrêmes de déclarer un sol contaminé pour ces paramètres. Aux États-Unis ceci se décide après une enquête scientifique et des consultations publiques (Record of Decision (ROD)). Il est donc facile de constater que tous les scientifiques ne sont pas d'accord en ce qui concerne les teneurs problématiques des métaux dans les sols. Les tests TCLP ont été réalisés en triplicata.

Le Tableau 3.26 indique les concentrations (mg/L) de métaux dans les lixiviats des tests TCLP et eau neutre pour les sols de Batoche, suite au procédé à contre-courant avec traitement des lixiviats. On peut d'abord observer la grande différence entre les concentrations obtenues pour le test TCLP avant et après traitement. Les valeurs obtenues avec les sols traités sont 1,2 mg/L pour Cu, 0,80 mg/L pour Pb, 0,49 mg/L pour Sb et 0,46 mg/L pour Zn. Après traitement de décontamination, la quantité de Sb dans les lixiviats est très légèrement supérieure à celle du sol non décontaminé soit, 0,28 mg/L. Cette teneur reste malgré tout faible et respecte la norme américaine. Ce phénomène peut éventuellement s'expliquer par la fraction du Sb restant dans le sol traité est sous une forme légèrement plus mobile. Malgré cette petite augmentation de teneur du Sb, le procédé de décontamination permet néanmoins d'éliminer grandement le Pb du sol. En effet ce procédé convertit le sol traité considéré dangereux pour l'environnement (142 mg/L de Pb d'après le TCLP) en matériaux non dangereux (0,8 mg/L de Pb après TCLP) dans le cadre de la loi américaine. Ce traitement de décontamination paraît très prometteur car dans le contexte québécois il permet la décontamination du sol aux critères B et C selon la teneur en métaux totaux.

Tableau 3.26 Concentrations (mg/L) de métaux dans les lixiviats de test TCLP pour les sols de la butte de tir Batoche de la base militaire de Valcartier avant et après traitement à contre-courant

Tests		Cu	Pb	Sb	Zn
TCLP	Avant	11,0 ± 0,41	142 ± 5,39	0,28 ± 0,01	1,30 ± 0,06
	Après	1,21 ± 0,01	0,80 ± 0,09	0,49 ± 0,02	0,46 ± 0,00
Test à l'eau	Avant	0,30 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,45 ± 0,02	0,05 ± 0,01
	Après	0,36 ± 0,03	0,61 ± 0,08	0,26 ± 0,01	0,58 ± 0,03

Le test à l'eau a été réalisé en triplicata, avec des sols non traités (Cu: 0,30 mg/L, Pb: 0,24 mg/L, Sb: 0,45 mg/L et Zn: 0,05 mg/L) et des sols traités (Cu: 0,36 mg/L, Pb: 0,61 mg/L, Sb: 0,26 et Zn: 0,58 mg/L). Les valeurs obtenues sont plus faibles que les valeurs obtenues pour le TCLP et indiquent que l'acide favorise la lixiviation des métaux. Le procédé a légèrement augmenté la disponibilité de Cu, Pb et Zn lors du test à l'eau (neutre) par contre c'est le contraire pour Sb. Il faut noter que ce sont des valeurs qui demeurent tout de même faibles et viennent du fait que le pH du sol après traitement n'a pas été remonté à pH = 7 avec la chaux. Les pH des sols avant et après traitement lors de ce test ont été de 6,1 et 3,5, respectivement. La diminution de pH dû à la libération de H₂SO₄, dans les sols remédiés, augmente la disponibilité des métaux. Dans la pratique un sol remédié dont le pH < 7 doit être neutralisé avec de la chaux solide avant d'être remis sur le site.

3.10 Étude technico-économique du procédé de décontamination

La présente section décrit sommairement la démarche et les éléments à prendre en compte lors de l'évaluation économique du procédé optimisé de décontamination de sol. Pour développer ce modèle d'évaluation technico-économique un nombre important de paramètres (variables) a été identifié, ces données sont présentées en annexe dans les Tableaux 6.1 à 6.8.

3.10.1 Schéma de procédé

Le procédé optimisé de décontamination de sol, tel que présenté dans la Figure 3.16, a été l'objet d'une étude technico-économique. Ce procédé présente trois étapes de lixiviation et une étape de rinçage. Il est possible de voir sur la Figure 3.16 les intrants de l'étape de lixiviation qui sont : le sol contaminé, l'eau de procédé, l'acide sulfurique (0,125 M) et le NaCl (4 M). La première lixiviation est ensuite réalisée pour une période d'une heure. Suite à cette étape, une étape de centrifugation (ou filtration à petite échelle) est réalisée. Le culot (sol) est ensuite récupéré pour la deuxième étape de lixiviation, alors que le lixiviat (centrât ou filtrat) est gardé pour précipitation. Pour la deuxième étape de lixiviation du premier cycle, le procédé nécessite du sol provenant de la première lixiviation, de l'eau de procédé, de l'acide sulfurique (0,125 M) et du NaCl (4 M). Suite à une lixiviation d'une heure, le culot (sol) est gardé pour la troisième étape de lixiviation, alors que le centrât est gardé pour utilisation lors de la première étape de lixiviation du boucle 2 (deuxième lot de sol). Pour la troisième étape de lixiviation, le même principe s'applique. Suite aux étapes de lixiviation, une étape de rinçage de 15 min est réalisée. Le seul intrant pour le rinçage au cycle 1 est l'eau de procédé.

Suite au rinçage de 15 min, la solution est centrifugée et le culot obtenu par centrifugation est le sol décontaminé. Le lixiviat récupéré suite à la première étape de lixiviation de chaque cycle subi alors une étape de précipitation à l'aide de NaOH (200 g/L) à pH = 7. Suite à une centrifugation, le culot contient les résidus métalliques alors que le centrât est utilisé pour la troisième étape de lixiviation du cycle suivant.

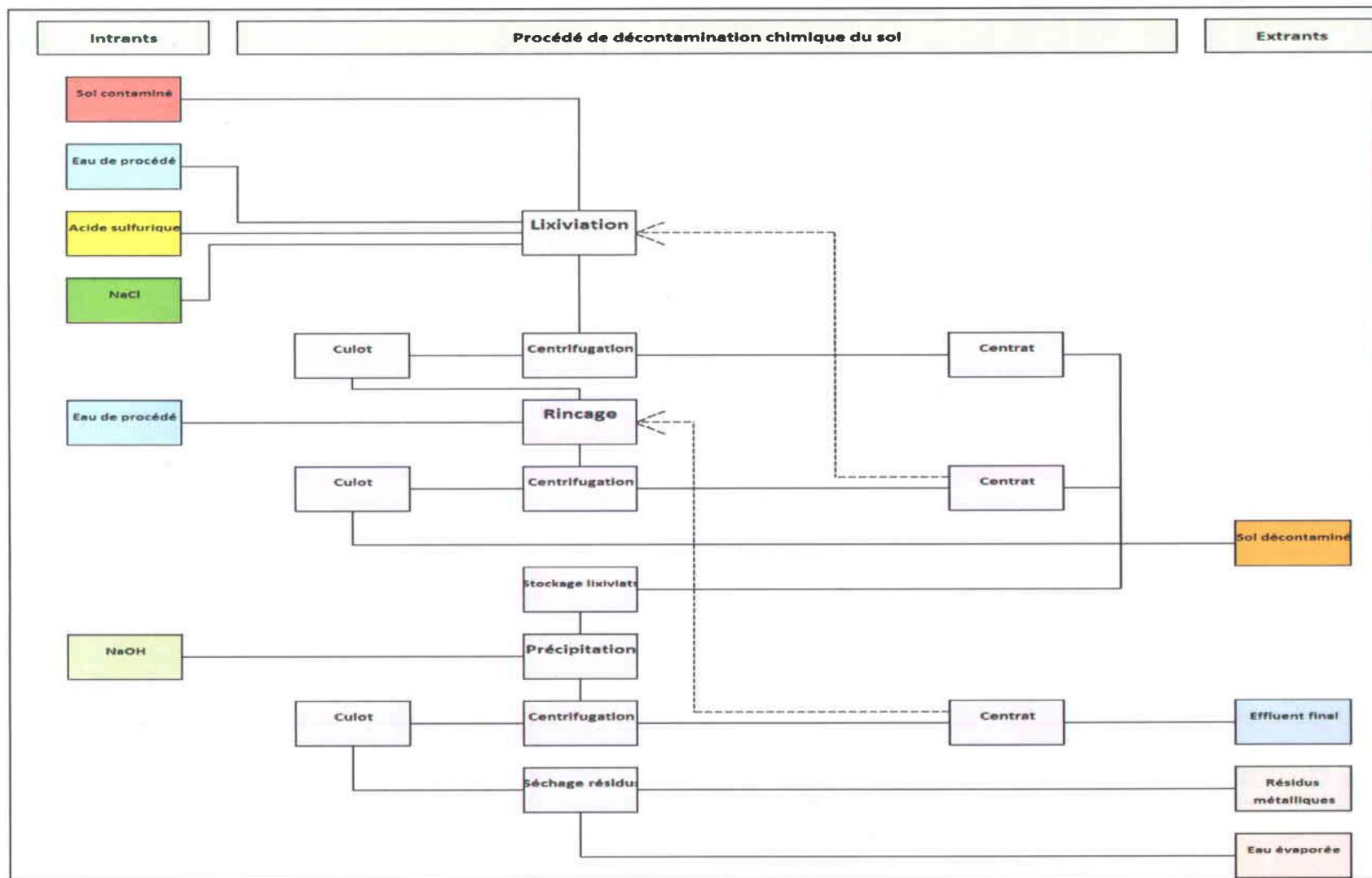


Figure 3.7 Diagramme du procédé de décontamination de sol

3.10.1 Définition des paramètres opératoires et d'exploitation

Le Tableau 3.27 contient les conditions opératoires et d'exploitation du procédé pris en compte par le modèle économique. Il présente les paramètres d'exploitation de base, les paramètres de marché, les paramètres de capitalisation, les coûts directs d'opération (produits chimiques, main-d'œuvre d'opération, utilités, entretien et réparation, matériaux courants, frais de laboratoire, brevets et redevances), les coûts indirects et généraux (dépenses d'administration, avantages sociaux et marginaux, frais généraux, assurances et taxes, marketing et ventes, recherche et développement). Ce Tableau présente aussi les conditions opératoires pour les différentes étapes du procédé, soit la lixiviation, le rinçage, la centrifugation, la précipitation, la centrifugation et le séchage des résidus.

Tableau 3.27 Conditions opératoires du modèle économique de traitement des sols

Étapes de traitement	Valeurs	Unités
Paramètres d'exploitation de base		
Période d'opération	350	jrs/an
Capacité de traitement de l'usine	50	tst/jr
Période d'opération quotidienne	24	h/jr
Temps de fonctionnement des équipements	60	min/h
Facteur d'efficacité d'opération	90	%
Facteur de sécurité sur le dimensionnement	20	%
Revenus de traitement de sol	300	\$/tst
Paramètres de marché		
Taux d'inflation annuel	2,0	%/an
Taux d'intérêt annuel	5,0	%/an
Taux d'escompte annuel	6,0	%/an
Taux d'imposition sur le revenu	30	% des revenus bruts
Taux d'échange	1,00	\$/US/\$Can
Marshall and Swift Equipment Cost Index	1490,2	1th Q - 2011
Paramètres de capitalisation		
Période d'amortissement	10	années
Durée de vie des équipements	10	années
Coûts directs		
Équipements		
<i>Installation et isolation des équipements</i>	20	% équipements livrés
<i>Instrumentation et contrôle</i>	7,5	% équipements livrés
<i>Conduites et tuyauterie</i>	10	% équipements livrés
<i>Système électrique</i>	10	% équipements livrés
Bâtiments de procédés et services	7,5	% équipements livrés
Aménagement du terrain	0	% équipements livrés
Facilités et services	10	% équipements livrés
Acquisition du terrain	0	% équipements livrés
Taxes sur les équipements	14,97	% équipements livrés
Coûts indirects		
Ingénierie et supervision	15	% équipements livrés
Dépenses de construction	15	% équipements livrés
Frais de gestion de construction	3	% capital (directs + indirects)
Frais contingents	10	% capital (directs + indirects)
Fonds de roulement	15	% coûts fixes en capitaux
Coûts directs d'opération		
Matériaux bruts (produits chimiques)		
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	0,08	\$/kg
Surfactant	1,00	\$/kg
Hydroxyde de sodium (NaOH)	0,50	\$/kg
Chaux inerte (Ca(OH) ₂)	0,14	\$/kg
Chlorure ferrique (FeCl ₃)	0,50	\$/kg FeCl ₃
Polymère	7,00	\$/kg
Agent moussant	2,00	\$/kg
Chlorure de sodium (NaCl)	0,05	\$/kg
Main d'œuvre d'opération		
Coût unitaire	25	\$/Can/h
Supervision	20	% M.O. opération
Utilités		
Coût unitaire de l'électricité	0,07	\$/Can/kWh
	127	

Coût unitaire de l'eau de procédé	0,50	\$Can/m ³
Coût unitaire du gaz naturel	14,00	\$Can/M Btu
Gestion des sols et concentrés		
Coût unitaire de chargement des camions	2,5	\$Can/t
Coût unitaire de transport par camion	0,15	\$Can/t/km
Distance de transport		
<i>Déchets réguliers</i>	50	km
<i>Sol non-contaminé (<B)</i>	50	km
<i>Sol non-contaminé (B-C)</i>	50	km
<i>Sols contaminés (C-D)</i>	50	km
<i>Sols contaminés (>D)</i>	50	km
<i>Déchets dangereux organiques</i>	50	km
<i>Déchets dangereux métalliques</i>	50	km
Coût unitaire d'enfouissement ou traitement		
<i>Déchets réguliers</i>	60	\$Can/t
<i>Sol non-contaminé (<B)</i>	0	\$Can/t
<i>Sol non-contaminé (B-C)</i>	0	\$Can/t
<i>Sols contaminés (C-D)</i>	65	\$Can/t
<i>Sols contaminés (>D)</i>	80	\$Can/t
<i>Déchets dangereux organiques</i>	150	\$Can/t
<i>Déchets dangereux métalliques</i>	300	\$Can/t
Entretien et réparation	2,00	% coûts fixes en capitaux/an
Matériaux courants	0,75	% coûts fixes en capitaux/an
Frais de laboratoire	10	% M.O. opération
Brevets et redevances	0,00	\$Can/tst
Coûts indirects et généraux		
Dépenses administration	0	% M.O. opération et supervision
Avantages sociaux et marginaux	22	% M.O. opération et supervision
Frais généraux	0	% M.O. opération et supervision
Assurances et taxes	0,0	% coûts fixes en capitaux/an
Marketing et ventes	0,0	% coûts totaux
Recherche et développement	0,0	% coûts totaux
Lixiviation chimique		
Lixiviation (LIX1-LIX5)		
Nombre d'étapes de lixiviation	3	Nb
Densité de pulpe	10	% (p/p _s)
Température de lixiviation	20	°C
Rendement énergétique (chauffage)	90	%
Température initiale de l'eau		
Lixiviation (LIX1)	20	°C
Lixiviation (LIX2)	20	°C
Lixiviation (LIX3)	20	°C
Temps de rétention hydraulique		
Lixiviation (LIX1)	60	min
Lixiviation (LIX2)	60	min
Lixiviation (LIX3)	60	min
Concentration de la solution de H ₂ SO ₄	1765	g/L
Densité de la solution de H ₂ SO ₄	1,84	g/mL
Concentration de H ₂ SO ₄ ajoutée		
Lixiviation (LIX1)	5,51	g/L
Lixiviation (LIX2)	0,00	g/L
Lixiviation (LIX3)	7,93	g/L
Densité du NaCl	2,17	g/mL
Concentration de NaCl ajoutée		

Lixiviation (LIX1)	24,12	g/L
Lixiviation (LIX2)	1,13	g/L
Lixiviation (LIX3)	25,43	g/L
Rinçage (RIN1)		
Nombre d'étapes de rinçage	1	Nb
Densité de pulpe	10,0	% (p/p _t)
Temps de rinçage	15	min
Séparation S/L (CEN1-CEN8)		
Méthode de séparation S/L	Décanteur	
Temps de décantions	60	min
Siccité de la fraction solide	30,0	% (p/p)
Précipitation (PRE1)		
Concentration de la solution de NaOH	200	g/L
Concentration de la solution de FeCl ₃	473	g FeCl ₃ /L
Concentration de la solution de polymère	1,0	g/L
Densité de la solution de NaOH	1,20	g/mL
Densité de la solution de FeCl ₃	1,32	g/mL
Densité de la solution de polymère	1,00	g/mL
Temps de rétention hydraulique	5	min
Séchage résidus (SEC1)		
Rendement énergétique	90	%
Température initiale de l'eau	20	°C
Siccité finale des résidus	95	% (p/p)
Temps de stockage des résidus métalliques	120	min
Type de déchets (sol traité par lixiviation - SLD1)	Non-contaminé (B-C)	
Type de déchets (résidus métalliques - REM1)	Métalliques	
Opération en mode contre-courant		
Masse traitée de sol	2000	g

3.10.2 Bilans massique et volumique

Une fois, le schéma de procédé préparé et les variables définies, l'étape suivante consiste en la préparation d'une table de bilan massique et volumique. Cette table qui peut être élaborée sur un chiffrier sert aux calculs des éléments suivants pour chacune des étapes du procédé :

- Volume (L)
- Masse humide (kg)
- Poids sec (kg)
- Solides totaux (% p/p)
- Densité (kg/L)

Il est particulièrement important que cette table comprenne le calcul de ces éléments pour tous les intrants et extrants du procédé. Généralement, le bilan est généré pour une masse spécifique de matrice traitée (1 t.m.).

Cette table doit se terminer par un calcul du bilan des volumes, des masses humides et des poids secs de tous les intrants et extrants.

Les sommes des intrants et des extrants sont ensuite comparées à l'aide de la relation simple suivante (Équation 3.5) :

$$\text{Équation 3.5 } E/I (\%) = 100 \times \Sigma (\text{extrants}) / \Sigma (\text{intrants})$$

Une valeur près de 100% est recherchée, bien qu'un écart de ± 10 à 15% soit souvent acceptable. Le Tableau 3.28 présente les bilans massique et volumique incluant les différentes étapes du procédé de traitement pour une tonne de sol.

Tableau 3.28 Bilans massique et volumique pour chaque étape du procédé

Étapes	Code	Volume (L)	Masse humide (kg h)	Poids sec (kg s)	Solides totaux (%p/p)	Densité (kg/L)
Sol contaminé	SOL1	404,04	1111,11	1000,00	90,00	2,750
Lixiviation chimique						
Lixiviation	LIX81	8802,13	11111,11	4357,61	39,22	1,262
Effluent de lixiviation	CNT82	7579,20	8881,89	3073,35	34,60	1,172
Effluent de rinçage	CNT86	831,79	855,22	23,43	2,74	1,028
Eau de procédé	EAU81	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS81	27,50	50,60	48,54	95,92	1,840
Chlorure de sodium	NAC81	0,00	212,29	212,29	100,00	1,000
Séparation S/L	CEN81	8802,13	11111,11	4357,61	39,22	1,262
Effluent de lixiviation	CNT81	7319,59	8795,30	3409,41	38,76	1,202
Fraction solide de lixiviation	CUC81	1482,54	2315,81	948,19	40,94	1,562
Lixiviation	LIX82	9039,76	11111,11	4137,11	37,23	1,229
Effluent de lixiviation	CNT83	7552,50	8881,89	3192,82	35,95	1,176
Effluent de rinçage	CNT86	-82,69	-96,79	-14,11	14,57	1,171
Eau de procédé	EAU82	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS82	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Chlorure de sodium	NAC82	4,72	10,21	10,21	100,00	2,165
Séparation S/L	CEN82	8957,07	11111,11	4137,11	37,23	1,240
Effluent de lixiviation	CNT82	7452,28	8795,30	3188,92	36,26	1,180
Fraction solide de lixiviation	CUC82	1504,79	2315,81	948,19	40,94	1,539
Lixiviation	LIX83	9588,41	11111,11	4238,77	38,15	1,159
Effluent de lixiviation	CNT84	7796,74	9115,30	3004,24	32,96	1,169
Effluent de rinçage	CNT86	-609,56	-643,05	-33,49	5,21	1,055
Eau de procédé	EAU83	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Acide sulfurique	ACS83	43,06	79,22	75,99	95,92	1,840
Chlorure de sodium	NAC83	243,83	243,83	243,83	100,00	1,000
Séparation S/L	CEN83	8978,85	11111,11	4238,77	38,15	1,237
Effluent de lixiviation	CNT83	7475,25	8795,30	3290,57	37,41	1,177
Fraction solide de lixiviation	CUC83	1503,60	2315,81	948,19	40,94	1,540
Rinçage	RIN81	4836,93	5555,56	854,61	15,38	1,149
Effluent de rinçage	CNT87	0,00	-93,58	-93,58	100,00	1,000
Effluent de rinçage	CNT88	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Eau de procédé	EAU86	3333,33	3333,33	0,00	0,00	1,000
Séparation S/L	CEN86	4836,93	5555,56	854,61	15,38	1,149
Effluent de rinçage	CNT86	3150,10	3239,75	-93,58	-2,89	1,028
Fraction solide de rinçage	CUC86	1686,84	2315,81	948,19	40,94	1,373
Stockage eaux de rinçage	SER81	3010,55	3217,95	24,17	0,75	1,069
Eau de procédé	EAU89	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Effluent final de rinçage	EFR81	3010,55	3217,95	24,17	0,75	1,069
Effluent de lixiviation	SLX81	7319,59	8795,30	3409,41	38,76	1,202
Précipitation	PRE81	7757,46	9248,16	3424,70	37,03	1,192
Hydroxyde de sodium	NAO86	69,91	83,89	13,98	16,67	1,200

Chlorure ferrique	CFE81	1,98	2,62	0,94	35,83	1,320
Polymère	POL81	365,98	366,35	0,37	0,10	1,001
Séparation S/L	CEN89	7757,46	9248,16	3424,70	37,03	1,192
Effluent de précipitation	CNT89	7659,89	9053,02	3317,37	36,64	1,182
Fraction solide de précipitation	CUC89	97,57	195,14	107,33	55,00	2,000
Stockage eaux de précipitation	SEP81	7659,89	9053,02	3317,37	36,64	1,182
Effluent de précipitation réutilisé	CNT89	7796,74	9115,30	3004,24	32,96	1,169
Effluent final de précipitation	EFP81	-136,84	-62,29	313,13	-502,73	0,455
Séchage des résidus	SEC81	97,57	195,14	107,33	55,00	2,000
Concentré métallique de lixiviation	REM81	56,49	112,98	107,33	95,00	2,000
Eau évaporée	VAP81	41,08	82,16	0,00	0,00	2,000
Bilan de masse						
Intrants		4494,34	5493,45	1606,14		
Extrants		4658,11	5666,61	1392,82		
E/I (%)		103,64	103,15	86,72		
Intrants						
Sol contaminé	SOL1	404,04	1111,11	1000,00	90,00	2,75
Acide sulfurique	ACS1	27,50	50,60	48,54	95,92	1,84
Chlorure de sodium	NAC1	0,00	212,29	212,29	100,00	1,00
Acide sulfurique	ACS2	0,00	0,00	0,00	0,00	1,000
Chlorure de sodium	NAC2	4,72	10,21	10,21	100,00	2,17
Acide sulfurique	ACS3	43,06	79,22	75,99	95,92	1,84
Chlorure de sodium	NAC3	243,83	243,83	243,83	100,00	1,00
Hydroxyde de sodium	NAO	69,91	83,89	13,98	16,67	1,20
Chlorure ferrique	CFE	1,98	2,62	0,94	35,83	1,32
Polymère	POL	365,98	366,35	0,37	0,10	1,00
<i>Eau de procédé (total)</i>		<i>3333,33</i>	<i>3333,33</i>	<i>0,00</i>		
Extrants						
Sol traité par lixiviation	SLD1	1686,84	2315,81	948,19	40,94	1,37
Effluent final de rinçage	EFR1	3010,55	3217,95	24,17	0,75	1,07
Effluent final de précipitation	EFP1	-136,84	-62,29	313,13	-502,73	0,46
Concentré métallique de lixiviation	REM1	56,49	112,98	107,33	95,00	2,00
Eau évaporée	VAP1	41,08	82,16	0,00	0,00	2,00

3.10.3 Bilan des coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé

L'ensemble des coûts totaux et, potentiellement des revenus totaux, d'exploitation de la filière de traitement peut être illustré dans un tableau synthèse comme le montre le Tableau 3.29. Ce tableau présente le bilan des coûts d'exploitation du procédé développé, ainsi que les revenus totaux, ceux-ci peuvent être déduits des coûts de traitement. Les premières informations disponibles dans ce tableau sont les principaux paramètres d'exploitation et de marché ayant été utilisés pour le calcul des coûts totaux.

Ce procédé comprend des étapes de lixiviation avec 0,125 M H_2SO_4 et 4 M NaCl et est opéré en mode contre-courant avec recirculation des effluents après précipitation, avec NaOH à pH = 7. Un coût total de 267 \$/t de sol traité a été estimé pour l'exploitation de ce procédé. Ces résultats sont très encourageants. En fait, ce procédé développé permet de traiter un sol contaminé en métaux (contamination > critère D) avec un coût relativement inférieur de 267 \$/tst, par rapport à la disposition d'un déchet dangereux dans un site d'enfouissement sécuritaire (base de comparaison considéré comme étant le revenu), qui est chiffré à 300 \$/t.

Tableau 3.29 Bilan des coûts d'exploitation du procédé

Paramètres			Coûts/Revenus	
			(\$Can/tst)	(\$Can/an)
Paramètres d'exploitation de base				
Période d'opération	350	jrs/an		
Capacité de traitement de l'usine	50	tst/jr		
Nb d'heures d'opération par jour	24	h/jr		
Facteur d'efficacité d'opération	90	%		
Capacité annuelle	15 750	tst/an		
Paramètres de marché				
Taux d'inflation annuel	2,0	%/an		
Taux d'intérêt annuel	5,0	%/an		
Taux d'escompte annuel	6,0	%/an		
Taux d'imposition sur le revenu	30,0	% sur les revenus bruts		
Taux d'échange	1,0	\$US/\$Can		
Investissement				
Période d'amortissement	10	années		
Durée de vie des équipements	10	années		
Fonds de roulement	15	% coûts fixes en capitaux		
Total des coûts fixes en capitaux	531 6736	\$Can		
Fonds de roulement	797 510	\$Can		
Investissement total	6 114 246	\$Can		
Coûts directs d'opération				
A. Matériaux bruts (produits chimiques)	Consommation (kg/tst)		Coût unitaire (\$Can/kg)	
1. Lixiviation chimique				
Acide sulfurique	124,5		0,080	(9,96) \$ (156 909) \$
Chlorure de sodium	466,3		0,050	(23,32) \$ (376 232) \$
2. Précipitation				
Hydroxyde de sodium	14,0		0,5000	(6,99) \$ (110 104) \$
Chlorure ferrique	0,9		0,500	(0,47) \$ (7 389) \$
Polymère	0,37		7,000	(2,56) \$ (40 349) \$
B. Main-d'œuvre d'opération				
		Coût unitaire	25,0	\$Can/h
		Supervision	20,0	% M.O. opération
		Heures d'opération (h/tst)		
1. Opération	2,23			(55,63) \$ 876 212) \$
2. Supervision	0,45			(11,13) \$ 175 242) \$
C. Utilités				
1. Électricité				
	Coût unitaire de l'électricité		0,070	\$Can/kW h
	Consommation électrique		54,91	kWh/tst (3,84) \$ (60 536) \$
2. Eau de procédé				
	Coût unitaire de l'eau de procédé		0,50	\$Can/tst

	Consommation eau de procédé	3,33	m3/tst	(1,67) \$	(26 250) \$
3. Carburants	Coût unitaire du gaz naturel	14,00	\$Can/M Btu		
	Consommation de gaz naturel	0,06	M Btu/tst	(0,77) \$	(12 162) \$
4. chargement et transport des sols et concentrés					
	Coût unitaire de chargement des camions	2,50 \$Can/t			
	Coût unitaire de transport par camion	0,15 \$Can/t/tst			
	Qté produite (t/tst)	Coût unitaire (km)			
Sol non-contaminé (B-C)	2,316	50		(23,16) \$	(364 740) \$
Déchets dangereux métalliques	0,113	50		(1,13) \$	(17 794) \$
5. Gestion des sols et concentrés	Qté produite (t/tst)	Coût unitaire de disposition (\$Can/t)			
Sol non-contaminé (B-C)	2,316	0		-\$	-\$
Déchets dangereux métalliques	0,113	300		(33,89) \$	(533 808) \$
D. Entretien et réparation	% coûts fixes en capitaux/an	2,0		(6,75) \$	(106 335) \$
E. Matériaux courants	% coûts fixes en capitaux/an	0,8		(2,53) \$	(39 876) \$
F. Frais de laboratoire	% M.O. opération	10,0		(5,56) \$	(87 621) \$
Sous-total				(189,37) \$	(2 982 558) \$
Coûts indirects et généraux					
Avantages sociaux et marginaux	% M.O. opération et supervision	22		(14,69) \$	(231 320) \$
Amortissement				(38,82) \$	(611 425) \$
Financement (remboursement des intérêts)				(24,41) \$	(384 522) \$
Sous-total				(77,92) \$	(1 227 266) \$
Coûts totaux d'exploitation				(267,29) \$	(4 209 825) \$
Revenus d'exploitation					
	Tonnage annuel de sol décontaminé	15750	tst/an		
	Revenus unitaires	300,00	\$Can/tst		
Revenus de décontamination de sols				300,00 \$	4 725 000 \$
Revenus totaux d'exploitation				300,00 \$	4 725 000 \$
Bilan d'exploitation du procédé		Profit d'exploitation de		32,71 \$	515 175 \$

3.10.4 Analyse de flux monétaire

En supposant que le procédé de traitement soit exploité dans le cadre d'une activité commerciale et que des revenus soient obtenus, il est possible d'évaluer la profitabilité de cette activité à l'aide d'une analyse de flux monétaire (flux de trésorerie ou *cash-flow analysis*). Une analyse de flux monétaire a donc été réalisée dans le cadre de l'exploitation du procédé sur 10 ans comme l'illustre le Tableau 3.30.

Cette analyse comprend l'évaluation:

- des revenus d'exploitation;
- des coûts d'opération;
- des revenus bruts avant imposition;
- de l'imposition;
- des revenus nets après imposition;
- des coûts en capitaux;
- du flux monétaire net;
- et des paramètres de performance économique.

Tableau 3.30 Analyse de flux monétaire

Années	Total	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Nombre de jours d'opération (FJOA)	(jrs/an)	3 500	350	350	350	350	350	350	350	350	350	
Tonnage quotidien traité (FCAJ)	(t/jr)	500	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
Tonnage annuel traité (CAPA)	(t/an)	157 500	15 750	15 750	15 750	15 750	15 750	15 750	15 750	15 750	15 750	
Tonnage cumulatif traité (CACT)	(t)		15 750	31 500	47 250	63 000	78 750	94 500	110 250	126 000	141 750	157 500
Revenus d'exploitation												
Revenus de traitement (REEX)	(\$Can/an)	51 737 432	4 725 000	4 819 500	4 915 890	5 014 208	5 114 492	5 216 782	5 321 117	5 427 540	5 536 091	5 646 812
Revenus totaux	(\$Can/an)	51 737 432	4 725 000	4 819 500	4 915 890	5 014 208	5 114 492	5 216 782	5 321 117	5 427 540	5 536 091	5 646 812
Coûts d'opération												
Coûts directs (CADO)	(\$Can/an)	32 658 183	2 982 558	3 042 210	3 103 054	3 165 115	3 228 417	3 292 986	3 358 845	3 426 022	3 494 543	3 564 433
Coûts indirects et généraux (CAIO)	(\$Can/an)	2 532 890	231 320	235 946	240 665	245 479	250 388	255 396	260 504	265 714	271 028	276 449
Coûts de financement (CAFI)	(\$Can/an)	3 845 217	384 522	384 522	384 522	384 522	384 522	384 522	384 522	384 522	384 522	384 522
Amortissement (CAAM)	(\$Can/an)	6 114 246	611 425	611 425	611 425	611 425	611 425	611 425	611 425	611 425	611 425	611 425
Coûts totaux d'opération (CTOP)	(\$Can/an)	45 150 536	4 209 825	4 274 102	4 339 665	4 406 540	4 474 752	4 544 328	4 615 295	4 687 682	4 761 517	4 836 829
Revenus bruts avant imposition (RBAI)	(\$Can/an)	6 586 896	515 175	545 398	576 225	607 668	639 740	672 454	705 822	739 857	774 573	809 984
Imposition												
Impôt sur le revenu (IMRE)	(\$Can/an)	1 976 069	154 553	163 619	172 867	182 300	191 922	201 736	211 747	221 957	232 372	242 995
Impôt total	(\$Can/an)	1 976 069	154 553	163 619	172 867	182 300	191 922	201 736	211 747	221 957	232 372	242 995
Revenus nets totaux (RNAI)	(\$Can/an)	4 610 827	360 623	381 778	403 357	425 368	447 818	470 718	494 075	517 900	542 201	566 989
Coûts en capitaux												
Coût total en investissement (INVE)	(\$Can)	6 114 246	6 114 246									
Valeur résiduelle des équipements (VARE)	(\$Can)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dotation à l'amortissement (DOAM)	(\$Can)	6 114 246	611 425	611 425	611 425	611 425	611 425	611 425	611 425	611 425	611 425	611 425
Fonds de roulement (TFOR)	(\$Can)	797 510	0	0	0	0	0	0	0	0	0	797 510
Flux monétaire net annuel (FMNA)	(\$Can/an)		5 142 199	993 203	1 014 782	1 036 792	1 059 243	1 082 142	1 105 500	1 129 325	1 153 626	1 975 924
Flux monétaire net cumulatif (FMNC)	(\$Can)		5 142 199	4 148 996	3 134 214	2 097 422	1 038 179	43 963	1 149 463	2 278 788	3 432 414	5 408 338
Coûts globaux du procédé (sur 10 ans) (CGP)	(\$/t)	287										
Période de remboursement (PRI)	(années)	5,96										
Profit net total (PNT)	(\$Can)	5 408 338										
Profit net actualisé (VAN)	(\$Can)	2 490 426										
Taux de rendement interne (TRI)	(%)	15,78										

3.10.5 Analyse de sensibilité

Une fois l'analyse économique d'un procédé réalisée, il est possible lorsque l'on utilise un modèle sur chiffrier ou à l'aide d'autres outils informatisés, de connaître l'influence des principaux paramètres opératoires et de marché, sur la performance économique du procédé considéré. Il est ainsi possible d'étudier l'effet de paramètres tels que le temps de rétention hydraulique, la consommation et le coût des produits chimiques, la capacité de traitement, le taux d'intérêt annuel, *etc.* Des simulations informatiques doivent donc être effectuées en faisant varier un paramètre à la fois (le paramètre à l'étude) à partir d'un scénario de référence. L'effet de ce paramètre est étudié en fonction de différents paramètres de performance économique (ex. coût de traitement, taux de rendement interne, période de remboursement, *etc.*).

Il est d'usage commun de comparer l'effet de chaque paramètre à l'étude en identifiant l'effet de celui-ci pour chaque variation autour de sa valeur de référence (ex. coût de traitement/ 100% variation du TRH). Il est ainsi possible d'identifier les paramètres les plus importants d'un point de vue économique et à y consacrer les efforts afin d'améliorer la performance économique du procédé ou de la filière de traitement. Le Tableau 3.31 montre l'effet des principaux paramètres d'exploitation sur l'économique de la filière de décontamination des sols. Ainsi, il ressort que le coût de la main-d'œuvre, le coût unitaire de disposition des déchets dangereux et le taux d'intérêt annuel sont les paramètres affectant le plus l'économique du procédé.

D'autre part, l'effet de la capacité de traitement sur les coûts du procédé est illustré à la Figure 3.8. Ce paramètre est très important puisque le coût identifié pour le scénario de référence (267,29 \$/t – scénario de 50 t/jr) est réduit aux environs de 140 \$/t pour une capacité augmenter d'un facteur dix, soit 500 t/jr. En contrepartie, le coût augmente rapidement pour des capacités inférieures. Ainsi, un coût de 650 \$/t est estimé pour une capacité de 10 t/jr.

Tableau 3.31 Effet des principaux paramètres d'exploitation sur l'économie de la filière de décontamination

Paramètres	Unités	Effet sur les coûts totaux d'exploitation (\$/t. 100% var.)
Tarif horaire de la main-d'oeuvre	\$/h	+ 87,0
Coût unitaire de gestion des déchets dangereux	\$/t	+ 33,9
Taux d'intérêt annuel	\$/an	+ 30,8
Chlorure de sodium	\$/kg	+ 23,3
Temps de rétention hydraulique	min	+ 12,8
Acide sulfurique	\$/kg	+ 10,0
Hydroxyde de sodium	\$/kg	+ 7,0
Coût unitaire de l'électricité	\$/kWh	+ 3,8
Coût unitaire du gaz naturel	\$/M Btu	+ 0,8
Température de lixiviation	°C	+ 0,7
Coût unitaire de l'eau de procédé	\$/m ³	- 14,8
Densité de pulpe	%(p/p _t)	- 37,9

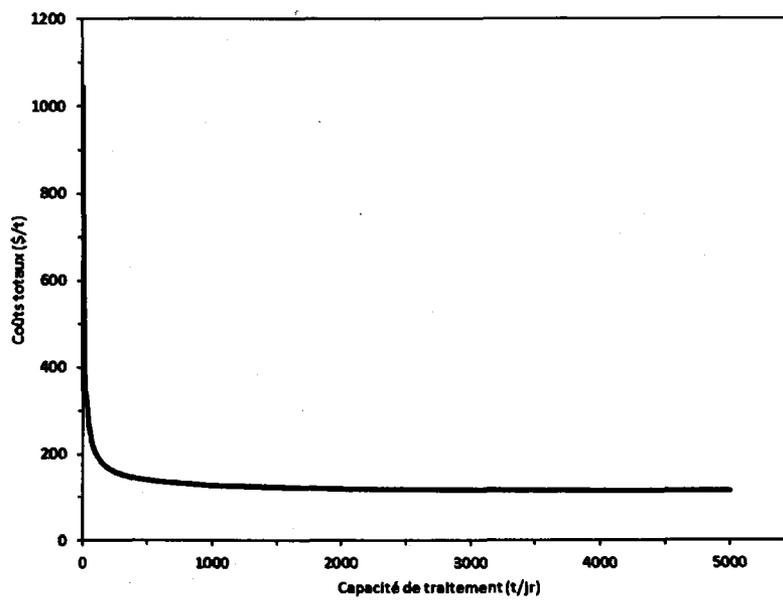


Figure 3.8 Effet de la capacité de traitement sur les coûts totaux d'exploitation de la filière de traitement

4 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

La décontamination des sols de buttes de tir contaminés en Sb et d'autres métaux tels que le Cu, le Pb et le Zn est avantageuse de point de vue économique (le coût de traitement inférieur à celui d'enfouissement), écologique (réduction de la quantité de déchet dangereux) et, enfin, sanitaire en raison de la toxicité de ces contaminants. En effet, à cause de leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine, les intervenants du milieu au Canada sont à la recherche de nouvelles techniques de remédiation, autres que la stabilisation/solidification et l'enfouissement.

La réalisation de ce travail a permis d'appliquer, à l'échelle pilote, un procédé simple (extraction acide des métaux par lixiviation chimique), sécuritaire (utilisation de produits chimiques inoffensifs, réutilisation des eaux de procédé) et performant (capable de réduire les teneurs en contaminants sous le seuil du critère C de Gouvernement de Québec) de décontamination de sols de buttes de tir.

La caractérisation des sols pollués des sites Batoche et Normandie de la base militaire de Valcartier dans une perspective de décontamination a permis de déterminer les teneurs (mg/kg) des différents éléments constituant les sols de l'horizon 0 à 30 cm, déterminer les pourcentages de carbone organique et inorganique, la CEC, le pH, la teneur en matière organique, et les proportions d'argile de limon et de sable. La répartition massique des différentes fractions granulométriques et les teneurs en métaux dans les différentes fractions granulométriques ont été également déterminés.

La réalisation des premiers essais a permis d'étudier la décantation des précipités métalliques lors du traitement des lixiviats des sols. Ces travaux ont permis de montrer que l'utilisation du polymère Zetag 7654 (polyacrylamide cationique à charge élevée) à 0,02 M favorisait la séparation des précipités métalliques dans le décanteur lamellaire et ce, pour une durée de séparation S/L de 1 h.

Pour l'extraction du Sb et des autres métaux de la fraction fine des sols de buttes de tir, des essais de lixiviation ont été réalisés avec 2 kg de sol (fraction < 125 μm) mélangés à 20 kg d'une solution aqueuse de lixiviation (0,0625, 0,125, 0,25 et 0,5 M H_2SO_4 + 4 M NaCl). Les résultats obtenus ont montré que, parmi les concentrations testées, la combinaison de 0,125 M H_2SO_4 + 4 M NaCl semble la meilleure. Cette combinaison d'extractant a ensuite été retenue pour l'ensemble des essais, avec DP = 10%, à température ambiante, trois étapes d'une heure de lavage et une étape de rinçage.

Par la suite, la récupération du Sb et des autres métaux solubilisés par voie chimique (précipitation/co-précipitation) a été réalisée avec succès (en batch simple). Les résultats obtenus ont montré que les quatre métaux à l'étude sont éliminés par précipitation, soit à 99% pour Cu, 99,9% pour Pb, 95% pour Sb et 99,9% pour Zn, à pH = 9, à l'aide de NaOH (200 g/L).

Suite à l'étude du procédé à contre-courant avec traitement des lixiviats, comportant trois étapes de lixiviation (0,125 M H_2SO_4 + 4 M NaCl, DP = 10%, t = 1 h, T = 20°C) et une étape de rinçage (DP = 10%, t = 15 min, T = 20°C), en 14 cycles, avec traitement des lixiviats par précipitation avec NaOH (200 g/L), à pH = 7, il a été montré qu'il est possible de traiter, par contre-courant, à l'échelle pilote des sols (fraction < 125 μm) contaminés en métaux par lixiviation chimique acide en présence d'une concentration importante d'ions chlorures.

L'analyse du flux monétaire pour une période de dix ans a permis d'établir un coût global d'exploitation du procédé (sur dix ans) qui est de 287 \$/t. Cette analyse a aussi permis de déterminer une période de remboursement sur l'investissement de 5,9 années. Le taux de rendement interne de ce procédé a été estimé à 15,78%. Ces résultats sont très encourageants puisque la disposition d'un déchet dangereux dans un site d'enfouissement sécuritaire est estimée à 300 \$/t.

La disponibilité et les risques de lixiviation du Sb et des autres métaux présents dans les sols de buttes de tir de Batoche, avant et après traitement, ont été étudiés à l'aide de test TCLP. Les valeurs obtenues avec les sols traités sont 1,2 mg/L pour Cu, 0,80 mg/L pour Pb, 0,49 mg/L pour Sb et 0,46 mg/L pour Zn. Les sols traités par contre-courant respectent la limite acceptable fixée par l'Agence de protection environnementale américaine (USEPA) pour le Pb et le Sb, dans le lixiviat du TCLP, de 5 et 1 mg/L, respectivement. Les sols produits ne sont donc pas considérés comme des matières dangereuses selon l'interprétation que l'on fait des résultats du test TCLP aux États-Unis.

Ce projet démontre qu'il est possible de réduire la concentration de Pb au-dessous du critère C de MDDEFP. Par contre, celle du Sb demeure au-dessus de la recommandation établie par le CCME, soit de 40 mg/kg. Il est donc suggéré de mener des travaux supplémentaires concernant l'extraction du Sb. D'autres métaux tels que l'arsenic (As), le nickel (Ni) et l'étain (Sn) peuvent également se retrouver dans les munitions utilisées pour le tir. Il serait sans doute pertinent de connaître la performance du procédé de décontamination par rapport à ces contaminants. Il serait également opportun d'étudier cette filière de traitement avec d'autres types de sols.

Enfin, des travaux additionnels visant la valorisation du Pb contenu dans les précipités issus du traitement des lixiviats seraient recommandés.

5 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Açikel YS (2011) Chapter 8: Use of biosurfactants in the removal of heavy metal ions from Soils. 20:183-223.
- Adhoum N, Monser L, Bellakhal N & Belgaied JE (2004) Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr(VI) by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. B112:207-213.
- APHA (1999) (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), et WPCF (Water Pollution Control Federation) Standards methods for examination of water and wastewaters. 20ième éd. Washington, DC, États-Unis.
- Arthur EL, Rice PJ, Rice PJ, Anderson TA, Baladi SM, Henderson KLD & Coats JR (2005) Phytoremediation - An overview. *Critical Reviews in Plant Sciences* 24:109-122.
- Association Canadienne du Ciment (2012) Réhabilitation de sites contaminés. <http://www.cement.ca/fr/Rehabilitation-de-sites-contamines.html>. [consulté en juillet 2012].
- ATSDR (1992) (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profiles for antimony and compounds. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp>. [consulté en novembre 2012].
- Bade R, Oh S & Sik Shin W (2012) Assessment of metal bioavailability in smelter-contaminated soil before and after lime amendment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 80:299-307.
- Baroni F, Boscagli A, Protano G & Riccobono F (2000) Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. *Environmental Pollution* 109:347-352.
- Bassi R, Prasher SO & Simpson BK (2000) Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid. *Environmental Progress* 19:275-282.
- Begum ZA, Rahman IMM, Tate Y, Sawai H, Maki T & Hasegawa H (2012) Remediation of toxic metal contaminated soil by washing with biodegradable aminopolycarboxylate chelants. *Chemosphere* 87:1161-1170.
- Bisone S (2012a) *Décontamination de sols contaminés par du cuivre du zinc et des HAP provenant de déchets métallurgiques*. Thèse de doctorat en sciences de la Terre (Université du Québec, Québec, QC, Canada). 209 p
- Blais JF (2012) Assainissement des eaux usées. Cours Eau 454. Notes de cours. INRS-ETE, Université de Québec, Québec, QC, Canada.
- Blais JF, Djedidi Z, Ben Cheikh R, Tyagi RD & Mercier G (2008) Metals precipitation from effluents: Review. *Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management* 12:135-149.

- Blais JF, Dufresne S & Mercier G (1999) État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. 12:687-711.
- Blais JF, Meunier N & Mercier G (2010) New Technologie for Toxic Metals Removal from Contaminated Sites. *Recent Patents on Engineering*. 4:1-6.
- Bliefert C & Perraud R (2009) Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets, De Boeck Université, 2e édition, ch. 21, 478 p.
- Bone BD, Barnard LH & Hills CD (2004) Guidance on the use of Stabilisation/Solidification for the Treatment of Contaminated Soil. Science Report: SC980003/SR. www.environment-agency.gov.uk.
- Brunner I, Luster J, Gunthardt-Goerg MS & Frey B (2008) Heavy metal accumulation and phytostabilisation potential of tree fine roots in a contaminated soil. *Environmental Pollution* 152:559-568.
- Cao XD, Ma LQ, Chen M, Hardison DW & Harris WG (2003a) Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges. *Journal of Environmental Quality* 32:526-534.
- Cao XD, Ma LQ, Chen M, Hardison DW & Harris WG (2003b) Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA. *Science of the Total Environment* 307(1-3):179-189.
- Castellazzi P, Mercier G & Blais JF (2011) Study of an Amphoteric Surfactant in a Soil Decontamination Process Using ANS Enhanced Fluorescence: Micellar Behavior and Dosing in Synthetic and Soil Solutions. *Water Air and Soil Pollution* 223:337-349.
- Cauwenberg P, Verdonckt F & Maes A (1998a) Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 1. A feasibility study. *Science of the Total Environment* 209:113-119.
- Cauwenberg P, Verdonckt F & Maes A (1998b) Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 2. Characterisation of flotated fractions. *Science of the Total Environment* 209:121-131.
- CCME (2007) Conseil canadien des ministres de l'environnement. Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et santé humaine – Tableaux sommaires. Dans: Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, 2007, Winnipeg, Manitoba, Canada.
- Charlatchka R & Cambier P (2000) Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water Air and Soil Pollution* 118:143-167.
- Chattopadhyay P, Fisher AS, Henon DN & Hill SJ (2004) Matrix digestion of soil and sediment samples for extraction of lead, cadmium and antimony and their direct determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry and atomic emission spectrometry. *Microchimica Acta* 144:277-283.

- Chen SB, Zhu YG & Ma YB (2006) The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils. *Journal of hazardous materials* 134:74-79.
- Chu NK, Nguyen VN, Le TS, Ha MN, Sota T, Takuro N & Kōzō I (2010) Heavy metal contamination of agricultural soils around a chromite mine in Vietnam. *Soil Science and Plant Nutrition* 56:344-356.
- Clausen J & Korte N (2009) The Distribution of Metals in Soils and Pore Water at Three US Military Training Facilities. *Soil & Sediment Contamination* 18:546-563.
- Conesa HM, Wieser M, Studer B & Schulin R (2011) Effects of vegetation and fertilizer on metal and Sb plant uptake in a calcareous shooting range soil. *Ecological Engineering* 37:654-658.
- Conseil national de recherches Canada (2008a) Tableau périodique des éléments. Antimoine. <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/fra/education/elements/el/sb.html>, [Consulté en novembre 2012].
- Conseil national de recherches Canada (2008b) Tableau périodique des éléments. plomb. <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/fra/education/elements/el/pb.html>, [Consulté en novembre 2012].
- Conseil national de recherches Canada (2012a) Tableau périodique des éléments. Cuivre. <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/fra/education/elements/el/cu.html>, [Consulté en novembre 2012].
- Conseil national de recherches Canada (2012b) Tableau périodique des éléments. Zinc. <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/education/elements/el/zn.html>, [consulté en novembre 2012].
- Couillard D & Mercier G (1992) Selective Precipitation of Biologically Solubilized Metals from Aerobically Digested-Sludge. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 70:1021-1029.
- Cui YJ, Zhu YG, Zhai RH, Chen DY, Huang YZ, Qiu Y & Liang JZ (2004) Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China. *Environment International* 30:785-791.
- Dao LG, Morrison L & Zhang CS (2012) Bonfires as a potential source of metal pollutants in urban soils, Galway, Ireland. *Applied Geochemistry* 27:930-935.
- Darling CTR & Thomas VG (2003) The distribution of outdoor shooting ranges in Ontario and the potential for lead pollution of soil and water. *Science of the Total Environment* 313:235-243.
- Davydova S (2005) Heavy metals as toxicants in big cities. *Microchemical Journal* 79:133-136.
- Dermont G, Bergeron M, Mercier G & Richer-Lafleche M (2008) Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of hazardous materials* 152:1-31.

- Dermont G, Bergeron M, Richer-Lafleche M & Mercier G (2010) Remediation of metal-contaminated urban soil using flotation technique. *Science of the Total Environment* 408:1199-1211.
- Deschamps T, Benzaazoua M, Bussière B, Belem T & Mbonimpa M (2006) Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo- la revue électronique en sciences de l'environnement*, <http://vertigo.revues.org/2171>, [consulté en septembre 2012].
- Djedidi Z (2009) *Développement d'un modèle informatique prédictif de traitement par précipitation des effluents métalliques*. Thèse de Doctorat en Sciences de la l'eau (Université du Québec, Québec, QC, Canada). 344 p
- Djedidi Z, Bouda M, Souissi MA, Ben Cheikh R, Mercier G, Tyagi RD & Blais JF (2009) Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge. *Journal of hazardous materials* 172:1372-1382.
- Djedidi Z, Drogui P, Cheikh RB, Mercier G & Blais JF (2005) Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 131:305-314.
- Edelstein DL (2011) Copper. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2011-coppe.pdf>.
- Electronic Code of Federal Regulations (1993) Title 40: Protection of Environment. Part 266 — STANDARDS FOR THE MANAGEMENT OF SPECIFIC HAZARDOUS WASTES AND SPECIFIC TYPES OF HAZARDOUS WASTE MANAGEMENT FACILITIES. Appendix VII: Health-Based Limits for Exclusion of Waste-Derived Residues, disponible en <http://cfr.regstoday.com/40cfr266.aspx#40> CFR 266pAPPENDIX VII.
- Encyclopédie Snyke (2012a) Cuivre. <http://www.encyclopedie.snyke.com/articles/cuivre.html> [consulté en novembre 2012].
- Encyclopédie Snyke (2012b) Plomb. <http://www.encyclopedie.snyke.com/articles/plomb.html>, [consulté en novembre 2012].
- Encyclopédie Snyke (2012c) Zinc. <http://www.encyclopedie.snyke.com/articles/zinc.html>, [consulté en novembre 2012].
- Encyclopédie Universalis (2012a) Antimoine. <http://www.universalis.fr/encyclopedie/antimoine/>, [consulté en novembre 2012].
- Encyclopédie Universalis (2012b) Plomb. <http://www.universalis.fr/encyclopedie/plomb/1-les-gisements-de-plomb/>, [consulté en décembre 2012].
- Encyclopédie Universalis (2012c) Zinc. <http://www.universalis.fr/encyclopedie/antimoine/>, [consulté en novembre 2012].
- Filella M, Belzile N & Chen YW (2002a) Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews* 57:125-176.

- Flemming CA & Trevors JT (1989) Copper Toxicity and Chemistry in the Environment - a Review. *Water Air and Soil Pollution* 44:143-158.
- Gaetke LM & Chow CK (2003) Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology* 189:147-163.
- Garcia-Sanchez A, Alastuey A & Querol X (1999) Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Science of the Total Environment* 242:179-188.
- Gérard Miquel M (2001) Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport d'information n° 261. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. 365 p. <http://www.senat.fr/rap/100-261/100-26155.html#toc450>.
- Ghestem JP & Bermond A (1998) EDTA extractability of trace metals in polluted soils: A chemical-physical study. *Environmental Technology* 19:409-416.
- Goldhaber SB (2003) Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 38:232-242.
- Gouvernement du Canada (2011) Substances chimiques. Plomb. <http://www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/fact-fait/lead-plomb-fra.php>. [consulté en novembre 2012].
- Hammel W, Debus R & Steubing L (2000) Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere* 41:1791-1798.
- Hammy F, Mercier G & Blais JF (2005) 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. 4:287-298.
- Han FXX, Banin A, Su Y, Monts DL, Plodinec MJ, Kingery WL & Triplett GE (2002) Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into the pedosphere. *Naturwissenschaften* 89:497-504.
- Hardison DW, Ma LQ, Luongo T & Harris WG (2004) Lead contamination in shooting range soils from abrasion of lead bullets and subsequent weathering. *Science of the Total Environment* 328:175-183.
- Hayes PC, Gray PMJ, Algie SH, Biswas AK, Kleeman JR & Whitmore RL (1985) Process selection in extractive metallurgy. Hayes Publishing Co, Brisbane, Australie.
- Huynh TMD (2009) Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore et tellurique. Thèse de Doctorat en Ecologie Microbienne, Université Paris Est, École Doctorale Science de la Vie et de la Santé, 169 p.
- INRS-Géoressources et CRM (1997) Institut National de la Recherche Scientifique, Centre de Recherche Minérales. Protocole d'évaluation de la trabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques. Fiche Technique d'Environnement Canada.

- Institute of Medicine (2001) Food and Nutrition Board. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. National Academy Press, Washington, D.C. 28 p.
- Janin A, Riche P, Blais JF, Mercier G, Cooper P & Morris P (2012) Counter-current acid leaching process for copper azole treated wood waste. *Environmental Technology* 33:2111-2118.
- Janin A, Zaviska F, Drogui P, Blais JF & Mercier G (2009) Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wastes using electrochemical technology and chemical precipitation. *Hydrometallurgy* 96:318-326.
- Johnson CA, Moench H, Wersin P, Kugler P & Wenger C (2005) Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *Journal of Environmental Quality* 34:248-254.
- Jui-jie W, Qi-xiu Z, Gui-qing Z & Zuo-ying C (2010) Deep removal of copper from cobalt sulfate electrolyte by ion-exchange. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20:1534-1540.
- Karachalios A, Wazne M, Betancur JN, Christodoulatos C, Braida W & O'Connor G (2011) Immobilization of Copper, Lead, and Tungsten in Mixed Munitions Firing Range-Contaminated Soils by Various Amendments. *Journal of Hazardous, Toxic, And Radioactive Waste*. 15:151-159.
- Lafond S (2012) *Développement d'un procédé de traitement des sols contaminés à la Sb, au Cuivre, au Pb et au Zinc de la base militaire de Valcartier*. Thèse de Doctorat en Sciences de la l'eau (Université du Québec, Québec, QC, Canada). 293 p
- Landry B (1997a) *Génie et Environnement. Chapitre 3 - Nature et origine des sols*. Les éditions Le griffon d'argile. Québec, QC, Canada. 540 p.
- Landry B (1997b) *Génie et Environnement. Chapitre 9 - La restauration des lieux contaminés*. Les éditions Le griffon d'argile. Québec, QC, Canada. 540 p.
- LANO (2013a) Laboratoire Agronomique de Normandie. Capacité d'échange cationique/ CEC, http://www.lano.asso.fr/web/capacite_dechange_cationique.html, [consulté en janvier 2013].
- LANO (2013b) Laboratoire Agronomique de Normandie. Analyse granulométrique, http://www.lano.asso.fr/web/analyse_granulometrique.html, [Consulté en janvier 2013].
- Laporte-Saumure M, Martel R & Mercier G (2010) Evaluation of Physicochemical Methods for Treatment of Cu, Pb, Sb, and Zn in Canadian Small Arm Firing Ranges Backstop Soils. *Water Air and Soil Pollution* 213:171-189.
- Laporte-Saumure M, Martel R & Mercier G (2011) Characterization and metal availability of copper, lead, antimony and zinc contamination at four Canadian small arms firing ranges. *Environmental Technology* 32:767-781.

- Legret M (1984) Les métaux lourds dans les boues de stations d'épuration : Valorisation agricole et extraction des métaux toxiques. pp. 35-40 <http://www.geotech-fr.org/sites/default/files/revues/blpc/BLPC%20129%20pp%2035-40%20Legret.pdf>.
- Lenntech (2012a) Antimoine-Sb, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement. <http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/sb.htm>, [consulté en décembre 2012].
- Lenntech (2012b) Cuivre-Cu, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement. <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/cu.htm>. [consulté en décembre 2012].
- Lenntech (2012d) Zinc-Zn, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement. <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/zn.htm>, [consulté en décembre 2012].
- Levasseur B, Blais JF & Mercier G (2003) Optimisation d'un procédé de lixiviation en milieu basique et acide pour la décontamination (Cd, Pb) d'un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres d'incinérateur de déchets municipaux. *Journal of Environmental Engineering and Science* 2:355-368.
- Levasseur B, Blais JF & Mercier G (2005) Study of the metal precipitation from decontamination leachates of municipal wastes fly ash incinerators. *Environmental Technology* 26:421-431.
- Levasseur B, Chartier M, Blais JF & Mercier G (2006) Metals removal from municipal waste incinerator fly ashes and reuse of treated leachates. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 132:497-505.
- Lewis A & van Hille R (2006) An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal. *Hydrometallurgy* 81:197-204.
- Li F, Bade R, Oh S & Shin WS (2012) Immobilization of heavy metals in a contaminated soil using organic sludge char and other binders. *Korean Journal of Chemical Engineering* 29:1362-1372.
- Lin HK, Man XD & Walsh DE (2001) Lead removal via soil washing and leaching. *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society* 53:22-25.
- Lin ZX, Comet B, Qvarfort U & Herbert R (1995) The Chemical and Mineralogical Behavior of Pb in Shooting Range Soils from Central Sweden. *Environmental Pollution* 89:303-309.
- Ma LQ, Hardison DW, Harris WG, Cao XD & Zhou QX (2007) Effects of soil property and soil amendment on weathering of abraded metallic Pb in shooting ranges. *Water Air and Soil Pollution* 178:297-307.
- Madhava Rao M, Chandra Rao GP, Seshiah K, Choudary NV & Wang MC (2008) Activated carbon from Ceiba pentandra hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions. *Waste Management*. 28:849-858.
- Mallampati SR, Mitoma Y, Okuda T, Sakita S & Kakeda M (2012) Enhanced heavy metal immobilization in soil by grinding with addition of nanometallic Ca/CaO dispersion mixture. *Chemosphere* 89:717-723.

- Manninen S & Tanskanen N (1993) Transfer of Lead from Shotgun Pellets to Humus and 3 Plant-Species in a Finnish Shooting Range. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 24:410-414.
- Marchioretto MM, Bruning H & Rulkens W (2005) Heavy metals precipitation in sewage sludge. *Separation Science and Technology* 40:3393-3405.
- Mario A, Gagnon A, Thiboutot S, Ampleman G & Bouchard M (2004) Caractérisation des sols de surface et de la biomasse dans les secteurs d'entraînement, Base des Forces Canadiennes, Valcartier. (Recherche et Développement pour la Défense Canada (DRDC)), p 174.
- Martin WA, Larson SL, Nestler CC, Fabian G, O'Connor G & Felt DR (2012) Hydrated lime for metals immobilization and explosives transformation: Treatability study. *Journal of hazardous materials* 215:280-286.
- Masscheleyn PH, Tack FM & Verloo MG (1999) A model for evaluating the feasibility of an extraction procedure for heavy metal removal from contaminated soils. *Water Air and Soil Pollution* 113:63-76.
- MDDEP (2002) Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs. Politique de protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés. <http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/chapitres1-2-3.htm>, [consulté en octobre 2012].
- MDDEP (2003) Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs. Loi sur la qualité de l'environnement. Éditeur officiel du Québec, Québec, QC, Canada. http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2_tableau_1.htm, [consulté en novembre 2012].
- MDDEP (2012a) Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs. Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Annex 2: Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines. http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2_tableau_1.htm, [consulté en juillet 2012].
- MDDEP (2012b) Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs, Répertoire des terrains contaminés. <http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/terrains-contamines/recherche.asp>, [consulté en décembre 2012].
- MDDEP (2013) Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs. Règlement sur les matières dangereuses. Loi sur la qualité de l'environnement. http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2R32.HTM, [consulté en octobre 2013].
- Mercier G (2000) *Disponibilité des métaux dans les sols et prévention du rendement d'enlèvement par des techniques minéralurgiques* Thèse de Doctorat en Sciences de la Terre (Université Laval, Québec, Québec, Canada). 201 p

- Mercier G (2012) Restauration des sites et gestion des matières dangereuses. Cours Eau 517. Notes de cours. INRS-ETE, Université de Québec, Québec, QC, Canada.
- Mercier G, Blais J & Chartier M (2007) Pilot-scale decontamination of soils polluted with toxic metals by mineral processing technology and chemical leaching. *Journal of Environmental Engineering and Science* 6:53-64.
- Mercier G, Chartier M & Couillard D (1996) Strategies to maximize the microbial leaching of lead from metal-contaminated aquatic sediments. *Water Research* 30:2452-2464.
- Mercier G, Duchesne J & Blackburn D (2002b) Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Water Air and Soil Pollution* 135:105-130.
- Mercier G, Duchesne J & Carles-Gibergues A (2002a) A new in vitro test to simulate gastric absorption of copper, lead, tin and zinc from polluted soils. *Environmental Technology* 23:121-133.
- Meunier N, Blais JF, Lounes M, Tyagi RD & Sasseville JL (2002) Different options for metal recovery after sludge decontamination at the Montreal Urban Community wastewater treatment plant. *Water Science and Technology* 46:33-41.
- Mouton J, Mercier G & Blais JF (2009b) Amphoteric Surfactants for PAH and Lead Polluted-Soil Treatment Using Flotation. *Water Air and Soil Pollution* 197:381-393.
- Mouton J, Mercier G & Blais JF (2010) Laboratory-Scale Flotation Process for Treatment of Soils Contaminated with Both PAH and Lead. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 136:1063-1074.
- Mouton J, Mercier G, Drogui P & Blais JF (2009a) Experimental assessment of an innovative process for simultaneous PAHs and Pb removal from polluted soils. *Science of the Total Environment* 407:5402-5410.
- Moutsatsou A, Gregou M, Matsas D & Protonotarios V (2006) Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities. *Chemosphere* 63:1632-1640.
- Mulleneers H, van der Mark B, Geraets J, van Gelder B, Bruning H, Rulkens W & Koopal L (2002) Remediation of fine fractions of dredged sediments by flotation. *Environmental Technology* 23:877-887.
- Mulligan CN (2005) Environmental applications for biosurfactants. *Environmental Pollution* 133:183-198.
- Mulligan CN, Yong RN & Gibbs BF (1999) Removal of heavy metals from contaminated soil and sediments using the biosurfactant surfactin. *Journal of Soil Contamination* 8:231-254.
- Mulligan CN, Yong RN & Gibbs BF (2001a) Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. *Journal of hazardous materials* 85:111-125.
- Mulligan CN, Yong RN & Gibbs BF (2001b) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60:193-207.

- Nedwed T & Clifford DA (2000) Feasibility of extracting lead from lead battery recycling site soil using high-concentration chloride solutions. *Environmental Progress* 19:197-206.
- OMS (1980) Exposition aux métaux lourds : Limites recommandées d'exposition professionnelle à visée sanitaire. *Rapport d'un groupe d'étude de OMS*.
- Padmavathiamma PK & Li LY (2007) Phytoremediation technology: Hyper-accumulation metals in plants. *Water Air and Soil Pollution* 184:105-126.
- Pagotto C (1999) *Étude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier*. Thèse de doctorat en Chimie et microbiologie de l'eau (Université de Poitiers, École des mines de Nantes, France). 316 p
- Palakkeel Veetil D (2013) *Développement d'un procédé de traitement pour l'enlèvement simultané des hydrocarbures aromatiques (HAP) et des métaux des débris contaminés*. Thèse de Doctorat en Sciences de l'eau (Université du Québec, Québec, QC, Canada). 277 p
- Perron V & Hébert M (2007) Caractérisation des boues d'épuration municipales – Partie II : Éléments traces métalliques. *Vecteur Environnement* 40:42-46.
- Petruzzelli G, Barbafieri M, Bonomo L, Saponaro S, Milani A & Pedron F (2004) Bench scale evaluation of soil washing for heavy metal contaminated soil at a former manufactured gas plant site. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 73:38-44.
- Picot A (2012) Le Sb, un vieux toxique toujours méconnu. www.atctoxicologie.free.fr/archi/bibli/antimoine.pdf, [Consulté en novembre 2012].
- Plante K (2005) *La gestion commerciale des sols contaminés excavés au Québec*. Mémoire de maîtrise en environnement (Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada). 134 p
- PMET (2013) Pittsburgh Mineral & Environmental Technology Inc. (PMET), Lead-Base Paint Chip Separation And Recovery, PMET, New Brighton, PA, <http://www.pmet-inc.com/>.
- PNUE et UNICEF (1997) Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), Fonds des Nations Unies pour l'Enfance (unicef). L'intoxication des enfants par le plomb. Série de documents d'information PNUE-UNICEF. New York, NY 10007 (États-Unis d'Amérique).
- Pociecha M & Lestan D (2012a) Novel EDTA and process water recycling method after soil washing of multi-metal contaminated soil. *Journal of hazardous materials* 201:273-279.
- Pociecha M & Lestan D (2012b) Washing of metal contaminated soil with EDTA and process water recycling. *Journal of hazardous materials* 235-236:384-387.
- Raskin I, Smith RD & Salt DE (1997) Phytoremediation of metals: Using plants to remove pollutants from the environment. *Current Opinion in Biotechnology* 8:221-226.
- Reddy KR & Chinthamreddy S (2000) Comparison of extractants for removing heavy metals from contaminated clayey soils. *Soil & Sediment Contamination* 9:449-462.

- Règlement RVQ 416 (2013) Règlement sur la qualité des eaux usées. Ville de Québec, Service des affaires juridiques.
- Reynier N (2012) *Décontamination des sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes*. Thèse de Doctorat en Sciences de la terre (Programme géré conjointement par Université du Québec et Université Laval., Québec, QC, Canada). 283 p
- Rikers RA, Rem P & Dalmijn WL (1998b) Improved method for prediction of heavy metal recoveries from soil using high intensity magnetic separation (HIMS). *International Journal of Mineral Processing* 54:165-182.
- Rivero-Huguet M & Marshall WD (2011) Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils. *Chemosphere* 83:668-673.
- Rufino R, Luna J, Campos-Takaki G, Ferreira SRM & Sarubbo L (2012) Application of the Biosurfactant produced by *Candida lipolytica* in the Remediation of Heavy Metals., *Chemical Engineering Transactions*. 27:61-66.
- Sancey B, Trunfio G, Charles J, Minary JF, Gavaille S, Badot PM & Crini G (2010) Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on waster toxicity. *Journal of Environmental Mangament* xxx:1-8.
- Scribd (2013) Capacité d'échange cationique. Disponible en ligne, <http://www.scribd.com/doc/26836288/CEC>, [Consulté en janvier 2013].
- Sirven JB (2006) *Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie*. Thèse de doctorat en lasers et matière dense (Université Bordeaux 1 (France)). 201 p
- Sorvari J (2007) Environmental risks at Finnish shooting ranges - A case study. *Human and Ecological Risk Assessment* 13:1111-1146.
- Sorvari J, Antikainen R & Pyy O (2006) Environmental contamination at Finnish shooting ranges - the scope of the problem and management options. *Science of the Total Environment* 366:21-31.
- Spuller C, Weigand H & Marb C (2007) Trace metal stabilisation in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity. *Journal of hazardous materials* 141:378-387.
- Steely S, Amarasiriwardena D & Xing BS (2007) An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with soil humic acid molar mass fractions in contaminated soils. *Environmental Pollution* 148:590-598.
- Torres LG, Lopez RB & Beltran M (2012) Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing. *Physics and Chemistry of the Earth* 37-39:30-36.
- Trébord L (2005) Galiléo Le sol : un capital vivant à entretenir. Le sol : une ressource vulnérable et méconnue. (Veolia Propreté, est la Division Propreté de Veolia Environnement, France), p 43.

- USEPA (1992) (United States Environmental Protection Agency) Toxicity characteristic leaching procedure, method 1311. www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/SW846/pdfs/1311.pdf, [Consulté en janvier 2013].
- USEPA (2001) (United States Environmental Protection Agency) Best management practices for lead at outdoor shooting ranges. EPA-902-B01-001, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, États-Unis.
- Vasarevičius S & Greičiūtė K (2004) Investigation of soil pollution with heavy metals in Lithuanian military grounds. *Environmental Engineering and Landscape* 12:132-137.
- Vaxevanidou K, Papassiopi N & Paspaliaris L (2008) Removal of heavy metals and arsenic from contaminated soils using bioremediation and chelant extraction techniques. *Chemosphere* 70:1329-1337.
- Wasay SA, Barrington SF & Tokunaga S (1998) Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents. *Environmental Technology* 19:369-379.
- Wikipédia (2013) Sulfate de plomb (II). [http://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate de plomb\(II\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfate_de_plomb(II)), [consulté en juin 2013].
- Wuana RA & Okieimen Felix E (2011) Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. <http://www.isrn.com/journals/ecology/2011/402647/>. 2011:1-20.
- Zhang WH, Tsang DCW & Lo IMC (2007) Removal of Pb and MDF from contaminated soils by EDTA- and SDS-enhanced washing. *Chemosphere* 66:2025-2034.

6 ANNEXES

Tableau 6.1 Dimensionnement des équipements

Étapes du procédé	Code	Capacité	Unités	Modes d'opération		
				Facteur de sécurité	TRH (min)	Opération (min/h)
Pompe (eau de procédé)	EAU81-LIX81	0,00	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (acide sulfurique)	ACS81-LIX81	0,46	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (surfactant)	SUR81-LIX81	0,00	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (soude caustique)	NAO81-LIX81	0,00	L/min	1,2		60
Convoyeur à vis (chlorure de sodium)	NAC81-LIX81	0,21	t/h	1,2		60
Cuve agitée (réacteur de lixiviation no. 1)	LIX81	8,80	m ³	1,2	60	60
Pompe (transfert)	LIX81-CEN81	146,70	L/min	1,2		60
Décanteur	CEN81	8,80	m ³	1,2	60	60
Réservoir (stockage des lixiviats)	CNT81	2,44	m ³	1,2	20	60
Pompe (transfert)	CNT81-SLX81	121,99	L/min	1,2		60
Pompe (eau de procédé)	EAU82-LIX82	0,00	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (acide sulfurique)	ACS82-LIX82	0,00	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (surfactant)	SUR82-LIX82	0,00	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (soude caustique)	NAO82-LIX82	0,00	L/min	1,2		60
Convoyeur à vis (chlorure de sodium)	NAC82-LIX82	0,01	t/h	1,2		60
Cuve agitée (réacteur de lixiviation no. 2)	LIX82	9,04	m ³	1,2	60	60
Pompe (transfert)	LIX82-CEN82	149,28	L/min	1,2		60
Décanteur	CEN82	8,96	m ³	1,2	60	60
Réservoir (stockage des lixiviats)	CNT82	2,48	m ³	1,2	20	60
Pompe (transfert)	CNT82-LIX81	124,20	L/min	1,2		60
Pompe (eau de procédé)	EAU83-LIX83	0,00	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (acide sulfurique)	ACS83-LIX83	0,72	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (surfactant)	SUR83-LIX83	0,00	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (soude caustique)	NAO83-LIX83	0,00	L/min	1,2		60
Convoyeur à vis (chlorure de sodium)	NAC83-LIX83	0,24	t/h	1,2		60
Cuve agitée (réacteur de lixiviation no. 3)	LIX83	9,59	m ³	1,2	60	60
Pompe (transfert)	LIX83-CEN83	149,65	L/min	1,2		60
Décanteur	CEN83	8,98	m ³	1,2	60	60
Réservoir (stockage des lixiviats)	CNT83	2,49	m ³	1,2	20	60
Pompe (transfert)	CNT83-LIX82	124,59	L/min	1,2		60
Pompe (eau de procédé)	EAU86-RIN81	55,56	L/min	1,2		60
Cuve agitée (réacteur de rinçage no. 1)	RIN81	0,40	m ³	1,2	5	60
Pompe (transfert)	RIN81-CEN86	80,62	L/min	1,2		60
Décanteur	CEN86	4,84	m ³	1,2	60	60
Réservoir (stockage des eaux de rinçage)	CNT86	1,05	m ³	1,2	20	60
Pompe (transfert)	CNT86-LIX85	52,50	L/min	1,2		60
Pompe (eau de procédé)	EAU87-RIN82	0,00	L/min	1,2		60
Cuve agitée (réacteur de rinçage no. 2)	RIN82	0,00	m ³	1,2	5	60

Pompe (transfert)	RIN82-CEN87	0,00	L/min	1,2		60
Décanteur	CEN87	0,00	m ³	1,2	60	60
Réservoir (stockage des eaux de rinçage)	CNT87	0,00	m ³	1,2	20	60
Pompe (transfert)	CNT87-RIN81	0,00	L/min	1,2		60
Pompe (eau de procédé)	EAU88-RIN83	0,00	L/min	1,2		60
Cuve agitée (réacteur de rinçage no. 3)	RIN83	0,00	m ³	1,2	5	60
Pompe (transfert)	RIN83-CEN88	0,00	L/min	1,2		60
Décanteur	CEN88	0,00	m ³	1,2	60	60
Réservoir (stockage des eaux de rinçage)	CNT88	0,00	m ³	1,2	20	60
Pompe (transfert)	CNT88-RIN82	0,00	L/min	1,2		60
Pompe (eau de procédé)	EAU89-SER81	0,00	L/min	1,2		60
Réservoir (stockage des eaux de rinçage)	SER81	1,00	m ³	1,2	20	60
Pompe (transfert)	SER81-EFR81	50,18	L/min	1,2		60
Réservoir (stockage des lixiviats)	SLX81	2,44	m ³	1,2	20	60
Pompe (transfert)	SLX81-PRE81	121,99	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (soude caustique)	NAO86-PRE81	1,17	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (chaux inerte)	CAO81-PRE81	0,00	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (chlorure ferrique)	CFE81-PRE81	0,03	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (acide sulfurique)	ASC86-PRE81	0,00	L/min	1,2		60
Pompe doseuse (polymère)	POL81-PRE81	6,10	L/min	1,2		60
Cuve agitée (réacteur de précipitation)	PRE81	0,65	m ³	1,2	5	60
Pompe (transfert)	PRE81-CEN89	127,66	L/min	1,2		60
Centrifugeuse	CEN89	0,20	t.m./h	1,2		60
Réservoir (stockage des eaux de précipitation)	CNT89	2,55	m ³	1,2	20	60
Pompe (transfert)	CNT89-SEP81	127,66	L/min	1,2		60
Pompe (transfert)	SEP81-EFP81	-2,28	L/min	1,2		60
Séchoir (eau évaporée)	VAP81	0,04	t eau/h	1,2		60
Réservoir (résidus métalliques)	REM81	0,11	m ³	1,2	120	60

Tableau 6.2 Estimation des coûts d'achat et de transport des équipements

Étapes du procédé	Code	Capacité	Unités	Nb	Type	Coûts	
						\$Can/ unité	\$Can
Convoyeur à courroie (sol contaminé)	SOL1-TAM1	1,1	t/h	1	G	2 532 \$	2 532 \$
Tamis primaire	TAM1	1,1	t/h	1	K	6 841 \$	6 841 \$
Convoyeur à courroie (fraction fine)	FRF1-TAM2	1,1	t/h	1	G	2 532 \$	2 532 \$
Tamis secondaire	TAM2	1,1	t/h	1	L	26 698 \$	26 698 \$
Convoyeur à courroie (fraction fine)	FRF2-TAM3	1,1	t/h	1	G	2 532 \$	2 532 \$
Tamis secondaire	TAM3	1,1	t/h	1	L	26 698 \$	26 698 \$
Convoyeur à courroie (fraction fine)	FRF3-TAM4	1,1	t/h	1	G	2 532 \$	2 532 \$
Tamis tertiaire	TAM4	1,1	t/h	1	M	33 420 \$	33 420 \$
Convoyeur à courroie (fraction fine)	FRF4-TAM5	1,1	t/h	1	G	2 532 \$	2 532 \$
Tamis tertiaire	TAM5	1,1	t/h	1	M	33 420 \$	33 420 \$
Convoyeur à courroie (fraction grossière)	FRG5-STL1	1,1	t/h	1	G	2 532 \$	2 532 \$
Pompe doseuse (acide sulfurique)	ACS81-LIX81	0,5	L/min	1	A1	5 249 \$	5 249 \$
Convoyeur à vis (chlorure de sodium)	NAC81-LIX81	0,2	t/h	1	I	484 \$	484 \$
Cuve agitée (réacteur de lixiviation no. 1)	LIX81	8,8	m3	1	B1	243 844 \$	243 844 \$
Pompe (transfert)	LIX81-CEN81	146,7	L/min	1	A4	24 163 \$	24 163 \$
Décanteur	CEN81	8,8	m3	1	D1	241 478 \$	241 478 \$
Réservoir (stockage des lixiviats)	CNT81	2,4	m3	1	C3	5 635 \$	5 635 \$
Pompe (transfert)	CNT81-SLX81	122,0	L/min	1	A4	21 655 \$	21 655 \$
Convoyeur à vis (chlorure de sodium)	NAC82-LIX82	0,0	t/h	1	I	23 \$	23 \$
Cuve agitée (réacteur de lixiviation no. 2)	LIX82	9,0	m3	1	B1	247 311 \$	247 311 \$
Pompe (transfert)	LIX82-CEN82	149,3	L/min	1	A4	24 414 \$	24 414 \$
Décanteur	CEN82	9,0	m3	1	D1	243 374 \$	243 374 \$
Réservoir (stockage des lixiviats)	CNT82	2,5	m3	1	C3	5 692 \$	5 692 \$
Pompe (transfert)	CNT82-LIX81	124,2	L/min	1	A4	21 887 \$	21 887 \$
Pompe doseuse (acide sulfurique)	ACS83-LIX83	0,7	L/min	1	A1	6 584 \$	6 584 \$
Convoyeur à vis (chlorure de sodium)	NAC83-LIX83	0,2	t/h	1	I	556 \$	556 \$
Cuve agitée (réacteur de lixiviation no. 3)	LIX83	9,6	m3	1	B1	255 156 \$	255 156 \$
Pompe (transfert)	LIX83-CEN83	149,6	L/min	1	A4	24 450 \$	24 450 \$

Décanteur	CEN83	9,0	m3	1	D1	243 639 \$	243 639 \$
Réservoir (stockage des lixiviats)	CNT83	2,5	m3	1	C3	5 702 \$	5 702 \$
Pompe (transfert)	CNT83-LIX82	124,6	L/min	1	A4	21 927 \$	21 927 \$
Pompe (eau de procédé)	EAU86-RIN81	55,6	L/min	1	A3	8 425 \$	8 425 \$
Cuve agitée (réacteur de rinçage no. 1)	RIN81	0,4	m3	1	B2	16 792 \$	16 792 \$
Pompe (transfert)	RIN81-CEN86	80,6	L/min	1	A4	16 930 \$	16 930 \$
Décanteur	CEN86	4,8	m3	1	D1	184 656 \$	184 656 \$
Réservoir (stockage des eaux de rinçage)	CNT86	1,1	m3	1	C3	3 489 \$	3 489 \$
Pompe (transfert)	CNT86-LIX85	52,5	L/min	1	A4	13 123 \$	13 123 \$
Réservoir (stockage des eaux de rinçage)	SER81	1,0	m3	1	C3	3 400 \$	3 400 \$
Pompe (transfert)	SER81-EFR81	50,2	L/min	1	A4	12 774 \$	12 774 \$
Réservoir (stockage des lixiviats)	SLX81	2,4	m3	1	C3	5 635 \$	5 635 \$
Pompe (transfert)	SLX81-PRE81	122,0	L/min	1	A4	21 655 \$	21 655 \$
Pompe doseuse (soude caustique)	NAO86-PRE81	1,2	L/min	1	A1	8 412 \$	8 412 \$
Pompe doseuse (chlorure ferrique)	CFE81-PRE81	0,0	L/min	1	A1	1 389 \$	1 389 \$
Pompe doseuse (polymère)	POL81-PRE81	6,1	L/min	1	A1	19 427 \$	19 427 \$
Cuve agitée (réacteur de précipitation)	PRE81	0,6	m3	1	B2	21 569 \$	21 569 \$
Pompe (transfert)	PRE81-CEN89	127,7	L/min	1	A4	22 247 \$	22 247 \$
Centrifugeuse	CEN89	0,2	t.m./h	1	J	24 485 \$	24 485 \$
Réservoir (stockage des eaux de précipitation)	CNT89	2,6	m3	1	C3	5 782 \$	5 782 \$
Pompe (transfert)	CNT89-SEP81	127,7	L/min	1	A4	22 247 \$	22 247 \$
Séchoir (eau évaporée)	VAP81	0,0	t eau/h	1	Q	49 524 \$	49 524 \$
Réservoir (résidus métalliques)	REM81	0,1	m3	1	C3	982 \$	982 \$
Total des coûts d'acquisition et de transport des équipements (FOB)							2 248 438 \$

Tableau 6.3 Estimation des coûts fixes en capitaux

Items	Base de calcul	Gamme	Valeurs	Coûts (\$Can)
Coûts directs				
Équipements				
<i>Achat et transport des équipements (FOB)</i>		100%		2 248 438 \$
<i>Installation et isolation des équipements</i>	% équipements livrés	19-76%	20	449 688 \$
<i>Instrumentation et contrôle</i>	% équipements livrés	3-18%	7,5	168 633 \$
<i>Conduites et tuyauterie</i>	% équipements livrés	7-120%	10	224 844 \$
<i>Système électrique</i>	% équipements livrés	8-25%	10	224 844 \$
Bâtiments de procédés et services	% équipements livrés	18-50%	7,5	168 633 \$
Aménagement du terrain	% équipements livrés	3-22%	0	0 \$
Facilités et services	% équipements livrés	14-70%	10	224 844 \$
Acquisition du terrain	% équipements livrés	4-8%	0	0 \$
Taxes sur les équipements	% équipements livrés		14,97	336 591 \$
<i>Total des coûts directs</i>				4 046 513 \$
Coûts indirects				
Ingénierie et supervision	% équipements livrés	32-43%	15	337 266 \$
Dépenses de construction	% équipements livrés	10-43%	15	337 266 \$
<i>Total des coûts indirects</i>				674 531 \$
Frais de gestion de construction	% capital (directs + indirects)	9-33%	3	141 631 \$
Frais contingents	% capital (directs + indirects)	26-42%	10	472 104 \$
Total des coûts fixes en capitaux				5 334 780 \$
Fonds de roulement	% coûts fixes en capitaux	15%	15	800 217 \$
Total du coût d'investissement				6 134 997 \$

Tableau 6.4 Estimation des coûts de main-d'œuvre d'opération du procédé de traitement des sols

Étapes du procédé	Codes	Opérateur/shift		Main-d'œuvre d'opération		Coûts \$Can/tst
		Référence	Simulation	h/jr	h/tst	
Convoyeur à courroie (sol contaminé)	SOL1-TAM1	0,10	0,06	3,53	0,071	1,77
Tamis primaire	TAM1	0,03	0,02	1,06	0,021	0,53
Convoyeur à courroie (fraction fine)	FRF1-TAM2	0,10	0,06	3,53	0,071	1,77
Tamis secondaire	TAM2	0,03	0,02	1,06	0,021	0,53
Convoyeur à courroie (fraction fine)	FRF2-TAM3	0,10	0,06	3,53	0,071	1,77
Convoyeur à courroie (fraction grossière)	FRG2-STA1	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Tamis secondaire	TAM3	0,03	0,02	1,06	0,021	0,53
Convoyeur à courroie (fraction fine)	FRF3-TAM4	0,10	0,06	3,53	0,071	1,77
Tamis tertiaire	TAM4	0,03	0,02	1,06	0,021	0,53
Convoyeur à courroie (fraction fine)	FRF4-TAM5	0,10	0,06	3,53	0,071	1,77
Tamis tertiaire	TAM5	0,03	0,02	1,06	0,021	0,53
Convoyeur à courroie (fraction grossière)	FRG5-STL1	0,10	0,06	3,53	0,071	1,77
Cuve agitée (réacteur de lixiviation no. 1)	LIX81	0,25	0,15	8,83	0,177	4,42
Pompe (transfert)	LIX81-CEN81	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Décanteur	CEN81	0,10	0,06	3,53	0,071	1,77
Réservoir (stockage des lixiviats)	CNT81	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Pompe (transfert)	CNT81-SLX81	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Convoyeur à vis (chlorure de sodium)	NAC82-LIX82	0,10	0,06	3,53	0,071	1,77
Cuve agitée (réacteur de lixiviation no. 2)	LIX82	0,25	0,15	8,83	0,177	4,42
Pompe (transfert)	LIX82-CEN82	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Décanteur	CEN82	0,10	0,06	3,53	0,071	1,77
Réservoir (stockage des lixiviats)	CNT82	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Pompe (transfert)	CNT82-LIX81	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Convoyeur à vis (chlorure de sodium)	NAC83-LIX83	0,10	0,06	3,53	0,071	1,77
Cuve agitée (réacteur de lixiviation no. 3)	LIX83	0,25	0,15	8,83	0,177	4,42
Pompe (transfert)	LIX83-CEN83	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Décanteur	CEN83	0,10	0,06	3,53	0,071	1,77
Réservoir (stockage des lixiviats)	CNT83	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Pompe (transfert)	CNT83-LIX82	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00

Pompe (eau de procédé)	EAU86-RIN81	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Cuve agitée (réacteur de rinçage no. 1)	RIN81	0,25	0,15	8,83	0,177	4,42
Pompe (transfert)	RIN81-CEN86	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Décanteur	CEN86	0,10	0,06	3,53	0,071	1,77
Réservoir (stockage des eaux de rinçage)	CNT86	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Pompe (transfert)	CNT86-LIX85	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Cuve agitée (réacteur de précipitation)	PRE81	0,25	0,15	8,83	0,177	4,42
Pompe (transfert)	PRE81-CEN89	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Centrifugeuse	CEN89	0,05	0,03	1,77	0,035	0,88
Réservoir (stockage des eaux de précipitation)	CNT89	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Pompe (transfert)	CNT89-SEP81	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Pompe (transfert)	SEP81-EFP81	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Séchoir (eau évaporée)	VAP81	0,50	0,29	17,66	0,353	8,83
Réservoir (résidus métalliques)	REM81	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
Total				111,27	2,225	55,63
<i>Capacité de la simulation</i>		50	tst/jr			
<i>Capacité de référence</i>		10000	tst/jr			
<i>Facteur de mise à l'échelle</i>		0,1				

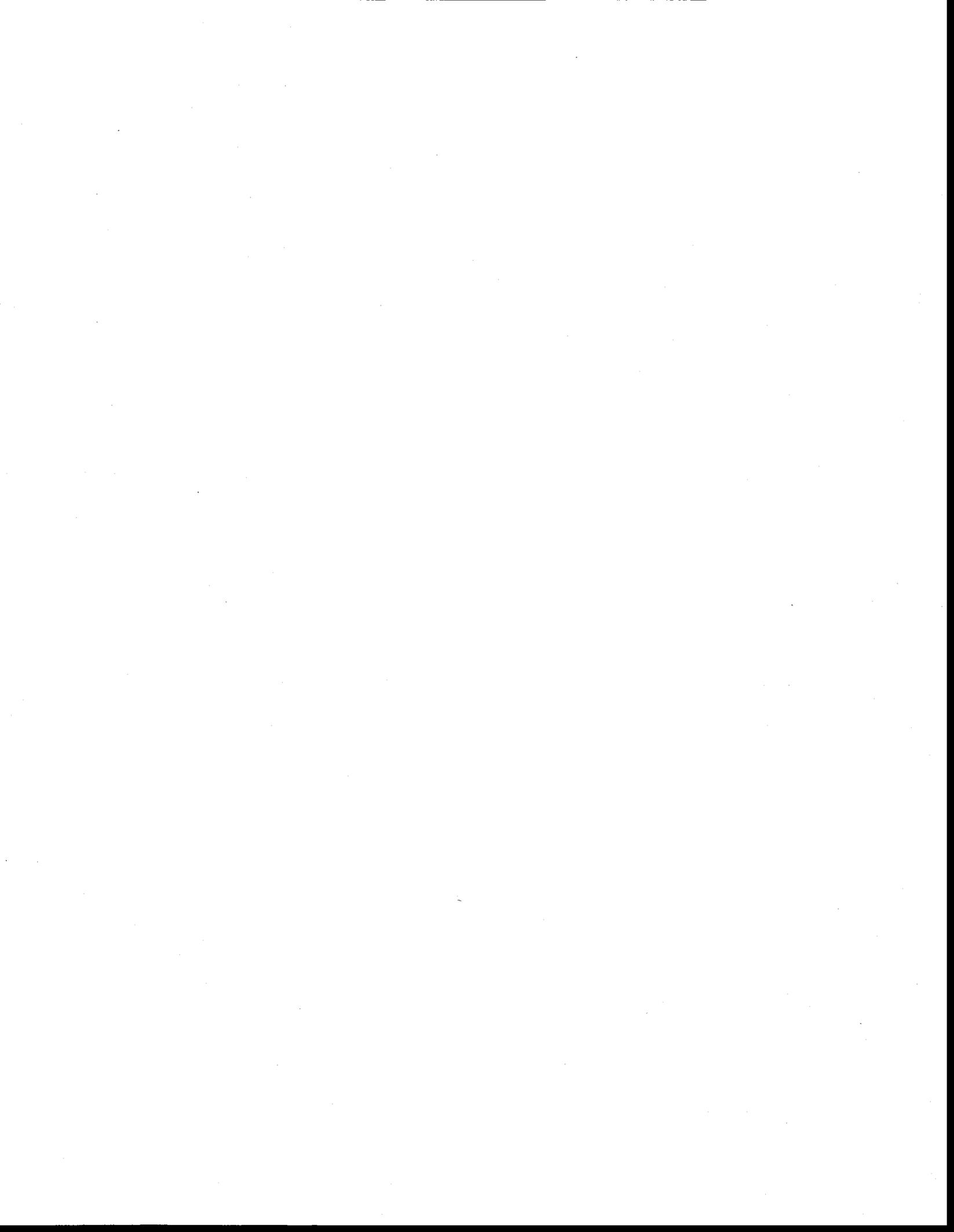


Tableau 6.5 Estimation des coûts en électricité

Étapes du procédé	Code	Puissance kW	Utilisation h/jr	Consommation		Coûts \$/Can/tst
				kWh/jr	kWh/tst	
Convoyeur à courroie (sol contaminé)	SOL1-TAM1	0,391	60,00	23,45	0,47	0,03
Tamis primaire	TAM1	0,349	60,00	20,93	0,42	0,03
Convoyeur à courroie (fraction fine)	FRF1-TAM2	0,391	60,00	23,45	0,47	0,03
Convoyeur à courroie (fraction grossière)	FRG1-STT1	0,000	60,00	0,00	0,00	0,00
Tamis secondaire	TAM2	0,297	60,00	17,80	0,36	0,02
Convoyeur à courroie (fraction fine)	FRF2-TAM3	0,391	60,00	23,45	0,47	0,03
Convoyeur à courroie (fraction grossière)	FRG2-STA1	0,000	60,00	0,00	0,00	0,00
Tamis secondaire	TAM3	0,297	60,00	17,80	0,36	0,02
Convoyeur à courroie (fraction fine)	FRF3-TAM4	0,391	60,00	23,45	0,47	0,03
Convoyeur à courroie (fraction grossière)	FRG3-STG1	0,000	60,00	0,00	0,00	0,00
Tamis tertiaire	TAM4	0,297	60,00	17,80	0,36	0,02
Convoyeur à courroie (fraction fine)	FRF4-TAM5	0,391	60,00	23,45	0,47	0,03
Convoyeur à courroie (fraction grossière)	FRG4-STF1	0,000	60,00	0,00	0,00	0,00
Tamis tertiaire	TAM5	0,297	60,00	17,80	0,36	0,02
Convoyeur à courroie (fraction grossière)	FRG5-STL1	0,391	60,00	23,45	0,47	0,03
Convoyeur à vis (chlorure de sodium)	NAC81-LIX81	0,120	60,00	7,18	0,14	0,01
Cuve agitée (réacteur de lixiviation no. 1)	LIX81	9,102	60,00	546,10	10,92	0,76
Pompe (transfert)	LIX81-CEN81	0,421	60,00	25,23	0,50	0,04
Décanteur	CEN81	0,00	60,00	0,00	0,00	0,00
Réservoir (stockage des lixiviats)	CNT81	0,000	60,00	0,00	0,00	0,00
Pompe (transfert)	CNT81-SLX81	0,325	60,00	19,48	0,39	0,03
Cuve agitée (réacteur de lixiviation no. 2)	LIX82	8,901	60,00	534,09	10,68	0,75
Pompe (transfert)	LIX82-CEN82	0,417	60,00	25,00	0,50	0,04
Pompe (transfert)	CNT82-LIX81	0,333	60,00	19,97	0,40	0,03
Convoyeur à vis (chlorure de sodium)	NAC83-LIX83	0,132	60,00	7,93	0,16	0,01
Cuve agitée (réacteur de lixiviation no. 3)	LIX83	8,474	60,00	508,45	10,17	0,71
Pompe (transfert)	LIX83-CEN83	0,394	60,00	23,63	0,47	0,03
Pompe (transfert)	CNT83-LIX82	0,333	60,00	19,97	0,40	0,03
Pompe (eau de procédé)	EAU86-RIN81	0,126	60,00	7,57	0,15	0,01
Cuve agitée (réacteur de rinçage no. 1)	RIN81	4,979	60,00	298,74	5,97	0,42
Pompe (transfert)	RIN81-CEN86	0,210	60,00	12,62	0,25	0,02
Pompe (transfert)	CNT86-LIX85	0,123	60,00	7,36	0,15	0,01
Pompe (transfert)	SER81-EFR81	0,122	60,00	7,31	0,15	0,01
Pompe (transfert)	SLX81-PRE81	0,333	60,00	19,97	0,40	0,03
Cuve agitée (réacteur de précipitation)	PRE81	5,587	60,00	335,21	6,70	0,47
Pompe (transfert)	PRE81-CEN89	0,346	60,00	20,74	0,41	0,03
Centrifugeuse	CEN89	0,73	60,00	43,56	0,87	0,06
Pompe (transfert)	CNT89-SEP81	0,343	60,00	20,56	0,41	0,03
Total				2745,41	54,91	3,84

Tableau 6.6 Gestion des sols et concentrés

Étapes de traitement	Codes	Valeurs	Unités
Sol non-contaminé	STT1	0,000	t/tst
Sol traité par attrition	SAT21	0,000	t/tst
Sol traité par séparation gravimétrique	SSG41	0,000	t/tst
Sol traité par flottation	SFL61	0,000	t/tst
Sol traité par lixiviation	SLD81	2,316	t/tst
Sol non-contaminé (B-C)		2,316	t/tst
Concentré de tamisage	CTA1	0,000	t/tst
Concentré d'attrition	CAT21	0,000	t/tst
Concentré 1 de séparation gravimétrique	CSG41	0,000	t/tst
Concentré 2 de séparation gravimétrique	CSG42	0,000	t/tst
Concentré de flottation	CFL61	0,000	t/tst
Concentré métallique de lixiviation	REM81	0,113	t/tst
Déchets dangereux métalliques		0,113	t/tst

Tableau 6.7 Estimation du bilan thermique

Étapes de traitement	Valeurs	Unités
Lixiviation chimique (LIX81)		
Volume eau à chauffer	8,80	t/h
Volume eau à évaporer	0,00	t/h
Température initiale de l'eau	20	°C
Énergie requise	0,00	M Btu/h
Rendement énergétique	90	%
Besoin énergétique	0,00	M Btu/h
Besoin énergétique	0,00	M Btu/tst
Lixiviation chimique (LIX82)		
Volume eau à chauffer	8,96	t/h
Volume eau à évaporer	0,00	t/h
Température initiale de l'eau	20	°C
Rendement énergétique	90	%
Lixiviation chimique (LIX83)		
Volume eau à chauffer	8,98	t/h
Température initiale de l'eau	20	°C
Rendement énergétique	90	%
Séchage des résidus (SEC81)		
Volume eau à chauffer	0,04	t/h
Volume eau à évaporer	0,04	t/h
Température initiale de l'eau	20	°C
Écart de température	80	°C
Énergie requise (chauffage)	3287	K cal/h
Énergie requise (vaporisation)	22776	K cal/h
Énergie totale requise	26062	K cal/h
Énergie requise	0,10	M Btu/h
Rendement énergétique	90	%
Besoin énergétique	0,11	M Btu/h
Besoin énergétique	0,06	M Btu/tst
Besoin énergétique (total)	0,11	M Btu/h
Besoin énergétique (total)	0,06	M Btu/tst

Tableau 6.8 Prix unitaire de quelques réactifs chimiques

Produits	P.M. (g/mole)	Concentration	Densité (kg/L)	Unités	Coûts unitaires (\$/kg)
Acide sulfurique	98,06	96.5% H ₂ SO ₄	1,84	\$Can/kg H ₂ SO ₄ (100%)	0,125
Acide phosphorique		85% H ₃ PO ₄	1,69	\$Can/kg H ₃ PO ₄ (100%)	0,820
Agent moussant (MIBC)		100% MIBC		\$Can/kg MIBC (100%)	2,000
Bicarbonate de sodium	84,00	100% NaHCO ₃	2,17	\$Can/kg NaHCO ₃ (100%)	0,550
Chlorure de sodium	58,45	100% NaCl	2,17	\$Can/kg NaCl (100%)	0,05
Chlorure ferrique	162,20	32% FeCl ₃ , 424 g FeCl ₃ /L	1,32	\$Can/kg FeCl ₃ (100%)	0,50
Chaux inerte	74,08	100% Ca(OH) ₂	2,21	\$Can/kg Ca(OH) ₂ (100%)	0,14
Hydroxyde d'ammonium	35,00	100% NH ₄ OH		\$Can/kg NH ₄ OH (100%)	0,50
Hydroxyde de sodium	40,00	450 g/L NaOH	1,45	\$Can/kg NaOH (100%)	0,60
Nickel élémentaire	58,69	100% Ni		\$Can/kg Ni (100%)	11,40
Peroxyde d'hydrogène	34,00	66% H ₂ O ₂	1,10	\$Can/kg H ₂ O ₂ (100%)	1,60
Polymère anionique		100% Magnafloc 10		\$Can/kg Polymère (100%)	7,00
Polymère cationique		100% Percol 789		\$Can/kg Polymère (100%)	7,00
Sulfure de sodium	78,00	100% Na ₂ S		\$Can/kg Na ₂ S (100%)	0,20
Surfactant CAS		100% CAS	1,11	\$Can/kg CAS (100%)	2,00
Sulfate d'ammonium		100% (NH ₄) ₂ SO ₄		\$Can/kg (NH ₄) ₂ SO ₄ (100%)	0,165
Fluorure de sodium		100% NaF		\$Can/kg NaF (100%)	1,32