

Université du Québec

Mémoire présenté à

l'Institut National de la Recherche Scientifique

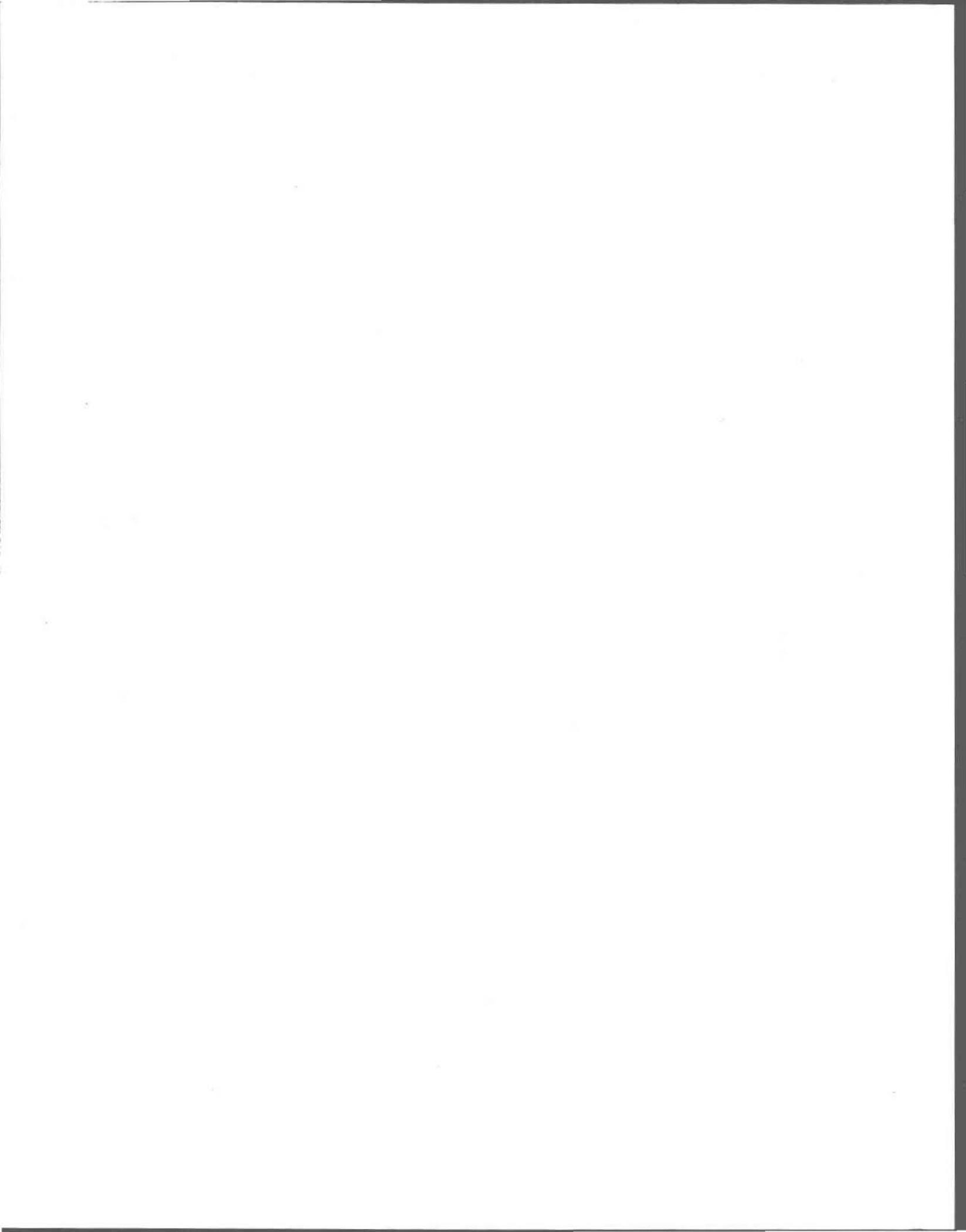
Exigence partielle de la maîtrise en Sciences de l'Eau

par

Claire Tincelin

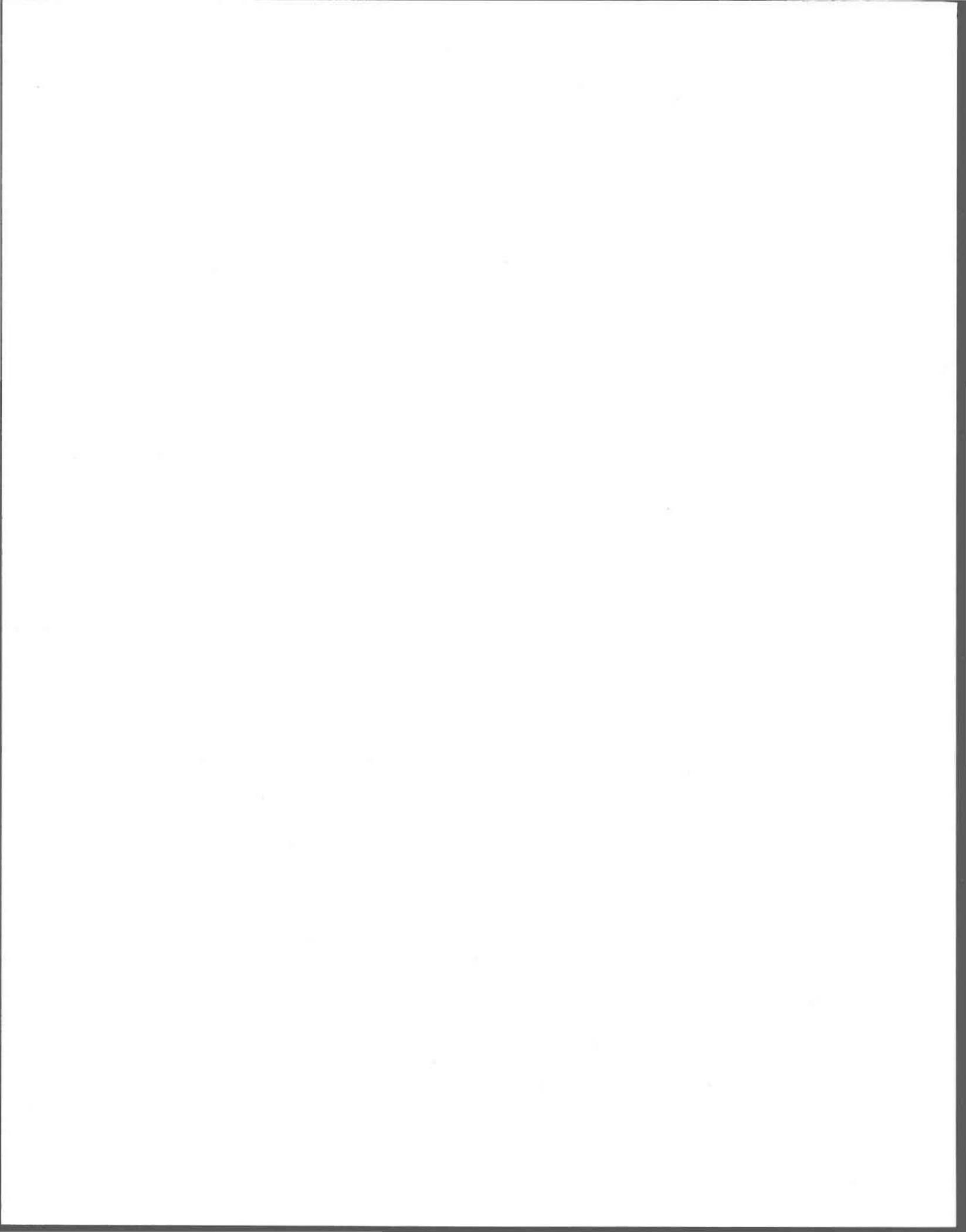
Étude de l'enlèvement des métaux lourds contenus dans les  
cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères.

Mai 1993



## REMERCIEMENTS

Je voudrais profiter de cette section du présent travail pour remercier le Dr Denis Couillard, mon directeur de maîtrise, pour m'avoir soutenue à plusieurs point de vue au cours de mes travaux. Par ses conseils judicieux et ses encouragements, il est à la base de la réussite de ce travail. De plus, il va sans dire que sans la collaboration de tout le personnel du centre de documentation ainsi que des employés affectés au laboratoire, l'accomplissement de ce travail aurait été beaucoup plus laborieux. Je tiens à les remercier grandement. En terminant, je voudrais mettre l'emphase sur le fait que ce travail n'a pas été directement soutenu par un programme de recherche particulier et que le financement entier de ce projet a été fourni par les fonds de recherche du Dr Denis Couillard.



## RÉSUMÉ

L'incinération des ordures ménagères permet de diminuer les quantités solides à mettre en décharge surveillée, de 85 à 90%. Cependant, si les cendres de grille sont relativement amorphes et peu riches en métaux lourds, les cendres volantes ont, par leur concentration de métaux et la disponibilité de ceux-ci, les caractéristiques de déchets dangereux. L'incinérateur de la ville de Québec produit, de plus, un résidu basique issu de la neutralisation des gaz acides, qui est mélangé pour sa disposition aux cendres volantes. Ce sont ces cendres-mélange qui sont étudiées afin de les débarrasser de leurs métaux lourds.

Une étude de lixiviation à l'aide des bactéries *Thiobacillus ferrooxydans* n'ayant pas donné de résultat probant, l'étude de la lixiviation par voie chimique des métaux contenus dans le mélange a été menée en erlenmeyer avec l'élaboration de cinq essais différents avec quatre phases de réaction:

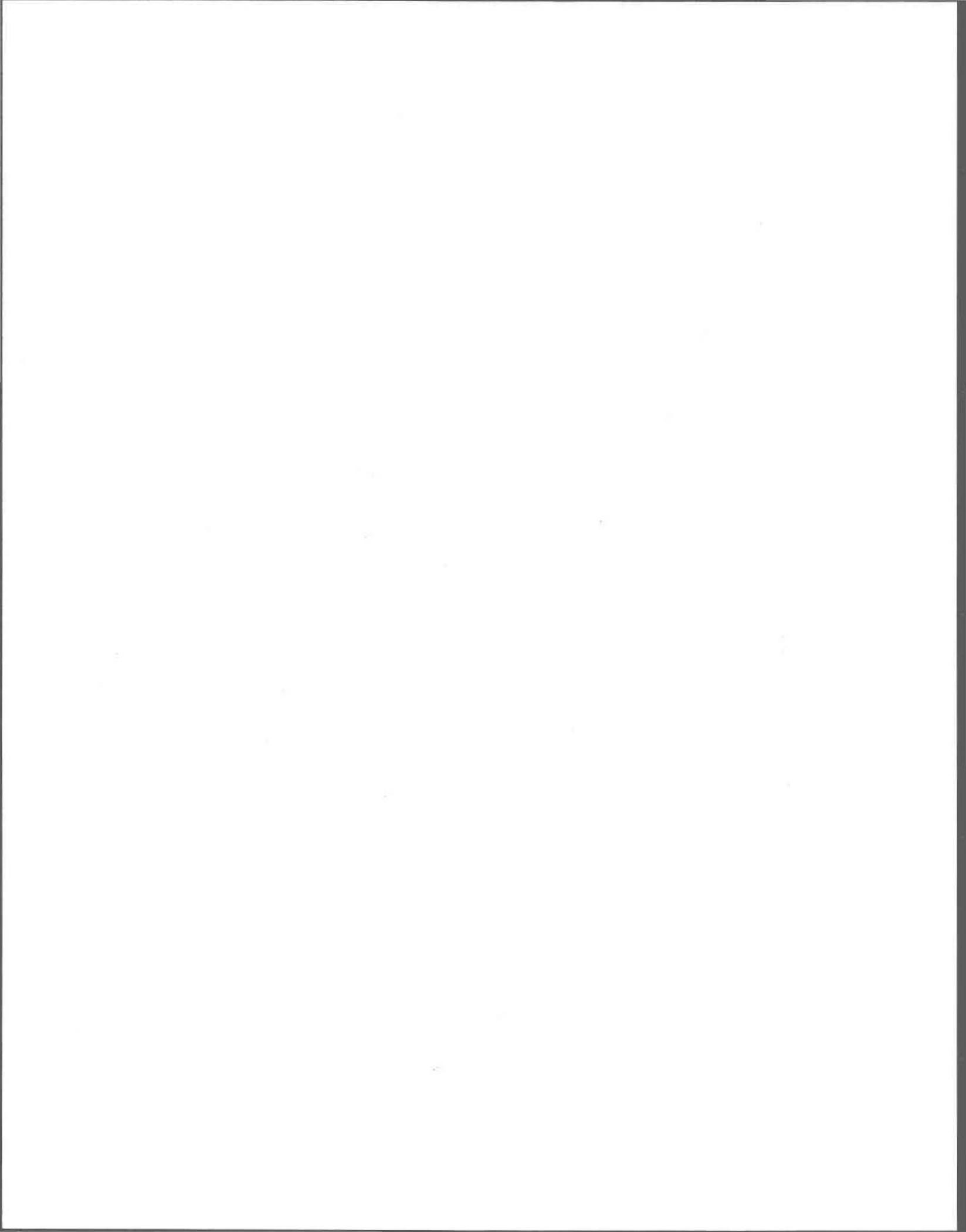
- une série de lavages à l'eau (pH naturellement proche de 12);
- une acidification ( $H_2SO_4$  ou HCl concentré, à pH 3.5 ou 3) avec, pour trois essais sur cinq oxydation du matériau à l'aide de  $H_2O_2$  (30%) jusqu'à 400 ou 500 mV;
- l'ajout de sel NaCl par solution molaire ou de  $FeCl_3$ ; et
- des rinçages à l'eau.

L'efficacité des différents essais était contrôlée par les quantités de métaux solubilisés et soutirés, et à l'aide du test de lixiviation du ministère de l'environnement du Québec appliqué aux résidus obtenus à la fin des procédés.

Les rinçages basiques ont permis d'enlever 25% du Pb total contenu dans la cendre-mélange, soit 80% du métal solubilisé au cours du procédé. Pour les autres métaux (Cd, Cr, Zn), c'est l'ajout d'acide qui permettait le meilleur enlèvement. L'ajout de sel n'était pas plus efficace qu'une amélioration de la décantation. L'oxydation était nécessaire pour améliorer l'enlèvement de certains métaux (Cd, Pb) et pour stabiliser les résidus des essais.

Le test de lixiviation caractérisait la cendre-mélange comme déchet dangereux. Cependant, les concentrations obtenues dans les conditions du test en phase acide n'étaient pas représentatives de la disponibilité du Pb très soluble en phase basique. Appliqué aux résidus des différents essais, le test indiquait de meilleurs résultats pour les essais avec oxydation.

*A priori*, le procédé de solubilisation le plus efficace correspond à l'essai le plus simple et le moins cher, soit avec oxydation par  $H_2O_2$  à 400 mV, acidification par  $H_2SO_4$  à pH 3.5 et ajout de  $FeCl_3$  (0.5 mg/12 g de cendre) pour favoriser la décantation. Cependant, tous les résidus testés demeurent avec des caractéristiques de déchet dangereux, et des améliorations au traitement des cendres doivent être apportées.

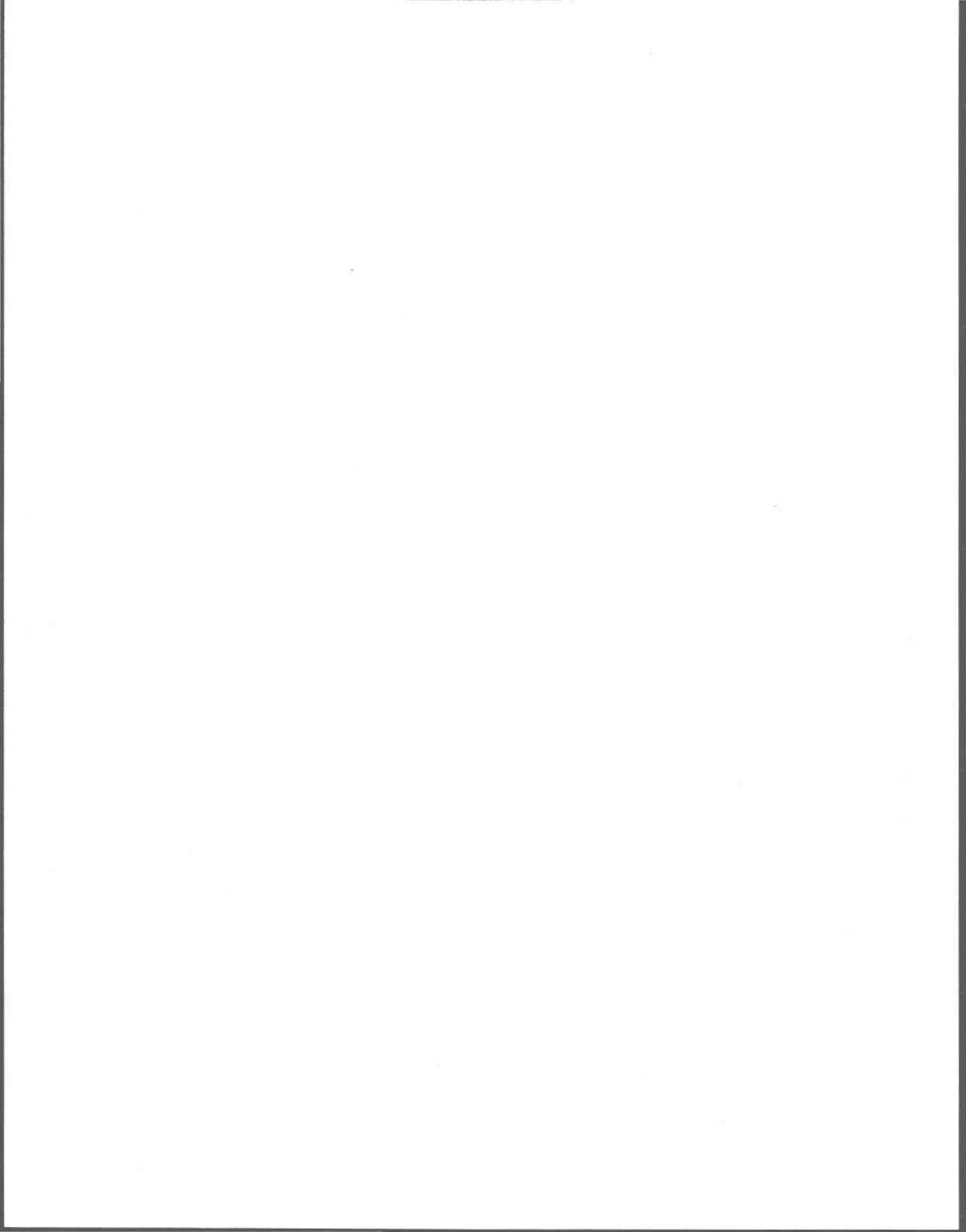


RÉSUMÉ .....	i
LISTE DES TABLEAUX. ....	iv
LISTE DES FIGURES .....	v
LISTE DES ANNEXES .....	vii
INTRODUCTION. ....	2
I- REVUE DE LITTÉRATURE .....	7
I-A- PROBLÉMATIQUE .....	7
I-B- LE PROCESSUS D'INCINÉRATION. ....	8
I-C- CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES ET COMPORTEMENT DES ÉLÉMENTS PENDANT LA COMBUSTION. ....	9
I-D- LIXIVIATS ET NORMES NORD-AMÉRICAINES .....	13
I-E- CENDRES VOLANTES BASIQUES .....	14
I-F- MODES D'EXTRACTION BIOLOGIQUES ET CHIMIQUES. ....	16
II- MATÉRIEL ET MÉTHODE .....	20
II-A- MATÉRIEL .....	20
II-A-1- L'INCINÉRATEUR DE QUÉBEC .....	20
II-A-2 LES CENDRES: PRÉLÈVEMENT ET MÉLANGE .....	22
II-B- MÉTHODES .....	22
II-B-1- CARACTÉRISATION .....	22
II-B-1-a- DIGESTION .....	22
II-B-1-b- EXTRACTIONS SÉLECTIVES .....	24
II-B-1-c- COMPORTEMENT A LA MISE EN EAU .....	25
II-B-1-d- PLANS D'EXPÉRIENCE. ....	27
II-B-2- EXPÉRIMENTATION .....	33
II-B-2-a- ACCLIMATATION DES BACTÉRIES. ....	33
II-B-2-b- DIFFÉRENTS PROCÉDÉS: LES ESSAIS D'ENLEVEMENT .....	34
II-B-2-c- TESTS DE LIXIVIATION .....	37
II-C- MÉTHODES D'ANALYSE .....	38
II-C-1- ANALYSE DES ÉLÉMENTS ET DES MÉTAUX. ....	38
II-C-2- ANALYSE DES CARBONATES. ....	38
II-C-3- ANALYSE DES CHLORURES. ....	39
II-C-4- ANALYSE DU MERCURE. ....	39
II-C-5- pH ET POR .....	39
II-D PRÉSENTATION DU MODÈLE MINEQL <sup>+</sup> .....	39
III- RÉSULTATS ET DISCUSSION .....	42
III-A- DESCRIPTION DES MATÉRIAUX. ....	42
III-B- CONCENTRATIONS DE MÉTAUX DANS LES DIFFÉRENTES CENDRES. ....	42
III-C- DISTRIBUTION DES MÉTAUX. ....	45
III-C-1- EXTRACTION SÉLECTIVE .....	45
III-C-2- L'EXTRACTION SÉLECTIVE COMPARÉE AU TEST DE LIXIVIATION .....	49

III-D- SOLUBILISATION DES MÉTAUX ET ELEMENTS DANS L'EAU, EN PHASE BASIQUE. ....	50
III-D-1- LA MISE EN SOLUTION. ....	50
III-D-2- LES LAVAGES SUCCESSIFS. ....	56
III-E- RÉPONSE DES MÉTAUX LOURDS, DU Ca ET DU S AUX DIFFÉRENTS MILIEUX DE SOLUBILISATION DES PLANS D'EXPÉRIENCE. ....	59
III-E-1- THÉORIE DU Pb EN PHASE ACIDE. ....	59
III-E-2- DISCUSSION DES RÉSULTATS. ....	59
III-F- LES ESSAIS BIOLOGIQUES. ....	66
III-F-1- ACCLIMATATION DES SOUCHES AUX CENDRES. ....	66
III-F-2- ESSAIS DE SOLUBILISATION BIOLOGIQUE DES MÉTAUX DANS LES CENDRES. ....	67
III-G- LES ESSAIS ET LE TEST DE LIXIVIATION. ....	67
III-G-1 REMARQUES GÉNÉRALES SUR LES ESSAIS ....	69
III-G-3 RÉSULTATS ET DISCUSSION DES ESSAIS ....	75
III-G-4- LE TEST DE LIXIVIATION AU REGARD DU Cd, DU Cr, DU Pb, ET DU Zn. ....	92
III-H- BILAN ....	96
 CONCLUSION ....	 102
 BIBLIOGRAPHIE ....	 106
 ANNEXES 1 A 7 ....	 111

## LISTE DES TABLEAUX.

Tableau 1-1: propriétés physiques des cendres issues de la combustion d'ordures ménagères.	10
Tableau 1-2: températures de fusion des espèces inorganiques.	11
Tableau 2-1: description du plan d'expérience 2 <sup>4</sup> .	29
Tableau 2-2: description du plan d'expérience 2 <sup>3</sup> .	32
Tableau 2-3: description des conditions d'expérience lors des différents essais.	35
Tableau 3-1: moyenne de toutes les digestions effectuées au cours des expériences sur les trois sortes de cendres. Analyse par ICP.	44
Tableau 3-2: rappel des conditions de plan d'expérience.	61
Tableau 3-3: [Cl <sup>-</sup> ] estimée et [S] en solution lors des essais.	73
Tableau 3-4: efficacité des décantations à chaque stade des différents essais.	74
Tableau 3-5: résultats du test de lixiviation effectué sur la cendre mélange et les résidus des essais.	95
Tableau 3-6: concentrations limite dans le lixiviat du test caractérisant un déchet dangereux.	95
Tableau 3-7: prix de revient en réactif des différents essais.	97
Tableau 3-8: métaux résiduels dans les eaux de lavage des différentes séries.	98



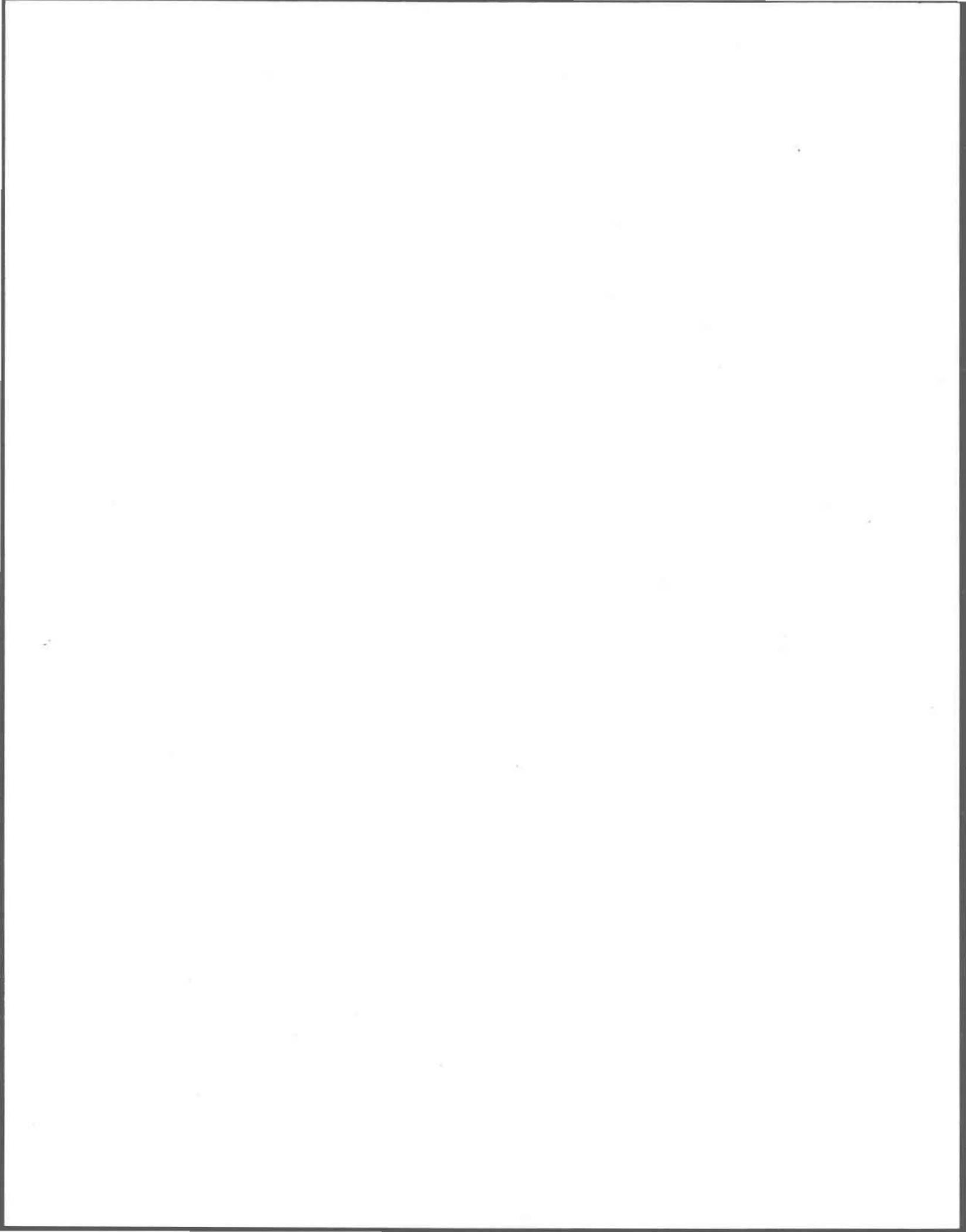
## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1: schéma de l'incinérateur de Québec.	21
Figure 3.1: résultat de l'extraction sélective des métaux pour le mélange.	47
Figure 3-2: évolution des espèces en solution au cours du temps pour les trois types de cendres (10% de solides totaux)	51
Figure 3-3: évolution du POR et du pH avec le temps (expérience de mise en solution).	55
Figure 3-4: Pb enlevé au cours des lavages successifs en fonction du pourcentage de solides totaux (cendre-mélange).	58
Figure 3-5: acidification par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré de la cendre-mélange à 10% de solides totaux, après 1, 2 et 3 lavages.	58
Figure 3-6: diagramme théorique de solubilisation du Pb lorsque [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0.02 M et [Cl <sup>-</sup> ] = 1 M.	60
Figure 3-7: diagramme théorique de solubilisation du Pb lorsque [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0.2 M et [Cl <sup>-</sup> ] = 1 M.	60
Figure 3-8 : résultats du plan 2 <sup>4</sup> : effets pour les métaux.	62
Figure 3-9 : résultats du plan 2 <sup>4</sup> : effets pour les éléments S et Ca.	64
Figure 3-10 : résultats du plan 2 <sup>3</sup> : effets pour les métaux.	65
Figure 3-11 : description du procédé général.	68
Figure 3-12 : pH aux différentes étapes des essais.	70
Figure 3-13 : POR aux différentes étapes des essais.	71
Figure 3-14 : Al solubilisé à chaque stade des différents essais.	76
Figure 3-15 : Ca solubilisé à chaque stade des différents essais.	78
Figure 3-16 : Cd solubilisé à chaque stade des différents essais.	80
Figure 3-17 : Cr solubilisé à chaque stade des différents essais.	82
Figure 3-18 : Cu solubilisé à chaque stade des différents essais.	83
Figure 3-19 : Fe solubilisé à chaque stade des différents essais.	84
Figure 3-20 : Mn solubilisé à chaque stade des différents essais.	86
Figure 3-21 : Mg solubilisé à chaque stade des différents essais.	87
Figure 3-22 : Pb solubilisé à chaque stade des différents essais.	88

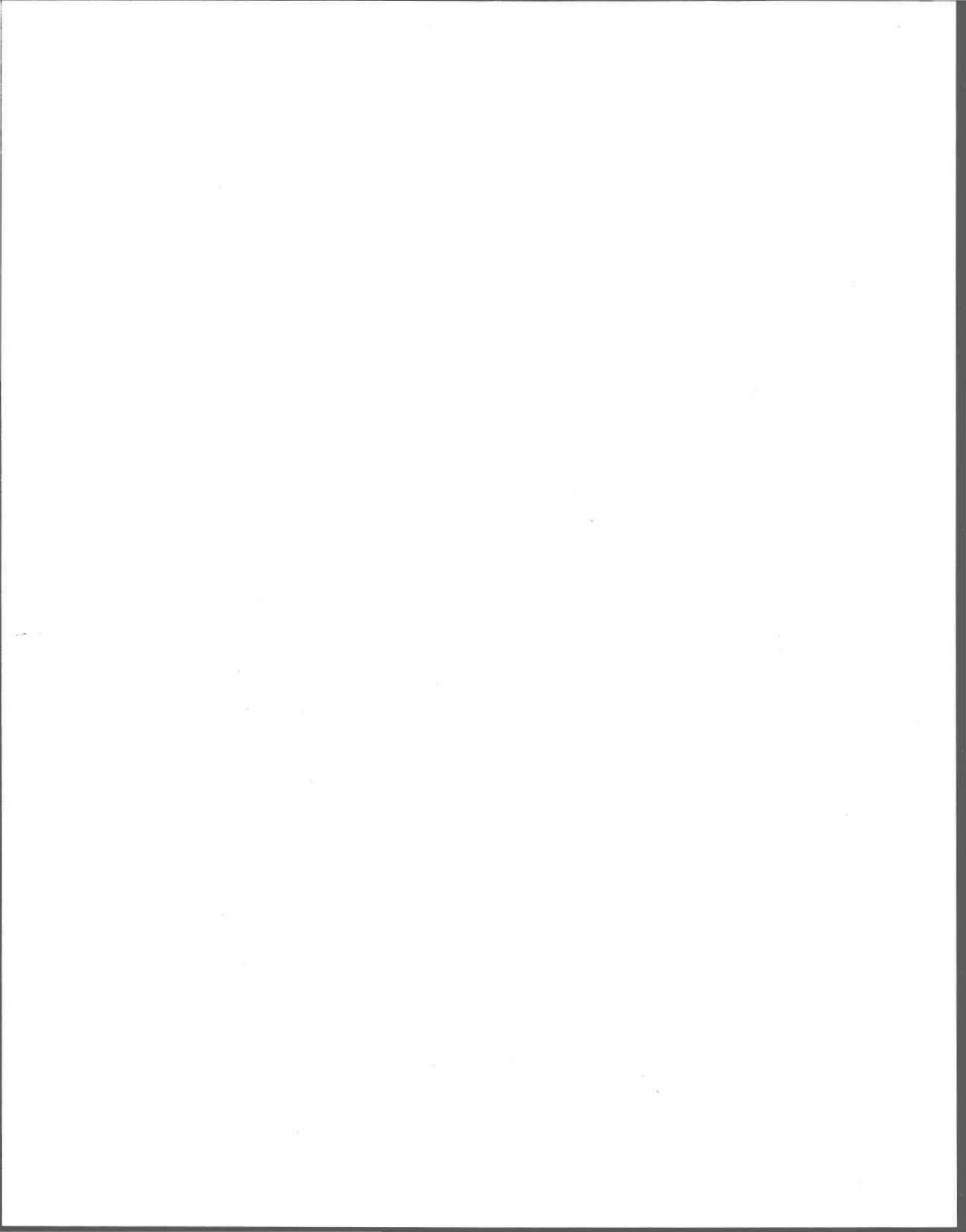
Figure 3-23 : S solubilisé à chaque stade des différents essais.	90
Figure 3-24: Zn solubilisé à chaque stade des différents essais.	91
Figure 3-25 : efficacité de l'enlèvement des différents métaux (pourcentage de métal total en fonction des concentrations obtenues dans la solution du test de lixiviation sur les résidus des essais 1 à 5.	93

## LISTE DES ANNEXES

- Annexe 1 : analyse des différentes digestions effectuées sur les trois sortes de cendres (2p).
- Annexe 2a : résultat de l'extraction sélective. Analyse par absorption atomique de l'Al et du Cd.
- Annexe 2b : résultat de l'extraction sélective. Analyse par extraction sélective du Cr et du Cu.
- Annexe 2c : résultat de l'extraction sélective. Analyse par absorption atomique du Fe et du Pb.
- Annexe 2d : résultat de l'extraction sélective. Analyse par absorption atomique du Zn.
- Annexe 2e : résultats de l'extraction sélective pour les trois cendres différentes. Analyse de 7 métaux par absorption atomique.
- Annexe 3 : détail des calculs pour l'obtention des figures de solubilité du Pb en fonction du pH.
- Annexe 4a : résultat de la mise en solution des trois types de cendres pour des concentrations de 5 et 10% de solides totaux.
- Annexe 4b : matrice des résultats pour les calculs de régression et de corrélation entre le Pb, les carbonates, le pourcentage de solides totaux et le temps de contact.
- Annexe 4b : suite; explication des calculs et résultats pour les analyses de régression et de corrélation (contient deux tableaux et une figure (3p)).
- Annexe 5a : résultat du plan 2<sup>4</sup> (analyse par ICP de 11 éléments).
- Annexe 5b : résultat du plan 2<sup>3</sup> (analyse par ICP de 11 éléments)
- Annexe 5c : explications et justifications du traitement mathématique appliqué aux résultats des plans d'expérience.
- Annexe 6a : résultats de la première série (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 4; NaCl 1 M). Analyse par ICP (2p).
- Annexe 6b : résultats de la deuxième série (HCl pH 3; NaCl 1 M). Analyse par ICP (2p).
- Annexe 6c : résultats de la troisième série (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 3.5; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 500 mV; NaCl 1 M). Analyse par ICP (2p).
- Annexe 6d : résultats de la série 4 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 3.5; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 450 mV; FeCl<sub>3</sub>). Analyse par ICP (2p).
- Annexe 6e : résultat de la série 5 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 3.5; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 500 mV; FeCl<sub>3</sub> +1.5 ml; NaCl 1 M). Analyse par ICP.
- Annexe 7 : résultat du test de lixiviation sur les différents résidus des essais. Analyse par spectrophotomètre à absorption de flamme.



# **INTRODUCTION**



## INTRODUCTION.

Le Canada possède la palme du plus gros producteur d'ordures ménagères du monde, avec 1.7 kg de déchets ménagers par habitant et par jour. La grande richesse de ces déchets, tant en métaux peu transformés (aluminium, boîtes de conserve, piles, déchets ferreux divers) ou intégrés à des matériaux plus complexes (encres et pigments, stabilisateurs de plastique), qu'en plastiques et autres précurseurs de molécules organiques complexes, en font un matériau dont la combustion n'est pas anodine. Les efforts fournis pour diminuer les émanations gazeuses des incinérateurs (augmentation de la température du procédé pour éliminer les molécules organiques toxiques, retenue des cendres volantes, neutralisation des gaz acides) ont déplacé le problème de la gestion des polluants atmosphériques à celui de la gestion des résidus solides ainsi retenus ou générés. Le problème des émanations d'incinérateurs est devenu celui de la gestion des déchets solides qui ont concentré les polluants sous des formes parfois très disponibles à la dispersion dans l'environnement. La législation du Québec détermine, avec un test de lixiviation, les caractéristiques physico-chimiques des déchets considérés comme dangereux; elle prévoit aussi une clause spéciale pour certains déchets déclarés non dangereux dans des cas où la pression économique est plus forte que la préoccupation écologique, comme dans le cas des résidus miniers.

Une pratique courante des incinérateurs est de mélanger les cendres volantes (aux caractéristiques de déchet dangereux) aux cendres de grille moins toxiques afin d'obtenir un matériau qui satisfasse aux exigences du test de lixiviation. Ce mélange est alors disponible comme un simple déchet solide sur des sites d'enfouissement non spécifiques. Cependant, cette pratique revient à une dilution des polluants et n'est pas permise *a priori* dans le cas d'un déchet dangereux. Avec la pression imposée par une association des riverains du terrain de St-Tite-des-Caps où sont enfouis les déchets solides et l'évolution des préoccupations du public et des politiques en matière d'environnement, les responsables de l'incinérateur de la Communauté urbaine de Québec ont envisagé la disposition de

leurs déchets dangereux dans les termes stipulés par la loi, c'est à dire avec prétraitement détoxifiant ou traitement par cimentation pour immobiliser les polluants. Le procédé d'immobilisation avec cimentation disponible à Québec est le procédé Stablex. Cependant, il est dispendieux et ne résout pas les problèmes de stabilité à long terme du matériau: la spéciation des métaux demeure inchangée et la longévité du ciment obtenu n'est pas garantie à cause de la basicité du matériau. De plus, il augmente le volume des déchets solides à enfouir. La recherche de procédés alternatifs, plus efficaces et moins chers, s'impose pour la détoxification des déchets dangereux produits par l'incinérateur, soit des cendres volantes mélangées à la chaux usée (cendre-mélange).

Le risque environnemental associé à la mise en décharge d'un déchet dangereux riche en métaux lourds est que ce matériau soit soumis à des conditions, en milieu naturel, qui favorisent la lixiviation des métaux. Il peut s'agir des conditions naturelles de lixiviation par les eaux de pluie ou de ruissellement (pH plus ou moins acide, potentiel d'oxydo-réduction (POR) élevé), ou de conditions plus particulières associées aux méthodes d'enfouissement et à la présence éventuelle de microorganismes qui vont influencer sur les paramètres du milieu. Le test de lixiviation du Gouvernement du Québec (Environnement Québec, 1988b) tient compte de ces conditions puisqu'il simule une lixiviation dans le cas d'un enfouissement conjoint avec des ordures ménagères non brûlées. Le test est effectué avec de l'acide acétique qui est l'acide organique majoritairement produit par les bactéries présentes dans les déchets enfouis.

Un prétraitement des cendres avant mise en décharge doit donc assurer l'enlèvement des métaux susceptibles d'être lixiviés dans des conditions naturelles, à long terme. Il faut alors définir les métaux potentiellement lixiviables et tenter de s'assurer que les procédés développés permettent l'enlèvement de la majorité de ces métaux.

Un premier mode de traitement a été envisagé avec l'utilisation de *Thiobacillus ferrooxydans* en milieu aqueux. Cette bactérie est utilisée par l'équipe de l'INRS-Eau pour solubiliser les métaux contenus dans divers matériaux contaminés (boues d'épuration, sédiments, déchets miniers) à des coûts

**Le présent travail s'inscrit dans un projet à plus ou moins long terme, pour l'équipe de l'INRS-Eau, qui vise à être en mesure de proposer des alternatives rentables aux procédés conventionnels de traitement, basées sur une meilleure connaissance des matériaux utilisés et de leur comportement.**

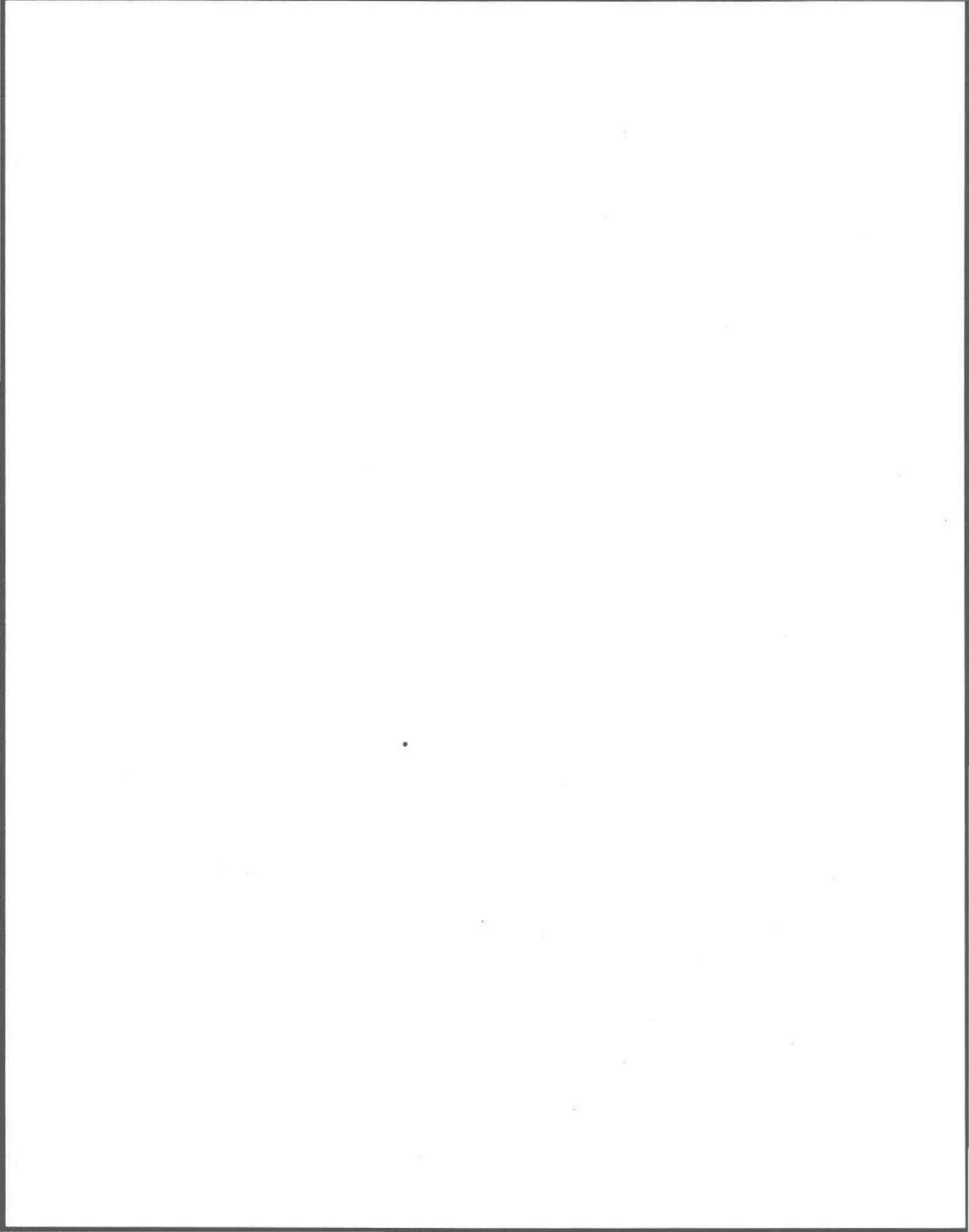
d'exploitation relativement bas et avec la possibilité de recycler les solutions d'éluats obtenus. Il a cependant été difficile d'adapter les souches bactériennes au matériau à traiter. Avec un procédé chimique, il est possible de reproduire les conditions favorables à la solubilisation des métaux obtenu grâce aux bactéries.

La présence de chaux dans le matériau étudié permet d'envisager une première étape basique, lors des procédés. Un pH élevé favorise la solubilisation des métaux formant des hydroxocomplexes et des complexes avec les carbonates. Une phase aqueuse acide, successive à la précédente, est effectuée pour solubiliser les métaux formant des complexes avec les sulfates et les chlorures. Un potentiel d'oxydo-réduction élevé est imposé au milieu pour tenter d'optimiser les effets d'un pH faible. L'ajout de chlorures peut augmenter la solubilisation par formation de chlorocomplexes de certains métaux. L'hypothèse, communément admise, selon laquelle les métaux se recondensent à la surface des cendres volantes sous forme de sels de métaux solubles, après sublimation lors de la combustion, laisse présager des solubilisations rapides. Le temps de contact lors de la mise en eau à chaque étape des procédés est donc un autre paramètre à contrôler. Le fait de travailler en deux phases, l'une acide et l'autre basique, rend possible la conception d'un système presque fermé incluant une étape ultérieure de précipitation sélective des métaux solubilisés. Si le schéma théorique d'un tel système a été déterminé, il n'a pas été procédé à des expérimentations pour vérifier la faisabilité et l'efficacité de l'étape de précipitation.

Tout au long du travail, la préoccupation première a été de déterminer un procédé applicable à l'échelle industrielle (choix des réactions en "batch", utilisation de décantations plutôt que des filtrations) et peu coûteux (choix des réactifs, et limitation des quantités utilisées) afin qu'il concurrence le procédé d'immobilisation Stablex. L'objectif visé est de produire un résidu non toxique au regard de la loi, et une solution riche en métaux lourds au point qu'ils puissent être soit récupérés sous cette forme ou réutilisés après séparation et précipitation sélective, ou qu'ils forment un résidu après précipitation dont le volume soit encore diminué.

# **CHAPITRE I**

## **REVUE DE LITTÉRATURE**



## I- REVUE DE LITTÉRATURE

### I-A- PROBLÉMATIQUE

C'est la production croissante d'ordures ménagères qui pose le problème de la gestion de ces déchets. Le Canada génère quotidiennement 1.7 kg d'ordures par habitant, détenant ainsi le record mondial des déchets domestiques (PEENI, 1991). Sa production annuelle, 16 millions de tonnes, équivaut à un volume de 160 millions de m<sup>3</sup>, "de quoi remplir trois millions de camions à ordures, l'équivalent d'un aller-retour entre Ottawa et Tokyo". Les ordures ménagères ont longtemps été laissées en décharge, sur des terrains non contrôlés, permettant l'infiltration de lixiviats riches en métaux lourds et en acides organiques issus de la décomposition des matières organiques (Francis et White, 1987). L'évolution de la législation sur l'enfouissement des ordures a imposé le passage des décharges publiques au système d'enfouissement sanitaire. Les caractéristiques des sites d'enfouissement sont contrôlées quant à la perméabilité des sols, aux migrations possibles vers les eaux souterraines et à la proximité des lieux d'activité humaine, par un Règlement sur les Déchets Solides édité par Environnement Québec (1989b). Ces mesures permettent de contrôler les risques de pollution des nappes phréatiques mais posent le problème de la pollution des eaux superficielles: les sites, séparés des eaux souterraines par des couches de terrains imperméables, peuvent se gorger des eaux de précipitation jusqu'à produire des effluents qui imposent le recours à des bassins de drainage et de contrôle des eaux de ruissellement (PEENI, 1991).

Le volume des déchets, produits annuellement, pose le problème de la disponibilité de nouveaux terrains qui doivent répondre à des critères géomorphologiques particuliers (de type argileux pour l'imperméabilité) qu'on retrouve peu dans la région de Québec (Réjean Girard PhD, Géologue, communication personnelle). L'alternative à l'enfouissement que représente l'incinération permet de réduire le volume des déchets à gérer de 85 à 90%, et son poids de 65 à 80%. Elle permet également de récupérer de l'énergie par production de vapeur dans des tubulures en contact avec les gaz d'incinération. Une centrale brûlant 3200 tonnes par jour de déchets urbains peut produire une énergie

équivalant à la combustion de 111.5 tonnes de charbon, soit 3.5 tonnes pour 100 tonnes de déchets (Bawkon, 1991). Les coûts comparés des deux méthodes sont pourtant à la défaveur de l'incinération, avec 33 \$ par tonne de déchet pour l'incinération contre 10 \$ pour l'enfouissement sanitaire (Environnement Québec, 1988a: chiffres de 1986). En conséquence, c'est encore 70% des déchets municipaux qui sont enfouis, 7% déposés en tranchées ou en dépotoirs et 23% seulement incinérés (*id.*). Les procédés d'incinération sont toutefois plus rentables au niveau énergétique si les ordures sont traitées avant l'incinération, avec enlèvement des verres, métaux, plastiques et de 50% du papier; la quantité d'énergie dégagée augmente d'un cinquième (Bawkon, 1991). De plus, une étude, basée sur des résultats de littérature, a démontré que les métaux toxiques les plus réglementés (Cd, Pb, Zn, Cr, Mn) verraient leur concentration, dans les effluents d'incinérateurs, diminuer si on effectuait un prétraitement qui sépare les déchets non combustibles (Law et Gordon, 1979), c'est-à-dire les matériaux ferreux et non ferreux (type piles), l'aluminium et le verre. Cette opération n'élimine pas complètement le problème puisque les métaux sont aussi présents dans la partie combustible des déchets sous forme de pigments d'encre, de stabilisateurs de plastiques, d'agents de blanchiment et de matériel photosensible. On peut cependant envisager une baisse du coût de traitement et de disposition des cendres à mesure que la quantité de polluants qu'elles contiennent, et qui représentent un risque environnemental, diminue. Car les cendres produites par un incinérateur conventionnel ne sont pas inertes; la combustion concentre les éléments et composés métalliques et permet la néoformation de molécules organiques toxiques suivant des mécanismes décrits dans les prochains paragraphes.

#### I-B- LE PROCESSUS D'INCINÉRATION.

L'incinération est un processus d'oxydation des déchets qui produit des cendres de grille, des cendres volantes et des gaz de produits volatils, organiques ou inorganiques. Les cendres de grille sont un matériau à forte densité qui reste sur les grilles de combustion lors du procédé et représente généralement les 4/5<sup>e</sup> des cendres produites. En fin de combustion, ces cendres sont refroidies par un

passage dans un bac d'eau puis égouttées, en fin de chaîne, en même temps qu'elles sont chargées en camion pour leur évacuation. Les cendres volantes sont emportées par le flux des gaz de combustion et peuvent être arrêtées à différents niveaux en fonction de la technologie de l'incinérateur: par mur d'eau pour les particules les plus grosses, par précipitation électrostatique ou par des sacs de filtration pour les particules les plus fines. Le schéma de base est sensiblement le même pour tous les incinérateurs, les différences se situant au niveau de l'ingénierie des chambres de combustion (une ou deux chambres pour permettre des températures de combustion faibles dans la première et la combustion complète des gaz produits dans la seconde), des méthodes de récupération des cendres volantes, des procédés pour la neutralisation des gaz acides, et du tri des ordures avant combustion (Bawkon, 1991).

Les effluents d'incinérateurs problématiques par une toxicité due à leur concentration en métaux lourds, peuvent être solides (cendres) ou liquides, issus du refroidissement des cendres de grille ou de la récupération des cendres volantes (Law, 1977). L'étude présentée dans ce mémoire de maîtrise se rapporte seulement aux effluents solides.

### I-C- CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES ET COMPORTEMENT DES ÉLÉMENTS PENDANT LA COMBUSTION.

Peu de recherches ont été effectuées sur la composition minéralogique des cendres (Theis et Gardner, 1990). On se contentera d'hypothèses quant à leur structure intrinsèque et leur processus de formation, et de la description de leurs caractéristiques physico-chimiques.

Ces caractéristiques physico-chimiques varient beaucoup en fonction de la composition des ordures ménagères et de leur mode de combustion. Le tableau 1-1 donne une description des propriétés physiques des cendres issue de la revue de littérature (Theis et Gardner, 1990).

Tableau 1-1: propriétés physiques des cendres issues de la combustion d'ordures ménagères.

Propriétés	Cendres volantes	Cendres de grille
Taille ( $\mu\text{m}$ )	<20-230 <sup>a</sup>	<295-9500 <sup>a</sup>
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	2.83-36.93 <sup>a</sup>	9.4-46.3 <sup>c</sup>
Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.37-0.73 <sup>a</sup>	0.78-0.82 <sup>a,b</sup>
Matières volatiles (%)	2-4 <sup>a</sup>	5-23 <sup>a,b</sup>

a: Ontiveros *et al.* (1989)

b: Bagchi et Sopcich (1989)

c: Theis (1989)

Les cendres volantes sont généralement de dimension plus petite que les cendres de grille, et de densité moindre. Les données de surface spécifique, issues de deux publications différentes (a et c), donnent des résultats comparables pour les deux sortes de cendres. Les matières volatiles sont plus importantes dans les cendres de grille.

Dans les cendres de grille, les métaux sont associés de façon complexe à la matrice et sont peu disponibles pour la lixiviation naturelle ou acide (Bridle *et al.*, 1987). Les gaz de combustion contiennent des gaz inorganiques et acides ( $\text{NO}_x, \text{HCl}, \text{SO}_2$ ), des composés organiques de néoformation et des métaux et leurs sels sublimés. Ils transportent aussi les cendres volantes dont les caractéristiques physiques en font un matériau poreux ou fortement réticulé à la surface duquel les métaux viennent se recondenser. Plus les particules diminuent en taille, plus leur surface spécifique augmente et, avec elle, la quantité de métaux condensés (Calhill et Newland, 1982). Les métaux contenus dans les deux types de cendres sont donc soit intimement associés avec la matrice solide, recombinaés lors de la combustion sous forme d'oxydes insolubles (Bridle *et al.*, 1987) ou recondensés en surface sous forme de sel, d'oxyde ou de métal (Calhill et Newland, 1982). L'étude des températures de fusion et de

sublimation des différentes espèces métalliques (tableau 1-2) a permis à Klein *et al.* (1975), de rationaliser le comportement des éléments, pendant la combustion du charbon, en les séparant en

Tableau 1-2: températures de fusion des espèces inorganiques

Espèces dont la température de fusion ou de sublimation est inférieure à 1550°C	Espèces dont la température de fusion ou de sublimation est supérieure à 1550°C
Cd, CdO, CdS	Cr, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cr(CO) <sub>6</sub> , CrCl <sub>3</sub> , CrS	Cu, CuO
PbCl <sub>2</sub> , PbO, PbS	Mn, MnO, MnO <sub>2</sub>
	Pb

4 classes:

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

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

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

Ce sont les éléments volatilisés pendant la combustion qui vont se recondenser sur les particules de cendres volantes et avoir un "comportement de surface" qui est caractérisé ici par le fait qu'on peut les extraire avec une solution 0.1 normale d'acide chlorhydrique.

-Classe III: Hg, Cl, Br.

Ceux-ci restent essentiellement dans la phase gazeuse.

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

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

Calhill et Newland (1982) ont modifié cette classification au vu du comportement des métaux issus de la combustion d'ordures ménagères. Le plomb est déplacé de la classe II à la classe I qui est caractéristique d'un comportement matriciel peu enclin à la solubilisation. Le chrome qui était dans la classe IV est aussi déplacé en classe I, tandis que le cuivre passe de la classe II à la classe IV.

La solubilité des métaux des cendres volantes est expliquée ici par la recondensation en surface d'espèces de métaux solubles qui ne sont pas sous forme ionique. Elle semble corrélée à la quantité de chlorures qu'on retrouve dans les analyses des solides et des lixiviats (Clapp *et al.*, 1988), expliquée par la volatilisation des chlorures de métaux, ou de combinaison lors des phénomènes de volatilisation-condensation grâce à la présence du chlore contenu dans les plastiques des ordures ménagères (Bridle *et al.* 1987). Ce même chlore serait responsable de la néoformation des dioxines et des furannes lors de la combustion.

Il ne semble pas y avoir beaucoup d'espèces de métaux solubles sous forme d'organométalliques car les solvants polaires ne réussissent pas à lixivier les composés recondensés (Calhill et Newland, 1982).

La température et la disparité des matériaux transformés pendant la combustion peuvent mener à toutes sortes de réactions (Dr.C. Barbeau, professeur de chimie à l'Université Laval, communication personnelle) d'oxydation ou de réduction analogues aux réactions de type métallurgique; la combustion incomplète de la matière organique peut amener la réduction du carbone organique (formation de "charbon"), qui sera lui même catalyseur de réaction. Dans la métallurgie du Pb par exemple, le grillage de la galène PbS en PbO à 700°C est suivi d'une réduction en Pb° par le coke à 900°C (Encyclopaedia Universalis, 1989b) qui est la température de fonctionnement de l'incinérateur de

Québec. L'Al présent sous forme de métal (Kirby et Rimstidt, 1993) est réducteur, à haute température, pour la plupart des oxydes de métaux (Encyclopaedia universalis, 1989a).

#### I-D- LIXIVIATS ET NORMES NORD-AMÉRICAINES

La solubilité décrite plus haut représente un risque environnemental défini par la loi avec le règlement des déchets solides qui caractérise les déchets dangereux à partir d'un test de lixiviation. Ce test consiste à placer le résidu à tester, une fois broyé, dans une solution tampon d'acide acétique et d'acétate de sodium à pH 4.5 pendant 24 h. L'acide acétique a été choisi car c'est un sous produit important de la dégradation anaérobie; c'est l'acide organique retrouvé en plus forte concentration dans les eaux de lixiviation des décharges d'ordures ménagères suite à un co-épannage des ordures ménagères non brûlées avec les cendres (Francis et White, 1987). Pourtant, Goldman (1988) prétend, sans citer les deux auteurs précédents, que les conditions du test de lixiviation sont trop agressives par rapport aux conditions naturelles; la solubilisation des métaux dans des conditions de laboratoire qui reproduisent les conditions naturelles en décharge serait toujours nettement inférieure à la solubilisation obtenue lors du test de lixiviation. Les éléments que l'on retrouve en solution ne doivent pas dépasser certaines concentrations par métal, ou pour la concentration totale en métaux (Environnement Québec, 1989a, 1989b). Les critères ainsi fixés sont différents suivant qu'on est au Canada ou aux États-unis, et l'utilisation même de l'acide acétique est remise en question dans certains états comme la Californie où l'acide complexant utilisé est l'acide citrique dont l'affinité pour les métaux est plus importante que celle de l'acide acétique. Certains auteurs préconisent et utilisent alors une approche où les propriétés intrinsèques des solides sont étudiées (Bridle *et al.*, 1987; Sawell *et al.*, 1986), propriétés reliées à la matrice et aux contaminants, comme la spéciation des métaux, fournissant ainsi une base absolue pour la détermination des déchets dangereux, indépendante de spéculations sur des conditions naturelles très variables.

## I-E- CENDRES VOLANTES BASIQUES

Les efforts faits par les autorités fédérales Canadiennes pour inciter à la diminution des rejets atmosphériques ont donné naissance aux travaux du Programme d'Essai et d'Évaluation National des Incinérateurs (PEENI ou NITEP en anglais) qui assurent qu'une bonne gestion des paramètres de fonctionnement des incinérateurs (température, temps de séjour, niveau de combustion) ainsi que l'installation, à la sortie des effluents gazeux, de filtres et de procédés de neutralisation à la chaux permettent de limiter considérablement les émissions polluantes. Ainsi, des températures élevées permettent la combustion complète des molécules extrêmement toxiques que sont les dioxines et les furannes mais favorisent la sublimation des métaux lourds, augmentant ainsi les caractéristiques toxiques des cendres volantes (Bawkon, 1991; Clapp *et al.*, 1990).

Les risques environnementaux associés à la combustion des ordures ménagères sont, dès lors que le fonctionnement des incinérateurs circonscrit les émanations à des déchets solides, liés à la disposition de ceux-ci. Les cendres volantes arrêtées par précipitateurs électrostatiques ou filtrées ont des caractéristiques de déchets dangereux (Bagchi et Sopcich, 1989; Clapp *et al.*, 1988; Denison, 1988; Francis et White, 1987, Legiec *et al.*, 1989; Theis; 1989). Elles doivent donc être, non plus mélangées aux cendres de grilles dans des sites d'enfouissement sanitaire, mais traitées à part pour éviter la lixiviation naturelle et la contamination des eaux souterraines.

La plupart des cendres volantes décrites dans la littérature sont des cendres récupérées par filtration ou par précipitation électrostatique (Bagchi et Sopcich, 1989; Calhill et Newland, 1982; Legiec *et al.*, 1989). Les cendres qui sont recueillies en même temps que sont traités les gaz acides par pulvérisation de chaux, ont des caractéristiques différentes qui ne les empêchent pas d'être des déchets dangereux: les auteurs du PEENI ont testé la solubilité des cendres retenues avec le traitement de chaulage (Sawell *et al.*, 1986). Sans leur faire passer le test de lixiviation, les auteurs ont étudié leur solubilité dans l'eau et ont pratiqué l'extraction séquentielle des métaux qui impose une acidification progressive et de plus en plus agressive du matériau. L'extraction à l'eau, pourtant moins efficace *a priori* que les premières étapes de l'extraction sélective, permet déjà des concentrations qui

dépassent les critères gouvernementaux quant au plomb pour un lixiviat de déchet solide. Ils affirment pourtant que la basification donne à la cendre un pouvoir tampon important qui limite le potentiel de lixiviation des métaux. A Singapour, Tay Joo Hwa (1991) préconise l'utilisation de la chaux pour stabiliser les cendres volantes et les utiliser ensuite comme matériel de remblai sur des terrains argileux. Les tests de lixiviation appliqués à cette méthode consistent en un lavage d'un mélange moitié cendre, moitié chaux par de l'eau pendant 90 jours; les premiers résultats de concentration sont donnés au bout d'un jour. La concentration de Pb dissous est nulle dans un lixiviat à  $\text{pH} = 12$ , après un passage de 50 l d'eau sur 3 kg de mélange dans un système en colonne contenant de la cendre avec 3600 mg/kg de Pb. Le résidu n'est soumis qu'au passage de l'eau pour estimer le potentiel de solubilisation de ses métaux.

Certains auteurs parlent d'une augmentation de la solubilité des molécules organiques en milieu basique (Denison, 1988). Le caractère basique de ces cendres de procédé ultra propre complique encore le problème de leur disposition. En effet, la méthode couramment employée pour traiter ces déchets dangereux consiste à couler les cendres dans une matrice minérale de type ciment qui ne change pas la spéciation des métaux (Bridle *et al.*, 1987) mais isole le matériau de la lixiviation naturelle. L'ajout de trop grandes quantités de base dans un ciment en altère les caractéristiques en le rendant cassant et friable. De plus, de tels procédés sont chers (300 \$/t avec Stablex, en 1991) et augmentent le volume à mettre en décharge.

Une étude a été menée sur les émanations du site de St-Tite-des-Caps par le département de santé communautaire de l'hôpital de l'Enfant Jésus de Québec (Bolduc *et al.*, 1992). Elle est basée sur des analyses *in situ*. Le site, ouvert en 1986, accueille depuis 1990 la chaux usée en plus des cendres volantes et des cendres de grille non dangereuses qui représentent 90% du volume enfouis. Les résultats d'échantillonnages entre 1987 et 1991 n'indiquent pas de contamination supérieure aux normes de potabilité pour l'eau resurgissant du site d'enfouissement (qui est interceptée et acheminée pour traitement dans des bassins d'oxydation), ni de variation des teneurs en métaux dans les cours d'eau avoisinants depuis l'ajout de la chaux usée. Ces comparaisons sont basées sur une campagne

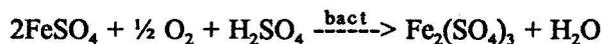
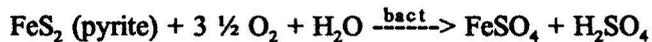
d'échantillonnage en 1991, donc peu représentatives d'une observation sur le long terme. Les auteurs affirment pourtant que le site tel qu'exploité ne présente pas de risque à long terme pour la santé de la population. Ils recommandent cependant "le confinement de la chaux usée et des cendres volantes à part des cendres de fond ... dans des membranes étanches, ainsi que leur stabilisation physique et chimique."

#### I-F- MODES D'EXTRACTION BIOLOGIQUES ET CHIMIQUES.

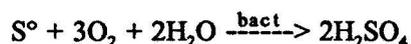
L'alternative au traitement par cimentation peut être envisagée avec une extraction en milieu aqueux des métaux, afin de produire une phase aqueuse fortement chargée en métaux lourds et un résidu solide dont les caractéristiques ne soient pas celles d'un déchet dangereux. Des méthodes ont été développées par une équipe de chercheurs de l'INRS-Eau pour l'enlèvement des métaux lourds des boues d'épuration (Couillard *et al.*, 1988a, 1988b, 1988c, 1988d), des sols contaminés (Couillard *et al.*, 1989), des résidus miniers (Barette et Couillard, 1991) et des sédiments (Couillard *et al.*, 1992). Il s'agit de l'utilisation de *Thiobacillus ferrooxidans*, dont l'action optimisée en réacteur permet de solubiliser environ 90 % du Cu, Zn et Mn contenus dans des boues d'épuration (Couillard et Mercier, 1990, 1991a, 1991b). Cette bactérie autotrophe utilise comme donneur d'électron pour sa chaîne respiratoire soit le fer ferreux, soit les sulfures de métaux, suivant les réactions suivantes:

##### \*réaction indirecte:

##### réactions principales impliquant la bactérie:



##### réactions induites:



\*réaction directe

(d'après Hutchins *et al.*, 1986)

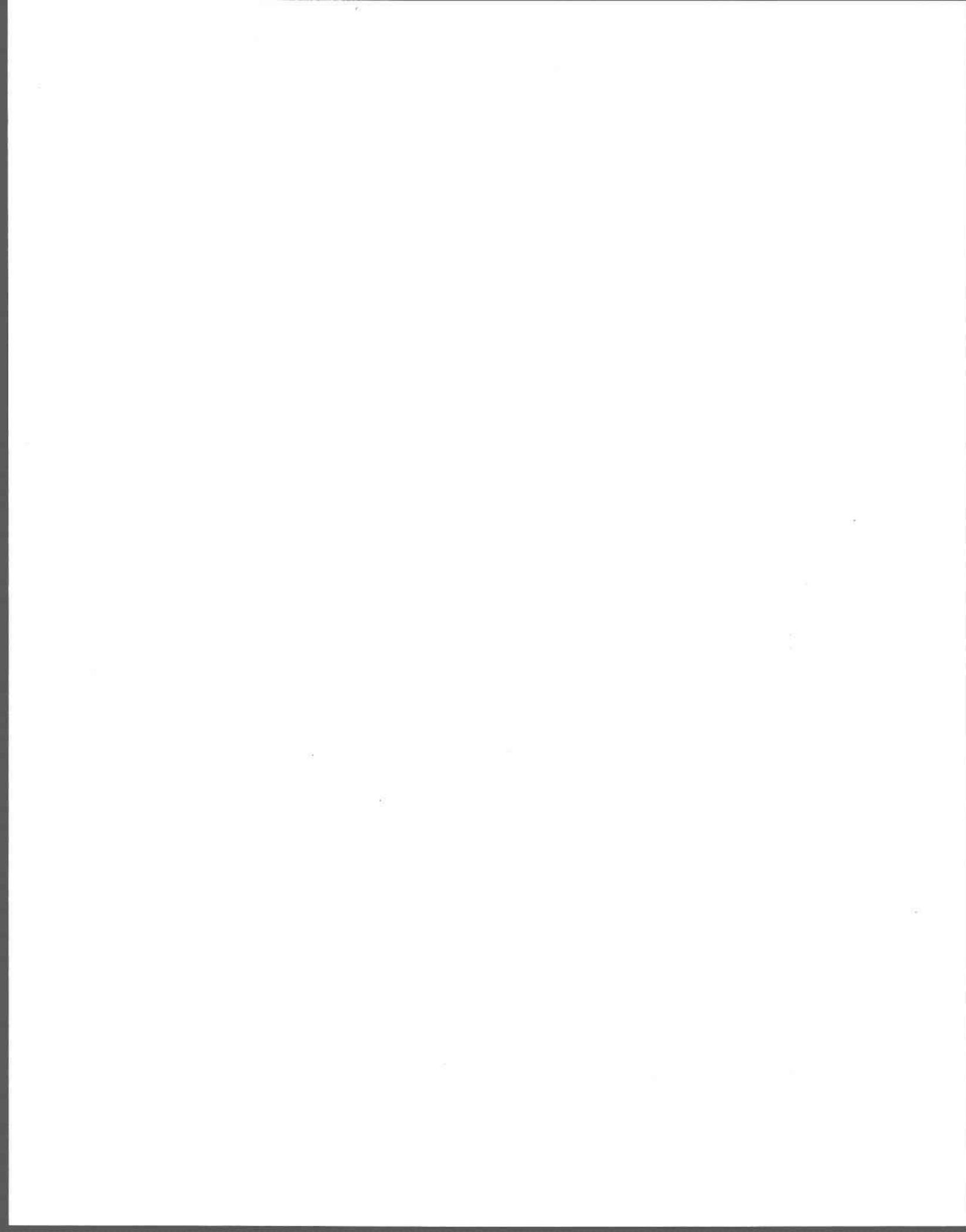
Le sulfate ferrique ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) produit peut oxyder des espèces en solution et être réduit en sulfate ferreux ( $\text{FeSO}_4$ ), créant ainsi un cycle où la bactérie fonctionne comme un régénérateur d'oxydant. La réaction d'oxydation peut aussi produire du soufre qui va être converti en acide sulfurique par la bactérie en permettant l'abaissement du pH du milieu. Comme la bactérie se développe à partir de pH 5 (Tyagi et Couillard, 1989), elle nécessite généralement pour son utilisation une acidification préalable de la solution. La tolérance de la bactérie pour les métaux est importante et elle est utilisée dans l'industrie minière pour l'oxydation des sulfures et l'extraction des métaux de minerai pauvre (Ritcey, 1989). L'utilisation de cette bactérie suppose la présence d'espèces chimiques comme les sulfures de métaux qu'on ne retrouve pas forcément dans les cendres. La présence de sulfures de métaux y est avancée comme une hypothèse par Calhill et Newland (1982) mais les études minéralogiques du matériau (Theis et Gardner, 1990) font état de la disparition des espèces soufrées à haute température par volatilisation du soufre.

Les caractéristiques du milieu qu'on souhaiterait obtenir grâce à *Thiobacillus ferrooxydans* (pH bas et potentiel d'oxydo-réduction (POR) élevé) sont reproductibles de façon strictement chimique. La formation de complexes solubles qui augmente encore le potentiel de lixiviation a été utilisée avec les chlorures par Legiec *et al.* (1989). La procédure consistait à mettre 5 % poids/volume (p/v) de cendre dans une solution normale de chlorure de sodium (NaCl), acidifiée à pH 3.0 par HCl. L'étude cinétique, conduite pendant 12 heures sur 5 cendres différentes, donnait des résultats différents suivant le type de cendre (volante ou de grille), l'incinérateur d'origine, le temps de contact et les conditions de pH. Les concentrations maximum de plomb solubilisé à partir de cendres volantes variaient de 1380  $\mu\text{g/g}$  à 7500  $\mu\text{g/g}$  de cendre; la concentration totale du plomb dans les cendres n'était pas donnée. Aucun résultat d'étude, effectuée en parallèle, de la solubilisation en phase acide sans ajout de sel n'était donné.

Les métaux contenus dans les solutions de lixiviation peuvent être récupérés par précipitation sélective en réaugmentant le pH afin de jouer sur la solubilité des différents composés métalliques comme les hydroxydes et les carbonates (Patterson *et al.*, 1977). D'autres méthodes (Dean *et al.*, 1972) comme l'électrodéposition (Barry et Carey, 1976; Legiec *et al.*, 1989), l'ultrafiltration ou les deux méthodes combinées peuvent être envisagées pour obtenir une bonne sélectivité dans le cas de récupération des métaux, même si ce genre de procédé n'est pas encore considéré comme rentable.

## **CHAPITRE II**

### **MATÉRIEL ET MÉTHODE**



## II- MATÉRIEL ET MÉTHODE

### II-A- MATÉRIEL

#### II-A-1- L'INCINÉRATEUR DE QUÉBEC

Le schéma de l'incinérateur de Québec est donné à la figure 2.1. Il est composé d'une chambre d'incinération dont la température de combustion varie de 950 à 1000° C; le flux gazeux qui s'élève pénètre dans la chaudière où la chaleur est récupérée par contact avec des tubes remplis d'eau. La vapeur produite est utilisée par l'usine de pâtes et papier Daishowa. Une partie des cendres volantes vont se déposer sur les tubulures de la chaudière et seront arrêtées principalement au niveau du précipitateur électrostatique; les particules fines résiduelles seront filtrées en même temps que la chaux usée qui a neutralisé les gaz acides en fin de parcours. Les fumées qui s'échappent de l'incinérateur, après ce traitement, sont vérifiées en continu avec un opacimètre et un analyseur de CO<sub>2</sub>, CO, HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> qui sert de contrôle et permet d'automatiser l'ajustement des quantités de chaux ajoutées.

La capacité d'incinération de l'usine est de 1000 tonnes de déchets par jour, dans 4 fours différents. Chaque four produit 75 tonnes de cendres de grilles (ou mâchefer) par jour, ainsi que dix tonnes de chaux usée et dix tonnes de cendres volantes. Ces quantités ont été fournies en mars 1992 par Mr Chamberland, ingénieur à l'incinérateur. Lors des premières rencontres en mars 1991, les quantités de chaux usée vs cendres volantes étaient estimées à 1/3-2/3. Ce sont ces proportions qui ont été utilisées dans ce travail pour le mélange des cendres puisqu'elles correspondent aux conditions d'opération à l'incinérateur au moment du prélèvement des cendres. Pour l'instant, les cendres volantes, la chaux usée et les mâchefers sont mélangés et disposés à Saint-Tite-des-Caps, dans un site d'enfouissement sanitaire.

L'incinérateur produit donc trois types de déchets: les cendres de grille, les cendres volantes et la chaux usée. Les cendres de grilles ne sont pas étudiées dans ce document puisqu'elles sont relativement inertes. A l'inverse, les cendres volantes et la chaux usée ont des caractéristiques de déchets dangereux. Il est prévu qu'elles soient à l'avenir disposées ensemble, mais séparément des

- 1- Quai de déchargement
- 2- Fosse à déchets
- 3- Pont-roulant et trémie d'alimentation
- 4- Grilles de combustion
- 5- Foyer et zone de radiation
- 6- Chaudière
- 7- Electrofiltres
- 8- Tour de refroidissement

- 9- Réacteur
- 10- Injection de chaux
- 11- Dépoussiéreurs à manches
- 12- Ventilateur de tirage
- 13- Cheminées
- 14- Convoyeur à mâchefers
- 15- Fosse à mâchefers
- 16- Traitement de l'eau des chaudières

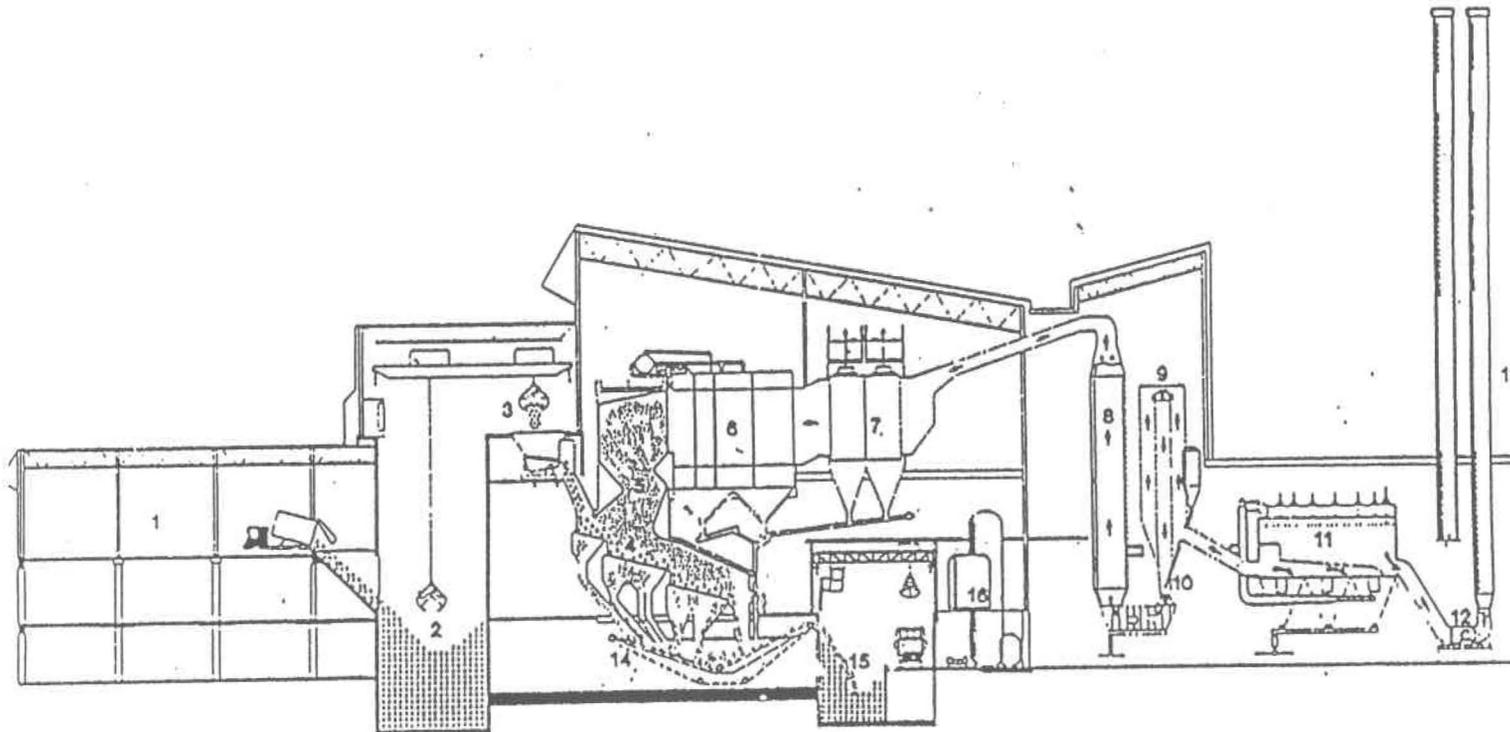


Figure 2.1 : schéma de l'incinérateur de Québec.

cendres de grille, sur des sites de décharge contrôlés, ou qu'elles subissent un traitement préalable à leur disposition. Il est donc apparu nécessaire de travailler sur trois types de "cendres" (les cendres volantes, la chaux usée, et la cendre-mélange (2/3 cendres volantes, 1/3 chaux usée)) afin d'évaluer le comportement de chaque type de cendre et les interactions éventuelles des différents matériaux entre eux. Cependant, les différents procédés d'enlèvement des métaux développés dans le présent document seront appliqués seulement à la cendre-mélange. En effet, c'est sous cette forme que les gestionnaires ont prévu de traiter les déchets dangereux issus de l'incinérateur.

## II-A-2 LES CENDRES: PRÉLÈVEMENT ET MÉLANGE

Le prélèvement des cendres a été effectué par les ouvriers de l'usine, le 20 mars 1991. Les cendres volantes ont été prélevées au niveau du précipitateur, mises à terre afin de refroidir suffisamment pour être mises dans des seaux de 20 litres en plastique. La chaux usée a été prélevée au niveau des sacs filtrants, et transportée comme les cendres volantes dans des seaux de 20 litres. Au laboratoire de l'INRS, sous la hotte, les échantillons de chaque type de cendres ont été homogénéisés le mieux possible, avant de procéder au mélange de 1/3 de chaux usée pour 2/3 de cendres volantes (en poids), suivant les proportions obtenues à l'usine lors du mélange avant disposition. L'échantillon ainsi obtenu représentait un volume de 15 litres. Dans le but de travailler dans des conditions représentatives du matériau tel que produit et mis en décharge, les cendres n'ont pas été réduites en poussières de taille normalisée.

## II-B-MÉTHODES

### II-B-1- CARACTÉRISATION

#### II-B-1-a- DIGESTION

Pour connaître la quantité totale des différents métaux et du soufre contenus dans les matériaux étudiés, une digestion a été effectuée en triple sur les cendres volantes, la chaux usée et la

endre-mélange. Des échantillons de la cendre-mélange ont été digérés à chaque prélèvement effectué pour les expériences, afin de contrôler l'homogénéité du matériau.

La méthode utilisée est la méthode de digestion des sédiments couramment utilisée au laboratoire de l'INRS-Eau. Un prélèvement 0.5 g des échantillons réagit 30 min avec 15 ml d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) sous reflux, à  $350^\circ\text{C}$ . Après évaporation à sec à  $200^\circ\text{C}$ , 4 ml d'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) sont ajoutés, le tout chauffé à  $350^\circ\text{C}$  pendant 30 min; après ajout de 10 ml d'acide fluorhydrique (HF), la solution est évaporée à sec à  $200^\circ\text{C}$  pour achever la réaction. Le solide obtenu est remis en solution avec de l'acide chlorhydrique (HCl) à 5% et porté au volume de 50 ml dans des ballons jaugés. C'est à partir de cette solution que sont analysés les métaux. Le protocole de digestion a été contrôlé au départ avec un échantillon certifié de sédiment.

A la dernière étape de la digestion, la remise au volume (50 ml) avec de l'acide chlorhydrique doit produire un liquide transparent. Il se formait parfois des précipités blancs, sous forme de particules colloïdales, qui troublaient légèrement la solution. Dans ce cas, les solutions étaient analysées immédiatement après une homogénéisation de l'échantillon. On présume que cette méthode permettait de prendre en compte les précipités lors de l'analyse. En effet, les colloïdes qui sont entraînés par la solution pourraient parvenir jusqu'à la chambre de combustion du spectromètre à émission de plasma (ICP) à condition que les particules soient suffisamment fines pour être véhiculées par les gouttelettes après l'étape de nébulisation qui précède la combustion. De plus, à l'époque où les analyses ont été effectuées, il n'y avait pas de filtre entre la chambre de nébulisation et la chambre de combustion. Dans d'autres cas, il subsistait quelques très fines particules noires solides en suspension. Ces particules étaient entraînés par la solution vers la chambre de combustion de l'ICP mais ne dépassaient pas l'étape de vaporisation en gouttelettes des échantillons et n'étaient pas analysées.

## II-B-1-b- EXTRACTIONS SÉLECTIVES

Les extractions sélectives ont été effectuées afin de déterminer la spéciation des matériaux étudiés. Ces extractions permettent de mettre en évidence six fractions qui décrivent successivement:

- la somme des métaux échangeables, acido-solubles et complexables (Fractions 1 et 2) qui sont facilement disponibles pour une solubilisation;
- les métaux associés aux oxydes de Fe et de Mn (Fraction 3a et 3b) ou associés à de la matière organique (Fraction 4); et
- les métaux résiduels inclus dans la phase cristalline du matériau (Fraction 5).

Ces six fractions successives sont déterminées comme suit.

La fraction 1 est obtenue en introduisant dans une éprouvette de polypropylène 1g de matériel sec auquel sont ajoutés 8 ml de  $MgCl_2$  à pH7. Après 10 min d'agitation, le tube est centrifugé pendant 10 min à 10 000 rpm (6086 x g). Le surnageant est récupéré par filtration sur membrane de polycarbonate Nucléopore de 0.45  $\mu m$  de diamètre de pores et acidifié avec 50  $\mu l$  de  $HNO_3$  concentré. Il est conservé dans des contenants en plastique à 4°C. Le culot est rincé par un ajout de 8 ml d'eau, avec agitation pendant 10 min et centrifugation à 10 000 rpm. Le surnageant est retiré et jeté.

La fraction 2 est obtenue après ajout de 8 ml d'acétate de sodium (NaOAc) 1M à pH 5, et 5 h d'agitation. Après centrifugation 10 min à 10 000 rpm, le surnageant est récupéré, éventuellement filtré et acidifié avec 0.5 ml de  $HNO_3$  concentré. Le résidu est rincé comme précédemment.

Pour la fraction 3a, 20 ml de  $NH_2OH.HCl$  dans  $HNO_3$  0.1 M sont ajoutés au culot, agités pendant 30 min puis centrifugés et séparés comme précédemment. Le résidu est rincé.

Avec ajout de 20 ml de  $NH_2OH.HCl$  0.04 M dans HOAc 25% v/v, c'est la fraction 3b qui est mise en évidence. Le mélange est chauffé à  $93^\circ C \pm 3^\circ C$  pendant 6 h, puis réajusté à 20 ml avec de l'eau désionisée. Par la suite, le mélange est centrifugé, filtré et rincé.

L'étape suivante fournit la fraction 4 avec ajout de 3 ml de  $HNO_3$  0.02 M, 5 ml de  $H_2O_2$  30% ajusté à pH 2 avec  $HNO_3$ . On chauffe à  $85^\circ C \pm 2^\circ C$  pendant 2 h. Puis 5 ml de  $H_2O_2$  30% à pH 2 sont ajoutés; le tout est chauffé 3 h à  $85^\circ C$  et laissé à refroidir. Après ajout de 5 ml d'acétate d'ammonium

(NH<sub>4</sub>OAc) 3.2 M préparés dans HNO<sub>3</sub> 20%, le mélange est complété à 20 ml et agité pendant 1/2 h.

Après centrifugation, séparation et rinçage, la fraction 5 est mise en évidence par digestion du résidu avec 15 ml de HNO<sub>3</sub> à 200°C pendant 1/2 h sous reflux. Le mélange est ensuite évaporé à sec et 4 ml de HClO<sub>4</sub> sont ajoutés, le tout chauffé sous reflux 30 min à 300°C. Après ajout de 15 ml de HF, la solution est évaporée à sec à 200°C. Le résidu obtenu est remis en solution à 50 ml avec HCl 5%.

Toutes ces étapes ont été appliquées sur des triple d'échantillons de cendres volantes, de chaux usée et de mélange.

#### II-B-1-c- COMPORTEMENT A LA MISE EN EAU

L'étude du comportement des différentes cendres lors d'une simple mise en eau permet de connaître la solubilisation des métaux en phase basique:

-au cours du temps, afin de suivre l'évolution de la solubilité de différentes espèces dans le temps. Il s'agit ici d'optimiser le temps de contact lors d'un lavage à l'eau qui assure l'enlèvement des métaux solubles à pH élevé;

-au cours de lavages successifs qui permettent, sans avoir recours à une filtration, l'enlèvement de la majorité des métaux solubilisés à ce pH. Ces lavages doivent aussi diminuer la basicité du matériau.

Ces expériences sont effectuées à différentes concentration de cendres afin de déterminer si la solubilisation évolue avec le pourcentage de solides totaux en solution, sans atteindre de seuil de saturation.

Pour les essais du comportement des différentes cendres à la mise en eau au cours du temps, 40 g des trois types de cendres sont placées dans trois erlenmeyers de 500 ml avec 400 ml d'eau distillée. Chaque mélange est agité avec un barreau aimanté. Aux temps 5 min, 2, 5, 10, 22, 30, 48, 55 et 80 h, 20 ml sont prélevés par versement. Les échantillons sont filtrés sous vide, sur filtre Whatman 934 AH, 1.5 µm de diamètre (en fibre de verre, standard pour la rétention des matières en

suspension lors d'analyses d'eau potable). Les filtrats sont acidifiés avec 1 ml d'acide chlorhydrique pour éviter toute précipitation jusqu'à l'analyse des métaux sur un spectromètre à émission de plasma (ICP).

Le même traitement (filtration, acidification) est appliqué à tous les échantillons destinés à l'analyse des métaux. Ce protocole est effectué une seconde fois, sur 4, 8, 20 et 40 g de cendre-mélange. Les échantillons sont prélevés et filtrés après 1/2 h, 1 h 30, 3 h 30 et 6 h 30 de contact. Une partie des échantillons prélevés sert au dosage des carbonates.

Afin de tester le comportement de la cendre-mélange lors de lavages successifs à l'eau, une autre série d'expériences est menée. Un premier lavage est effectué sur 40, 60, et 80 g de cendre-mélange qui ont été mis en contact avec 400 ml d'eau déminéralisée dans trois erlenmeyers, formant des solutions à 10, 15 et 20% p/v de solides totaux. Après une agitation mécanique par retournements des erlenmeyers, le tout est laissé à décanter pendant un maximum d'une demi-heure. Le surnageant est prélevé par pompage et filtré comme précédemment. Un deuxième puis un troisième lavage sont effectués en remplaçant le volume de surnageant prélevé et en répétant les étapes d'agitation, de décantation et de prélèvement. Une partie du surnageant est conservée telle quelle pendant 24 h pour procéder à l'analyse des chlorures. Enfin, 20 ml sont acidifiés et conservés dans des contenants en plastique pour l'analyse des métaux.

Les lavages basiques sont envisagés également pour faire diminuer la basicité du matériau. La vérification de cette hypothèse est effectuée à partir des solutions à 10 % p/v de cendre-mélange. L'acidification est effectuée sur les résidus obtenus à la suite de la décantation et de l'enlèvement du surnageant après un, deux et trois lavages. L'acide utilisé est  $H_2SO_4$  concentré (36 N). Les lectures de pH sont effectuées, après l'ajout des volumes d'acide, quand le pH est stabilisé pendant au moins 10 secondes. L'évolution du pH est suivie entre pH4 et pH2, après avoir abaissé le pH de 12 à 4 en un seul ajout d'acide.

#### II-B-1-d- PLANS D'EXPÉRIENCE.

A la suite des résultats obtenus lors de l'étude du comportement des différentes cendres à une simple mise en eau, il a été convenu que tous les procédés d'enlèvement des métaux lourds comprendraient une étape de lavages à l'eau, à 20% p/v de solides totaux (ST), dans les conditions de basicité imposées par le matériau étudié. La présente section décrit les différentes étapes de l'étude du comportement du résidu obtenu après les lavages basiques de la cendre-mélange, en milieu acide.

Cette étude a été menée en suivant des plans d'expérience qui permettent de caractériser, avec peu d'expérimentation, l'effet de la variation de plusieurs paramètres du milieu sur la solubilisation des métaux. Deux valeurs (niveaux) différentes sont données à chaque variable. L'effet du passage de l'une à l'autre de ces deux valeurs sur la solubilisation des métaux est étudié avec la méthode de Yates (Schneider, 1988-1989), en 2<sup>4</sup> expériences pour 4 paramètres et 2<sup>3</sup> expériences pour 3 paramètres. Cette procédure permet d'observer concomitamment l'effet de la variation de plusieurs paramètres et les interactions des différents paramètres entre eux.

##### Premier plan d'expérience.

Un premier plan d'expérience est développé pour quantifier les effets comparés:

-du pH, du POR, de l'ajout du chlorure de sodium (NaCl) et de la décantation.

Une étude de Couillard et Mercier (1992) stipule que les métaux issus du lixiviat de boues aérobies d'épuration précipitent à mesure que le pH augmente dans l'ordre suivant: Fe<sup>3+</sup> à pH 3.2, Al<sup>3+</sup> à pH 4.7, Cu<sup>2+</sup> à pH 6.9, Zn<sup>2+</sup> à pH 8.2 et Mn<sup>2+</sup> à pH 9.1. Comme le Fe ne représente pas un métal toxique sujet à réglementation, le premier pH d'étude est fixé à 3.5 dans le but de solubiliser tous les métaux, à l'exception du Fe. Le second pH d'étude est porté à 2.5 afin d'évaluer si un milieu plus agressif améliore la solubilisation. L'acide employé (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, 36 N) a été choisi en raison de son prix, malgré le risque d'une limitation de la solubilité du Pb par formation de Pb(SO<sub>4</sub>)(s).

Dans un sédiment colonisé par *Thiobacillus ferrooxidans*, le POR peut atteindre 600 mV (Chartier, 1992). En utilisant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant pour des raisons économiques, le POR maximum atteint en solution avec les cendres est de 500 mV. Cette valeur est choisie comme premier niveau

d'étude. Le second niveau d'étude a été fixé à 400 mV.

Les résultats présentés par Legiec *et al.* (1989) montrent qu'une solution de NaCl 1N, acidifiée à pH 3 par HCl et à 5% p/v de cendres volantes, permet une solubilisation importante du Pb contenu dans ces cendres (1380 à 7500 µg de Pb/ g de cendre). Les auteurs supposent que l'ajout des chlorures en solution permet d'augmenter la solubilité du Pb grâce à la formation de chlorocomplexes. Cependant, ces valeurs ne sont pas rapportées à la quantité totale de Pb contenu dans les cendres et aucune expérience en milieu de lixiviation exempt de NaCl, n'a été menée. C'est pourquoi les deux valeurs de concentration de NaCl choisies pour ce plan d'expérience sont  $[\text{NaCl}] = 1 \text{ M}$  et  $[\text{NaCl}] = 0$ .

Dans ce plan d'expérience, le terme "décantation" représente les opérations de décantation des solides en suspension, d'enlèvement du surnageant et de la remise au volume par l'eau. Après la remise en eau, le milieu doit avoir les mêmes caractéristiques de pH et de POR qu'à l'étape précédente. Cette remise en eau doit permettre l'enlèvement des métaux solubilisés résiduels sans avoir recours à la filtration du résidu; elle permet également d'optimiser la solubilisation dans le cas où la solution, lors de la première mise en eau, constituerait un milieu saturé pour la certains métaux.

Pour mener à bien les plans d'expériences et obtenir des résultats comparables entre eux, il faut travailler sur un matériau-test homogène. Pour ce faire, 200 g de cendre-mélange sont lavés 4 fois dans 100 ml d'eau avec décantation et enlèvement du surnageant à chaque étape, afin de parfaire le stade des lavages et l'enlèvement du Pb en phase basique. Le résidu solide est filtré et séché 48 h à 40°C, puis homogénéisé manuellement.

Seize (16) échantillons de 10 g des cendres lavées et séchées sont mis dans 100 ml d'eau et mélangées dans les erlenmeyers avec agitation magnétique. Chaque échantillon est soumis à des conditions de solubilisation différentes, suivant le plan d'expérience présenté au tableau 2-1. Dans ce tableau, les deux valeurs données à chaque paramètres sont symbolisées par + et par -.

Tableau 2-1 : description du plan d'expérience 2<sup>4</sup>.

Expériences	Niveaux pour les paramètres:			
	POR	pH	NaCl	Dec
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

POR : potentiel d'oxydo-réduction : - = 400 mV  
 + = 500 mV  
 pH : - = 3.5  
 + = 2.5  
 [NaCl] : - = 0  
 + = 1 M  
 Décantation : - = pas de décantation  
 + = décantation

La description des différents niveaux (+ et -) de chaque paramètre testé est faite ci-après.

-Le pH est ajusté avec 1.5 ml et 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré (36 N, d = 1.84) aux valeurs 2.5 (+) et 3.5 (-) respectivement. Lorsqu'il y a décantation, les deux pH sont rajustés après remise en eau par l'ajout de 0.1 ml et 0.04 ml d'acide;

-Le POR est porté à 400 (-) et 500 mV (+) avec 9 ml et 12 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. Le POR est également maintenu lorsqu'on procède à une décantation, avec 2 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans chaque cas de figure;

-Le NaCl est ajouté à 58.4 g/l (+). S'il y a décantation, le sel est ajouté après prélèvement du surnageant et remis en eau avec le rajustement des valeurs de pH et de POR. Le niveau (-) représente aucun ajout de sel;

-La "décantation"(+) comprend:

-une étape de décantation proprement dite pendant laquelle les solides en suspension sont laissés à décanter pendant 20 min. Le même volume de surnageant est prélevé et filtré dans tous les cas (60 ml). Une aliquote de 20 ml de cette solution est acidifiée dans l'attente de l'analyse des métaux et éléments par ICP; et

-une étape de remise en eau (60 ml), avec rajustement du pH et du POR, ainsi que l'ajout de sel, le cas échéant. Après un contact de 5 min, le mélange est filtré sous vide (filtre Whatman 934 AH standard pour la rétention des matières en suspension lors d'analyses d'eau potable) et 20 ml du filtrat sont conservés pour analyse.

Le niveau (-) de cette variable correspond à une expérimentation sans étape de décantation. Dans ce cas, les autres paramètres sont fixés et après 5 min de contact, le mélange est filtré. Vingt (20) ml de la solution filtrée sont acidifiés et conservés pour analyse.

Dans la littérature, le pourcentage de solides totaux utilisé lors d'expériences de solubilisation varie de 5% (Legiec *et al.*, 1989; Francis et White, 1987) à 25% (Calhill et Newland, 1982). La valeur moyenne de 10% de solides totaux a été choisie arbitrairement. Ce paramètre est testé entre 5 et 10% lors du plan suivant.

Les éléments solubilisés dans les différentes solutions prélevées sont analysés par ICP. L'effet de la variation des paramètres est calculé à partir des concentrations (mg/g) des métaux et éléments enlevés à la cendre-mélange. Les effets seront évalués et justifiés par la méthode graphique de Daniel (Schneider, 1988-1989) qui est décrite en annexe 5.

#### Deuxième plan d'expérience.

Un second plan d'expérience a été mené en fonction des résultats obtenus lors du premier plan. Le pH et le POR ont été fixés à 3.5 et 500 mV pour toutes les expériences. Les variables suivantes:

-la teneur en solides totaux;

-l'ajout de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) comme agent flocculant pour améliorer la décantation; et

-l'ajout de  $\text{NaCl}$

ont été testées et comparées quant à leur effet sur la quantité totale de métaux enlevés.

Les deux niveaux de la teneur en solides totaux sont fixés à 5% p/v (-) et 10% p/v (+). La première valeur était employée lors des essais de Legiec *et al.* (1989). Il s'agit de vérifier que le passage de 5 à 10 % de ST ne conduit pas à une saturation de la solution en métaux (cations) et anions, donc à la diminution des quantités dissoutes par formation de précipités solides.

Lors de l'ajout de  $\text{FeCl}_3$  dans une solution dont le POR est supérieur à 400 mV, la formation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  permet la décantation de la matière solide et colloïdale par formation de floccs. Cette méthode est utilisée à grande échelle à la station d'épuration de la Communauté Urbaine de Montréal. L'utilisation de  $\text{FeCl}_3$  afin d'améliorer la décantation et d'augmenter le volume de remise en eau est testée comme deuxième paramètre. La concentration employée est la concentration optimale de  $\text{FeCl}_3$  obtenue, au laboratoire, pour l'amélioration de la décantation de sédiments à 10% de ST. Le terme "décantation" représente les mêmes opérations décrites précédemment. Cependant, la filtration finale a été remplacée par une décantation avec enlèvement du surnageant.

La présence de  $\text{NaCl}$  a été choisie comme troisième variable afin de confirmer les résultats obtenus lors du premier plan d'expérience.

Les trois paramètres sont testés avec 2<sup>3</sup> expériences, dans 8 erlenmeyers contenant 100 ml d'eau distillée, suivant les expériences décrites dans le tableau 2-2. La description des différents niveaux (+ et-) de chaque paramètre testé est la suivante:

-Pourcentage de ST: 5 g (-) et 10 g (+) de cendre-mélange avec 100 ml d'eau ;

-Décantation, avec  $\text{FeCl}_3$  (+): ajout de 0.5 ml pour 12 g de solide d'une solution industrielle de densité 1.3 qui contient 12.7% p/p de Fe (III). Cet ajout est effectué lors de la mise en eau. La solution est mélangée avec un barreau magnétique pendant 5 min et le tout est laissé à décanter 20 min. Le surnageant est enlevé et filtré comme précédemment. Un échantillon de filtrat est conservé pour analyse. Le tout est remis en eau, au volume précédent. Le niveau (-) du paramètre décantation

représente ici la décantation sans ajout de  $\text{FeCl}_3$ , également avec remise en eau avec décantation et enlèvement du surnageant; et

-NaCl: 5.85 g pour 10 g de cendre-mélange (+), ajoutés au moment de la remise en eau. Le niveau (-) représente un expérience sans ajout de sel.

Le pH et le POR du mélange de chaque erlenmeyer sont fixés à 3.5 et 500 mV par ajouts de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , avant l'ajustement des paramètres testés. Après l'étape de décantation telle qu'elle est décrite plus haut, il a été procédé à deux lavages successifs à l'eau, identiques pour chaque expérience. Ces lavages ont été effectués sur le résidu obtenu après l'étape de décantation, de la même façon que les lavages 2 et 3 décrits dans "II-B-1-c Comportement à la mise en eau". Les métaux contenus dans les surnageants sont analysés, et pris en compte dans le bilan total de solubilisation. Les résultats des analyses (mg/l) sont ramenées à des quantités enlevées (mg / g de cendre-mélange). C'est à partir de ces données que sont déterminés les niveaux des paramètres influents, suivant la méthode décrite en annexe 5.

Tableau 2-2 : description du plan d'expérience 2<sup>3</sup>.

Expériences	Niveaux pour les paramètres:		
	% sol	$\text{FeCl}_3$	NaCl
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

% sol: - = 5% de cendres en solution  
 + = 10% de cendres en solution  
 $\text{FeCl}_3$ : - = pas de  $\text{FeCl}_3$   
 + = 0.5 ml de  $\text{FeCl}_3$  par 12 g de cendres  
 NaCl : - = pas de NaCl  
 + = 5.8 g de NaCl par 10 g de cendres

## II-B-2- EXPÉRIMENTATION

### II-B-2-a- ACCLIMATATION DES BACTÉRIES.

Les bactéries utilisées sont des souches de *Thiobacillus ferrooxidans* précédemment acclimatées à des sédiments du fleuve St Laurent (Couillard *et al.*, 1992), présentes dans un mélange sédiment/eau à 3% de solides totaux. L'activité des bactéries dans ce milieu se manifeste par le maintien du pH à 2.3 et du POR à 630 mV, ce qui correspond à une activité optimale des microorganismes présents. Les bactéries peuvent s'acclimater et modifier les paramètres d'un milieu quand le pH initial de celui-ci n'est pas supérieur à 5 (Tyagi et Couillard, 1989).

Le protocole d'acclimatation des souches à un nouveau milieu est celui qui est couramment utilisé par l'équipe de chercheurs en assainissement de l'INRS-Eau. Les tentatives d'acclimatation aux cendres ont été effectuées avec des cendres-mélange lavées 2 ou 3 fois à l'eau (protocole habituel de lavage effectué ici à 10% de solides totaux.) acidifiées à pH 4, sur deux échantillons de 100ml de sédiments du fleuve St Laurent contenant des bactéries. Pendant 30 jours, des ajouts de substrat ( $\text{FeCl}_2$  ou  $\text{FeSO}_4$ ) et de cendre-mélange ont été effectués tous les deux jours, en proportion de 3% poids/poids (p/p) de cendres et 5% p/p de substrat. L'échantillon de sédiment recevant le sulfate de fer avait été acidifié avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. L'autre échantillon, acidifié par ajout de HCl concentré, recevait le chlorure ferreux comme substrat. Ce second traitement a été choisi afin d'éviter une limitation de la solubilisation du Pb par formation du sulfate de Pb. L'activité des bactéries était suivie par des prises de pH et de POR avant et après chaque ajout du nutriment. Quand les cendres et le substrat sont ajoutés aux échantillons de sédiment, le pH augmente et le POR diminue; l'activité bactérienne correspondant à la solubilisation des métaux doit se manifester par le rétablissement d'un pH faible et d'un POR élevé. Une vérification supplémentaire était faite au microscope (grossissement 1000 fois avec immersion) pour confirmer la présence et la vivacité des microorganismes car la très forte concentration en métaux et la basicité du matériau pourraient être toxiques pour *Thiobacillus ferrooxidans*.

## II-B-2-b- DIFFÉRENTS PROCÉDÉS: LES ESSAIS D'ENLEVEMENT

L'étude du comportement à la mise en eau, ainsi que les plans d'expérience ont servi d'étude préliminaire à l'élaboration des différents procédés (appelés aussi essais). Ces essais sont destinés à évaluer:

- l'efficacité de différents procédés, en terme de pourcentage de métal enlevé par rapport à la concentration totale de chaque métal dans la cendre ; et
- l'efficacité de ces différents procédés en terme d'innocuité du résidu obtenu, évaluée par le test de lixiviation (décrit dans le prochain paragraphe).

Cinq (5) essais ont ainsi été définis, dans l'optique d'un procédé industriel. Les étapes détaillées de chaque essai sont présentées dans le tableau 2-3. Le principe général des expérimentations est décrit ci-dessous.

Les lavages basiques sont effectués à 20 % de solides totaux en introduisant 200 g de cendres dans une éprouvette graduée et en complétant le volume à 1 l. Après transfert dans un erlenmeyer, le mélange est homogénéisé par agitation magnétique pendant que des mesures de pH et de POR sont effectuées. Ceux-ci sont relevés à chaque étape du procédé. La solution est remise dans l'éprouvette pour suivre la décantation. Après environ 30 min, le maximum de surnageant possible est enlevé et 20 ml sont filtrés (filtre Whatman 934 AH) et stockés dans des contenants en plastique jusqu'à l'analyse des métaux par ICP. Le surnageant est remplacé par de l'eau au même volume et l'opération est répétée autant de fois, en tout, qu'il y a de lavages (3 ou 4). Ces opérations sont appelées lavages basiques, ou phase basique. Au dernier lavage, 100 ml du mélange homogénéisé sont prélevés par versement et filtrés pour effectuer sur le résidu solide, une fois séché, le test de lixiviation. La remise en eau suivante amène la concentration en solides totaux à 10% p/v.

Le stade suivant est celui de l'acidification et de l'oxydation s'il y a lieu (phase acide). Après ajout des réactifs, le mélange est agité de façon continue pendant deux heures. Trois échantillons (cf. tableau 2-3) de 20 ml sont prélevés (filtrés et acidifiés en attendant analyse) afin de suivre la

Tableau 2-3: description des conditions d'expérience lors des différents essais.

Essai 1	Lavages basiques	Acidification: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré	Ajout de sel	Lavages
	3 lavages à l'eau du robinet: 20% de solides totaux Décantation. Enlèvement du surnageant pour analyses des éléments.	10% de solides totaux pH ≈ 4 avec 0.085 ml d'acide/g Agitation magnétique (contact) de 2h avec prélèvements à 60, 90, 120 min et après une décantation de 2h pH maintenu.	Remise en eau avec une solution 1M de NaCl. Contact de 19h. avec prélèvements à 0, ¼, ½, 1, 2, 4, 10 et 17 h , puis après la décantation de 2h	3 remises en eau (à pH 3.5 pour la première). Décantation. Filtration du dernier lavage.
Essai 2	Lavages basiques	Acidification: HCl concentré	Ajout de sel	Lavages
	<i>id.</i>	10% de solides totaux pH ≈ 3 avec 0.55 ml d'acide/g Contact de 2h avec prélèvements à 60, 90, 120 min pH maintenu Pas de décantation	Ajout de NaCl pour avoir une solution molaire. Contact de 19h avec prélèvements à 0, ¼, ½, 1, 2, 4, 10 et 19 h après la décantation de 2h	<i>id.</i> (pH 3.0 pour la première)
Essai 3	Lavages basiques	Acidification (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.) Oxydation (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%)	Ajout de sel	Lavages
	<i>id.</i> (4 lavages)	10% de solides totaux Acidification: pH ≈ 3.5 avec 0.1 ml d'acide/g Oxydation: POR ≈ 500 mV avec 0.133 ml d'oxydant/g Contact de 2h avec prélèvements à 60, 90, 120 min et après une décantation de 2h pH non maintenu	Remise en eau avec une solution molaire de NaCl. Contact de 16h. avec prélèvements à 0, ½, 1, 2, 6, 14 et 16h après la décantation de 2h.	Comme essai 1
Essai 4	Lavages basiques	Acidification et oxydation	Ajout de sel	Lavages
	<i>id.</i> (4 lavages)	<i>id.</i> pH ≈ 3.5 POR ≈ 400 mV avec 0.066 ml d'oxydant/g <i>id.</i>	Remise en eau avec 0.5 ml/12g d'une solution à 11.2% de Fe (FeCl <sub>3</sub> ) Mêmes contact et prélèvements.	Comme essai 2
Essai 5	Lavages	Acidification, oxydation et ajout de sel.	Ajout de sel	lavages
	<i>id.</i> (4 lavages)	<i>id.</i> pH ≈ 3.5 POR ≈ 500 mV Décantation immédiate	Remise en eau avec une solution Molaire de NaCl. Décantation immédiate. Ajout de FeCl <sub>3</sub> : 1.5 ml de la solution à 11.2% de Fe pour 200g	4 remises en eau (pH 3.5 pour la première)

cinétique de solubilisation des métaux en phase acide. La solution est ensuite laissée à décanter pendant un maximum de deux heures. Le surnageant est enlevé, analysé pour les métaux. La remise en eau suivante se fait avec ajout de sel (NaCl) pour avoir une solution normale, ou de FeCl<sub>3</sub>, ou des deux lors de l'essai 5. Dans le cas de l'essai 2, la décantation n'a pas été possible, tous les solides demeurant en suspension. Le sel a été ajouté dans la solution acidifiée.

La cinétique de solubilisation est étudiée également à l'étape "sel" pendant 20 h, par prélèvement d'échantillons comme précédemment, aux temps spécifiés dans le tableau 2-3. Après une autre décantation, le résidu est lavé plusieurs fois pour éliminer le maximum de métaux solubilisés, et enlever le sel encore susceptible de réagir avec les métaux résiduels. Après filtration, les cendres sont séchées à 40°C pour subir le test de lixiviation, afin d'éviter la volatilisation du Hg.

Tous les essais de lixiviation chimique sont réalisés avec la cendre-mélange puisque c'est sous cette forme que doivent être traités les déchets dangereux de l'incinérateur. Les résultats de la mise en solution ont conduit au choix de la concentration (20% de ST) pour les lavages successifs. Lors des deux premiers essais, le nombre de lavages est fixé à 3. Cependant, d'après des résultats intermédiaires, la concentration en Pb du surnageant est supérieure lors d'un quatrième lavage à celle obtenue après une acidification successive à trois lavages. Le nombre de lavages basiques est donc passé de 3 à 4 entre le 2<sup>ème</sup> et le 3<sup>ème</sup> essai, afin d'optimiser l'efficacité de la phase basique.

Lors des plans d'expérience, l'ajout d'oxydant est testé entre deux valeurs de POR élevés (400 et 500 mV). Les deux premiers essais sont effectués sans ajout d'oxydant, afin d'évaluer si le POR négatif de la solution, lors de la mise en eau, implique la formation de sulfures de métaux ou la réduction de certains métaux oxydés. Il s'agit de vérifier que cette réduction éventuelle permet l'obtention d'un résidu dont les métaux sont moins disponibles lors du test de lixiviation. Le pH du premier essai est porté à 4. Dans le deuxième essai, l'efficacité de HCl est testée en ajustant le pH à 3. Cet acide a été utilisé afin d'éviter l'insolubilisation du Pb par formation de sulfate de Pb. Dans les autres cas, le POR et le pH sont fixés aux valeurs de 500 mV et de 3.5 respectivement, suivant les résultats des plans d'expérience. Lors de l'essai 4, le POR, obtenu par ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, est fixé à 450

mV. Dans cet essai, le  $\text{FeCl}_3$  ajouté doit servir d'apport de  $\text{Cl}^-$  (0.065 M), d'aide à la décantation ainsi que d'appoint au  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour permettre une valeur élevée du POR ( $E_o(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 770 \text{ mV}$ ).

Les résultats des plans d'expérience indiquent que la solubilité du Pb est améliorée grâce à l'ajout de chlorures en solution. Malgré l'effet négatif (ou l'absence d'effet) de cet ajout sur la solubilisation des autres métaux, l'ajout de NaCl est conservé dans tous les essais sauf l'essai 4. En effet, le Pb est le métal le plus difficile à solubiliser à cause de la formation de sulfate de Pb insoluble lors de l'acidification par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . L'ajout de NaCl doit permettre de compenser la diminution de l'enlèvement du métal sans que le coût du procédé atteigne celui d'un procédé avec HCl.

Les essais de solubilisation par voie biologique sont menés sur le même schéma que les essais de solubilisation chimique. Après quatre lavages à l'eau de cendre mélange à 20% de ST, du chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ , 1.5 ml de la solution par 12 g de mélange) est ajouté comme substrat pour les bactéries; des bactéries acclimatées aux sédiments ont été ajoutées (à 20% v/v), après acidification de la cendre mélange lavée avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (à pH 3.5). Leur développement est suivi par le relevé du pH et du POR. Quand ces organismes sont dans des conditions optimales, le pH tend à baisser à 2.5 et le POR à augmenter à plus de 500 mV. Ces caractéristiques rendent la solubilisation des métaux par voie biologique beaucoup plus efficace que par voie chimique, dans le cas des boues d'épuration et des sédiments (Couillard et Mercier, 1991a; Chartier, 1992)

#### II-B-2-c- TESTS DE LIXIVIATION

Le test de lixiviation appliqué est décrit, pour tous les types de matériaux, dans la "Procédure d'évaluation des caractéristiques physiques et chimiques des déchets solides et liquides" du ministère de l'environnement du Québec (Environnement Québec, 1988b). Le tampon utilisé pour solubiliser les métaux est préparé avec 49 g (47 ml) d'acide acétique glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et 37 g d'acétate de sodium anhydre ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) dans un litre d'eau désionisée. Le pH doit être de  $4.5 \pm 0.1$ . Un volume de 100

ml de tampon est introduit avec 100 g d'échantillon solide dans un contenant hermétique et le tout est porté à un volume de 1 l avec de l'eau distillée, puis placé sur un rotateur pendant 24 h. Pour les échantillons dont le poids est inférieur aux 100 g préconisés dans la méthode, la quantité de réactif ajoutée a été ajustée proportionnellement. Après la lixiviation, le mélange est laissé à décanter pendant 30 minutes et les deux phases sont séparées par filtration sur une membrane de 0.45 µm. Les lixiviats sont conservés dans des contenants de plastique jusqu'à leur analyse, dans les délais exigés par le même document.

## II-C- MÉTHODES D'ANALYSE

### II-C-1- ANALYSE DES ELEMENTS ET DES MÉTAUX.

Les métaux sont analysés principalement sur un spectromètre à émission atomique de plasma (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy = ICP-AES), modèle Atom Scan 25 de Thermo Jarrell Ash Corporation avec échantillonneur automatique. Un étalon est élaboré pour chaque type de milieu étudié (digestion, lavages basiques et solution en milieu acide) afin de reproduire la matrice complexe des différentes solutions analysées. Le Ca, le Mg et le S total ont été analysés conjointement aux métaux. Pour les analyses de concentrations plus faibles (extraction sélective), les échantillons étaient passés sur un spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme SpectrAA.20, de marque Varian.

### II-C-2- ANALYSE DES CARBONATES.

L'analyse des carbonates (carbone inorganique dissous) était effectuée sur un appareil Technicon, AutoanalyserII.

### II-C-3- ANALYSE DES CHLORURES.

Les chlorures ont été analysés par chromatographie ionique avec l'appareil Auto-ion système 12, de Dionex.

### II-C-4- ANALYSE DU MERCURE.

Le mercure a été analysé dans les laboratoires du ministère de l'environnement du Québec avec l'aide d'un générateur d'hydrure (vapeur froide) selon les directives de l'APHA (1985) n°303F.

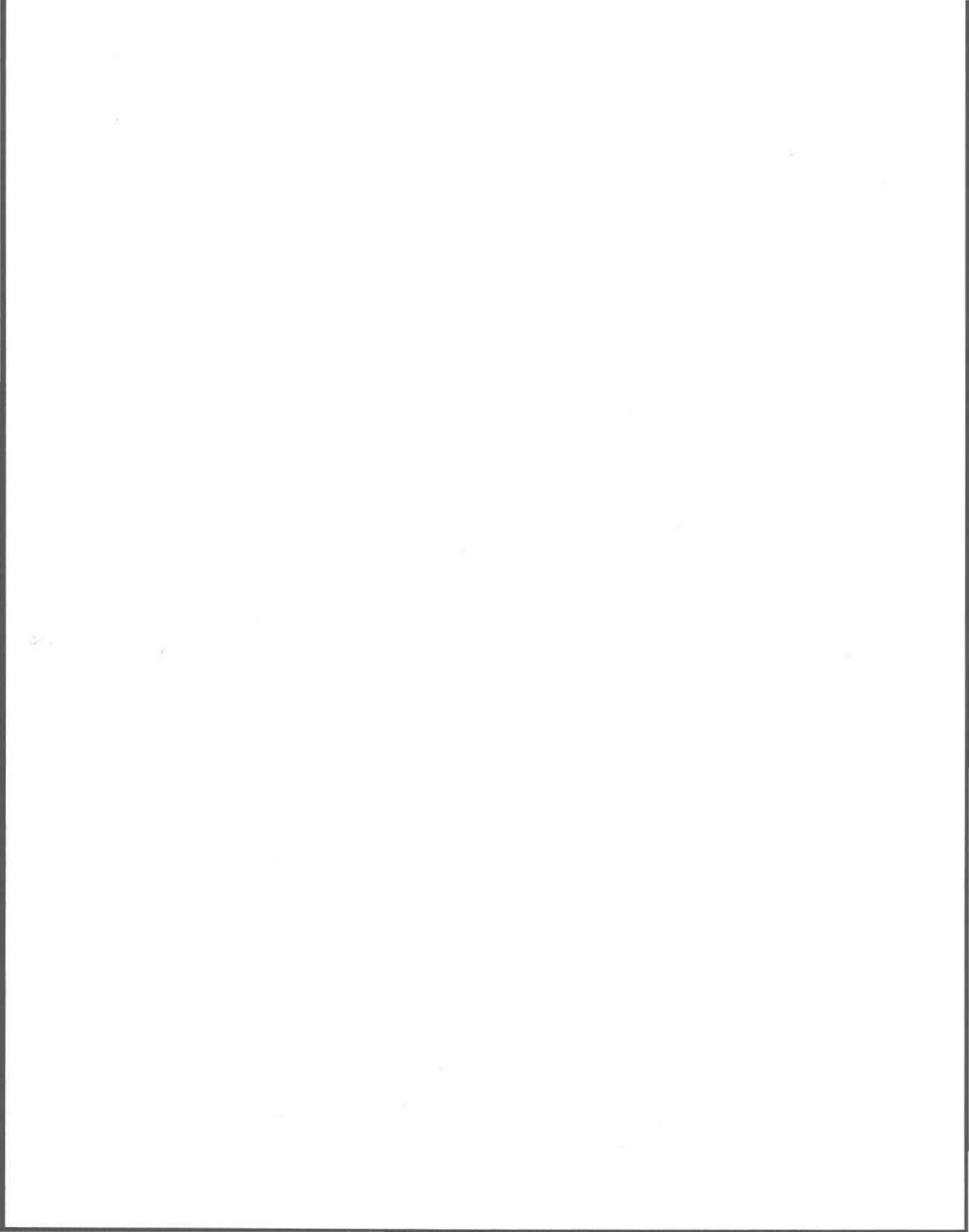
### II-C-5- pH ET POR

Les lectures de pH et de POR ont été effectuées à l'aide du pH-mètre Fisher Accumet 805 MP, avec une électrode Canlab à référence interne Ag/AgCl, double jonction de verre pour les lectures de pH et une électrode Cole à plaque de Pt pour les lectures de POR. Un étalonnage était effectué avant chaque lecture de pH. En pH basique, l'étalonnage était effectué entre les valeurs pH7 et pH10. La grande stabilité de l'électrode de POR permet un étalonnage moins fréquent (environ tous les 3 mois) effectué avec des solutions de Quinidrone à pH 4 (268 mV à 20°C) et pH 7 (92 mV à 20 °C).

### II-D PRÉSENTATION DU MODÈLE MINEQL<sup>+</sup>

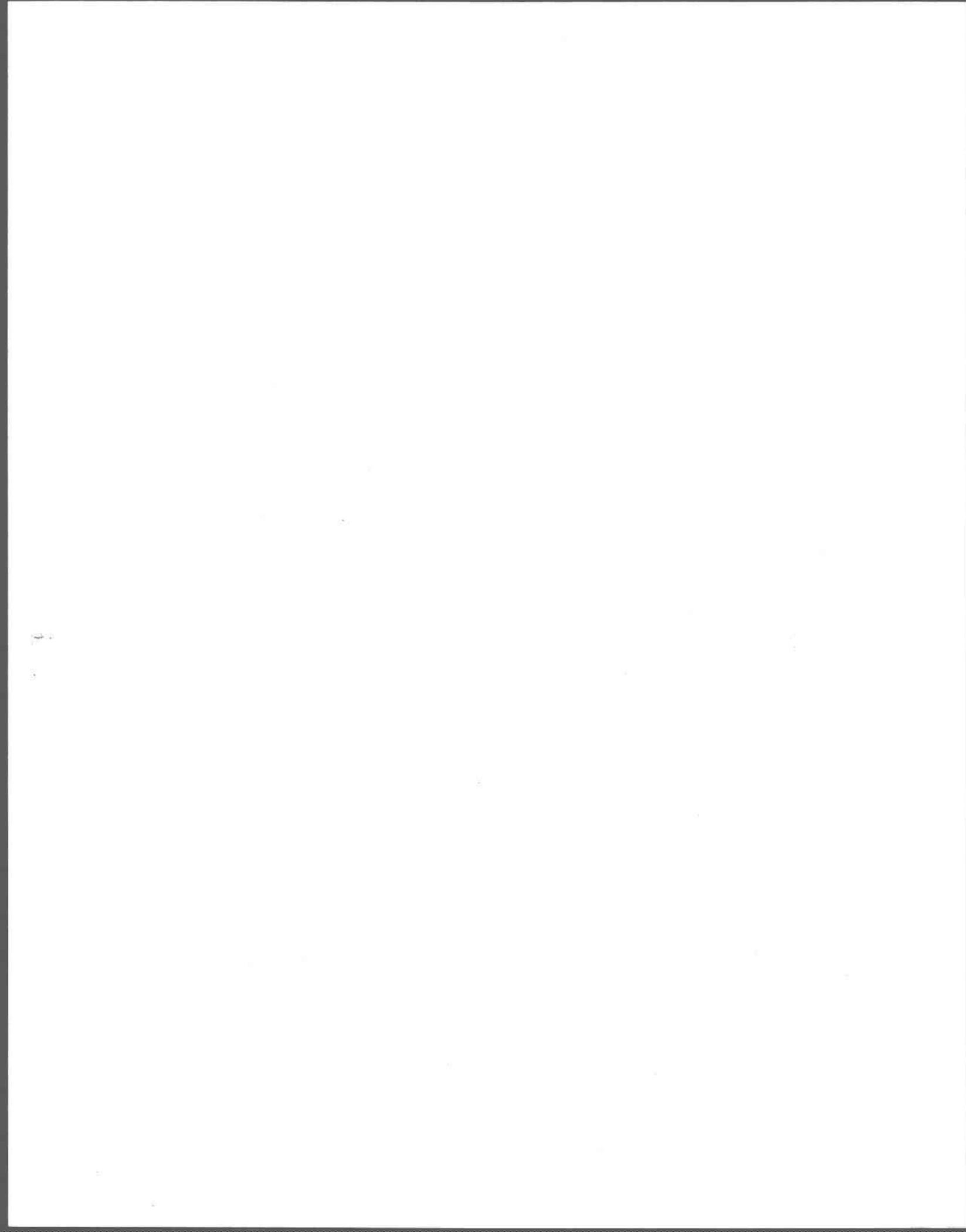
Le modèle mathématique MINEQL<sup>+</sup> (Schecher et McAvoy, 1991) est utilisé pour le calcul des équilibres en solution. Il permet de définir la distribution des éléments entre les différentes espèces envisagées par les données thermodynamiques qu'il contient dans sa banque de données. Le modèle tient compte des équations entrant en jeu pour le calcul des bilans de masse et procède par itérations successives. L'utilisateur fournit, au modèle, les concentrations totales obtenues par l'analyse des solutions étudiées. Le modèle détermine alors toutes les espèces susceptibles de se former (ion libre, complexes et solides) en fonction de sa banque de données. Les quantités de solides précipités sont données en moles. Pour les solides non précipités, le système calcule des indices de saturation. Les

calculs peuvent être effectués en envisageant un système ouvert sur l'atmosphère (calcul des carbonates en fonction de  $p\text{CO}_2$  et du pH). Il est également possible d'exclure des calculs certains solides dont la cinétique de formation est lente. Cet artifice permet de préciser la distribution des métaux étudiés entre les différents complexes qui peuvent se former dans les conditions du milieu, sans prendre en compte la précipitation. Le modèle peut également calculer des équilibres d'adsorption, ainsi que des réactions d'oxydo-réduction. Ces deux possibilités n'ont pas été utilisées ici.



## **CHAPITRE III**

# **RÉSULTATS ET DISCUSSION**



### III- RÉSULTATS ET DISCUSSION.

#### III-A- DESCRIPTION DES MATÉRIAUX.

Les cendres volantes sont un matériau assez hétérogène, variant de la consistance poudreuse à des formes allongées d'épaisseur de l'ordre du millimètre, et de longueur allant jusqu'à 3 cm. De couleur gris-noir, les particules sont friables avec une texture de type charbon de bois. La chaux usée a une consistance de talc; elle est homogène et de couleur gris clair. Les cendres volantes qui sont contenues dans la chaux sont donc des particules très fines, dont on n'a pas su déterminer la proportion mais qui doivent constituer moins de la moitié du matériau, au vu de la couleur.

#### III-B- CONCENTRATIONS DE MÉTAUX DANS LES DIFFÉRENTES CENDRES.

Tous les résultats des digestions effectuées au cours des expériences sont fournis en annexe 1. Le logiciel Statgraphics a été utilisé pour traiter statistiquement les résultats d'analyse des digestions de cendre-mélange fournis en annexe 1. Le test utilisé est le test de Scheffe (Lachance, 1990-1991). Il s'agit de définir si les résultats des analyses en triplica de digestion de cendres (séries) sont différents en fonction:

- des dates d'analyse (répétabilité des mesures, par comparaison des moyennes de mêmes échantillons analysés à deux dates différentes);
- du prélèvement (échantillonnage effectué à des dates différentes, tout au long des expérimentations, comparaison de moyennes différentes *a priori*);
- de la méthode d'analyse (comparaison des moyennes des mêmes triple analysés par spectromètre à émission de plasma et spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme);

Les résultats des tests statistiques montrent que les différences entre les résultats d'une date de prélèvement à l'autre, ou d'une méthode d'analyse à l'autre n'ont pas plus de poids que les différences obtenues au sein des différents triplica d'échantillons. Dans ces conditions, l'erreur la plus

importante est due à un matériau qui n'est pas homogène sur des petites quantités prélevées (1g par digestion) à cause de la diversité en taille des particules, puisque les cendres n'ont pas été broyées ni normalisées en taille. On suppose que cette inhomogénéité peut être compensée par la répétition des prélèvements. Les moyennes des résultats d'analyse par ICP de toutes les différentes digestions, pour chaque type de cendres, sont données au tableau 3-1. Dans le cas de l'arsenic et du nickel, l'incertitude sur les valeurs est imputable au fait que les concentrations effectivement mesurées ( $[As] \approx 0.1$  ppm,  $[Ni] \approx 1$  ppm) sont proches de la limite de détection de l'appareil. Ces deux métaux n'ont pas été étudiés par la suite. Pour ce qui est de l'Al, il n'a pas été possible d'obtenir un signal précis lors de la calibration de l'appareil avec l'étalon représentatif des solutions de digestion. Les concentrations mesurées ( $[Al] \approx 900$  ppm) sont proches de la concentration supérieure limite de l'appareil (1000 ppm). Le coefficient de variation calculé par l'appareil lors d'une mesure (avec 5 analyses) n'était jamais inférieur à 15. Les analyses de l'Al dans les solutions de digestions ont été effectuées lors d'une seule série d'analyses. Avec des solutions moins concentrées en Al, la calibration est possible et les résultats sont plus cohérents. Ce métal sera pris en compte et analysé lors des expériences de solubilisation.

Les résultats concernant la cendre-mélange sont plus précis car ils sont issus de l'analyse des digestions de 21 prélèvements au lieu de 3 pour les deux autres types de cendre. Dans ce cas, l'hétérogénéité du matériau est compensée par un nombre d'échantillons important. On suppose que le fait d'utiliser des échantillons de 200g lors des expérimentations qui ont suivi (Cf section III-H : Les essais et le test de lixiviation) permet d'avoir des résultats comparables aux résultats des concentrations totales moyennes obtenues sur plusieurs échantillons de 1g.

Les concentrations de métaux que contient la chaux usée sont importantes, comparables et parfois supérieures à celles des cendres volantes. Ces concentrations peuvent être dues à la très petite taille des cendres volantes qui sont incluses dans la chaux, ce qui permet une condensation de métaux plus importante que sur les plus grosses particules (Sawell *et al.*, 1986). Certains des métaux, dont la concentration est comparable dans la chaux et dans les cendres (As, Cd, Pb, Zn), sont supposés avoir

Tableau 3-1: moyenne et intervalle de confiance à 95% de toutes les digestions effectuées au cours des expériences sur les trois sortes de cendres. Analyse par ICP ; ppm = mg/kg

	Cendres volantes (ppm)	Chaux usée (ppm)	Cendre-mélange (ppm)
Al	91000 ± 50800	6533 ± 2655	61133 ± 5215
As	11,8 ± 4,0	21,3 ± 4,0	19,0 ± 7,3
Ca	150300 ± 30984	366900 ± 101350	189661 ± 10321
Cd	56,3 ± 6,1	125 ± 20,3	83 ± 4,8
Cr	626 ± 119	44,8 ± 10,6	433 ± 33
Cu	754 ± 120	220 ± 36	581 ± 47
Fe	25550 ± 12231	4248 ± 3546	19402 ± 2037
Mg	14672 ± 2167	4789 ± 1112	11562 ± 757
Mn	1942 ± 235	125 ± 29	1318 ± 46
Ni	180 ± 38	37 ± 40	101 ± 15
Pb	2428 ± 366	2891 ± 603	2459 ± 124
S	22327 ± 2166	56471 ± 9668	31676 ± 2731
Zn	7340 ± 952	6541 ± 815	7932 ± 358

un comportement de surface (Métaux de classe II: As, Cd, Zn) (voir "I-C-Caractéristiques physico-chimiques et comportement pendant la combustion" pour la description des différentes classes de métaux). Le Pb, qui suit la même tendance, sera lui aussi considéré comme un métal de classe II. A l'inverse, il est possible de supposer que les métaux en proportion plus importante dans les cendres volantes seront des métaux au comportement de type " matrice " (Métaux de classe I: Al, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni). Ces observations seront confirmées par les résultats de l'extraction sélective.

La concentration de S total contenu dans les cendres volantes ( $\approx 2.2\%$ ) et la chaux usée ( $\approx 5.6\%$ ) suit la même tendance que celle des métaux de surface. Theis et Gardner (1992) parlent d'acides volatils ( $H_2SO_4$  et HCl) recondensés à la surface des cendres. Pendant la combustion, la majorité du S contenu dans les ordures ménagères va être oxydé en  $SO_2$ ; cependant, des réactions de réduction peuvent se produire en fonction de la température, de la pression partielle en  $O_2$ , de la présence d'oxydes de métaux, de CO (Grinenco et Ivanov, 1983). Le  $SO_2$  volatil produit va être oxydé en  $SO_4^{2-}$  dans les fumées saturées d'eau, avec catalyse de cette réaction d'oxydation grâce à la présence de nombreux métaux (Urone et Schroeder, 1978). On suppose ainsi que la majorité du S soluble sera sous forme de sulfates.

### III-C- DISTRIBUTION DES MÉTAUX.

#### III-C-1- EXTRACTION SÉLECTIVE

Les différentes solutions obtenues lors des extractions sélectives ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre d'absorption atomique à la flamme. Le résultat des analyses est fourni à l'annexe 2 (2a à 2d). Cette méthode a été préférée dans ce cas à l'analyse par ICP puisqu'elle produit des résultats plus précis, avec des limites de détection qui permettent la mesure de plus faibles concentrations. Les résultats des fractions totales (quantités cumulées extraites à chaque étape) sur les triplicats sont cohérents entre eux.

Pendant l'expérimentation, le pH de la solution  $MgCl_2$  était d'environ 10; celui de l'eau du

premier lavage était en moyenne de 8. Après les 5 h de contact de l'étape 2, le pH le plus élevé des eaux de rinçage était de 5.4 pour la chaux usée. Ces deux premières étapes de l'extraction sélective peuvent sous estimer les concentrations extractibles pour les mêmes raisons qui seront évoquées dans le cas du test de lixiviation, c'est-à-dire à cause de la capacité de neutralisation d'acide de la cendre-mélange qui concurrence la capacité tampon du milieu d'extraction et diminue artificiellement les quantités de métaux solubilisés.

Le traitement graphique des extractions sélectives de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, et Zn pour les trois types de cendres, est fourni en annexe 2e. La figure 3-1 donne la distribution (% cumulé) des différents métaux extraits dans les fractions successives, pour les valeurs moyennes de la cendre-mélange. La méthode utilisée est l'application directe d'une méthode d'analyse des métaux traces dans les sédiments, pour un matériau en équilibre cinétique avec l'eau (Méthode utilisée au laboratoire d'après Tessier *et al.*, 1979). Le matériau étudié est sec, avec des interactions matrice-métal peu connues. Les résultats obtenus par l'extraction sélective sont indicatifs du degré de liaison des métaux avec la matrice, et permettent une spéciation approximative.

La fraction 1 (F1) donne la quantité de métal échangé par  $MgCl_2$ , c'est à dire les métaux sous forme ionique adsorbés à la surface des cendres. Seul le Cd, ainsi que le Cr et le Pb dans une proportion moindre, font montre d'un tel comportement.

La fraction 2 (F2) décrit la fraction complexée aux carbonates; elle donne une bonne approximation du potentiel de solubilisation des métaux dans l'environnement (Sawell *et al.*, 1986). Elle est issue de la réaction, en milieu aqueux, des espèces condensées à la surface des cendres, solubles en milieu acide en présence de l'acide acétique (complexant faible des métaux).

On retrouve dans cette fraction les métaux considérés comme des métaux de surface (cf. I-C- Caractéristiques physico-chimiques et comportement des éléments pendant la combustion) lors de l'analyse des résultats des digestions: 74% du Cd et 74% du Zn sont disponibles à cette étape, ainsi que 39% du Pb.

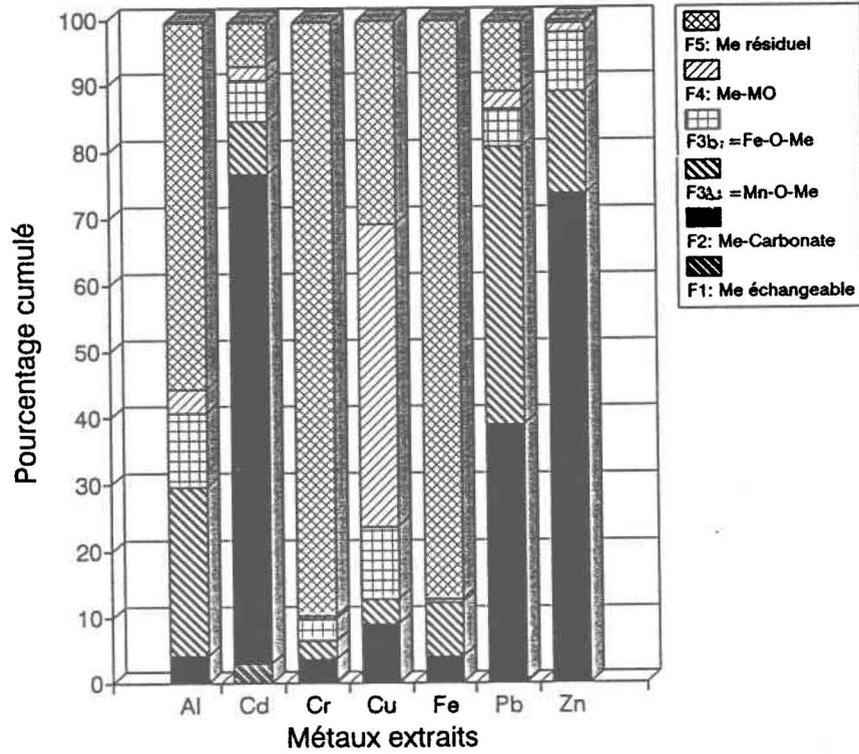


Figure 3-1: résultat de l'extraction sélective des métaux pour la cendre-mélange.

Les fractions suivantes, jusqu'à la cinquième, décrivent les métaux de surface qui ne sont disponibles que dans des conditions d'extraction particulières. Les fractions 3a et 3b (F3a et F3b) sont obtenues par réduction des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn en milieu acide. Ces deux étapes d'extraction sont adaptées au Fe et au Mn dont la forme réduite est plus soluble que la forme oxydée sous laquelle ils se trouvent, en partie, dans les sédiments. Cependant, ces étapes ne permettent pas, dans nos échantillons, la dissolution d'une grande quantité de Fe. Les conditions d'expérience ne seraient pas assez réductrices, et sous-estimeraient la quantité de métaux liés aux oxydes de Fe (Kirby et Rimstidt, 1993). Un métal très réducteur comme l'Al peut se trouver solubilisé lors de ces étapes non pas grâce à la réduction de ses formes oxydées, mais plutôt grâce à la solubilisation des oxydes attaquables en milieu acide (Encyclopaedia Universalis, 1989a).

La fraction 4 (F4) est issue d'une oxydation qui permet de libérer les métaux complexés à la matrice organique. Les matériaux étudiés sont issus d'une combustion à 900°C; ils contiennent *a priori* peu de matière organique résiduelle. Les conditions oxydantes d'extraction de la fraction 4 devraient aussi permettre de mettre en évidence certains métaux présents sous forme réduite, et facilement oxydables. Le Cu est celui des métaux dont la plus grande proportion est extraite dans la fraction 4 (50%).

La fraction 5 (F5) est obtenue après une digestion de la matrice qui libère les métaux résiduels qui sont inclus dans la structure cristalline. Les métaux qui ont un comportement de matrice auront leur plus fort pourcentage dans les dernières fractions. Le cas du Cr avec 90% du métal extrait à la dernière étape est caractéristique. Le Fe est également extrait en majorité (87%) dans cette fraction, sans doute parce que les fractions 3a et 3b ne sont pas adaptées à la dissolution des oxydes de Fe présents dans la cendre-mélange (Kirby et Rimstidt, 1993). L'Al, présent à 57%, est issu des diverses formes sous lesquelles il est associé avec la silice (*id.*).

Le Cd et le Zn sont donc caractérisés par un comportement de classe II, le Chrome en classe I, en accord avec les modifications de Calhill et Newland (1982) à la classification de Klein *et al.* (1975). Le Pb n'est pas suffisamment insoluble pour être placé en classe I. Il est cependant

impossible de définir des classes strictes au vu des résultats pris sur des cendres particulières car le comportement des métaux est dépendant de la température de combustion des ordures, de la composition de celles-ci, et de la forme sous laquelle sont les métaux dans les déchets (Clapp *et al.*, 1988). La variabilité des résultats d'extraction sélective observée par Sawell *et al.* (1986) pour de la chaux usée le confirme.

### III-C-2- L'EXTRACTION SÉLECTIVE COMPARÉE AU TEST DE LIXIVIATION

Les résultats du test de lixiviation effectué sur les cendres-mélanges fournit des résultats bien en deçà des résultats obtenus lors de l'extraction sélective pour caractériser les métaux échangeables, acido-solubles et complexables (Fractions F1 et F2). Les concentrations de Cd, Cr, Pb et Zn dans la solution du test de lixiviation sont 0.06, 2.5, 3.2, et 287 mg/l respectivement. Dans la fraction F2 de l'extraction sélective, les concentrations des mêmes métaux sont 6.3, 2.3, 174, et 489 mg/l. Les résultats de l'extraction sélective paraissent plus adéquats pour estimer la quantité de métaux disponibles à une solubilisation dans un milieu de lixiviation naturelle (Bridle *et al.*, 1987; Kirby et Rimstidt, 1993; Sawell *et al.*, 1986). Le phénomène est principalement dû au fait que la capacité tampon de la solution normalisée du test de lixiviation n'est pas suffisamment forte pour maintenir à 4.5. Lors de l'extraction sélective, la quantité d'acide acétique ajoutée est de  $8 \cdot 10^{-3}$  M par gramme de cendre alors que lors du test de lixiviation, seulement  $8.2 \cdot 10^{-4}$  M/g d'acide acétique et  $4.5 \cdot 10^{-4}$  M/g d'acétate de sodium sont utilisés pour la réaction.

Les résultats complets de l'extraction sélective seront utilisés lors de la discussion des résultats des différents essais, comme un indicateur de la spéciation des différents métaux. En utilisant ces résultats, il est possible d'estimer si les métaux solubilisés dans les conditions d'expérimentation sont ceux qu'on désire enlever (métaux échangeables, acido-solubles), ou si les conditions d'expérience permettent de dissoudre des métaux peu disponibles aux conditions naturelles de lixiviation (métaux associés aux oxydes non solubles, métaux réduits).

### III-D- SOLUBILISATION DES MÉTAUX ET ELEMENTS DANS L'EAU, EN PHASE BASIQUE.

#### III-D-1- LA MISE EN SOLUTION.

Les résultats pour le Pb, le Zn et le S sont donnés en annexe 4. La figure 3-2 (issu de l'annexe 4a) donne le comportement du Pb, du Zn et du S total dissous au cours du temps, à 10 % de solides totaux pour la chaux usée, les cendres volantes et le mélange. La concentration de ces éléments en solution est très importante dès le contact de l'eau avec le matériau. La figure 3-2 montre que 105 mg/l de Pb (34 % du Pb total), issus de la chaux, sont solubilisés dès la mise en eau. Cette concentration indique que la majeure partie du Pb solubilisé en phase basique, à partir du mélange, est issue de la chaux usée puisque les cendres volantes ne solubilisent que 3.4 % de leur Pb avec 8.2 mg/l. La tendance, en proportion moindre, est la même pour le Zn avec 5.3 % du métal solubilisé à partir de la chaux, contre 0.03 % à partir des cendres volantes. Le S total est présent en très grande quantité au moment de la mise en eau de la chaux usée et du mélange ( $\approx 2000$  mg/l); dans le cas des cendres volantes, la concentration est quatre fois moindre (500 mg/l).

Il est possible que la solubilité des métaux, durant les premières minutes de mise en eau, dépende uniquement du fait qu'ils sont condensés, à la surface des cendres, sous forme de sels solubles. Ce sont les métaux de "surface" tant par leur mode de formation sur les cendres que par leur facilité à se solubiliser. Les résultats des digestions et des extractions sélectives prévoient que le Cd, le Pb et le Zn fassent partie de cette catégorie. La mise en eau permettrait aux métaux qui peuvent former des complexes avec les ions hydroxydes ou les carbonates à ce pH, de demeurer en solution. Cette hypothèse permet d'expliquer l'absence du Cd lors de la mise en solution puisque ce métal ne présente pas une solubilité théorique importante en phase basique (Couillard et Mercier, 1992).

La chaux usée doit permettre d'éviter les émanations acides en retenant la majorité du  $\text{SO}_2$  contenu dans les fumées de l'incinérateur (PEENI, 1991), ce qui explique la forte concentration de S obtenue à la mise en eau du matériau. En supposant que la chaux réagisse au moment de sa pulvérisation avec une fumée sursaturée en eau, elle neutraliserait le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui se serait formé dans les microgouttes, à partir du  $\text{SO}_2$  (Urone et Schroeder, 1978). Avec le même type de mécanisme, on

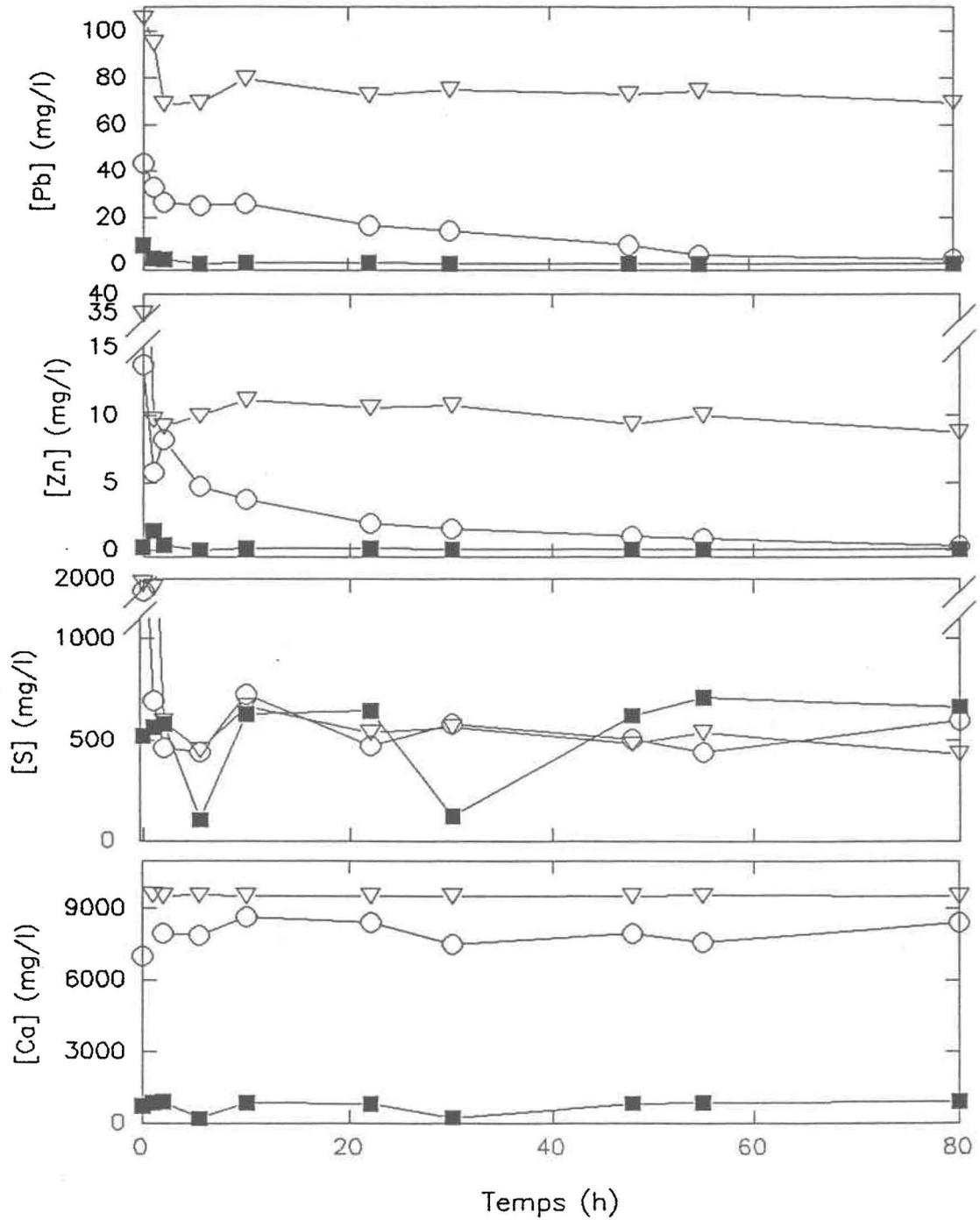
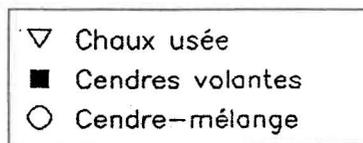


Figure 3-2: évolution des espèces en solution au cours du temps pour les trois types de cendres (10% de solides totaux).



pense à la formation de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaCl}_2$ , aux dépens de la chaux, lors du processus de neutralisation des "gaz" acides.

Après deux heures, les concentrations en solution sont stables pour la chaux (70 mg/l Pb et 10 mg/l Zn) et les cendres volantes (0.4 mg/l Pb et 0.1 mg/l Zn). Ces derniers résultats sont proches de la limite de détection pour les mesures en absorption atomique à la flamme. Ils sont cependant indicatifs de la présence des deux métaux en solution. Le mélange, par contre, voit les concentrations du Pb et du Zn diminuer progressivement jusqu'à 25 mg/l et 3.7 mg/l respectivement. La diminution de la concentration de S en solution est aussi rapide que celle des deux métaux présents. La concentration semble se stabiliser après deux heures, à la même valeur pour les trois types de cendres. Le résultat obtenu à 5 h, dans le cas des cendres volantes, peut être considéré comme une erreur analytique. Dans le cas des cendres volantes, la concentration est plus faible au début de l'expérience (520 mg/l) et elle semble augmenter au cours du temps, pour atteindre 650 à 700 mg/l. Les conditions de POR ( $E \approx 0$ ) et de pH ( $\text{pH} \approx 12$ ) du milieu suggèrent que tout le S en solution, dans des conditions d'équilibre, devrait être sous forme de sulfates (Lindsay, 1978). Tout au long de l'expérience, la concentration de Ca, dans les trois milieux, reste quasi-constante (9000 mg/l pour la chaux usée, 8000 mg/l pour la cendre-mélange, et 800 mg/l pour les cendres volantes).

La forte baisse des quantités de métaux solubilisées correspondrait à une redistribution des espèces en solution, avec des recombinaisons, et la formation de solides dont la cinétique de formation est rapide. Pour vérifier cette hypothèse, il a été procédé à des modélisations en utilisant les concentrations totales des différentes espèces analysées dans la solution avec la cendre-mélange, au temps  $t = 0$ . Les espèces pris en compte, dans les calculs sont: Pb, Zn, Ca, S ( $\text{SO}_4^{2-}$ ),  $\text{CO}_3^{2-}$  (obtenu lors d'autres expériences à 10% ST, ou calculé dans l'hypothèse d'un système ouvert),  $\text{Cl}^-$  (obtenu lors d'autres expériences à 10 % de ST). Les résultats d'une modélisation en système ouvert indiquent que la majorité du Pb et du Zn devraient se trouver sous forme des carbonatocomplexes:  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  et  $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ . Cependant, cette modélisation calcule une concentration théorique de carbonates en solution (83.2 M) qui n'est pas celle qu'on observe ( $3 \times 10^{-3}$ ). Elle permet cependant de mettre en

évidence que la complexation des deux métaux par  $\text{CO}_3^{2-}$  peut être responsable de la solubilisation quand la concentration de cette espèce est élevée.

En envisageant un système fermé, avec des concentrations de carbonates analysées en solution, la quasi totalité des deux métaux est supposée précipiter sous forme de  $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ . Les espèces responsables de la solubilité du Pb sont  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  et  $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$ . Les mêmes hydroxocomplexes sont responsables de la solubilité du Zn. La diminution progressive des métaux en solution serait donc probablement due à la précipitation lente des hydroxydes de métaux. Cette hypothèse permettrait aussi d'expliquer la diminution progressive du pH par la consommation des ion  $\text{OH}^-$  à mesure que se forme le précipité. Kirby et Rimstidt (1993) considèrent la surface des cendres comme susceptible d'adsorber les métaux grâce à la présence d'oxydes. Le pH de la solution (11.8) laisse penser que la majorité des groupements hydroxyls des oxydes de surface des cendres seraient déprotonés (Tessier, 1990-1991), permettant d'envisager l'adsorption des cations métalliques présents en solution.

Les résultats de cette modélisation présentent le Ca à 48% sous forme ionique, à 40% sous forme de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et 1.7% sous forme de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ); 94% des sulfates sont précipités sous forme de gypse, et  $\text{CaSO}_4(\text{s})$ . Lorsqu'on n'envisage pas le gypse comme solide possible, c'est  $\text{CaSO}_4$  qui précipite. La stabilité des concentrations de Ca peuvent indiquer que le Ca est saturé en solution par rapport aux différents solides issus de la chaux usée (éventuellement  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaSO}_4$ ). Parmi les composés susceptibles de se former ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) pendant la neutralisation des gaz acides, le carbonate de calcium a la plus faible solubilité. A l'inverse, la solubilité de  $\text{CaCl}_2$  est très importante (74.5 g/100 cc (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1987-1988)).

Les concentrations en métaux obtenues dans la solution contenant la chaux usée, ainsi que leur stabilité et celle du pH après 2 h de contact, ne permettent pas d'envisager le même mécanisme (adsorption ou précipitation progressive) que dans le cas de la cendre-mélange. On se contentera de

supposer la solubilisation due aux carbonates, bien qu'aucune analyse de ces composés en solution ne vienne valider l'hypothèse.

L'évolution du POR et du pH au cours de l'expérience de mise en eau est donnée à la figure 3-3. Les valeurs de POR avant 20 h de contact sont des valeurs moyennes. En effet, le POR varie constamment entre des valeurs extrêmes durant les premières heures de l'expérience, avec des amplitudes de variation atteignant 100 mV. Ces variations peuvent être dues à la mise en eau de nombreuses espèces électro-actives, sur un matériau dont la distribution en composés solides n'est pas régulière. Différentes réactions d'oxydo-réduction indépendantes s'engagent jusqu'à consommation des espèces engagées dans la réaction. Le potentiel apparent de la solution sera fonction du potentiel normal des espèces impliquées dans les réactions d'oxydo-réduction, ainsi que de la concentration des ions en solution qui participent aux réactions. L'évolution du POR se fera en fonction de la consommation des différents composés et ions impliqués dans la réaction. Dans la phase de stabilité, un équilibre s'est engagé, peut-être entre l'oxygène dissous et une espèce réductrice majoritaire dans le milieu. L'évolution progresse vers une oxydation de la solution.

Bien que les métaux soient en concentration comparable dans les cendres volantes et la chaux usée, et bien qu'ils se distribuent, de la même façon, dans les différentes fractions de l'extraction sélective, les métaux paraissent 10 fois plus disponibles dans la chaux que dans les cendres. Dans le cas des problèmes de disposition des différents types de cendres et de la chaux usée, il apparaît peu recommandable de conseiller une disposition de la chaux usée à part des cendres volantes puisque les espèces présentes, lors d'une mise en eau de la chaux usée, permettent une grande solubilité du Pb et du Zn. Ces deux métaux ne sont pas insolubilisés progressivement comme dans le cas du mélange.

L'important lors des lavages basiques de la cendre-mélange est donc de favoriser une bonne décantation et un temps de contact très faible. Le temps de contact faible permet de soutirer le Pb

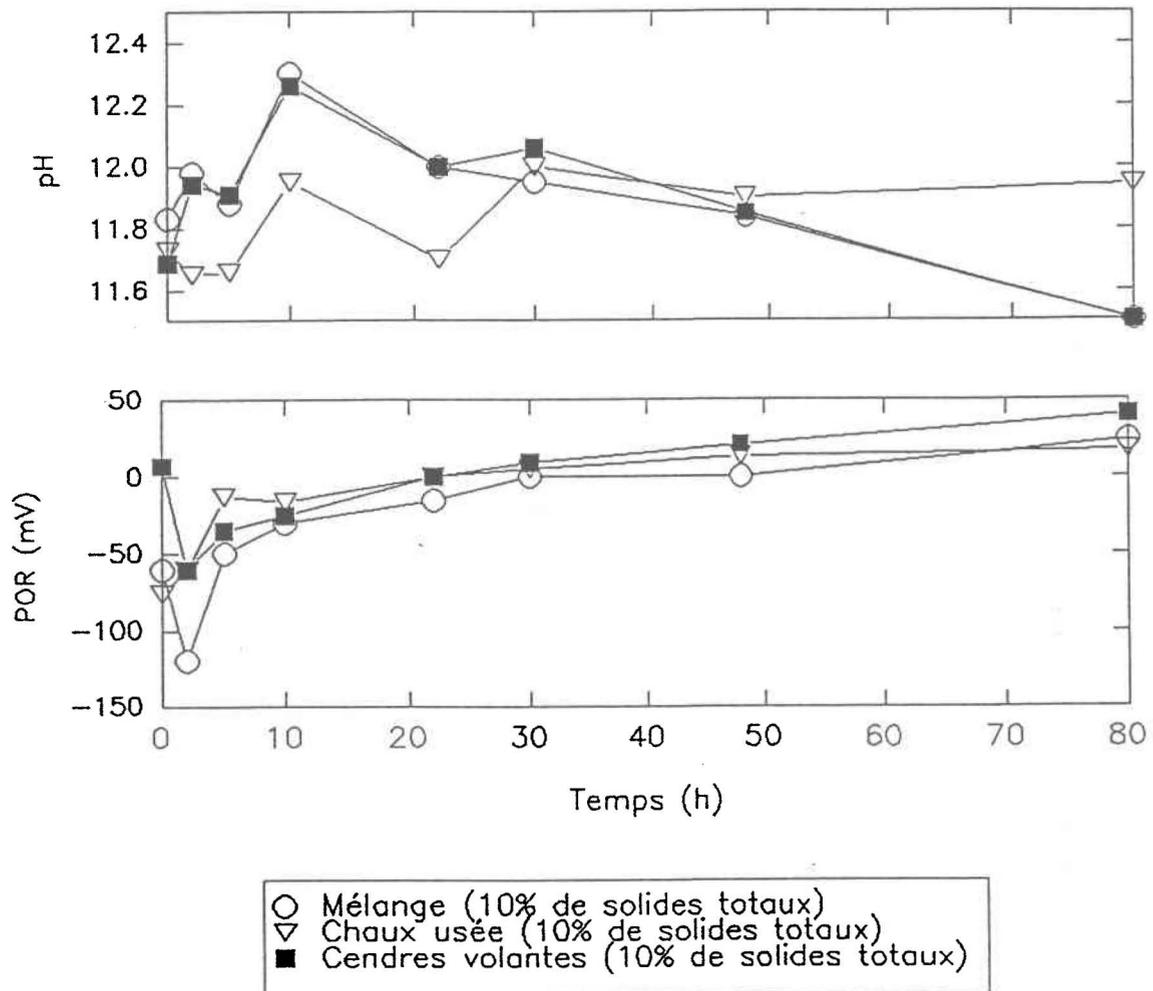


Figure 3-3: évolution du POR et du pH avec le temps (expérience de mise en solution).

dissous avant que tous les équilibres de précipitation soient atteints. Une bonne décantation simultanée permettrait l'enlèvement de la majorité du Pb solubilisé, sans avoir recours à la filtration complète du mélange. Afin d'accroître les quantités de Pb solubilisées en phase basique, il aurait été intéressant d'essayer un procédé en colonne afin de tester l'efficacité d'un lavage en continu. Une telle méthode permettrait de profiter encore mieux de la solubilité importante dont le Pb fait preuve dans les premières minutes de mise en eau.

### III-D-2- LES LAVAGES SUCCESSIFS.

Un lavage consiste en un contact bref de l'eau avec la cendre-mélange par retournements successifs de l'erlenmeyer, suivi d'une décantation d'une demi-heure. Celle-ci permet en moyenne de soutirer trois quarts, cinq huitièmes et la moitié du volume total de l'échantillon mis en eau par l'enlèvement du surnageant, pour des concentrations en solides totaux de 10, 15 et 20% respectivement.

Les concentrations de chlorures trouvées dans les surnageants des trois lavages de la cendre-mélange (10% de ST) sont de l'ordre de 14 000 mg/l (0.4 mol/l); elles diminuent à 5 000 mg/l (0.146 mol/l) lors du premier lavage, puis à 1 600 mg/l (0.046 mol/l) lors du second lavage. Lors des modélisations effectuées au chapitre précédent, c'est la valeur de 0.4 mol/l qui est utilisée pour le Cl. Les résultats des calculs indiquent que la majorité du Cl est sous forme ionique en solution; il ne participe aux équilibres avec les autres espèces envisagées en solution que de façon marginale. Dans le cas d'espèces solides qui contiendraient Cl, les indices de saturation calculées par la modélisation indiquent une sous-saturation des solutions. Les concentrations retrouvées lors d'un lavage seraient donc à peu près équivalentes à la dilution de la quantité laissée lors du lavage précédent.

La figure 3-4 donne les quantités de Pb enlevées, rapportées à la masse de cendre mise en eau, pour différentes concentrations de solides totaux, au cours des lavages successifs. La solubilisation du

Pb lors des lavages successifs est à peu près équivalente, que le mélange soit à 10, 15 ou 20% de solides totaux. L'amélioration apparente de la solubilité à 20% de ST peut être due à des variations de temps de contact lors de la manipulation puisqu'il a été montré (voir figure 3-2) que les concentrations de Pb solubilisées baissaient rapidement lors des premières minutes de mise en eau.

La figure 3-5 donne le résultat comparé des différentes acidifications des cendres-mélange en fonction des lavages. Aucune diminution notable de la capacité de neutralisation d'acide n'est amenée par les lavages successifs. Les quantités de  $H_2SO_4$  nécessaires à l'acidification sont équivalentes dans tous les cas, et ce malgré la perte de matière occasionnée par les mises en solution. En effet, après 4 lavages, 30% de la masse totale introduite au départ est passée en solution. Le solide sert donc de "réservoir de basicité" puisqu'il est composé pour 1/3 de chaux partiellement neutralisée et pour 2/3 de cendres volantes principalement constituées d'oxydes. Theis et Gardner (1992) envisagent des réactions d'oxydo-réduction entre les oxydes de Fe(II) et de Mn composant la cendre, lors d'un lavage de cendres volantes en colonne. Ces réactions impliqueraient une consommation d'ions  $H^+$  et seraient, en partie, responsables de la basicité du matériau.

C'est la concentration à 20% de solides totaux qui sera utilisée lors des essais puisqu'elle permet de solubiliser une grande quantité de Pb avec la même efficacité qu'un lavage à 10% de solides totaux. Les lavages successifs serviront surtout à solubiliser le maximum de Pb lors d'un lavage basique, et non pas à diminuer les quantités d'acide sulfurique nécessaires à abaisser le pH des solutions.

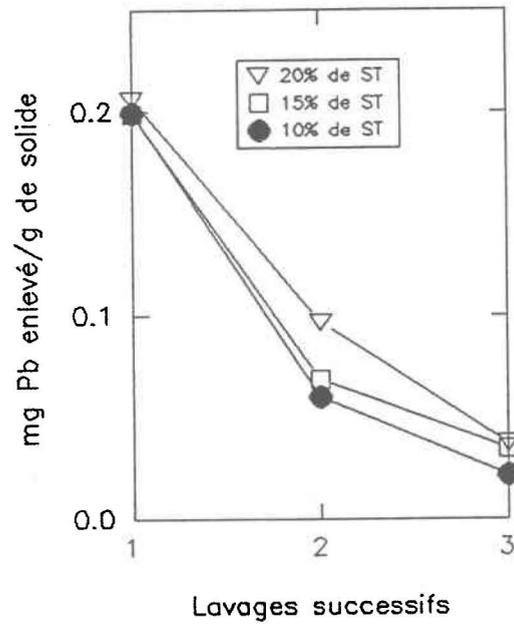


Figure 3-4 : Pb enlevé au cours des lavages successifs en fonction du pourcentage de solides totaux (cendre-mélange).

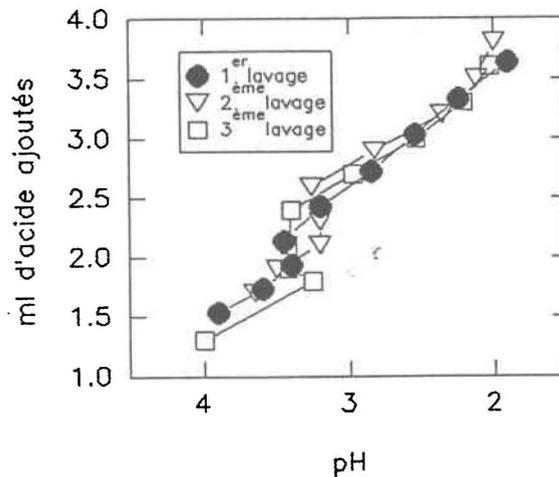


Figure 3-5: acidification par  $H_2SO_4$  concentré de cendre-mélange à 10% de solides totaux après 1, 2 et 3. lavages.

### III-E- RÉPONSE DES MÉTAUX LOURDS, DU Ca ET DU S AUX DIFFÉRENTS MILIEUX DE SOLUBILISATION DES PLANS D'EXPÉRIENCE.

#### III-E-1- THÉORIE DU Pb EN PHASE ACIDE.

Les figures 3-6 et 3-7 donnent la solubilité du Pb en fonction du pH. Les calculs ayant conduit à ces figures sont donnés en annexe 3. Ces graphiques ont été effectués avec des concentrations estimées de  $\text{SO}_4^{2-}$  en solution, dans des conditions théoriques de dilution infinie alors que le milieu réactionnel présente une force ionique importante. Les résultats sont donc indicatifs du comportement des espèces en solution. Sur ces figures, le  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  contrôle la solubilité du Pb dans la phase acide. La solubilisation du Pb est possible grâce à la formation de chlorocomplexes et de sulfato-complexes. Les deux diagrammes montrent l'évolution du Pb dans le cas où les concentrations de sulfates en solution varient de 0.02 M à 0.2 M, avec une concentration 1N de chlorures en solution. La concentration de  $\text{Pb}^{2+}$  en solution est inversement proportionnelle à la concentration en  $\text{SO}_4^{2-}$  dissous (voir annexe 3). La concentration de sulfato-complexe de Pb en solution est théoriquement constante à mesure que le pH diminue, ne dépendant que des valeurs des constantes d'équilibre et de  $[\text{Pb}^{2+}]$  (annexe 3). La concentration de chlorocomplexe dépend du  $\text{Pb}^{2+}$  rendu disponible par le produit de solubilité de l'espèce  $\text{Pb}(\text{SO}_4)(\text{s})$ , et de la concentration en  $\text{Cl}^-$  de la solution (annexe 3). La seule possibilité d'augmenter la quantité des espèces solubles du Pb dans le milieu, paraît être d'ajouter du  $\text{Cl}^-$  afin de former des chlorocomplexes solubles, ou de diminuer la concentration de sulfates en solution. Théoriquement, ajouter dix fois plus de chlorures a la même répercussion que de diminuer la concentration de sulfates dix fois. Les plans d'expérience devaient vérifier cette hypothèse théorique.

#### III-E-2- DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Le résultat des analyses des plans d'expérience sont fournis aux annexes 5a et 5b. Les explications et justifications du traitement mathématique qui est appliqué à ces résultats sont données en Annexe 5c.

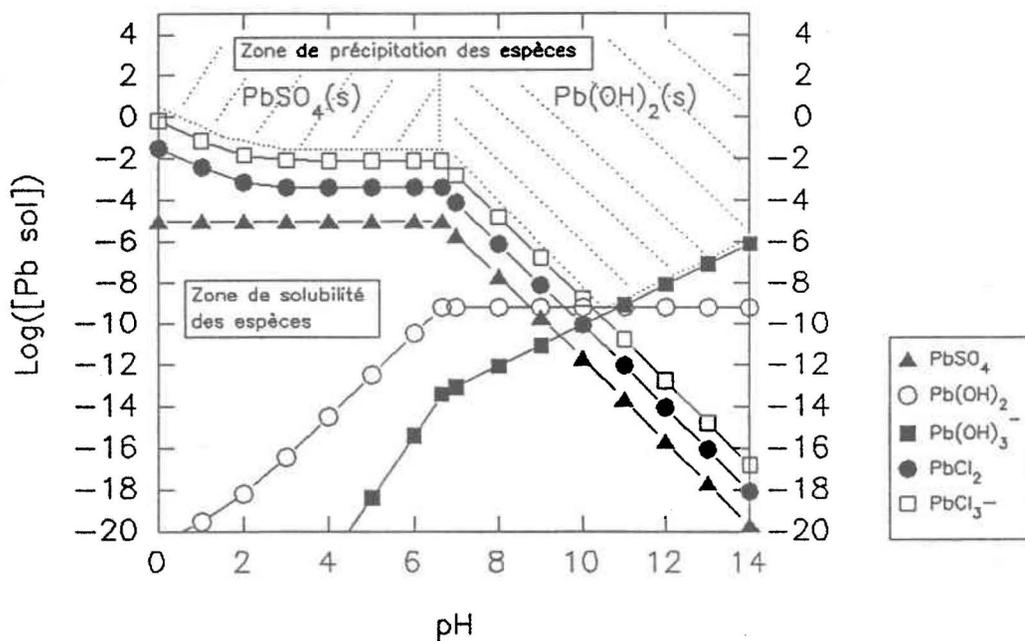


Figure 3-6 : diagramme théorique de solubilité du Pb  
lorsque  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.02 \text{ M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$

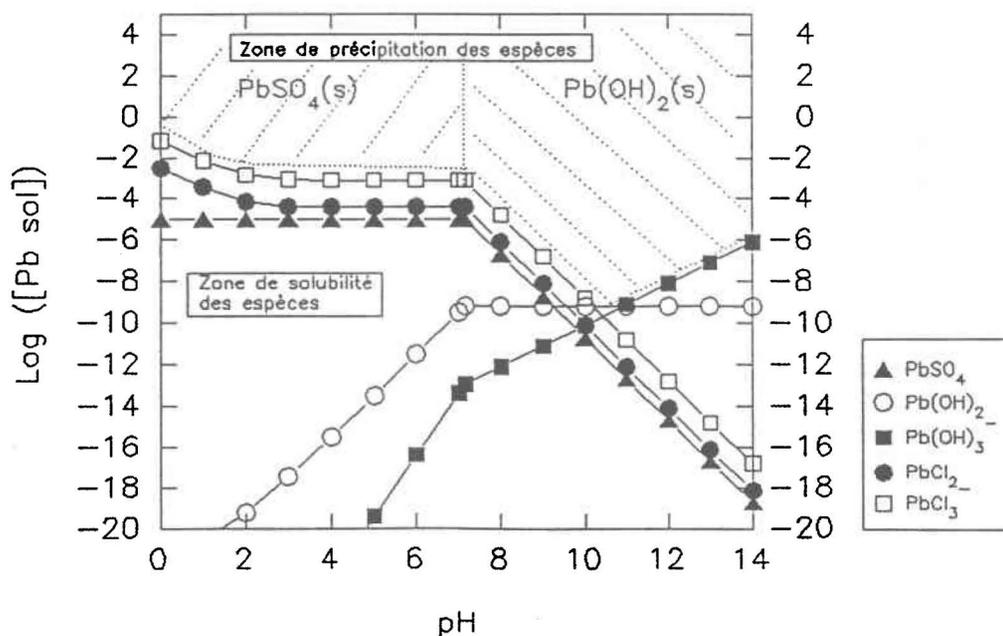


Figure 3-7 : diagramme théorique de solubilité du Pb  
lorsque  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.2 \text{ M}$  et  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$

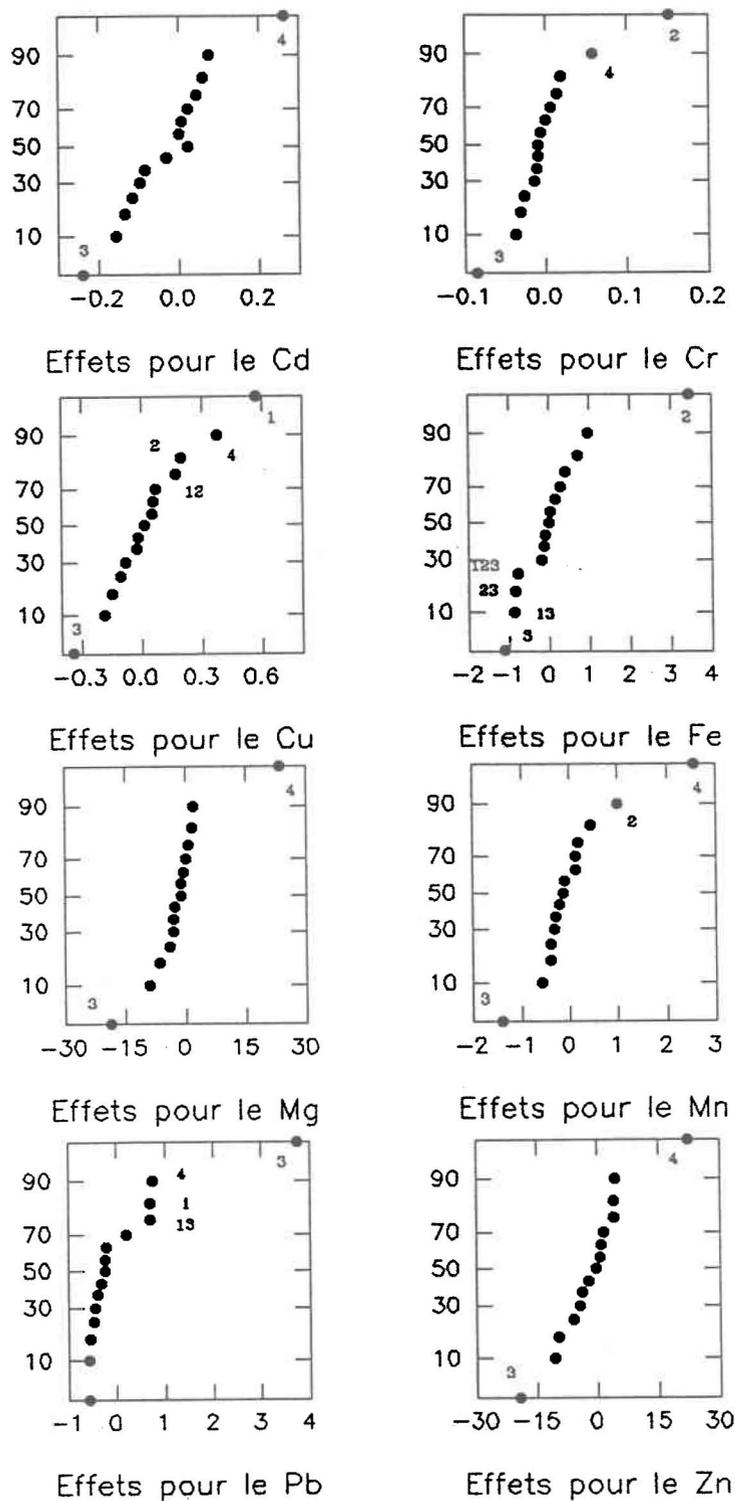
Les variables ainsi que les deux niveaux testés dans chaque plan d'expérience sont rappelés au tableau 3-2

Tableau 3-2 : rappel des conditions des plans d'expériences.

Plan 2 <sup>4</sup>		Plan 2 <sup>3</sup>	
Variables	Niveaux	Variables	Niveaux
1 = POR	- = 400mV + = 500mV	1 = % sol totaux	- = 5 % + = 10 %
2 = pH	- = 3.5 + = 2.5	2 = [FeCl <sub>3</sub> ]	- = pas + = 0.5 ml/12g
3 = [NaCl]	- = 0 + = 1 M	3 = [NaCl]	- = 0 + = 1 M
4 = Décantation	- = pas + = déc		

Comme on désire connaître l'effet du passage de 5 à 10% de ST sur la saturation possible des solutions et la solubilisation des différents métaux, les valeurs obtenues pour la variable 1 du plan 2<sup>3</sup> à 5% ont été multipliées par 2 afin de fournir l'équivalence au 10 %. La figure 3-8 donne les résultats du plan 2<sup>4</sup> pour les métaux. Seuls les effets significatifs ont été identifiés sur les figures. Les effets positifs sont ceux qui améliorent les quantités solubilisées, les effets négatifs les diminuent. Tous les effets, significatifs ou pas, sont distribués autour du 0 (pas d'effet) et ne sont significatifs que lorsqu'ils s'éloignent de l'alignement caractéristique d'une distribution normale.

La première variable (POR) n'a d'effet positif que sur le Cu, et d'une façon moins importante sur le Pb. Les Cr, Fe et Mn sont sensibles à la diminution du pH (effet 2). Le Pb est le seul métal pour lequel l'ajout de NaCl a un effet positif (effet 3) remarquable. Les autres métaux voient leur quantité totale solubilisée diminuer lors de cet ajout. Tous les métaux, excepté le Fe, sont sensibles à la décantation par laquelle on voulait tester l'impact de l'enlèvement des sulfates sur la solubilité du Pb. La décantation permet d'effectuer une deuxième solubilisation des métaux, en favorisant la



Les annotations correspondent aux effets principaux et effets d'interaction double et triple (voir annexe 5c)

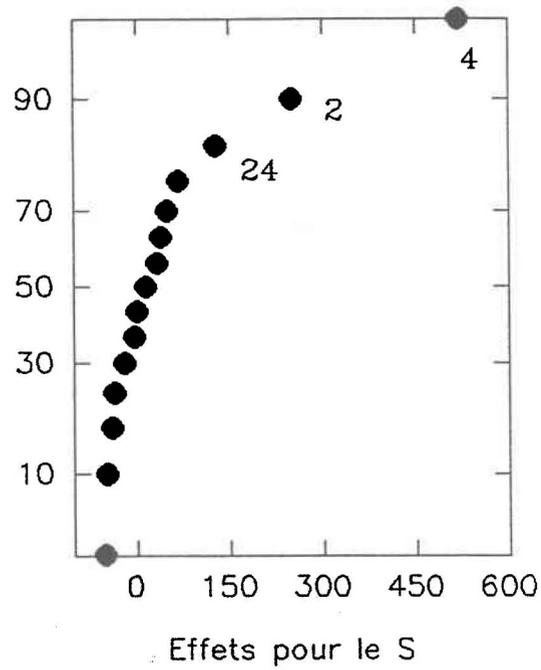
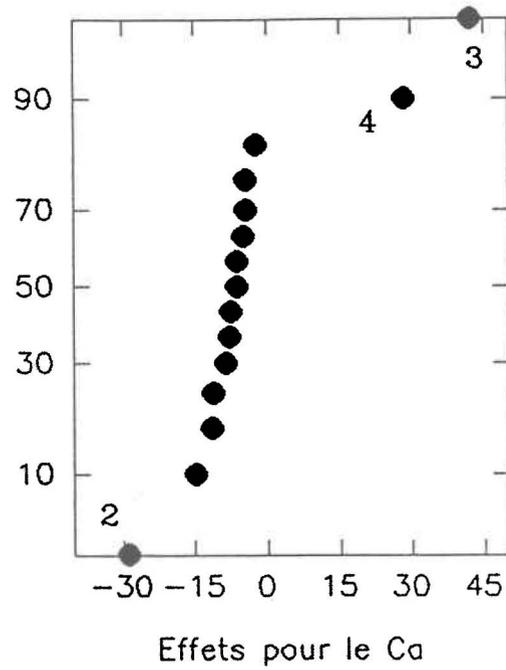
Figure 3-8 : Résultats du plan 2<sup>4</sup> : effets pour les métaux.

désaturation de la solution dans le cas où la solubilité des espèces est contrôlée par un solide dont l'anion serait présent en quantité lors de la première mise en eau en milieu acide. Elle permet également d'aller chercher les métaux solubilisés qui n'ont pas été enlevés lors de la décantation précédente. Ces hypothèses seront ré-examinées lors de l'étude du plan suivant, puis lors des essais complets d'enlèvement des métaux (III-H- Les essais et le test de lixiviation).

La figure 3-9 donne le résultat du plan pour le S et le Ca. Dans le cas du Ca, l'acidification semble diminuer la solubilité de l'ion (effet 2 négatif) alors que l'ajout d'acide devrait contribuer à la transformation du carbonate de calcium résiduel en sulfate de calcium qui est plus soluble. L'examen du comportement du S permet de bien visualiser le traitement graphique des plans d'expérience. Les variables 2 et 4 sont influentes, ainsi que la combinaison des deux. L'ajout d'acide sous forme de  $H_2SO_4$  ne peut qu'augmenter les quantités de S en solution par formation de sulfato-complexes et la décantation permet l'enlèvement cumulé des sulfates complexés et re-dissous lors de la remise en eau. Pour le plan 2<sup>3</sup>, les conditions fixées du potentiel d'oxydo-réduction et de pH ont été choisies surtout d'après les résultats obtenus pour le Pb lors du plan 2<sup>4</sup>. Le pH a été fixé à sa valeur la plus haute (la variable 2 n'ayant pas d'effet) et le potentiel d'oxydo-réduction à 500 mV puisque la variable 3 (POR) dans le plan 2<sup>4</sup> avait un effet significatif sur les quantités de Pb solubilisées.

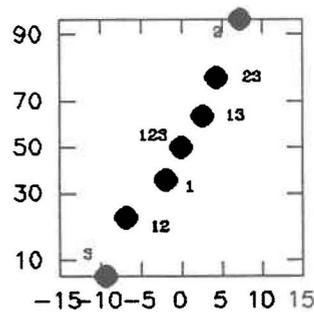
La lecture graphique (Figure 3-10) des résultats du plan 2<sup>3</sup> est moins évidente car les effets sont distribués sur une échelle de probabilité moindre. On peut cependant remarquer des tendances qui viennent confirmer les résultats du plan 2<sup>4</sup>. La 1<sup>ère</sup> variable (% solides totaux) avait été choisie pour vérifier la saturation des espèces en solution, en faisant passer les solides totaux de 5 à 10%. L'effet 1 est négatif pour le Cu et paraît désavantageux pour le Cr et le Fe. Pour certains métaux, il pourrait y avoir un phénomène de saturation des solutions dès que les teneurs en solides totaux atteignent 10%.

L'ajout de  $FeCl_3$  (effet 2) était effectué pour améliorer la décantation. L'effet est observé pour les mêmes métaux que précédemment. L'effet 2 pour le Fe est important et bien "lisible" mais c'est un artefact dû aux quantités de  $FeCl_3$  ajoutées en solution. Un effet négatif d'interaction double est

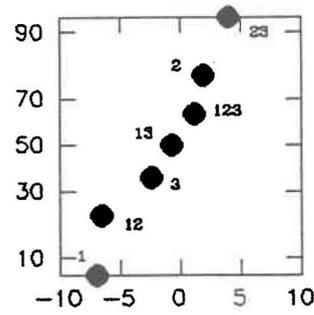


Les annotations correspondent aux effets principaux et effets d'interaction double et triple (voir annexe 5c)

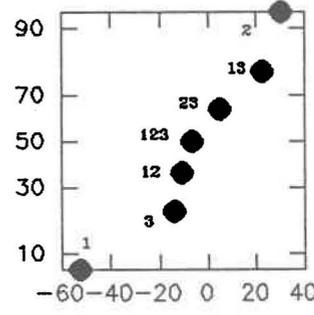
Figure 3-9: résultats du plan  $2^4$ : effets pour les éléments S et Ca.



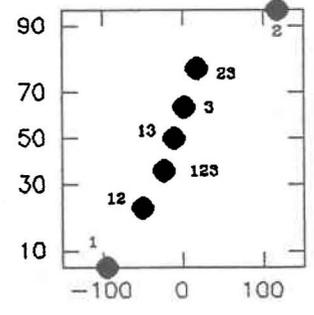
Effets pour le Cd



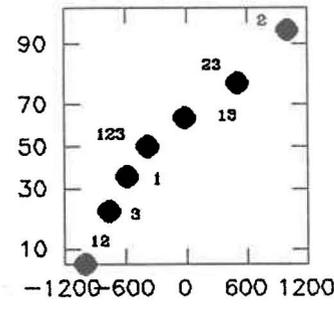
Effets pour le Cr



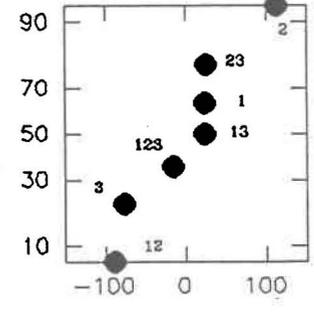
Effets pour le Cu



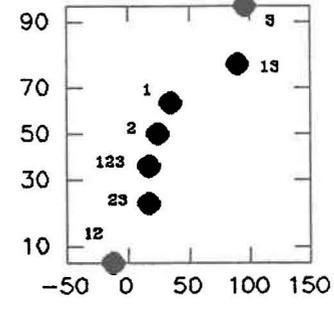
Effets pour le Fe



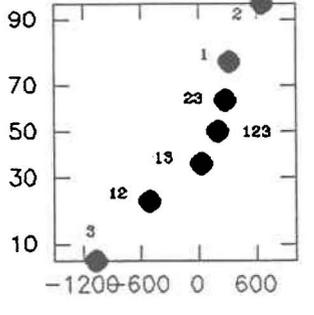
Effets pour le Mg



Effets pour le Mn



Effets pour le Pb



Effets pour le Zn

Les annotations correspondent aux effets principaux et effets d'interaction double et triple (voir annexe 5c)

Figure 3-10 : Résultats du plan 2<sup>3</sup> : effets pour les métaux.

observé dans le cas du Mg et du Mn, pour la combinaison de 10% de solides totaux et ajout de  $\text{FeCl}_3$ . Les réactions du Cd et du Zn à la troisième variable (ajout de NaCl) sont assez négatives, mais ce comportement n'est pas général à tous les métaux, comme précédemment. Le cas du Pb reste marginal par sa réaction positive à l'ajout de sel (NaCl). Il existe aussi un effet d'interaction double (13) entre le pourcentage de solides totaux et l'ajout de NaCl qui peut être simplement dû à la grande quantité de chlorures contenu dans les cendres elles mêmes et qui produit un effet additif sur la solubilisation.

Tant pour le plan 2<sup>4</sup> que pour le plan 2<sup>3</sup>, les variables testées dans l'optique d'une amélioration de la solubilisation du Pb (ajout de NaCl, décantation pour l'enlèvement des sulfates) se sont avérées positives pour ce métal. Les résultats obtenus sont issus d'expériences avec des temps de contact faibles qui ne sont pas représentatifs de réactions à l'équilibre. Si la cinétique des réactions de solubilisation est lente, un temps de contact faible pose problème. Si au contraire ce sont les cinétiques de précipitation des solides qui sont lentes, les conditions sont optimales quand le temps de contact est faible. La cinétique des réactions en phase basique sera observée lors des différents essais.

### III-F- LES ESSAIS BIOLOGIQUES.

#### III-F-1- ACCLIMATATION DES SOUCHES AUX CENDRES.

Les essais de solubilisation des métaux par les bactéries ont débuté par une tentative d'adaptation de souches au substrat que pouvait représenter les cendres. Les souches de *Thiobacillus ferrooxidans* utilisées ont été prélevées dans des cultures acclimatées aux sédiments (Couillard *et al.*, 1992). Ces microorganismes peuvent, sur un matériau comme les sédiments, abaisser le pH de 5 à 2.5 et porter le potentiel d'oxydo-réduction d'un mélange à 2.0% de solides totaux aux environs de 600 mV.

Les acclimations des souches aux cendres ne se sont pas avérées concluantes. Plus on ajoutait de cendre-mélange, plus les organismes faiblissaient: le pH augmentait progressivement et le POR n'a jamais dépassé 450 mV. Il est difficile de savoir sans expériences complémentaires si la

difficulté à acclimater les souches tient à la toxicité cumulée des métaux et des sels ajoutés, ou à un manque de nutriments après épuisement des formes d'azote et de phosphore disponibles dans les sédiments de départ.

### III-F-2- ESSAIS DE SOLUBILISATION BIOLOGIQUE DES MÉTAUX DANS LES CENDRES.

Lors des essais de solubilisation biologique des métaux, les bactéries utilisées étaient acclimatées aux sédiments afin de travailler avec une souche qui n'avait pas subi de toxicité cumulée due aux métaux et aux sels. Cependant, l'expérience n'a pas donné de résultat probant. Au moment de l'ajout, l'inoculum avait un pH de 2.3 et un POR de 640 mV, synonyme d'une bonne activité bactérienne. La solution avec les cendres seules avait alors un pH de 3.5 et un POR de 200 mV. Après une heure de contact, le pH était remonté à 3.8 et le POR descendu à 110 mV. Après 72 h. de contact, le pH atteint progressivement 4.8 et le potentiel d'oxydo-réduction 250 mV. On n'a pas mené plus avant l'expérience.

L'absence ou la faible quantité de sulfures de métaux dans les cendres minimisent l'intérêt de l'utilisation des bactéries pour la solubilisation des métaux. Cependant, comme la voie directe de solubilisation semble marginale dans le cas des solubilisations par *Thiobacillus* (Blais, 1992), c'est surtout la forte capacité basique des cendres mélangées qui empêche l'activité bactérienne.

### III-G- LES ESSAIS ET LE TEST DE LIXIVIATION.

Les essais en laboratoire sont prévus pour s'inscrire dans un procédé décrit à la figure 3-11. Il s'agit d'un schéma de procédé complet avec solubilisation des métaux et leur récupération par précipitation (cette dernière étape n'a pas été étudiée dans le présent travail de maîtrise). Les eaux des lavages basiques servent comme réserve de base pour l'ajustement du pH lors de la précipitation. Le surnageant provenant de l'étape avec le sel ainsi que les eaux des lavages de fin de solubilisation font partie d'une boucle de récupération du NaCl. Idéalement, les eaux de lavages devraient être limitées le plus possible afin d'éviter la réutilisation d'eau encore concentrée en Cl<sup>-</sup> pour les remises en eau.

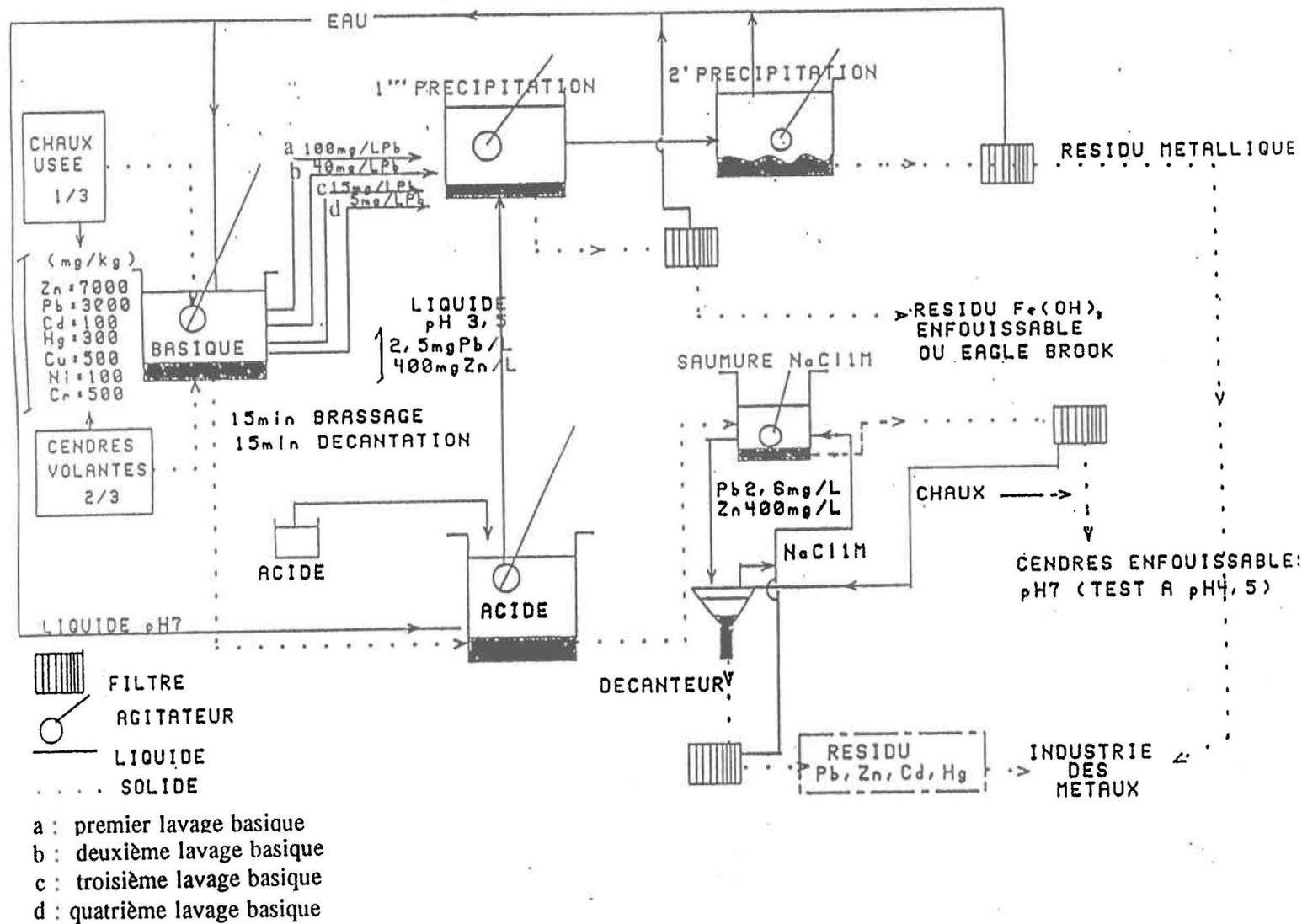


Figure 3-11 : description du procédé global

Les différents essais représentent les possibilités envisagées à partir du procédé global. Au nombre de cinq, chacun constituant un procédé complet, ils permettent d'étudier l'étape de solubilisation des métaux.

Le résultat des analyses des différents essais est fourni dans les annexes 6a à 6e avec les concentrations de métaux solubilisés en mg/l, les quantités de métaux enlevées à chaque étape des procédés en mg, et le pourcentage d'enlèvement pour l'essai.

De tous les métaux concernés par la réglementation (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn), As, Hg, Ni et Se n'ont pas été suivis à chaque étape pour des raisons analytiques. Pour le test de lixiviation cependant, Ni a été dosé par absorption atomique et des échantillons ont été donnés au ministère de l'Environnement pour analyse du Hg.

### III-G-1 REMARQUES GÉNÉRALES SUR LES ESSAIS.

Les quatre premiers essais ont été effectués avec des soutirages successifs au cours des différentes étapes afin de pouvoir procéder au test de lixiviation sur les résidus. Ces soutirages ont été effectués le plus rigoureusement possible par agitation énergique et versement de la solution ainsi mélangée. Les quantités de solides prélevées étaient supposées être proportionnelles aux volumes enlevés. Cependant, la vitesse de sédimentation des plus grosses particules est importante dans le cas des cendres-mélange. Il se peut que les différents prélèvements aient conduit à une augmentation progressive des solides en suspension. Les quantités solubilisées seraient donc légèrement surestimées dans les quatre premiers essais.

Les figures 3-12 et 3-13 donnent l'évolution graphique du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (POR) au cours des différentes étapes des différents essais. Les valeurs de pH données sur les graphiques sont les valeurs atteintes à la fin de chaque étape. Dans les trois dernières séries, les conditions de pH et POR du milieu ne sont pas maintenues par des ajouts d'acide et d'oxydant, dans les étapes successives à l'acidification. Cette mesure a été prise afin de permettre au résidu solide de

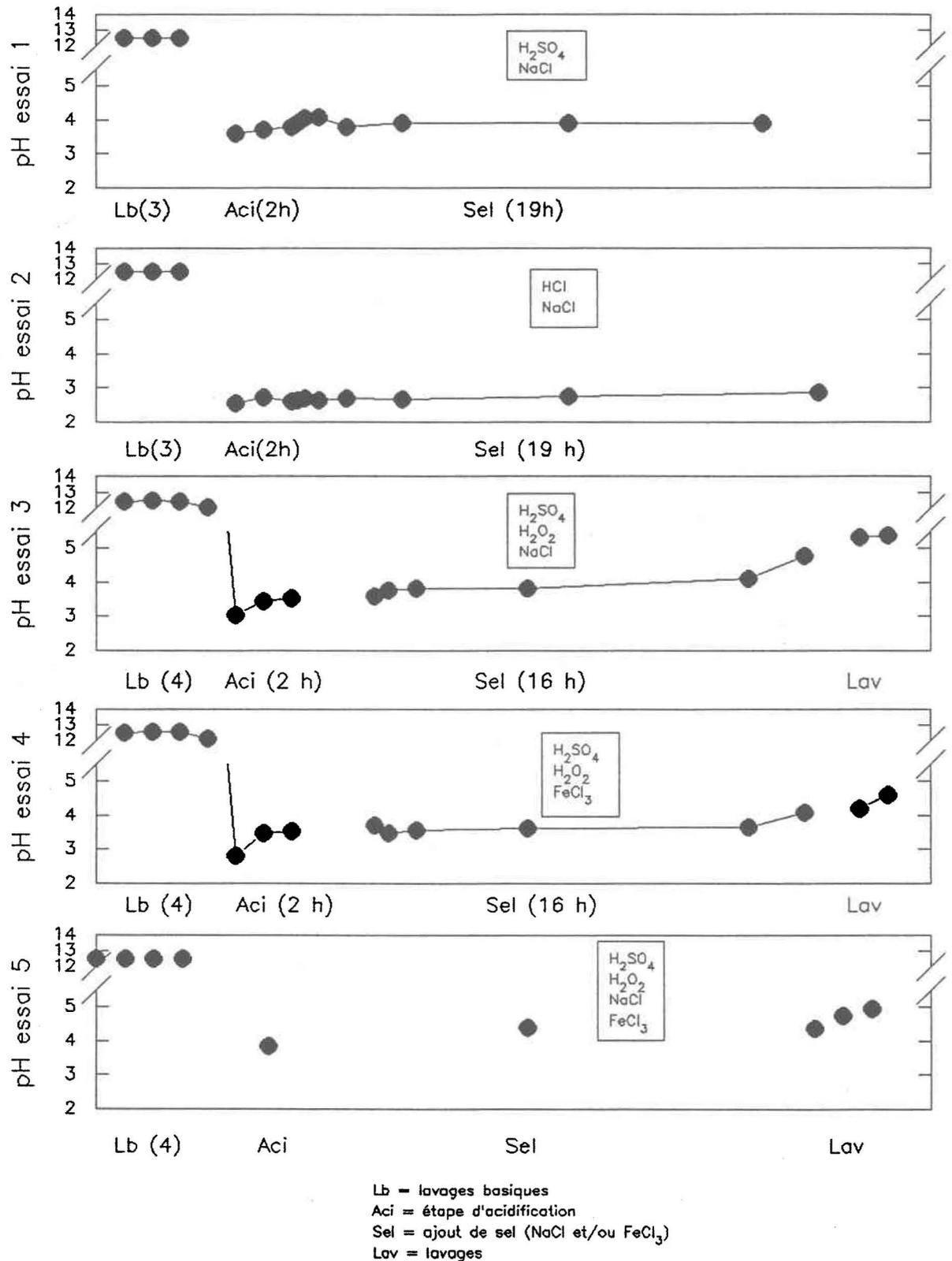


Figure 3-12: pH aux différentes étapes des essais.

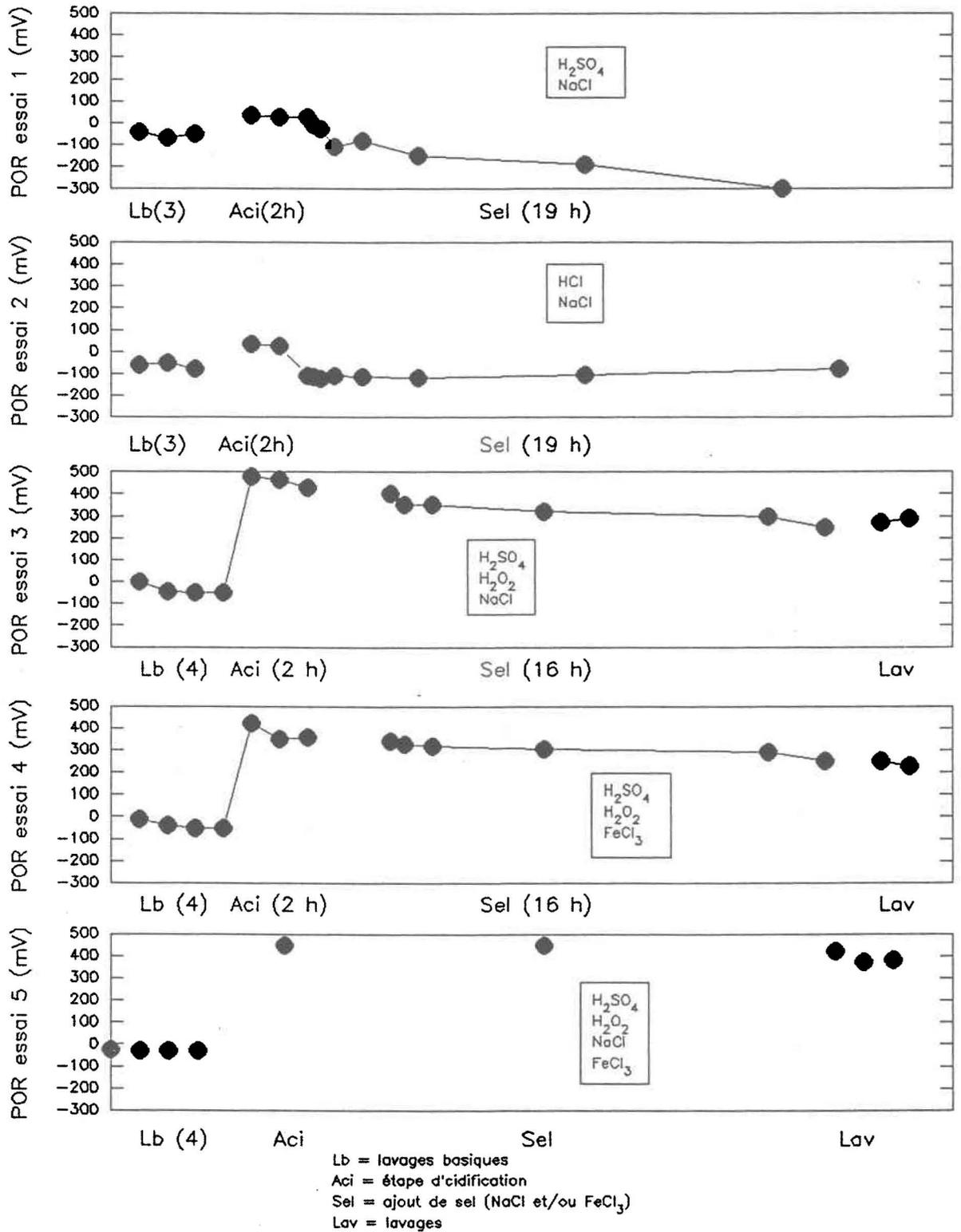


Figure 3-13: POR aux différentes étapes des essais.

retrouver des valeurs de POR et de pH les plus neutres possibles ( $\text{pH} = 7$ ) afin d'éviter la solubilisation des métaux lourds résiduels. En effet, la plupart des métaux acido-solubles voient leur solubilité diminuer à mesure que le pH se rapproche de pH7 (Couillard et Mercier, 1992).

Le pH à la mise en eau est très élevé et n'est pas affecté par les lavages successifs. Cette caractéristique va permettre des réactions en phase basique. Dans les séries où le pH n'est pas maintenu, celui-ci augmente dès la phase acide pour atteindre pH 5 lors des derniers lavages. Le pH des lavages n'a pas été vérifié lors des premiers essais mais il ne fait pas de doute qu'il suive la même tendance.

Le POR est bas lors des rinçages basiques. L'acidification permet d'augmenter le potentiel d'oxydo-réduction de quelques mV (Essai 1 et essai 2) et aussi de le stabiliser car les premières lectures sont la moyenne d'oscillations d'amplitudes atteignant 100 mV. Lors de l'ajout de HCl puis de NaCl à l'essai 2, le POR du milieu reste constant alors qu'à l'essai 1, il diminue avec le temps. L'essai 2 permet des réactions et des solubilisations qui maintiennent des caractéristiques plus oxydantes pour le milieu.

Avec l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30%, le POR maximum lu avec l'électrode, que le peroxyde puisse imposer au milieu, est 500 mV. Après l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en quantité suffisante pour stabiliser la valeur du POR une minute, le système est laissé à lui même et le potentiel diminue progressivement. Le faible temps de contact à l'essai 5 permet de maintenir un POR élevé en solution.

Le tableau 3-3 fournit les estimations de concentrations en chlorures et les concentrations de S en solution pour les cinq séries à diverses étapes. Les chlorures ont été analysés lors des lavages basiques successifs. D'après la modélisation effectuée en phase basique, la majorité des chlorures serait sous forme ionique en solution. Par une approximation grossière, la concentration de chlorures en solution lors de l'acidification serait issue de la dilution des quantités résiduelles demeurant dans les solutions du dernier lavage. On présume également que ces quantités ne varient pas en fonction de l'échantillon utilisé pour les expériences. Les valeurs utilisées présentent une grande incertitude mais elles permettent d'effectuer les modélisations. Ces modélisations servent surtout à donner une idée de

la distribution des espèces dissoutes entre les différents complexes possibles, ainsi que des solides susceptibles de se former dans les conditions du milieu. Les quantités de [Cl<sup>-</sup>] lors des différentes expériences sont ajoutées aux quantités estimées.

Tableau 3-3: [Cl<sup>-</sup>] estimé et [S] en solution lors des essais.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5
	Aci Sel	Aci Sel	Aci Sel	Aci Sel	Aci Sel
[Cl <sup>-</sup> ] mole/l	0.05 <sup>°</sup> 1.0 <sup>b</sup>	1.00 <sup>a</sup> 2.00 <sup>a+b</sup>	0.03 <sup>°</sup> 1.0 <sup>b</sup>	0.03 <sup>°</sup> 0.065 <sup>°+a</sup>	0.03 <sup>°</sup> 1.00 <sup>a</sup>
[S] mole/l	0.19 0.19	0.10 0.06	0.19 0.18	0.22 0.15	0.18 0.18

<sup>°</sup> = estimé à partir des résultats obtenus lors des lavages successifs, en fonction de la dilution que représentent la remise en eau des lavages basiques.

<sup>a</sup> = ajouté lors de l'acidification

<sup>b</sup> = ajouté par NaCl; dans la série 4 et 5: NaCl + FeCl<sub>3</sub>

Aci = après acidification

Sel = après ajout de NaCl et/ou FeCl<sub>3</sub>

Premier et deuxième essais sont comparables puisqu'il n'y a pas eu oxydation pendant l'expérience. Les trois essais suivants utilisent un oxydant pendant la phase acide. Bien que les métaux ne soient pas majoritairement sous une forme oxydable (Voir section III-C- distribution des métaux), l'oxydation permet sans doute d'aller chercher d'autres métaux non disponibles avec une acidification simple. Les conditions de POR lors des deux premières expériences laissent supposer que le S en solution pourrait être réduit progressivement de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en S<sup>2-</sup>. En effet, le POR à partir duquel la concentration en S<sup>2-</sup> devient majoritaire par rapport au SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, dans un équilibre d'oxydo-réduction entre les deux espèces, est E = -90 mV à pH 4 et E = -30 mV à pH 3 (Tessier, 1990-1991).

Les efficacités (pourcentage d'eau enlevée) des différentes décantations au cours des essais sont données au tableau 3-4. Les décantations des trois dernières séries sont plus efficaces lors des lavages basique que dans les deux premières. A condition que le temps de contact ne soit pas

beaucoup plus élevé, cela permet une meilleure extraction du Pb. L'efficacité des décantations suivantes indique que la série 3 sera désavantagée alors que la série 4 bénéficie d'excellentes conditions de décantation qui vont augmenter l'efficacité de l'enlèvement des métaux. La décantation permet à la fois l'enlèvement des métaux solubilisés et, le cas échéant, la désaturation des solutions par rapport aux solides précipités qui limitent la solubilisation des métaux.

Tableau 3-4: efficacité des décantations à chaque stade des différents essais.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5
Lb1	51 %	51 %	55 %	56 %	59 %
Lb2	52 %	52 %	60 %	60 %	62 %
Lb3	55 %	60 %	60 %	60 %	59 %
LB4	/	/	58 %	59 %	60 %
Aci	46 %	/	39.5 %	40 %	40 %
Sel	58 %	40 %	41 %	73 %	54 %
Lav1	60 %	60 %	45 %	74 %	55 %
Lav2	66 %	70 %	44 %	80 %	58%
Lav3	Filtration	id	id	id	54 %

Note: l'efficacité est donnée en pourcentage: (volume enlevé/ volume total de la solution) x 100.

Lb = lavage basique

Aci = étape d'acidification

Sel = étape d'ajout de sel

Lav = lavage

### III-G-3 RÉSULTATS ET DISCUSSION DES ESSAIS

Toutes les valeurs de potentiel d'oxydo-réduction standard citées sont valables à 25°C sous 1 Atm et pour une activité unitaire de toutes les substances impliquées dans les réactions rédox (CRC Handbook of chemistry and physics, 1987-1988; Milazzo et Caroli, 1978). Dans la discussion, les termes essai, expérience et série sont synonymes.

Des modélisations ont été effectuées à partir des résultats d'analyse des solutions, obtenues après acidification et après ajout de sel, en considérant le S sous forme de sulfates au moment de l'acidification. Elles permettent de décrire la spéciation des métaux en solution, ainsi que les solides susceptibles de se former dans les conditions d'expérience. Les résultats des modélisations sont utilisées dans la discussion.

L'Al est un métal très réducteur ( $Al^{3+}/Al^0$ :  $E_0 = -1\ 662\ mV$ ). Il subit naturellement (dans des conditions de pression et de température normale, à l'air libre) une passivation du métal par formation d'une couche superficielle ( $\sim 0.01\ \mu m$ ) de  $Al_2O_3$ , qui isole le métal de l'oxydation par l'oxygène de l'air (Lecuire, 1988-1989). Dans les conditions de l'incinération, la couche d'alumine ( $Al_2O_3$ ) augmente avec la durée de l'oxydation, à haute température (Encyclopaedia Universalis, 1989b). La température de combustion (900-1000°C) permet d'envisager la formation d'alumine anhydre sous forme  $\gamma$  et diverses formes de transitions hygroscopiques et attaquables par les acides (*id.*) Dans le même article, il est question de la formation d' $AlCl_3$  (à 250°C) juste avant que les auteurs ne précisent que le HCl attaque plus facilement l'aluminium ordinaire que les autres acides. Ils précisent cependant que l'attaque par les acides est pratiquement nulle sur le métal pur à 99.999%. Parmi les acides organiques, l'acide acétique est réputé peu agressif vis à vis de l' $Al^0$ .

Les résultats de l'Al sont ceux qui indiquent la plus grande variation aux conditions du milieu. La figure 3-14 donne l'évolution des espèces en solution. A la série 1, l'acidification permet de solubiliser 234 mg/l d'Al sur les 254 mg/l estimés à partir des phases F1 et F2 de l'extraction sélective (métaux échangeables, acido-solubles). L'efficacité de l'acidification serait donc pratiquement totale

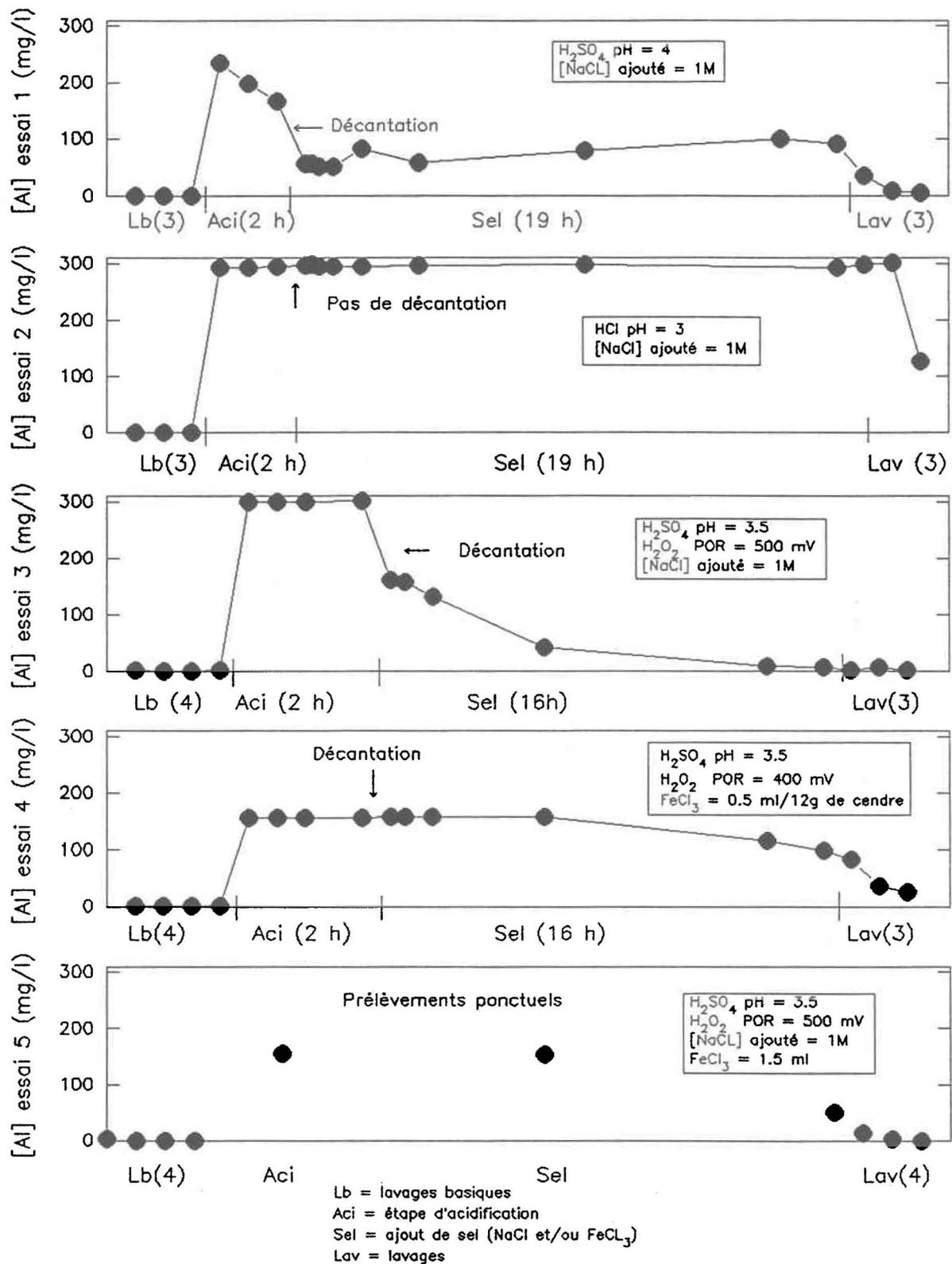


Figure 3-14: Al solubilisé à chaque stade des différents essais.

dès la première étape, puisque le but des différents procédés est l'enlèvement des métaux disponibles à une solubilisation de type de celle de l'extraction sélective. Les résultats de l'extraction sélective peuvent cependant sous-estimer les quantités solubilisables, comme cela a été remarqué plus haut (III-Distribution des métaux). L'hypothèse de la présence d'alumine anhydre dans la cendre-mélange permet d'expliquer la solubilité de l'Al lors de l'ajout d'acide par formation de  $Al_2(SO_4)_3$  et  $AlCl_3$ , tous deux très solubles (Encyclopaedia universalis 1989a) (Série 2 et 3). L'Al solubilisé serait celui qui est décrit lors des extractions sélectives comme issu des fractions F3a et F3b, ce qui représente 40% du métal.

Lors de la modélisation de la phase acide de l'essai 1, l'Al dissous est envisagé, de façon majoritaire, sous forme de sulfato-complexe  $AlSO_4^+$  (2% de l'Al total) et  $Al(SO_4)_2^0$  (17%); ensuite viennent l'ion libre, puis les hydroxocomplexes dans des proportions négligeables. Le résultat des calculs prévoit 82% de l'Al sous forme de  $AlOHSO_4(s)$ . Cette précipitation expliquerait la diminution de l'Al pendant la phase acide. Lors de l'essai 2, avec acidification par HCl, la concentration d'Al solubilisé est de 300 mg/l tout au long de l'expérience en phase acide, même après ajout de sel. La solubilité du métal serait permise par la faible concentration en sulfate de la solution. Les sulfates en solution favoriseraient la solubilisation du métal par formation de sulfato-complexes, tout en étant responsables de son insolubilisation progressive par formation de  $AlOHSO_4(s)$ .

L'évolution de la concentration du Ca est similaire lors de toutes les expérimentations (Figure 3-15), sauf lors de l'essai 2. Selon toutes les modélisations en phase basique (III-D-1- La mise en solution), ainsi qu'en phase acide et après ajout de sel, le Ca est sursaturé par rapport au sulfate de calcium. Ces modélisations supposent tout le S sous forme de sulfates. Le résultat des modélisations indiquent que  $CaSO_4^0$  est l'espèce qui contrôle la solubilité du Ca. L'ajout de  $H_2SO_4$  lors des acidifications a pour effet de solubiliser le Ca, et de saturer les solutions en  $SO_4^{2-}$ . Dans le cas éventuel du passage de  $CaCO_3$  à  $CaSO_4$  pendant l'acidification, la concentration du Ca en solution n'est pas sensée évoluer (Lindsay, 1979). Dans le cas de l'acidification avec HCl, on peut expliquer la

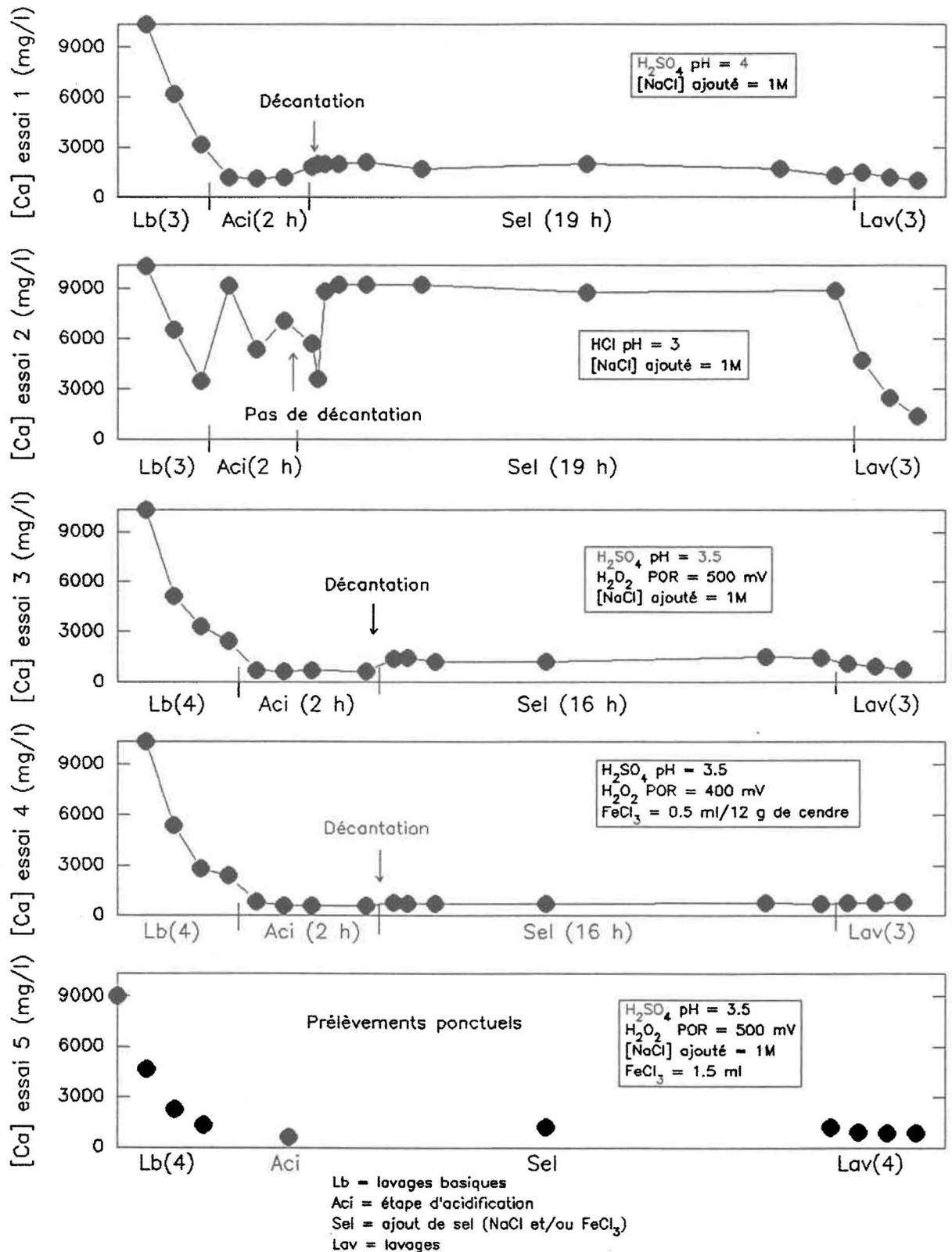


Figure 3-15: Ca solubilisé à chaque stade des différents essais.

solubilisation du Ca par formation de  $\text{CaCl}_2$  aux dépens de  $\text{CaCO}_3$ . La solubilité de  $\text{CaCl}_2$  est bien plus importante que celle de  $\text{CaSO}_4$  (74.5 g/100 cc contre 0.241-0.209 g/100 cc (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1987-1988). Ces deux hypothèses supposent toutefois qu'une grande partie du Ca provenant de la chaux usée soit resté sous forme de  $\text{CaCO}_3$  durant les lavages basiques.

D'après les résultats des modélisations de l'essai 1, le Cd est solubilisé grâce à la formation de sulfatocomplexes (93.5%) et de chlorocomplexes (4.5%). Après ajout de NaCl, les concentrations calculées prévoient 100% du Cd sous forme de chlorocomplexes. Les résultats de la modélisation de l'essai 2 donnent le Cd solubilisé sous forme de chlorocomplexes dès l'acidification. Les résultats expérimentaux ne confirment pas ces tendances théoriques. La figure 3-16 montre que le passage à la phase avec ajout de sel fait baisser la concentration de plus de la moitié, alors que l'efficacité de la décantation n'est que de 40%. La concentration en phase avec ajout de sel diminue progressivement et semble suivre l'évolution du POR. Comme cela a été remarqué lors des remarques générales sur les essais, le S en solution peut se trouver sous forme  $\text{S}^{2-}$  puisque le POR atteint -90 mV. Suivant cette hypothèse, la diminution du Cd en solution, à mesure que le POR diminue, serait expliquée par la formation de CdS qui est très peu soluble. La faible solubilité lors de l'essai 2 malgré la concentration en chlorures élevée serait expliquée par le même phénomène. Cependant, la cinétique de transformation de  $\text{SO}_4^{2-}$  peut être lente et cette hypothèse aurait du être vérifiée par la mesure de S(II) en solution.

L'oxydation lors de l'essai 3 permet de solubiliser presque deux fois plus de Cd que lors des autres essais, soit un peu plus que les quantités estimées à partir de l'extraction sélective (7.5 mg/l pour 6.2 mg/l dans la fraction F2 de l'extraction sélective). L'ajout de sel ne semble pas avoir d'effet négatif dans les essais avec oxydation. Cependant, l'effet n'est pas positif lors de l'essai 3 malgré les conditions oxydantes. La concentration au cours de l'étape sel augmente progressivement, sans jamais dépasser les 60% du Cd solubilisé qu'avait laissé en solution la décantation entre la phase acide et la phase sel. La série 4 semble moins efficace pour la solubilisation lors de la phase acide pour laquelle l'oxydation est moindre.

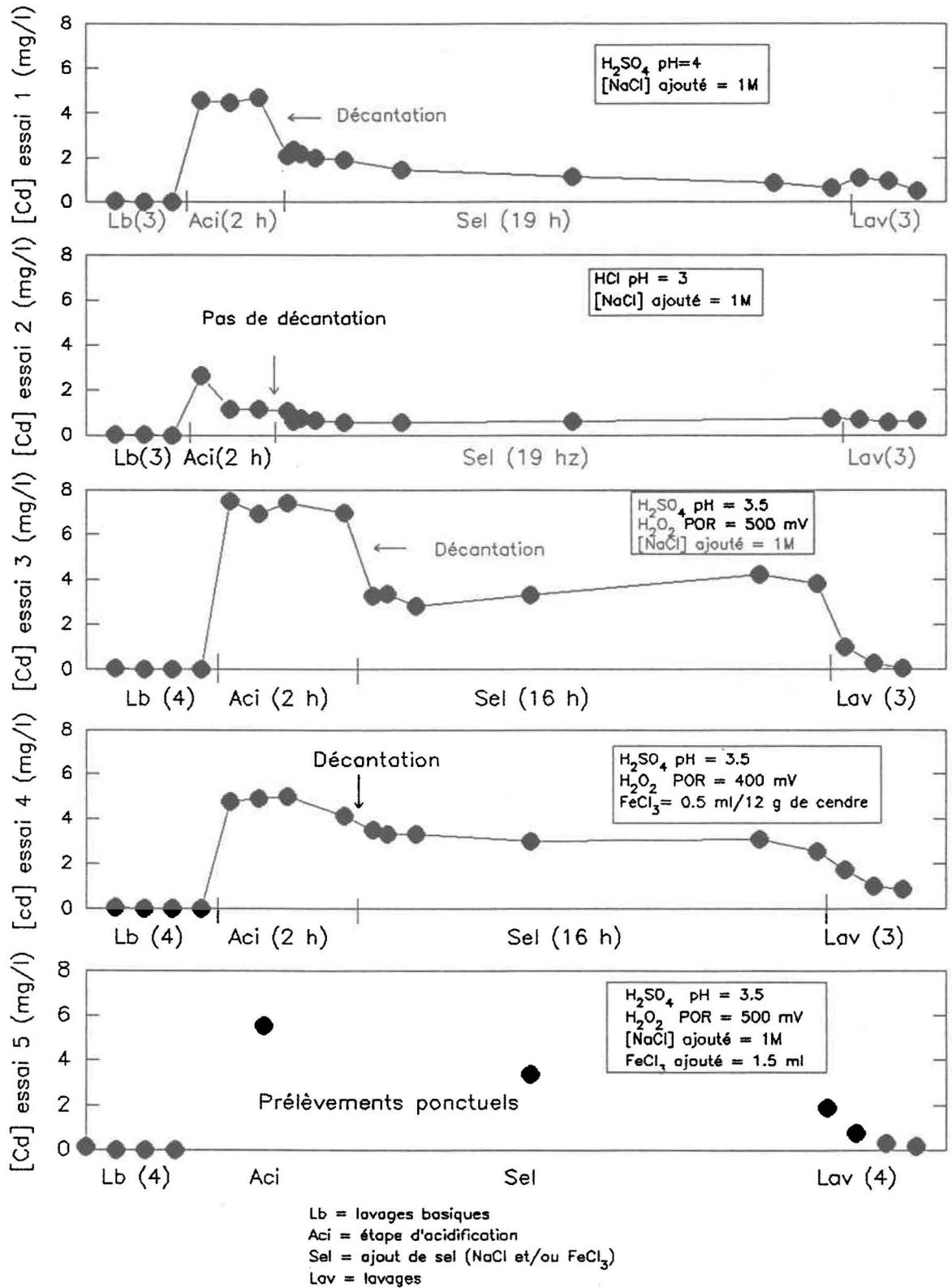


Figure 3-16: Cd solubilisé à chaque stade des différents essais.

Le Cr n'est pas théoriquement sensible aux variations des quantités de sel en solution puisqu'il est soluble grâce à la formation de sulfato-complexes. D'après les résultats des différentes modélisations, une baisse des quantités de sulfates en solution augmente la proportion d'ions libres. Aucune espèce solide n'est sensée se former avec les espèces prises en compte dans les calculs. Les résultats des essais sont présentés à la figure 3-17. Le Cr voit sa concentration diminuer de moitié pendant la phase acide, sauf quand l'acide est HCl; comme dans le cas de l'Al, les conditions de l'essai 2 sont favorables à la solubilisation des oxydes de Cr. Les quantités obtenues aux fractions F3a et F3b de l'extraction sélectives représentent 6.3% du métal total, soit une concentration de 2.77 mg/l qui est atteinte lors de l'essai 2. Les conditions d'expérience lors de l'essai 2 permettent de solubiliser plus de la moitié du Cr déterminé comme étant sous associé aux oxydes réductibles, lors de l'extraction sélective.

Comme le prévoient les plans d'expérience et l'extraction sélective (fraction 4, voir figure 3-1) le cuivre est sensible à l'oxydation puisque l'oxydation de la série 4 (figure 3-18) permet de solubiliser 10 fois plus de Cu que lors de la série 1. Le potentiel d'oxydo-réduction du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$  est de 342 mV; les conditions de POR des deux premières séries ne permettent donc pas de solubiliser  $\text{Cu}^{2+}$ . Le pic observé à la série 4 serait dû à l'ajout de  $\text{FeCl}_3$  qui agirait comme un oxydant. Le pic de solubilisation observé à la série 5, au moment de l'acidification avec ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , serait aussi dû à l'oxydation.

En tenant compte des conditions d'oxydo-réduction des différents milieux d'expérience, le Fe devrait être sous forme Fe(II) lors des essais 1 et 2 ( $E \approx 35$  mV, essai 1;  $E \approx 0$  mV, essai 2) (Tessier, 1990-1991). Dans ces conditions, l'espèce responsable des concentration en Fe obtenues lors des essais 1 et 2 est  $\text{FeCl}^+$  (modélisation). La solubilité augmente avec la diminution du POR lors de l'essai 1 et elle est fonction de la concentration en  $\text{Cl}^-$  lors de l'essai 2 (Figure 3-19). Les conditions oxydantes des trois autres essais (450 à 500 mV) permettent l'insolubilisation du Fe sous une forme Fe(III)

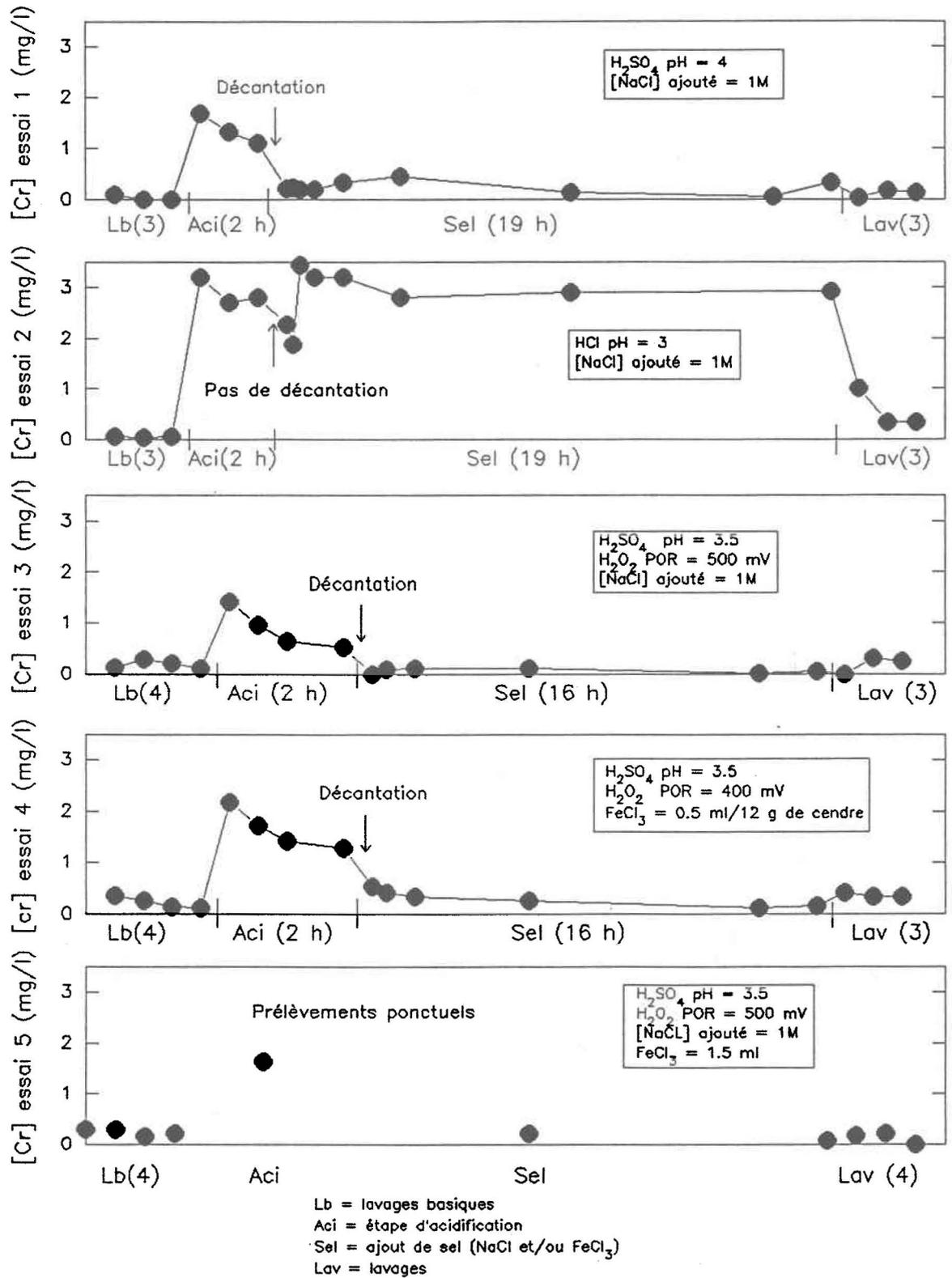


Figure 3-17: Cr solubilisé à chaque stade des différents essais.

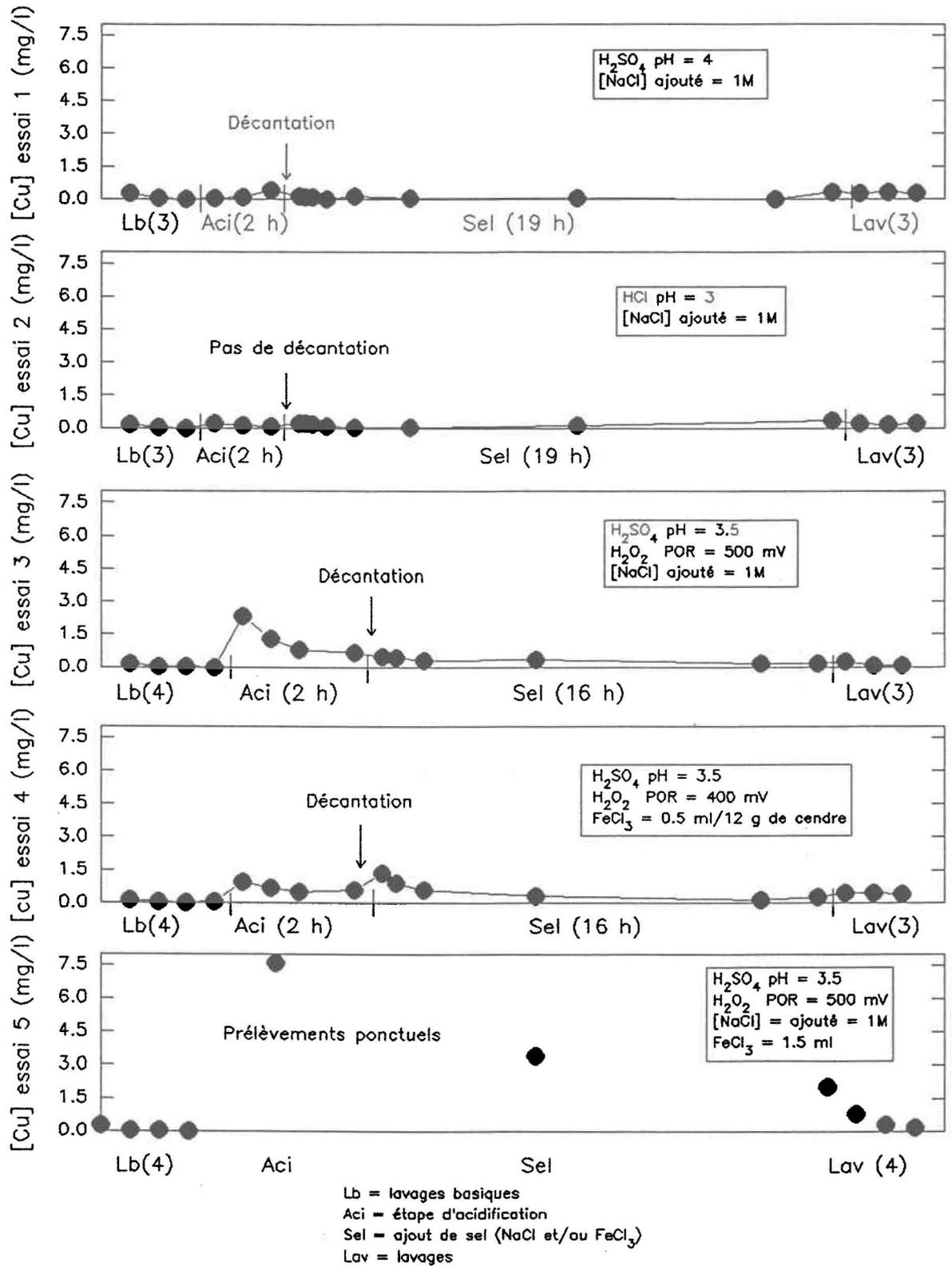


Figure 3-18: Cu solubilisé à chaque stade des différents essais.

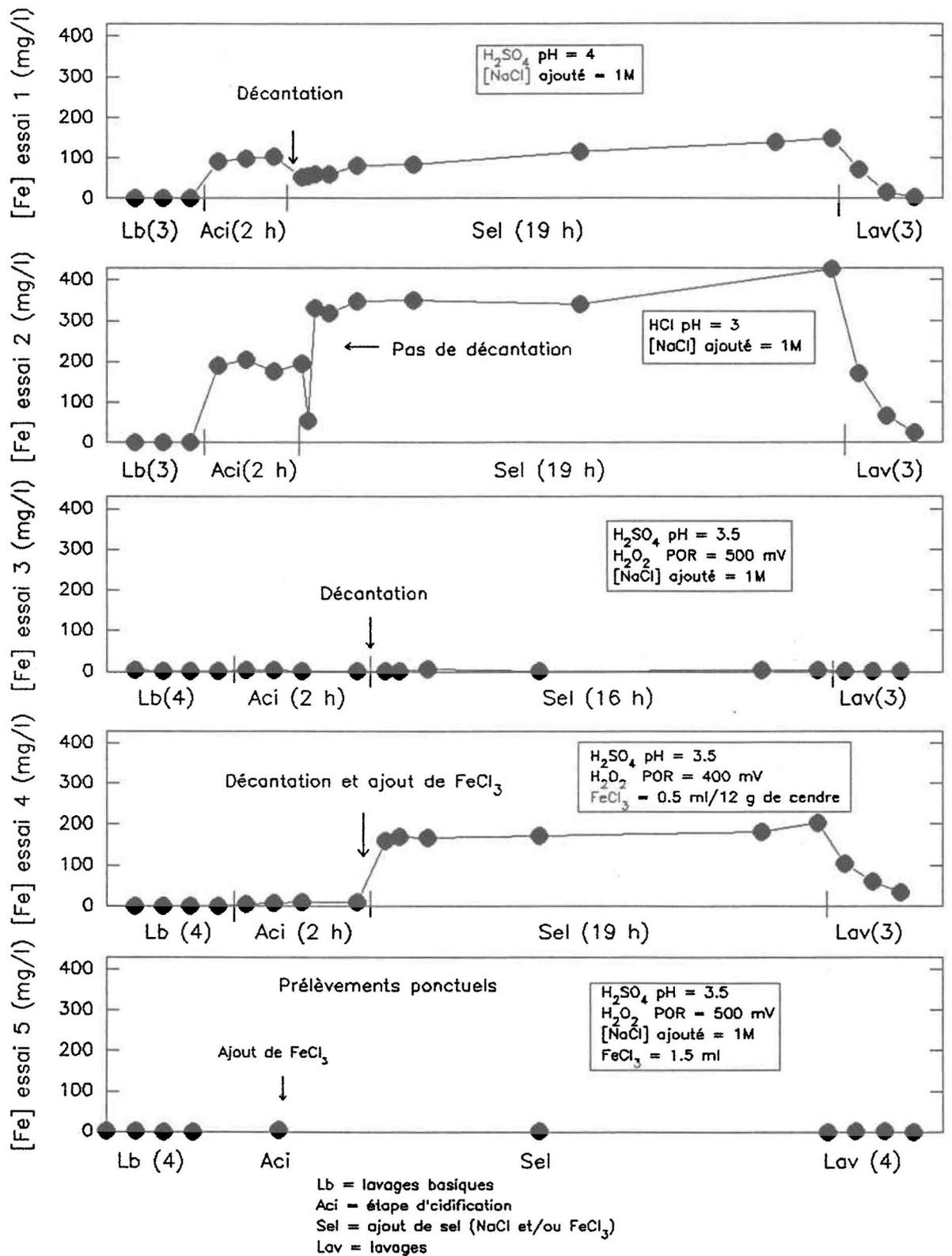


Figure 3-19: Fe solubilisé à chaque stade des différents essais.

( $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ , d'après les modélisation). La concentration élevée en Fe dissous lors de l'essai 3 est due à l'ajout de  $\text{FeCl}_3$ .

Dans le cas du Mn, les séries 3 et 5 qui sont les plus oxydantes ont une efficacité d'enlèvement (30% du métal total) moitié moindre que les autres (60%). La concentration de  $\text{Mn}^{2+}$  ne paraît pas limitée en solution; les concentrations sont stables. La concentration n'est sensible qu'aux variations du POR en solution; lors de la série 1, la concentration augmente en solution à mesure que le POR diminue. Lors de la série 2, la diminution du POR au moment de l'ajout de sel augmente simplement la concentration en solution (Figure 3-20). On suppose que l'espèce solide majoritaire dans la cendre est  $\text{MnO}_2(\text{s})$  (Kirby et Rimstidt, 1993) qui, d'après la thermodynamique, est facilement réduit même dans des conditions oxydantes ( $E_o(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.224 \text{ V}$ ). Il aurait fallu analyser le Mn dans les différentes fractions de l'extraction sélective pour avoir un point de comparaison. Le Mg suit exactement le même schéma que le Mn (Figure 3-21).

Les chlorocomplexes sont avec les sulfato-complexes, responsables de la solubilisation du Pb en phase acide. La solubilité du Pb en phase acide avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est limitée par la formation de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$ . Les conditions d'expérience lors de l'essai 2 devaient améliorer la solubilisation du Pb en phase acide grâce à l'utilisation de HCl au lieu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La figure 3-22 indique que ce résultat n'a pas été obtenu. Ni l'essai 1 ni l'essai 2 ne permettent la solubilisation du Pb en phase acide comme c'est le cas lors des 3 essais suivants. Cette insolubilisation du Pb serait expliquée comme dans le cas du Cd par la formation de PbS quand le POR est négatif. Dans des conditions oxydantes, l'ajout de chlorures permet d'augmenter significativement la concentration de Pb dissous (essai 3, figure 3-22). Lors de l'essai 5, l'efficacité de l'ajout de chlorures est plus importante que lors de l'essai 3 (53 mg/l au lieu de 21 mg/l). Ceci peut être dû au temps de contact plus faible, lors de l'ajout d'acide, qui limite la formation de  $\text{Pb}(\text{SO}_4)(\text{s})$ . La formation de cette espèce est envisagée dans toutes les modélisations;

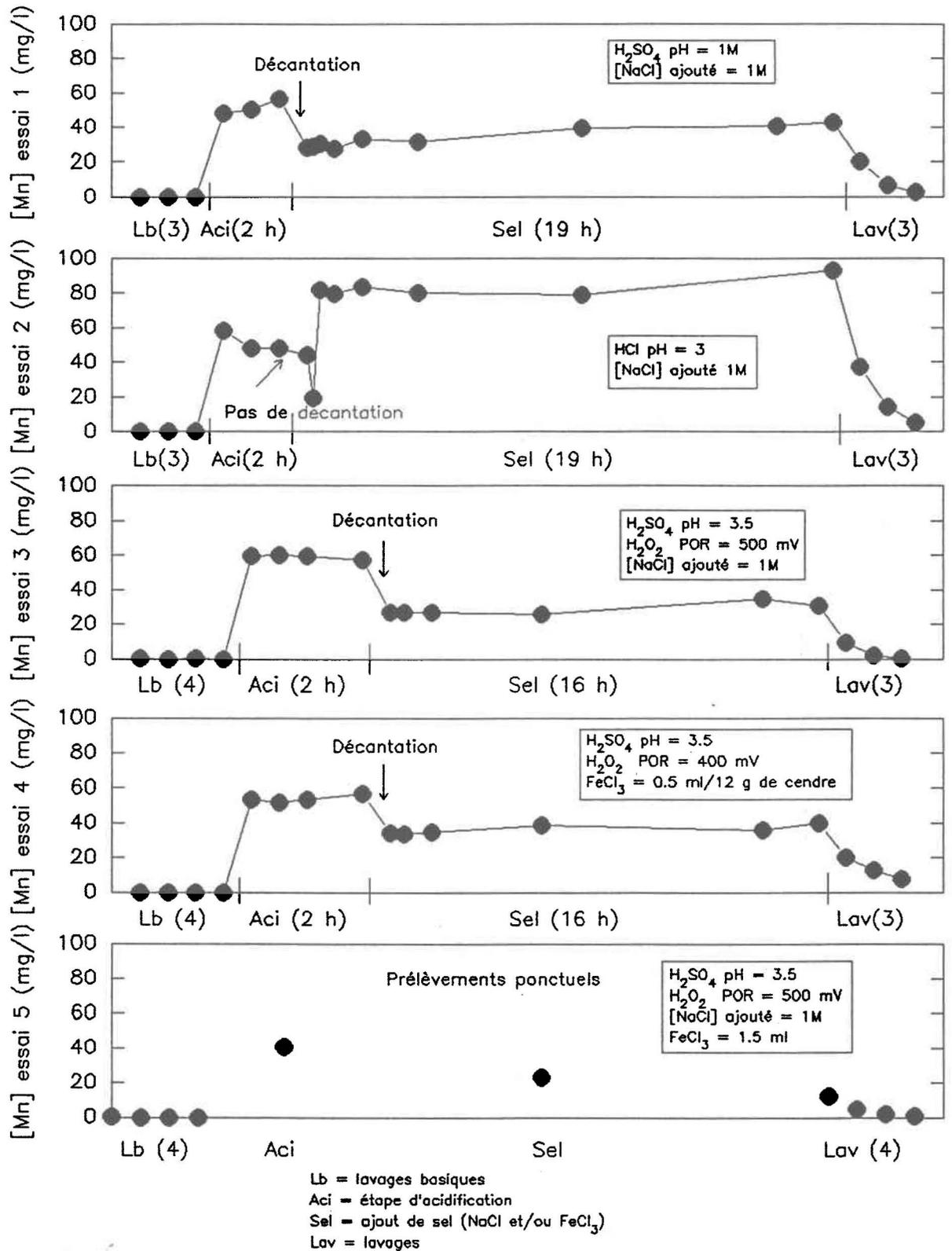


Figure 3-20: Mn solubilisé à chaque stade des différents essais.

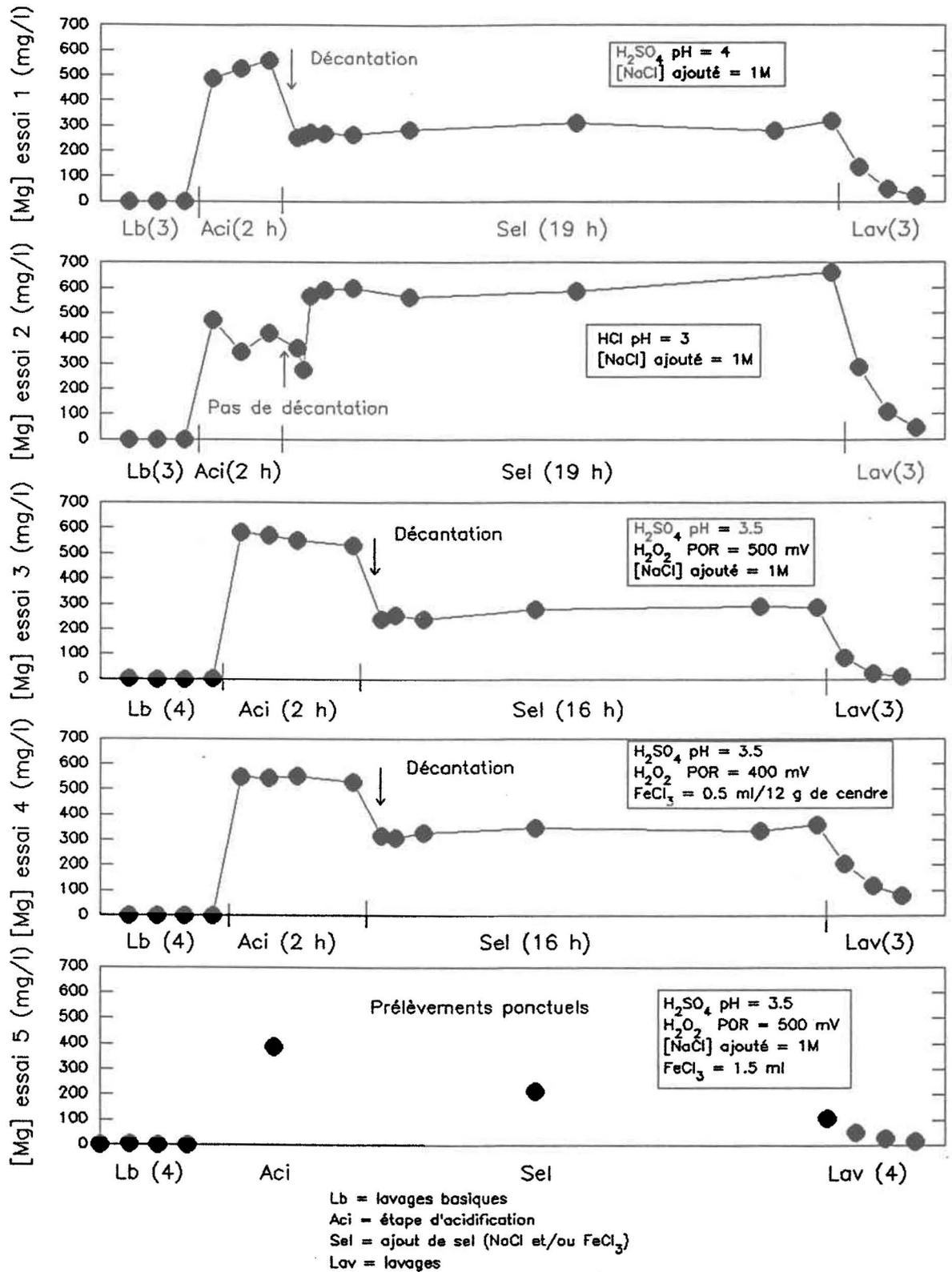


Figure 3-21: Mg solubilisé à chaque stade des différents essais.

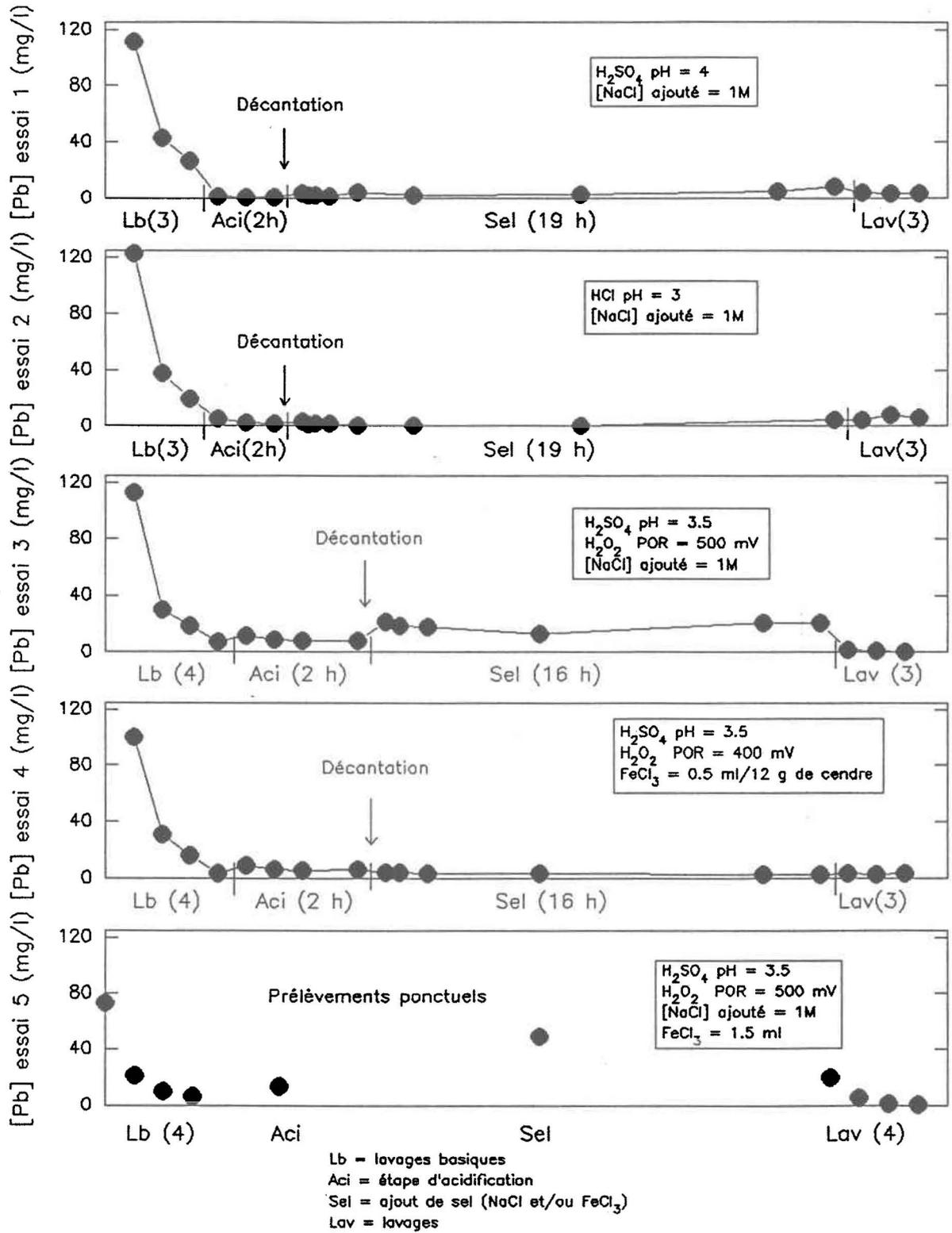


Figure 3-22: Pb solubilisé à chaque stade des différents essais.

elle est proportionnelle à la concentration de S en solution.

La figure 3-23 présente l'évolution du S au cours des séries. Les quantités de S ajoutées en solution lors d'une acidification par  $H_2SO_4$  correspondent à des concentrations de 0.192 M (6156 mg/l), si le pH est maintenu à 4 après deux heures de contact (essai 1) , et à 0.18 M (5772 mg/l) s'il est fixé au départ à 3.5 puis laissé évoluer à (essai 3 à 5). Ces concentrations sont approximativement celle qui sont retrouvées en solution. Les modélisations des essais 3, 4, et 5 (avec S sous forme de sulfate) prévoient la précipitation de 7 à 8% du S sous forme de gypse (si dans la modélisation, le gypse est empêché de solubiliser, c'est l'anhydride qui précipite); la majorité du  $SO_4^{2-}$  est prévue sous forme ionique. Les solutions sont donc sursaturées par rapport au sulfate de calcium mais la plus grande partie du sulfate demeure en solution sous forme ionique ou sous forme de sulfato-complexes. Suivant les hypothèses développées au chapitre précédent, le S serait progressivement réduit de sulfate en sulfure, lors des essais 1 et 2. Dans tous les cas, lors de l'acidification, il se produit un dégagement de gaz dont l'odeur prend à la gorge (S volatilisé sous forme de  $H_2S$ ), se qui pourrait confirmer la présence de S(II) en solution. Dans le cas d'une insolubilisation progressive de certains métaux (Cd, Pb) sous forme de sulfures, les faibles quantités concernées (quelques mg/l) ne semblent pas influencer la concentration total de S en solution. Lors de la série 4, après ajout de sel, le S est en concentration plus faible que dans les autres essais.

La figure 3-24 indique qu'aux séries 1 et 3, 600 mg/l de Zn sont dissous, représentant 76% du métal total dans les cendres-mélangées, soit la totalité du métal mis en évidence lors des extractions sélectives dans les fractions F1 et F2. A la série 2, l'ajout de sel permet de stabiliser la concentration en solution sans améliorer la solubilisation. Le Zn ne semble pas sensible aux différentes conditions de POR du milieu comme le sont le Cd et le Pb. Pourtant, les complexes principalement responsables de la solubilisation du Zn après acidification sont les sulfato-complexes (modélisations).

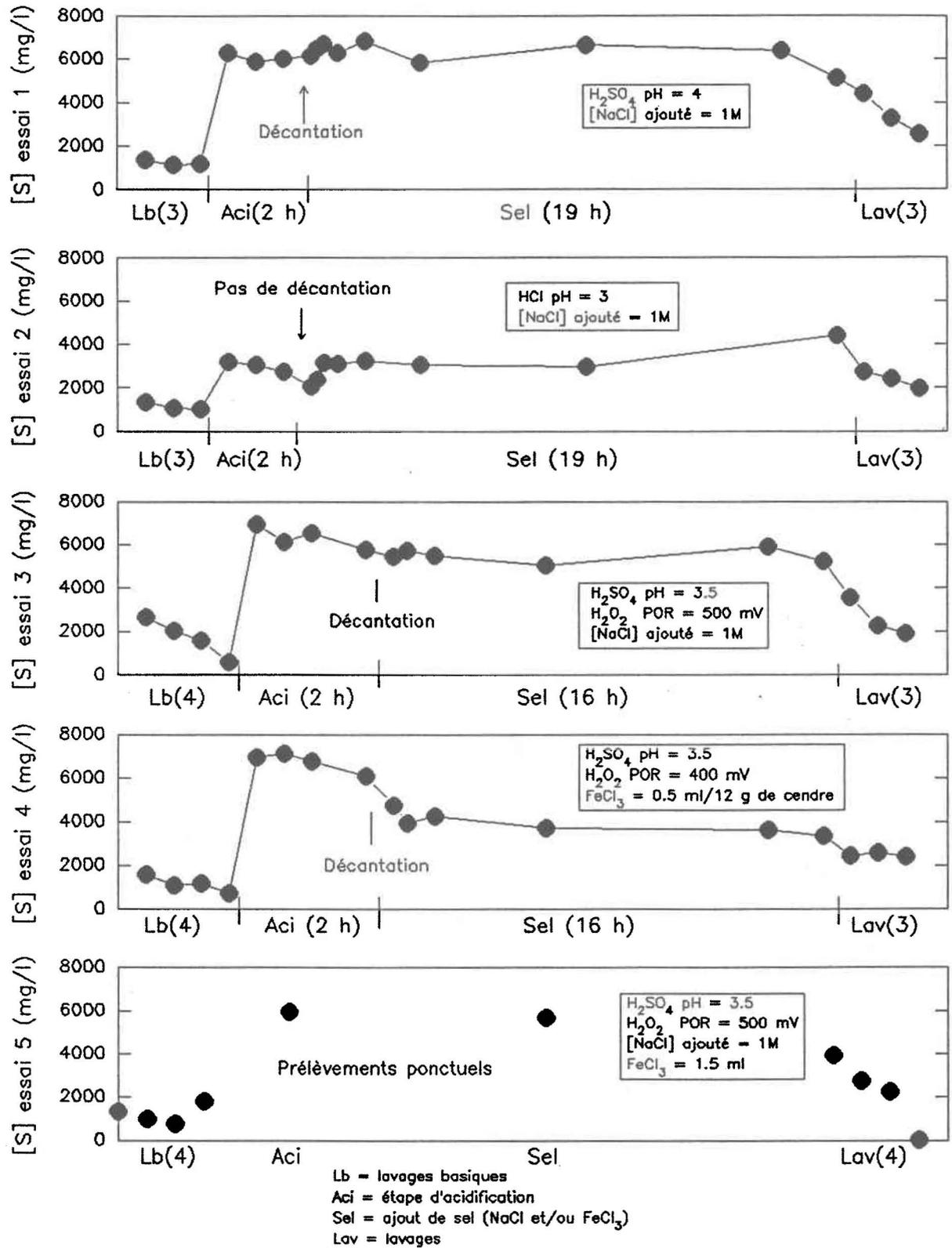


Figure 3-23: S solubilisé à chaque stade des différents essais.

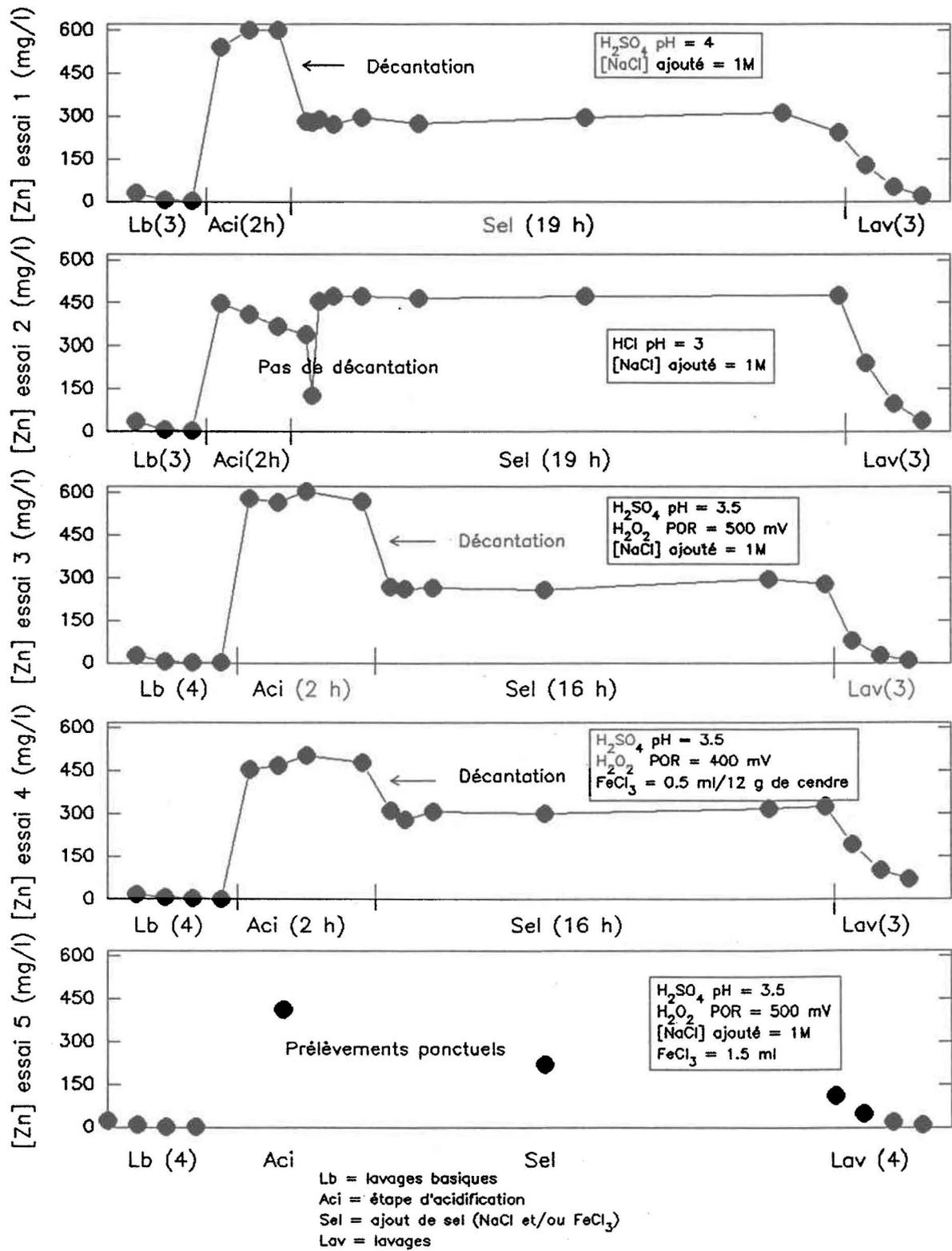


Figure 3-24: Zn solubilisé à chaque stade des différents essais.

Si les sulfates sont en concentration moindre, et que  $\text{Cl}^-$  est important en solution, les chloro-complexes prennent la relève (modélisation). Le Log de l'indice de saturation ( $\gamma$ ) est positif lors des calculs de modélisation de la distribution des espèces en solution pour différentes formes de  $\text{ZnSO}_4$ . L'indice de saturation  $\gamma$  est calculé suivant l'équation  $\gamma = (\alpha_1 \times [\text{A}]^x \times \alpha_2 \times [\text{B}]^y) / K_{ps}$ , où  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont les coefficients d'activité des ions A et B, et  $K_{ps}$  le produit de solubilité de l'espèce  $\text{A}_x\text{B}_y(\text{s})$ . La faible concentration lors de l'essai 4 permettrait d'éviter une précipitation éventuelle de sulfate de Zn.

### III-G-4- LE TEST DE LIXIVIATION AU REGARD DU Cd, DU Cr, DU Pb, ET DU Zn.

La critique des résultats ne peut se faire qu'avec une critique en parallèle du test de lixiviation. Les résultats complets du test de lixiviation effectué sur les cendres-mélanges et les résidus issus des différents stades des procédés sont donnés à l'annexe 7. La figure 3-25 présente les résultats des différents essais (en terme de pourcentage du métal enlevé sur la concentration totale du métal dans la cendre-mélange) en fonction des résultats du test de lixiviation effectué sur le résidu des 5 essais. Ces graphiques concernent les métaux soumis à réglementation qui ont été étudiés lors des différentes séries. Dans tous les cas, ce sont les essais avec oxydation des solution qui permettent d'obtenir un résidu le moins sujet à la solubilisation des métaux dans les conditions du test de lixiviation. Cependant, aucun des essais ne permet d'obtenir un résidu qui respecte les limites de la norme sur les déchets dangereux.

Dans le cas du Cd, la solubilisation lors du test de lixiviation est directement corrélée à l'enlèvement du métal. Plus l'enlèvement est important, moins le résidu ne relargue de Cd. La série la plus efficace pour l'enlèvement du Cd est l'essai 4 qui permet d'enlever une grande quantité de métal (80.8% du métal total), en laissant, dans le résidu, du Cd peu disponible pour la complexation du test de lixiviation. Dans ce cas, le pourcentage de métal enlevé est proche du pourcentage de métal contenu dans les fractions F1 et F2 de l'extraction sélective. L'efficacité de cet essai en terme d'innocuité du résidu est optimale, sans toutefois respecter la norme.

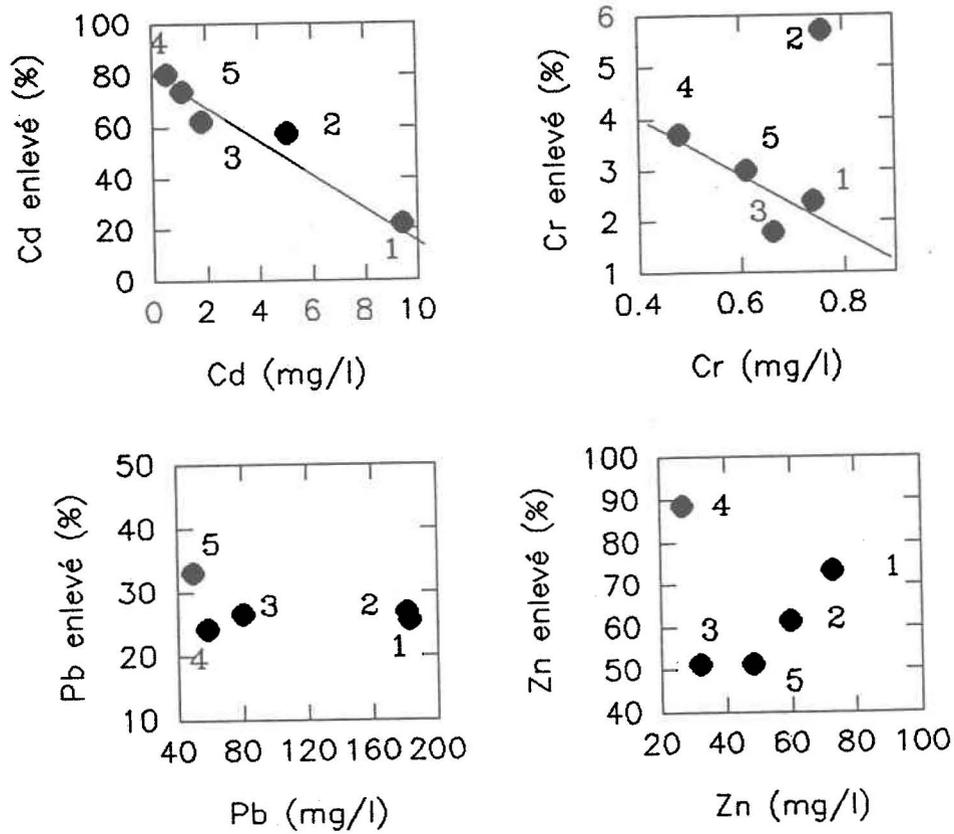


Figure 3-25 : efficacité de l'enlèvement des différents métaux (pourcentage du métal total) en fonction des concentrations obtenues dans la solution du test de lixiviation sur les résidus des essais 1 à 5.

Dans le cas du Cr, les conditions de l'essai 2 permettent l'enlèvement d'une plus grande proportion du métal que lors des autres essais. On a vu que l'acidification avec HCl permettait, *a priori*, de solubiliser le Cr issu des fractions F3a et F3b de l'extraction sélective. Une telle efficacité d'enlèvement n'est pas nécessaire. De plus, le résidu obtenu est celui qui produit la plus grande concentration dans les conditions du test de lixiviation.

L'efficacité d'enlèvement du Pb est assez uniforme entre les différents essais puisque la majorité du Pb dissous l'est lors des lavages basiques. Ceux-ci sont sensés être équivalents d'une série à l'autre. Seule la série 5 permet 33% d'enlèvement, alors que le métal enlevé lors des autres essais varie entre 24 et 27% du métal total contenu dans la cendre-mélange. L'extraction sélective prévoyait que 39% du Pb total était sous forme acido-soluble. Les 6% résiduel représentent 200 mg/l qui pourraient être présent lors du test de lixiviation. Cette concentration n'est atteinte que lors de la lixiviation des résidus des essais 1 et 2. L'oxydation permet, dans tous les cas, une bonne insolubilisation du Pb résiduel.

La série 4 permet, dans le cas du Zn, l'enlèvement de 90% du métal total. Cependant, la série 3 n'enlève que 50% du métal et les concentrations en métal, lors du test de lixiviation appliqué aux résidus des deux essais sont équivalentes. Comme dans le cas du Pb, la présence de sulfates, ou du moins les conditions oxydantes lors des essais, permettrait une relative insolubilisation du métal résiduel.

L'essai 4 est l'essai qui présente la meilleure efficacité tant au niveau de l'enlèvement des métaux sujets à réglementation qu'au niveau de l'innocuité du résidu des tests. Cependant, les différents résidus ont encore les caractéristiques de déchet dangereux. Le tableau 3-5 (issu de l'annexe 7) fournit les résultats de tous les tests de lixiviation effectués sur les différentes cendres et résidus, ainsi que l'efficacité des différents procédés; il donne également les concentrations de métal échangeable et acido-soluble définies par l'extraction sélective. Après tous les essais, les résidus sont encore des déchets dangereux (Valeurs limites au tableau 3-6), avec une disponibilité des métaux plus importante après le traitement (excepté pour le Cr et le Zn). La toxicité du résidu serait

Tableau 3-5: résultat du test de lixiviation sur les résidus des essais, avec l'efficacité comparée des différentes séries.

	Pourcentage de métal total extrait (%)				Métaux solubilisés dans le lixiviat du test de lixiviation (mg/l)			
	Cd	Cr	Pb	Zn	Cd	Cr	Pb	Zn
Extraction sélective: F1 et F2	76.8	3.8	38.7	73.7				
Essai 1	57.7	2.4	25.5	73.2	5.07	0.74	183	72.9
Essai 2	22.2	5.7	26.8	61.3	9.4	0.76	181	59.7
Essai 3	62.1	1.8	26.5	51.2	1.83	0.66	80.4	31.8
Essai 4	80.8	3.7	24.2	88.6	0.53	0.48	58.4	27.0
Essai 5	74.0	3.0	33.1	51.2	1.10	0.61	50.0	48.0
Résidu filtré après rinçages basiques					7.00	1.85	16.6	460
Cendre-mélange avant traitement					0.06	2.48	3.21	287

Tableau 3-6: concentrations limite dans le lixiviat du test caractérisant un déchet dangereux. Règlement sur les déchets dangereux; Q-2, r.12.1, annexe III.

Cd mg/l	Cr mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
2	5	5	10

potentiellement plus importante après enlèvement de la majorité des métaux disponibles à la lixiviation. Cependant, les concentrations moyennes obtenues sur la cendre-mélange avant traitement, dans le cas du Pb sont de 3.2 mg/l alors que, dans l'eau et à la même concentration de solides totaux (10 % p/v), on obtient des concentrations de 40 à 43 mg/l (annexes 4a et 4b). Lors des tests, le pH initial du tampon acétate était fixé à 4.5. Après les 24 h. de contact, le pH a été vérifié avant et après décantation. Pendant le brassage, et au contact de la cendre, il était approximativement de 9.5. Le pH du surnageant, pendant la décantation, était de 4.9. De toute évidence, la capacité tampon du réactif du test n'est pas suffisante pour maintenir le pH de la cendre-mélange dans la solution au pH préconisé. Après les premiers lavages, il semble qu'une partie de la capacité de neutralisation d'acide de la cendre-mélange ait été vaincue par enlèvements successifs du surnageant basique. Le comportement du Cd, du Zn et du Pb, lors du test, en témoigne puisque c'est 100 fois plus de Cd qui est solubilisé (0.06 mg/l avant tout traitement pour 7.0 mg/l après les lavages basiques), 5 fois plus Pb (3.2 mg/l pour 16.6 mg/l) et presque deux fois plus de Zn (287.7 mg/l pour 460.0 mg/l). Il y aurait donc, lors du test avec la cendre-mélange, un problème d'ajustement du pH pour la solubilisation des métaux.

Cependant, dans une logique strictement réglementaire, même l'essai 4 n'a fait que déplacer le mal puisque la disponibilité du Zn a diminué d'un facteur 10, sans passer sous la barre de 10 mg/l imposés par la réglementation. La concentration du Pb, qui était en deçà de la limite de la norme avant traitement, est bien supérieure à celle-ci après.

### III-H- BILAN

Le coût des différentes étapes ainsi que le prix de revient global pour les réactifs chimiques sont donnés au tableau 3-7. La quantité de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> estimée pour l'essai 1 est la quantité utilisée pour amener

Tableau 3-7: prix de revient en réactif des différents essais.

Prix des étapes en \$ par tonne de cendre pour les différents réactifs.						
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaCl avec recyclage	FeCl <sub>3</sub>	Coût total
Essai 1	19.1	/	/	12.3	/	31.3
Essai 2	/	106.7	/	17.6	/	124.2
Essai 3	22.4	/	9.8	17.3	/	49.5
Essai 4	22.4	/	4.9	/	7.3	34.9
Essai 5	22.4	/	9.8	13.5	1.4	47.1

le pH à 4; l'acide ajouté pour maintenir le pH n'est pas pris en compte. La majeure partie du coût des réactifs est attribuable à l'acide ajouté, quel que soit le procédé. Dans le cas de la mise au point d'une boucle de recyclage lors de l'ajout de sel, le coût diminue en fonction de l'efficacité de la décantation. En comparant l'efficacité des cinq procédés en terme d'enlèvement de métaux, le résultat du test de lixiviation et en prenant en compte le coût en réactifs de chacun des procédés, il est clair que le procédé optimal est l'essai 4, dans l'état actuel des choses. Cependant, aucun des procédés n'atteint, même de loin, les normes fixées par le gouvernement pour caractériser un déchet non dangereux (tableaux 3-5 et 3-6). De plus, après l'ajout du sel, il devient difficile de recycler les eaux de lavage puisque les chlorures ne sont pas enlevés pendant la précipitation sélective. Les concentrations en métaux lourds dans les eaux de rinçage sont encore importantes (Tableau 3-8). Ce type d'effluent n'est pas soumis à une réglementation précise. Les normes de rejet, dans le cas d'effluents de type industriels, sont définies cas par cas. On peut cependant remarquer que les concentrations dépassent, dans le cas du Zn, les valeurs limites correspondant au test de lixiviation.

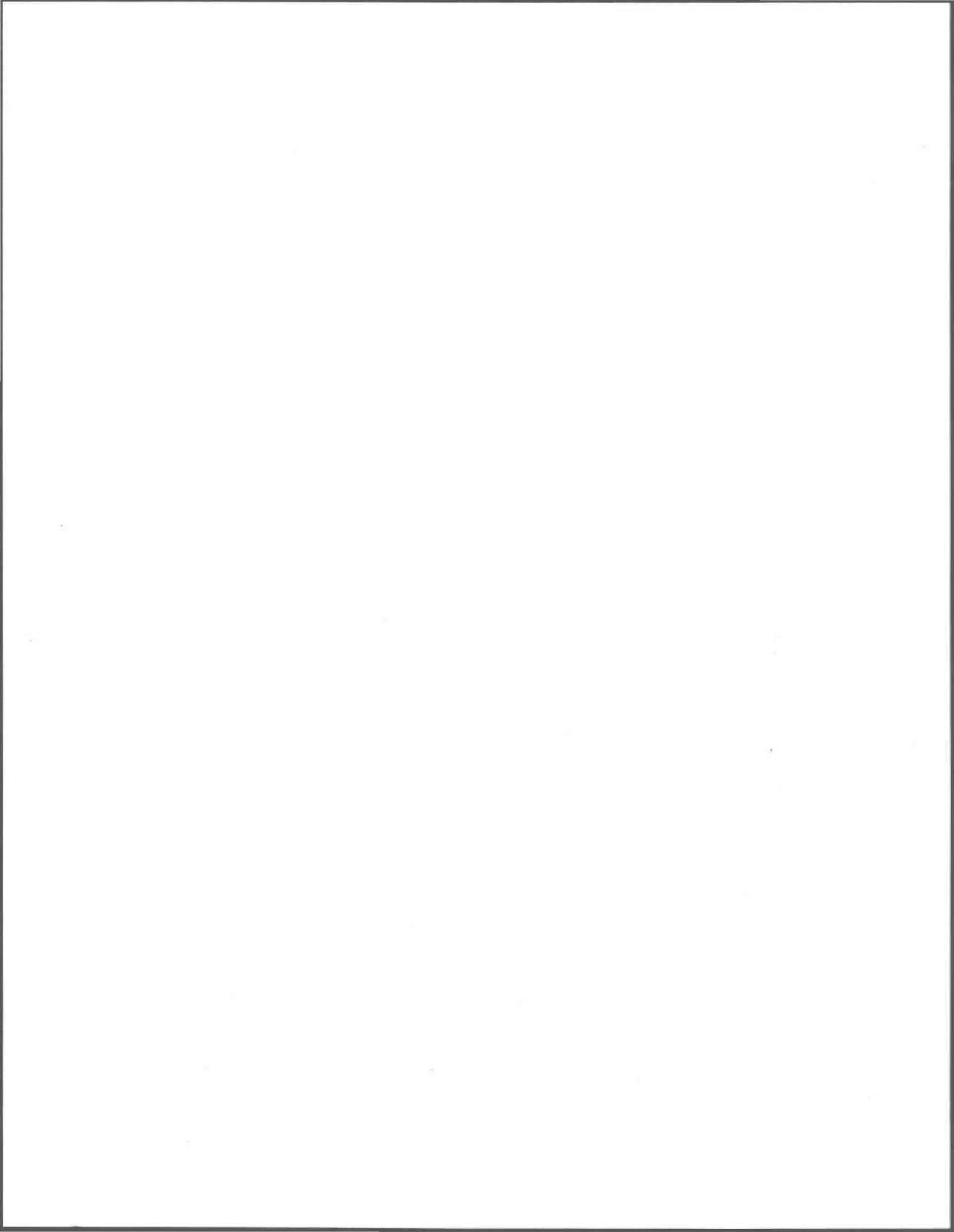
Tableau 3-8: métaux résiduels dans les eaux de lavage des différentes séries.

		Concentration des éléments dans le premier (L1) et le dernier lavage (Ld) (mg/l)					
		Cd	Cr	Cu	Pb	S	Zn
Essai 1	L1	1.07	0.04	0.27	4.4	4392	127
	Ld	0.52	0.14	0.29	3.6	2551	20.5
Essai 2	L1	0.68	1.01	0.21	4.6	2732	242
	Ld	0.67	0.35	0.21	5.8	1963	37.37
Essai 3	L1	0.99	0.00	80.27	2.1	3568	79.0
	Ld	0.07	0.25	0.07	0.45	1868	8.68
Essai 4	L1	1.71	0.40	0.46	3.7	2436	193
	Ld	0.89	0.32	0.40	3.3	2396	69.2
Essai 5	L1	1.91	0.18	0.32	19.5	2742	110
	Ld	0.17	0.00	0.16	0.57	2176	8.95

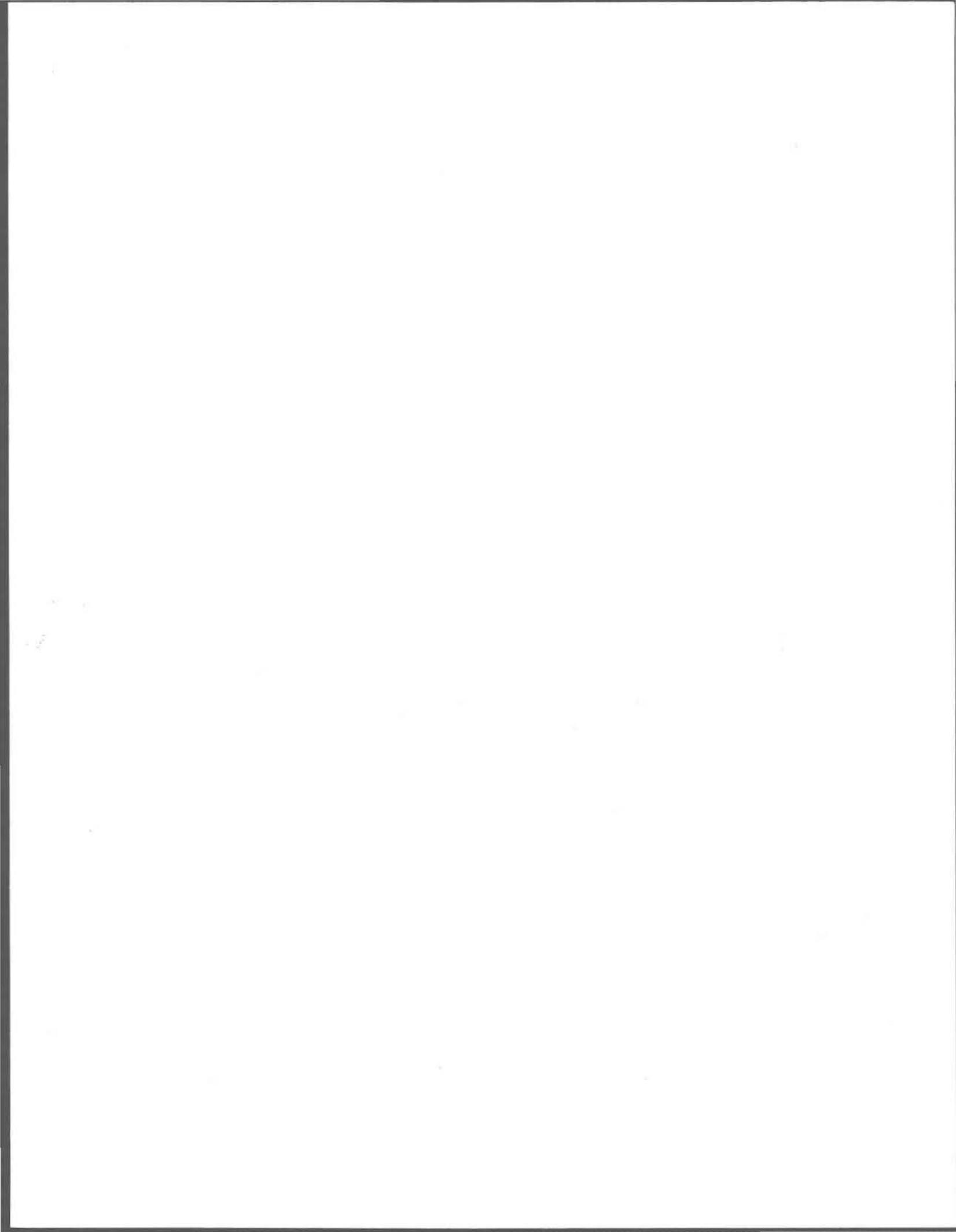
D'autres développements sont à fournir afin d'optimiser chaque phase de l'enlèvement des métaux pour essayer de parvenir à un déchet inoffensif à l'environnement. Il s'agit de réussir à optimiser les paramètres de décantation et de temps de contact afin de favoriser le premier en limitant le second. La disponibilité des métaux à la surface des cendres volantes permet la quasi instantanéité des mises en solution lors des ajouts de réactifs. Les décantations telles qu'effectuées en phase acide laissent en solution la moitié du métal solubilisé. L'utilisation de filtrations au lieu de décantations peut être étudiée, bien que les filtrations soient chères et difficiles à appliquer au résidu obtenu dont les particules, les plus fines, colmatent rapidement des pores de 1.5µm (filtres Whatman en microfibrilles de verre 934-AH). Cependant, les grosses particules du résidu des cendres volantes, qui sédimentent très rapidement, limitent le colmatage des filtres par les particules les plus fines. Dans un procédé de décontamination de boues d'épuration similaire à celui qui est décrit, la déshydratation des boues traitées par un système de filtre-pressé à plateau est estimée à 94\$CAN(1991)/t pour une solution à 2% de solides totaux, soit un coût de 25\$CAN(1991)/t dans les cas des cendres puisque le procédé fonctionne à 10% de ST (estimations à l'interne). Dans le cas d'un procédé dont le coût total (réactifs, structure et maintenance) est de 125\$CAN(1991)/t avec filtration du résidu, l'ajout d'une étape de filtration augmenterait le coût total de 1/5<sup>ème</sup>. Si l'objectif de décontamination des cendres est atteint, avec production d'un résidu non dangereux, le procédé concurrence alors la stabilisation par cimentation de Stablex (300\$/t).

Dans la même optique, un procédé avec réactions en colonne devrait donner de bons résultats à condition de trouver un procédé qui limite le colmatage des colonnes par les particules fines et les précipités. Les procédés en colonne sont cependant chers à cause des nombreuses manipulations qu'ils impliquent (changement des colonnes, contrôles des colmatages) et parce que le volume traité est généralement moindre que dans le cas des réacteurs "batch" (aucune estimation réelle de coût effectuée). Même si la stabilité à long terme du matériau après oxydation n'est pas assurée (les conditions d'enfouissement des déchets sont généralement réductrices), l'utilisation d'un oxydant permet à la fois d'aller chercher plus de métaux et de limiter la solubilisation des métaux dans les conditions

du test de lixiviation. L'utilisation du sel (NaCl) pour augmenter le solubilisation du Pb lors de la phase acide est remis en question lors de l'essai 4. De façon globale, l'ajout de sel a une efficacité moindre qu'une bonne décantation.



## **CONCLUSION**



**CONCLUSION.**

Les résultats obtenus lors de cette étude sur l'enlèvement des métaux lourds contenus dans les cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères ont permis de mieux connaître le comportement des cendres lors d'une mise en solution, ainsi qu'après acidification.

Le matériau utilisé dans cette étude est un mélange (volume total homogénéisé de 15 l) de 1/3 de chaux usée pour 2/3 de cendres volantes, prélevé en un seul échantillonnage à l'incinérateur de Québec.

Les teneurs en Pb et en Zn de la chaux usée (2900 µg/g et 6550 µg/g respectivement) sont comparables à celles des cendres volantes (2430 µg/g et 7340 µg/g), alors que le Cd est deux fois plus concentré dans la chaux usée (125 µg/g). Sur les 110 mg/l de Pb solubilisés lors d'une mise en eau de 20% de cendre-mélange, 84% proviennent de la chaux usée.

Le test de lixiviation du ministère de l'environnement du Québec est difficilement applicable sur la cendre-mélange à cause de la basicité de celle-ci. Cependant, après les lavages basiques, le problème de compétition entre la capacité de neutralisation d'acide de la cendre-mélange et la capacité tampon du test est amoindri. Sur les métaux étudiés (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), seuls le Cr, le Hg et le Ni ne dépassent pas les concentrations limites imposées par le test, à aucun moment pendant les essais (voir annexe 7). Le Zn dépasse la norme de beaucoup en atteignant 300 mg/l avant traitement, puis 460 mg/l dans le lixiviat du test effectué sur le résidu après les lavages basiques (valeur limite: 10 mg/l). Après les lavages basiques, le Cd et le Pb dans le lixiviat du test atteignent une concentration de 9.6 et 17 mg/l respectivement (valeurs limites: 2 mg/l pour le Cd et 5 mg/l pour le Pb).

De tous les différents procédés testés, le plus efficace en terme d'enlèvement des métaux et d'innocuité du résidu obtenu comporte quatre lavages basiques (pH 12.5), une phase d'acidification (pH 3.5) avec oxydation (400 mV) du matériau en solution, et l'ajout de FeCl<sub>3</sub> afin de permettre des

complexations par les chlorures dans un milieu moins saturé que lors des autres essais avec ajout de NaCl 1M. L'ajout de FeCl<sub>3</sub> permet aussi d'augmenter l'enlèvement des métaux en améliorant la décantation.

L'utilisation d'une phase basique, lors des essais de détoxification, avec 4 lavages à l'eau du robinet, permet d'enlever 20% du Pb total contenu dans les cendres-mélange, sur les 38% disponibles pour une lixiviation d'après les résultats de l'extraction sélective. Les étapes suivantes (acidification, ajout de sel) permettent seulement d'amener le rendement d'extraction à 24 ou 26% du métal total enlevé. Après traitement, le résidu est encore dangereux, au regard de la loi, avec 50 mg/l de Pb dans le lixiviat du test de lixiviation, alors que la limite est de 5 mg/l. Le Cd et le Zn sont plutôt solubles en phase acide et atteignent des concentrations de 7.5 mg/l pour le Cd et 600 mg/l pour le Zn. Après enlèvement de 80% du Cd et 89% du Zn total contenu dans la cendre-mélange, Cd et Zn dépassent encore la norme (0.5 mg/l de Cd et 27 mg/l de Zn pour des limites de 0.1 mg/l et 1 mg/l respectivement) lors du test de lixiviation.

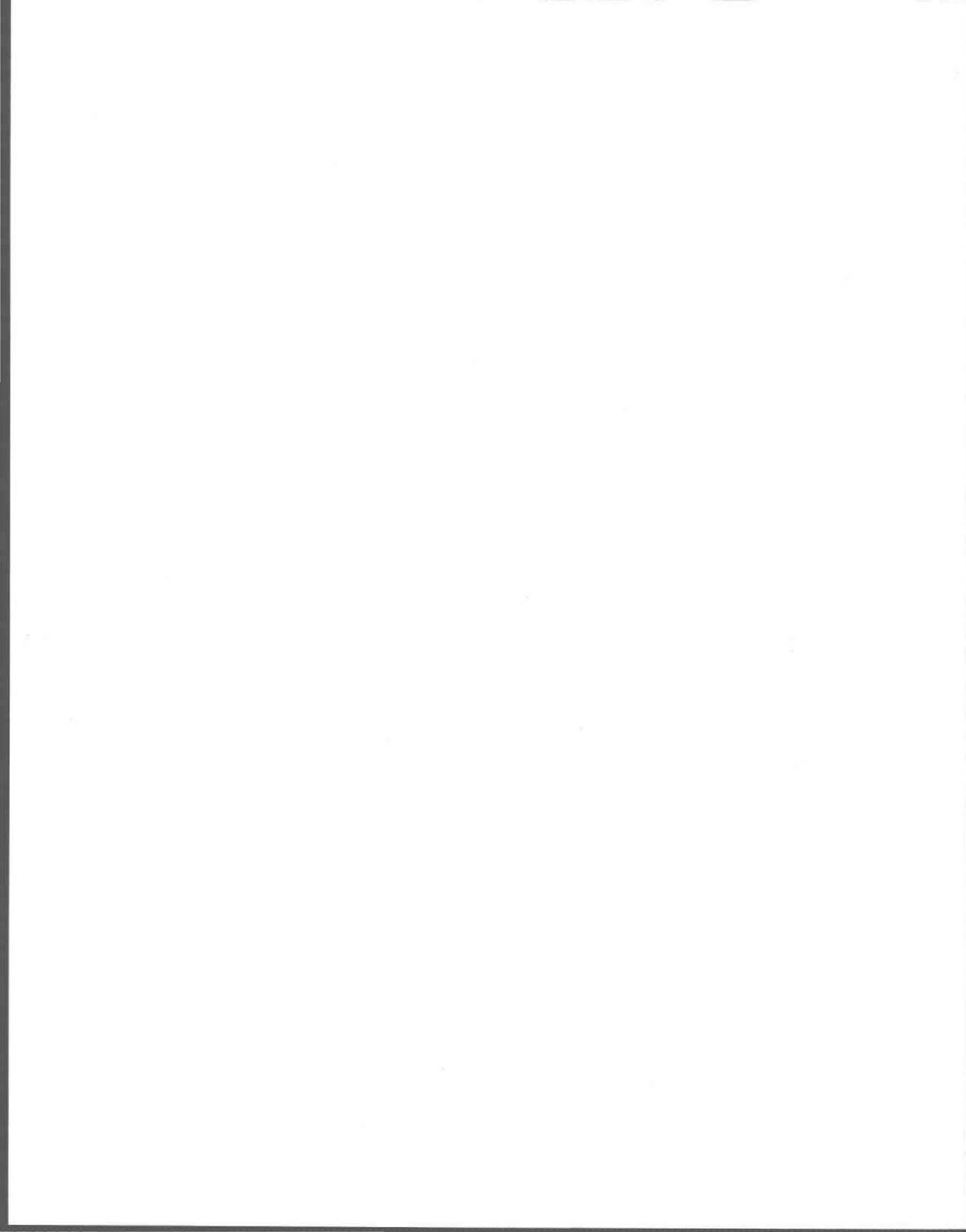
La disponibilité des métaux déposés à la surface des cendres impose un traitement à faible temps de contact quelle que soit l'étape envisagée. Les lavages basiques servent à la solubilisation de la majorité du Pb. Une amélioration de la décantation, qui mènerait à un procédé de séparation rapide, ou idéalement un procédé continu en colonne, pourrait optimiser l'enlèvement du Pb. La même rapidité d'action est préconisée lors de la phase acide puisque l'efficacité de cette étape est aussi immédiate. L'ajout d'un oxydant est nécessaire pour augmenter la solubilité de certains métaux et pour stabiliser le résidu. Avec l'optimisation des paramètres de fonctionnement, il devrait être possible d'obtenir un résidu non dangereux.

La difficulté de traitement d'un résidu avec de telles caractéristiques physico-chimiques amène à croire qu'il serait bien plus efficace, peut-être même bien plus facile, de traiter les déchets avant combustion avec une séparation des déchets non combustibles des matériaux combustibles. Le principe de collecte sélective commence à être envisagé par les collectivités comme par les usagers, comme

en témoigne l'apparition de conteneurs à Québec et dans différentes villes canadiennes pour la récupération du verre, du papier, des métaux et des plastiques. Les fabricants de peintures produisent des pigments sans métaux lourds et tout un domaine de la chimie organique peut servir à trouver des alternatives à l'utilisation de ceux-ci dans la production de colorants. En attendant de réussir à changer les habitudes de consommation qui favorisent l'industrie des emballages plastiques de toutes sorte, d'autres études comme celles du PEENI vont peut-être voir le jour afin de passer à l'étape du traitement des déchets solides, ou du moins à l'optimisation des paramètres de fonctionnement des incinérateurs afin d'arriver non plus au niveau zéro des effluents gazeux, mais au niveau "zéro toxicité" de tous les effluents de cette industrie.



## **BIBLIOGRAPHIE**



## BIBLIOGRAPHIE

- APHA (1985). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16<sup>th</sup> edition. American Public Health Association, Washington, DC.
- Bagchi, A. and Sopcich D. (1989). Characterization of MSW incinerator fly ash. *J. of Environ. Engrg.*, 115 (2) : 447-452.
- Barette, L. M., et Couillard D. (1991) Lixiviation bactérienne d'un terril de gisement sulfureux à l'aide d'un bioréacteur à ascension pneumatique. Dans: *Second International Conference on the Abatement of acidic Drainage*, 16-18 septembre, Montréal, paper no 5.3. Proceedings: 1, pp 315-334. Organisé par CANMET (Canada Center for Mineral and Energy Technology - Energy, Mines and Resources Canada).
- Barry, G. O. and Carey, J.H. (1976). The removal and recovery of metals from sludge and sludge incinerator ashes. Projet n°73-3-15. Training and Technology Transfer Division (Water), Environmental Protection Service, Environnement Canada, Ottawa, Ontario.
- Bawkon, B. (1991). Incineration technologies for managing solid waste. *Pollut. Eng.*, 23 (9) : 96-109.
- Blais, J. F., Tyagi, R.D., et Auclair, J.C (1992). The effect of elevated metals and solid concentration, and initial pH on thiobacilli growth and metal solubilization in sewage sludge. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* (Article reçu, sous presse).
- Bolduc, D. G., Maurice P., et Messely M.C. (1992). L'enfouissement des cendres de l'incinérateur de la C.U.Q. à Saint-Tite-des-Caps. Avis de Santé publique. Département de santé communautaire. Hopital de l'Enfant-Jésus, Québec.
- Bridle, T. R., Côté, P.L., Constable, T.W. and J.L. Fraser. (1987). Evaluation of heavy metal leachability from solid wastes. *Wat. Sci. Tech.*, 19 : 1029-1036.
- Calhill, C. A. and Newland, L.W. (1982). Comparative Efficiencies of Trace Metal Extraction from Municipal Incinerator Ashes. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 11 : 227-239.
- Chartier, M. (1992). Développement d'un procédé pour l'enlèvement des métaux lourds dans les sédiments. M.Sc. sciences de l'eau, INRS-Eau, Québec, 272 p + annexes.
- Clapp, T. L., Magee II, J.F., Ahlert, R.C. and Kosson, D.S. (1988). Municipal solid waste composition and the behavior of metals in incinerator ashes. *Environ. Prog.*, 7 : 22-30.
- Couillard, C. Mercier, G., et Tyagi R.D. (1988a). Etude de la solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome I: Problématique des métaux lourds dans les boues résiduelles et revue de littérature sur les méthodes d'enlèvement de ces métaux. INRS-Eau, rapport scientifique n° 262, 267 p. Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse, Québec.
- Couillard, D. Mercier, G., et Tyagi, R.D. (1988b). Étude de la solubilisation biologique des

métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome II: Étude du procédé de solubilisation des métaux avec sulfate ferreux de qualité laboratoire comme substrat. INRS-Eau, rapport scientifique n° 263, 150 p, Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse, Québec.

Couillard, D. Mercier, G., Piché, I., et Tyagi R.D. (1988c). Étude de la solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome III: Recherche d'un substrat économique pour la solubilisation des métaux lourds dans les boues résiduelles. INRS-Eau, rapport scientifique n° 264, 124 p. Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse, Québec.

Couillard, D. Mercier, G., Tran, F., et Tyagi, R.D. (1988d). Étude de la solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies d'épuration pour fin de valorisation agricole. Tome IV: Étude du procédé de solubilisation des métaux avec du sulfate ferreux résiduel de raffinage des métaux. INRS-Eau, rapport scientifique n° 265, 172 p. Pour le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse, Québec.

Couillard, D. Burelle, S., et Tyagi, R.D. (1989). Étude de la faisabilité de l'utilisation d'un procédé de solubilisation biologique des métaux lourds contenus dans un échantillon de sol contaminé. INRS-Eau, rapport scientifique n° 268, 30 p + annexes, Pour la firme Sanexen inc. du Groupe Sanivan inc. et le CQVB - Centre Québécois de Valorisation de la Biomasse, Québec.

Couillard, D. and Mercier, G. (1990). Bacterial leaching of heavy metals from sewage sludge. Bioreactors comparison. *Environ. Pollut.*, 66 (3) : 237-253.

Couillard, D. et Mercier, G. (1991a). Optimum residence time (in CSTR and airlift reactor) for bacterial leaching of heavy metals from anaerobic sewage sludge. *Water Res.*, 25 (2) : 211-219.

Couillard, D. et Mercier G. (1992). Précipitation sélective des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Eng.*, 70 (5) : 1021-1030.

Couillard, D. et Mercier, G. (1991b). Procédé de solubilisation biologique des métaux dans les boues anaérobies d'épuration: filtrabilité, neutralisation et teneurs en N et P des boues traitées. *Can. J. Chem. Eng.*, 69 (3) : 779-788.

Couillard, D. Chartier, M., et Mercier, G. (1992). Solubilisation biologique des métaux lourds dans les sédiments fortement contaminés. INRS-Eau, rapport scientifique n° 349. Pour Environnement Canada - Centre St-Laurent, Montréal.

CRC Handbook of chemistry and Physics (1987-1988). 68<sup>th</sup> edition.

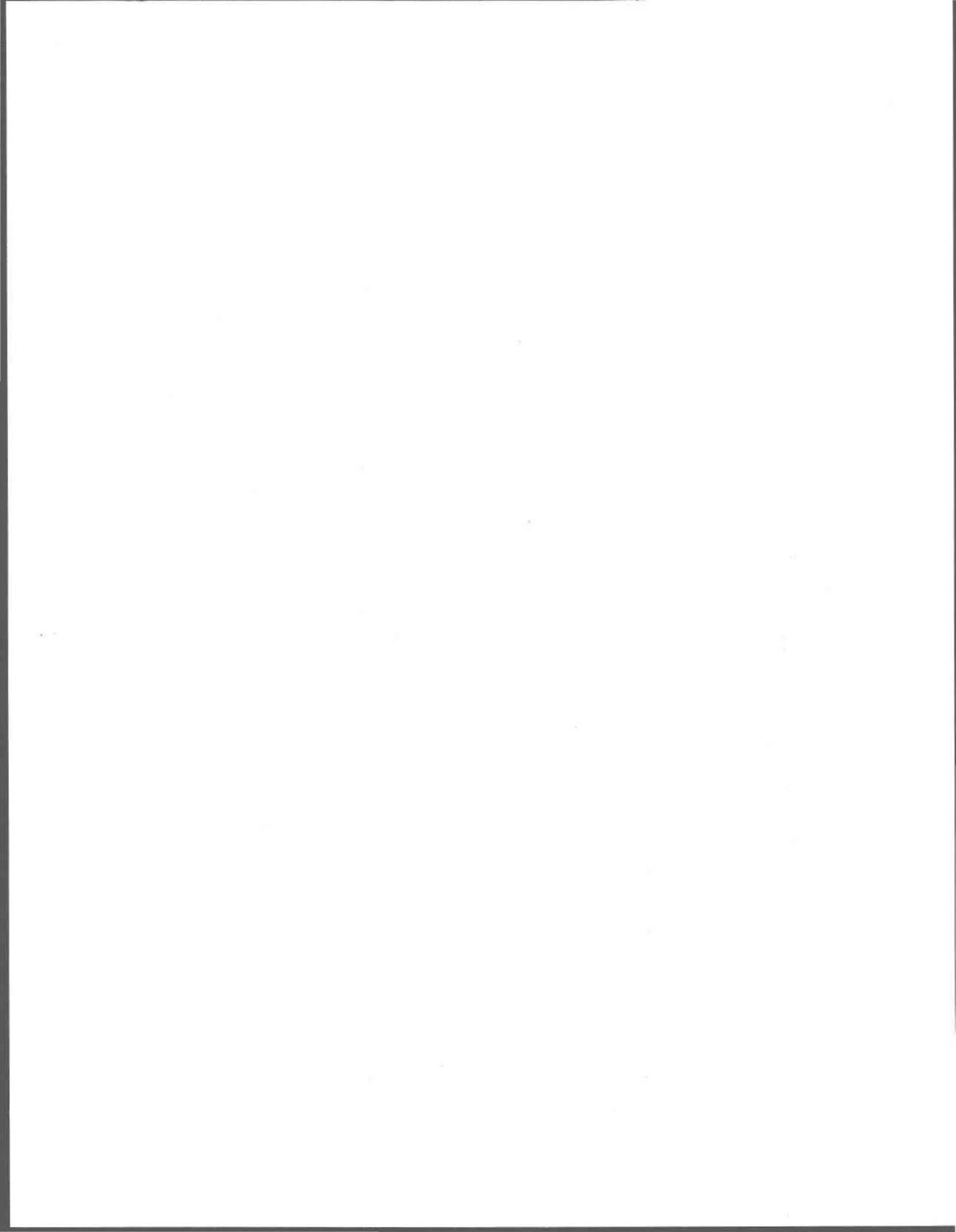
Dean, J. G., Bosqui, F.L. and Lanouette K.H. (1972). Removing heavy metals from waste water. *Environ. Sci. Technol.*, 6 (6) : 518-522.

Denison, R. A. (1988). The hazards of municipal incinerator ash and fundamental objectives of ash management. *AIChE SYMPOSIUM SERIES: Resources and Recovery of Municipal Solid Waste*, 84 (265) : 148-153.

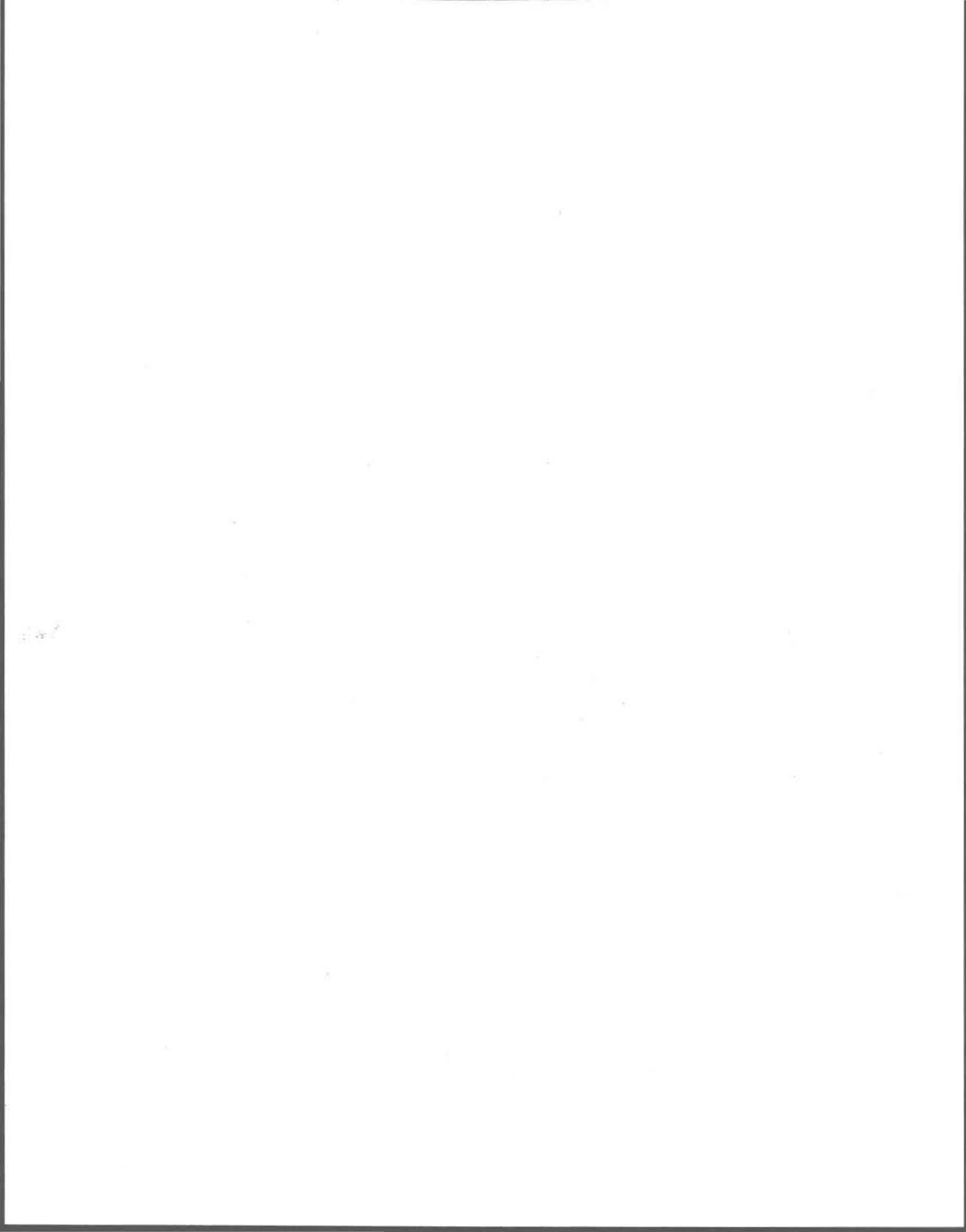
- Encyclopaedia Universalis (1989a). Aluminium. 1: 819-828.
- Encyclopaedia Universalis (1989b). Plomb. 18: 487-493.
- Environnement Québec (1988a). L'environnement au Québec: un premier bilan. Rapport technique.: pp 353-383.
- Environnement Québec (1988b). Procédure d'évaluation des caractéristiques physiques et chimiques des déchets solides et liquides. Direction des laboratoires du gouvernement du Québec.
- Environnement Québec (1989a). Règlement sur les déchets solides, Q-2, r.14. A jour au 4 mai 1989, dernière modification le 28 décembre 1988.
- Environnement Québec (1989b). Règlement sur les déchets dangereux, Q-2, r.12.1. A jour au 23 mai 1989; dernière modification le 14 septembre 1988.
- Francis, C. W. and White G.H. (1987). Leaching of toxic metals from incinerator ashes. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 59 (11) : 979-985.
- Giordano, P. M., Behel, A.D, Jr., Lawrence, J.E, Jr., Soileau, J.M. and Bradford B.N. (1983). Mobility in soil and plant availability of metals derived from incinerated municipal refuse. *Environ. Sci. Technol.*, 17 : 193-198.
- Goldman, M. (1988). Waste-to-energy ash: hazardous or non hazardous? 81st APCA Annual Meeting, June 19-24; Dallas, Texas, 4: 2-16.
- Green, J.B., and Manahan, S.E. (1978). Chapter 22: wastewater treatment with humic acid-fly ashes mixtures . pp 373-401.
- Grinenko, V.A. and Ivanov, M.V (1983). The Global Biochemical Sulphur Cycle; Chapter 1: Principal reactions of the global biochemical cycle of sulfur (Ed: Ivanov and Freney). Scientific Committee on Problems of the Environment.
- Hutchins S.R., Davidson, M.S., Brierley, J.A. and Brierley, C. (1986). Microorganisms in reclamations of metals. *Ann. Rev. Microbiol.*, 40 : 311-336.
- Kirby, C.S., and Rimstidt J. D. (1993). Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. *Environ. Sci. Technol.*, 27 : 652-660.
- Kiser, J. V. L., and Repa E.W. (1989). Managing municipal waste combustion ash. *Environ. Waste Manage. World.*, 3 (1) : 1-12.
- Klein D.H., Andren A. W., Carter, J.A., Emery, J.B., Feldman, C., Fulderson, W., Lyon, W.S., Ogle, J.C., Talmi, Y., van Hook R.I. and Bolton, N. (1975). Pathways of thirtyseven trace elements through coal fired power plants. *Environ. Sci. Technol.*, 9, p 973.
- Lachance M. (1990-1991). Statistique multivariée. Notes pour le cours eau-9005, INRS-Eau, Québec.
- Law, S. L. (1977). Dissolved metals in aqueous effluents from municipal incinerators. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 49 : 2453-2466.

- Law, S. L. and Gordon G.E. (1979). Sources of metals in municipal incinerator emissions. *Environ. Sci. and Technol.*, 13 (4) : 432-438.
- Lecuire, P. (1989-1990). Notes de cours pour le cours d'Electrochimie. Maîtrise de Chimie, Biochimie, Biologie et Applications, Université des sciences de Metz, France.
- Legiec, I. A., C.A. Hayes, and Kosson D.S. (1989). Continuous recovery of heavy metals from MSW incinerator ashes. *Environ. Prog.*, 8 (3) : 212-216.
- Lindsay, W. L. (1979). Chemical equilibria in soils. Ed.: Wiley-Interscience, New York.
- Milazzo, G. and Caroli, S. (1978). Tables of standard electrode potentials. Ed.: John Wiley and Sons, Toronto.
- Ontiveros, J. L., Clapp, T.L, and Kosson D.S. (1989). Physical properties and chemical species distribution within municipal waste combustor ashes. *Environ. Prog.*, 8 (3) : 200-106.
- Patterson, J. W., Allen, H.E., and Scala J.J. (1977). Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. *J. Water Pollut. Control Fed.*, pp 2397-2410.
- PEENI (1991). Programme d'essai et d'évaluation national des incinérateurs. Environnement Canada. Rapport n° EN 21-97.
- Ritcey, G. M. dans Gordon M. Ritcey, (1989). Tailing management: problems and solutions in the mining industry, Chap.3 : Influence of the mining and mineral extraction process. Ed.: ELSEVIER, New York, USA.
- Sawell, S. E., Bridle T.R. and Constable T.W. (1986). Assessment of ash contaminant leachability. NITEP Phase II-Testing of the FLAKT air pollution control technology at the Quebec City municipal energy from waste facility (IP-70). Wastewater Technology Center, Burlington, Canada.
- Sawhney, B. L., and Frink C.R. (1991). Heavy metals and their leachability in incinerator ash. *Water, air, Soil Pollut.*, 57-58 : 289-296.
- Schecher, W. D., and Mc Avoy, D. C (1991). MINEQL<sup>+</sup>: a chemical equilibrium program for personal computers. Environmental Research Software, Hallowel, ME, USA.
- Schneider, A. (1988-1989). Notes de cours pour le cours de Chimiométrie. Maîtrise de Chimie, Biochimie, Biologie et Applications, Université des sciences de Metz, France.
- Tay Joo Hwa (1991). Leachate of fly ash derived from refuse incineration. *Environ. Monit. and Assess.*, 19: 157-164.
- Tessier, A. (1990-1991). Chimie-physique des eaux douces. Notes pour le cours Eau-7201, INRS-Eau, Québec.
- Tessier, A. Campbell, P.G.C., et Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51 (7) : 844-851.

- Theis, T. L. (1989). Characterization of leachates from municipal incinerator ash materials. Progress Report, Project 4890, New York State Solid Waste Combustion Institute, Cornell University, Ithaca, NY, USA.
- Theis, T. L., and Gardner K.H (1992). Dynamic evaluation of municipal waste combustion ash leachate: experimental data and thermodynamic analysis. Proceedings of the 5th International Conference on Ash Management Utilization, Arlington, VA, USA. Novembre (42 p).
- Theis, T. L., Iyer, R., and Gardner, K.H. (1993). Dynamic evaluation of municipal combustion ash leachate. Third International Waste Combustion Conference, Williamsburg, VA, USA. 30 Mars- 2 Avril (10 p)
- Theis, T. L. and Gardner K.H. (1990). Environmental Assessment of Ash Disposal. *Crit. Rev. Environ. Contr.*, 20 (1) : 21-42.
- Theis, T. L. and Padgett L.E. (1983). Factors affecting the release of trace metals from municipal sludge ashes. *J. Water Pollut. Control Fed*, 55 (10) : 1271-1279.
- Tyagi, R. D. and Couillard D. (1989). Bacterial leaching of metals from sludge. Encyclopedia of environmental control technology, pp 557-591. Volume 3: wastewater treatment technology, P.E. Cheresnisi (Ed), Gulf Publishing Co., Houston, TX, USA.
- Urone, P. and Schroeder, W.H. (1978). Sulfur in the environment. Part 1, chapter 8: atmospheric chemistry of sulfur-containing pollutants (Ed: Nriagu). John Wiley & Sons, Toronto, Canada.
- Wadge, A. and Hutton M. (1987). The leachability and chemical speciation of selected trace elements in fly ash from coal combustion and refuse incineration. *Environ. Pollut.*, 48: 85-99.



**ANNEXES 1 A 7**



Annexe 1: ANALYSE DES DIFFERENTES DIGESTIONS EFFECTUEES SUR LES CENDRES VOLANTES, LA CHAUX USEE  
ET LA CENDRE MELANGE. (ppm=mg/kg)

ANALYSES DES CENDRES VOLANTES ET DE LA CHAUX USEE

ANALYSES DES MEMES DIGESTIONS EFFECTUEES A DES DATES DIFFERENTES													
	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Zn
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Série 1:													
cendre 1	87000	5	130000	53	700	740	29300	13650	1940	200	2340	20600	7580
cendre 2	95000	14	138800	59	620	744	32900	14300	2110	170	2655	23800	8330
chaux 1	7700	19	323600	119	45	211	7780	4320	148	7	2760	53400	6645
chaux 2	6300	22	316800	114	38	205	1580	4160	105	71	2670	51100	6685
chaux 3	5600	19	290400	120	36	200	1520	4240	103	6	2735	53800	6710
Série 2:													
cendre 1		10	139100	52	620	710	25800	13450	1780	180	1990	20800	6510
cendre 2		15	135900	55	524	692	2700	13600	1790	140	2200	22300	6960
chaux 2		19	314300	114	40	196	6500	3980	126	8	2390	49100	5610
chaux 3		19	311000	104	37	188	1340	4160	90	65	2300	48600	5395
Série 3:													
cendre 1		15	209300	67	800	980	34700	18830	2300	240	2980	25700	8390
cendre 2		11	148700	52	490	660	27900	14200	1730	150	2400	20760	6270
chaux 2		29	482600	150	62	263	9030	6210	170	9	3635	70100	7310
chaux 3		22	529600	155	56	275	1985	6450	131	95	3750	69200	7430

cendre 1 et 2 : solutions de digestion des échantillons n°1 et n°2 de cendre volante.  
chaux 1, 2 et 3 : solutions de digestion des échantillons n°1, n°2 et n°3 de chaux usée.  
Série 1, 2 et 3 : analyses effectuées à 3 dates différentes.

## Annexe 1 : SUITE

## ANALYSES DE LA CENDRE- MELANGE

ANALYSES DES DIGESTIONS DE TRIPLICATA DIFFERENTS, EFFECTUEES A DES DATES DIFFERENTES													
	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Zn
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Série 1:													
a	59000	18	183600	75	293	537	20500	10340	1340	170	2604	31850	7460
b	61200	17	191400	75	470	527	20960	10640	1310	100	2345	30650	7210
c	63200	16	194300	85	380	595	21360	10670	1390	90	2455	33080	7830
Série 4:													
d		17	244100	86	567	816	21360	13140	1440	89	2335	39720	7910
e		33	193600	123	517	774	10040	17600	1475	62	2700	54910	10020
f		13	259700	97	528	861	22850	15600	1574	94	2820	42660	8600
Série 5:													
a			208840	96	316	715	24400	12280	1578		3110	36640	9400
b			174376	78	384	558	19572	9515	1230		2120	29890	7350
c			166816	80	272	559	19577	9885	1273		2180	29390	7450
Série 6:													
d			176785	73	522	593	19568	9810	1242		2303	28780	7330
e			135499	103	467	546	9172	12832	1254		2684	38720	9155
f			183720	82	474	620	20408	11013	1329		2811	31270	7900
ANALYSES DES DIGESTIONS DE TRIPLICATA PRELEVES A DIFFERENTS MOMENTS, EFFECTUEES LE MEME JOUR.													
			Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn		Pb	S	Zn
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm		ppm	ppm	ppm
Prélèvement 1			175700	77	400	573	17460	10980	1280		2140	28220	7033
			174500	75	363	506	18730	11570	1229		2330	27650	7220
			202900	86	500	545	19340	12060	1350		2660	30450	7833
Prélèvement 2			211500	86	472	470	37650	12470	1420		3070	30150	9930
			224500	93	493	471	20460	11470	1381		2750	30120	8640
			168500	72	457	497	17950	10560	1317		1952	28840	7065
Prélèvement 3			184000	79	493	534	19670	10480	1283		2370	31370	7600
			181500	78	499	512	18200	10920	1346		2340	28740	8040
			185500	81	354	503	18580	10680	1232		2260	29040	7360
Prélèvement 4			181700	75	390	448	18450	13150	1250		2180	28710	7320
			187700	91	492	608	17880	12490	1216		2700	28630	7945
			186500	78	429	745	17270	10500	1213		2260	32670	7390
Prélèvement 5			190800	77	448	552	17200	10490	1288		2330	19880	8370
			172000	71	368	598	16760	10720	1124		2310	26260	7140
			180800	77	347	420	18480	10310	1215		2280	26950	7665
RESULTAT D'ANALYSE DES MEMES TRIPLICATA, EFFECTUEE POUR LE Cd, LE Pb ET LE Zn PAR ABSORPTION DE FLAMME													
				Cd							Pb		Zn
				ppm							ppm		ppm
Prélèvement 1				73							2540		6700
				72							2420		7520
				72							2310		7220
Prélèvement 2				113							2370		9280
				67							2285		7420
				73							2145		7565
Prélèvement 3				76							2313		7625
				80							2675		8910
				74							2470		7820
Prélèvement 4				78							2500		8525
				93							3050		8500
				71							2100		7490
Prélèvement 5				69							1992		8750
				68							2035		7325
				68							2353		7015

Série 1, 4, 5 et 6 : analyses effectuées à 4 dates différentes.

a, b, c, d, e, f : différents échantillons.

Prélèvement 1 à 5 : triplicata d'échantillons prélevés aléatoirement, et analysés suivant deux méthodes d'analyses.

Annexe 2a: RESULTAT DE L'EXTRACTION SELECTIVE.  
ANALYSE PAR ABSORPTION ATOMIQUE DE L'Al ET DU Cd.  
ppm = mg/kg

Triplicata des différentes cendres	Fraction 1 (8ml)		Fraction 2 (8ml)		Fraction 3a (20 ml)		Fraction 3b (20 ml)		Fraction 4 (20 ml)		Fraction 5 (50 ml)		Total des fractions ppm	Moyenne ppm		
	mg/l	% fractio totale	mg/l	% fractio totale	mg/l	% fractio totale	mg/l	% fractio totale	mg/l	% fractio totale	mg/l	% fractio totale				
Al	Cendre 1	0.00	0.0	63.7	0.7	1226	31.5	537	13.8	84.6	2.2	806	52	77756	81274	
	Cendre 2	0.00	0.0	95.6	0.9	873	21.4	562	13.8	130	3.2	989	61	81493		
	Cendre 3	0.00	0.0	37.6	0.4	1009	23.9	498	11.8	151	3.6	1022	60	84574		
	Chaux 1	0.00	0.0	116	15.2	84	27.4	39	12.6	12.6	4.1	50	41	6133		5995
	Chaux 2	0.00	0.0	133	19.2	105	37.8	23	8.2	9.0	3.2	35	32	5544		
	Chaux 3	0.00	0.0	132	16.8	125	39.8	21	6.8	10.9	3.5	42	33	6308		
	Cendre-mélange 1	0.00	0.0	393	4.2	893	23.9	417	11.2	101	2.7	868	58	74733		65639
	Cendre-mélange 2	0.00	0.0	350	4.6	776	25.3	353	11.5	92.0	3.0	683	56	61379		
	Cendre-mélange 3	0.00	0.0	295	3.9	834	27.4	328	10.7	160	5.3	641	53	60804		
Cd	Cendre 1	0.20	3.4	3.60	60	0.22	9.2	0.25	10.5	0.07	2.9	0.13	13.6	48	51	
	Cendre 2	0.14	2.1	3.71	56	0.20	7.6	0.22	8.4	0.17	6.5	0.20	19.0	53		
	Cendre 3	0.12	1.9	3.73	58	0.25	9.7	0.19	7.4	0.21	8.2	0.15	14.6	51		
	Chaux 1	0.90	7.3	10.5	84	0.31	6.3	0.10	2.0	0.01	0.2	0.00	0.0	99		98
	Chaux 2	0.93	7.6	10.1	82	0.40	8.1	0.10	2.0	0.01	0.2	0.00	0.0	98		
	Chaux 3	0.39	3.2	10.7	87	0.34	7.0	0.09	1.8	0.01	0.2	0.01	0.5	98		
	Cendre-mélange 1	0.28	3.2	6.22	72	0.31	9.0	0.25	7.2	0.07	2.0	0.09	6.5	69		68
	Cendre-mélange 2	0.42	4.4	7.07	75	0.25	6.6	0.20	5.3	0.07	1.8	0.11	7.3	76		
	Cendre-mélange 3	0.07	0.9	5.64	75	0.25	8.4	0.18	6.0	0.08	2.7	0.08	6.7	60		

Les calculs du total des fractions tiennent compte du volume relatif de chaque fraction.

Fraction 1: métaux échangeables

Fraction 2: métaux acido-solubles et complexables

Fraction 3a et 3b: métaux associés aux oxydes de Fe et de Mn

Fraction 4: métaux associés à la matière organique

Fraction 5: métaux résiduels associés à la matrice cristalline

Annexe 2b: RESULTAT DE L'EXTRACTION SELECTIVE.  
ANALYSE PAR ABSORPTION ATOMIQUE DU Cr ET DU Cu.

ppm = mg/kg

Tripliquata des différentes cendres	Fraction 1 (8ml)		Fraction 2 (8ml)		Fraction 3a (20 ml)		Fraction 3b(20 ml)		Fraction 4 (20 ml)		Fraction 5 (50 ml)		Total des fractions ppm	Moyenne ppm		
	mg/l	% fraction totale	mg/l	% fraction totale	mg/l	% fraction totale	mg/l	% fraction totale	mg/l	% fraction totale	mg/l	% fraction totale				
Cr	Cendre 1	0.50	0.5	2.21	2.4	1.28	3.5	1.13	3.1	0.04	0.1	13.2	90	732	760	
	Cendre 2	0.84	0.9	2.09	2.3	1.13	3.1	1.12	3.1	0.13	0.4	13.1	90	727		
	Cendre 3	0.70	0.7	2.16	2.1	1.08	2.6	1.31	3.2	0.22	0.5	14.9	91	822		
	Chaux 1	0.14	1.5	0.77	8.2	0.19	5.1	0.25	6.7	0.07	1.9	1.15	77	75.0		75
	Chaux 2	0.14	1.5	0.79	8.5	0.21	5.6	0.27	7.3	0.04	1.1	1.13	76	74.3		
	Chaux 3	0.25	2.7	0.77	8.2	0.23	6.1	0.29	7.7	0.09	2.4	1.10	73	75.4		
	Cendre-mélange 1	0.24	0.4	2.47	3.7	0.81	3.1	1.09	4.1	0.12	0.5	9.32	88	528		521
	Cendre-mélange 2	0.19	0.3	2.28	3.3	0.73	2.6	0.65	2.3	0.11	0.4	10.2	91	560		
	Cendre-mélange 3	0.20	0.3	2.09	3.5	0.70	3.0	0.90	3.8	0.21	0.9	8.40	89	475		
Cu	Cendre 1	0.00	0.0	5.18	6.8	3.91	12.9	0.82	2.7	7.22	24	6.52	54	606	760	
	Cendre 2	0.01	0.0	2.66	2.5	2.31	5.5	0.74	1.8	15.6	37	8.82	53	836		
	Cendre 3	0.00	0.0	5.20	5.0	4.31	10.3	0.54	1.3	14.8	35	8.06	48	837		
	Chaux 1	0.00	0.0	12.8	26.8	11.7	61	1.51	7.9	0.36	1.9	0.15	2.0	382		383
	Chaux 2	0.01	0.0	11.7	23.4	12.5	63	1.61	8.0	0.34	1.7	0.34	4.2	400		
	Chaux 3	0.02	0.0	11.4	24.8	11.2	61	2.08	11.3	0.46	2.5	0.03	0.4	367		
	Cendre-mélange 1	0.00	0.0	3.00	5.7	0.73	3.4	4.36	20.6	14.0	66	0.34	4.0	424		582
	Cendre-mélange 2	0.00	0.0	16.0	20.1	1.48	4.6	2.06	6.5	10.3	32	4.64	36	637		
	Cendre-mélange 3	-	0.0	1.28	1.5	1.16	3.4	1.97	5.7	13.1	38	7.05	51	687		

Les calculs du total des fractions tiennent compte du volume relatif de chaque fraction.

Fraction 1 : métaux échangeables

Fraction 2 : métaux acido-solubles et complexables

Fraction 3a et 3b: métaux associés aux oxydes de Fe et de Mn

Fraction 4: métaux associés à la matière organique

Fraction 5: métaux résiduels associés à la matrice cristalline

Annexe 2c: RESULTAT DE L'EXTRACTION SELECTIVE.  
ANALYSE PAR ABSORPTION ATOMIQUE DU Fe ET DU Pb.

Triplacata des différentes cendres	Fraction 1 (8ml)		Fraction 2 (8ml)		Fraction 3a (20)		Fraction 3b(20 ml)		Fraction 4 (20 ml)		Fraction 5 (50 ml)		Total de fractions ppm	Moyenne ppm		
	mg/l	% fraction totale	mg/l	% fraction totale	mg/l	% fraction totale	mg/l	% fraction totale	mg/l	% fraction totale	mg/l	% fraction totale				
Fe	Cendre 1	0.00	0.0	13.3	0.6	100	12	5.00	0.6	0.05	0.0	290	87	16716	24053	
	Cendre 2	0.00	0.0	19.3	0.7	83.7	7.2	5.00	0.4	0.60	0.1	427	92	23301		
	Cendre 3	0.00	0.0	15.7	0.4	89.0	5.5	4.90	0.3	0.93	0.1	602	94	32142		
	Chaux 1	0.00	0.0	35.7	21	12.5	18	0.75	1.1	0.14	0.2	16.5	60	1377		1520
	Chaux 2	0.00	0.0	39.8	19	29.1	35	0.72	0.9	0.12	0.1	14.8	45	1655		
	Chaux 3	0.00	0.0	37.3	20	27.9	37	0.72	0.9	0.22	0.3	13.1	43	1528		
	Cendre-mélange 1	0.00	0.0	108.2	4.9	83.8	9.4	6.16	0.7	0.90	0.1	301	85	17743		17621
	Cendre-mélange 2	0.00	0.0	76.9	3.3	70.5	7.5	5.18	0.5	0.23	0.0	336	89	18919		
	Cendre-mélange 3	0.00	0.0	73.0	3.6	66.8	8.2	5.04	0.6	0.22	0.0	284	87	16200		
Pb	Cendre 1	3.04	0.6	124	26	88.8	47	12.7	6.6	2.22	1.2	14.4	19	3811	3731	
	Cendre 2	0.82	0.2	133	26	95.1	46	11.1	5.4	5.43	2.7	15.9	19	4095		
	Cendre 3	0.89	0.2	121	29	60.3	37	9.24	5.6	6.68	4.1	15.9	24	3289		
	Chaux 1	12.5	5.2	136	57	4.17	4.3	21.3	22	10.2	11	0.27	0.7	1917		1942
	Chaux 2	12.6	4.9	108	42	3.87	3.8	38.4	37	9.19	8.9	1.32	3.2	2063		
	Chaux 3	2.86	1.2	115	50	5.27	5.7	19.4	21	16.8	18	1.42	3.8	1845		
	Cendre-mélange 1	1.80	0.4	197	39	98.4	48	14.4	7.1	6.50	3.2	1.77	2.2	4064		3597
	Cendre-mélange 2	1.70	0.4	186	40	74.5	40	8.55	4.6	4.60	2.5	9.34	13	3724		
	Cendre-mélange 3	0.19	0.1	140	37	56.2	37	1.97	5.3	4.13	2.8	10.2	17	3002		

Les calculs du total des fractions tiennent compte du volume relatif de chaque fraction.

Fraction 1: métaux échangeables

Fraction 2: métaux acido-solubles et complexables

Fraction 3a et 3b: métaux associés aux oxydes de Fe et de Mn

Fraction 4: métaux associés à la matière organique

Fraction 5: métaux résiduels associés à la matrice cristalline

Annexe 2d: **RESULTAT DE L'EXTRACTION SELECTIVE.  
ANALYSE PAR ABSORPTION ATOMIQUE DU Zn.**

Triplacata des différentes cendres	Fraction 1 (8ml)		Fraction 2 (8ml)		Fraction 3a (20 ml)		Fraction 3b(20 ml)		Fraction 4 (20 ml)		Fraction 5 (50 ml)		Total des fractions ppm	Moyenne ppm		
	% fraction		% fraction		% fraction		% fraction		% fraction		% fraction					
	mg/l	totale	mg/l	totale	mg/l	totale	mg/l	totale	mg/l	totale	mg/l	totale				
Zn	Cendre 1	0.00	0.0	308	58	55.2	26	30.9	15	2.49	1.2	0.42	0.5	4256	4227	
	Cendre 2	0.00	0.0	314	59	47.5	22	35.0	16	5.10	2.4	0.49	0.6	4287		
	Cendre 3	0.00	0.0	300	58	49.4	24	28.5	14	7.74	3.7	0.48	0.6	4137		
	Chaux 1	0.00	0.0	540	85	13.2	5.2	21.0	8.3	3.72	1.5	0.14	0.1	5085		
	Chaux 2	0.00	0.0	570	83	16.4	6.0	23.8	8.7	3.70	1.3	0.90	0.8	5483		5245
	Chaux 3	0.00	0.0	532	82	15.0	5.8	23.3	9.0	4.91	1.9	0.93	0.9	5166		
	Cendre-mélange 1	0.00	0.0	456	71	45.7	18	24.5	9.5	3.33	1.3	0.85	0.8	5161		
	Cendre-mélange 2	0.00	0.0	424	72	38.2	16	23.5	9.9	4.13	1.7	0.41	0.4	4728		5284
	Cendre-mélange 3	0.00	0.0	588	79	36.4	12	20.9	7.0	4.52	1.5	0.44	0.4	5962		

Les calculs du total des fractions tiennent compte du volume relatif de chaque fraction.

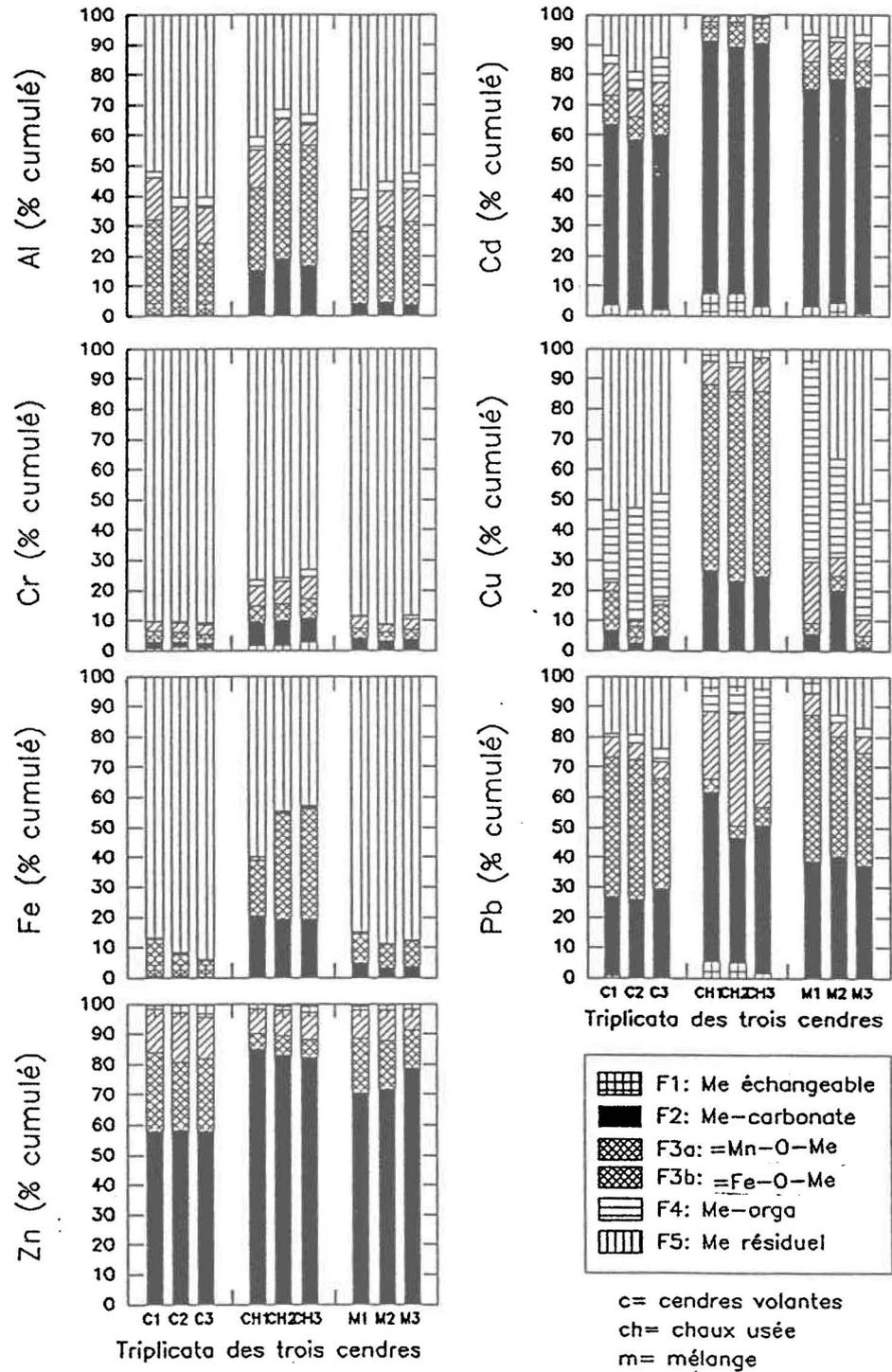
Fraction 1: métaux échangeables

Fraction 2 : métaux acido-solubles et complexables

Fraction 3a et 3b: métaux associés aux oxydes de Fe et de Mn

Fraction 4: métaux associés à la matière organique

Fraction 5: métaux résiduels associés à la matrice cristalline



Annexe 2e : Résultats de l'extraction sélective pour les trois cendres différentes. Analyse de 7 métaux par absorption atomique.

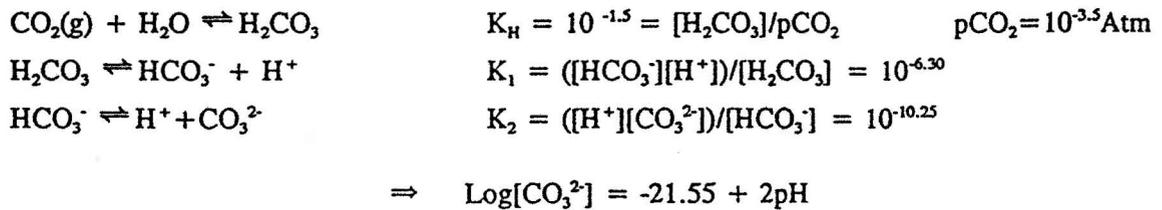
### Annexe 3 : détail des calculs pour l'obtention des figures de solubilité du plomb en fonction du pH.

#### Principe:

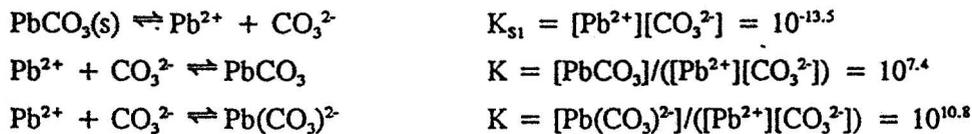
- système ouvert en équilibre avec l'atmosphère pour les concentrations de carbonates.
- concentrations de sulfate et chlorure fixes
- choix des espèces du graphique en fonction de leur prédominance.
- les constantes d'équilibre sont tirées de la banque de données du modèle HYDRAQL.

#### 1) Plomb et carbonates

##### a) Disponibilité des carbonates:



##### b) Solides et complexes:



$\text{Pb}^{2+}$  disponible en solution par la solubilité de  $\text{PbCO}_3(\text{s})$  :

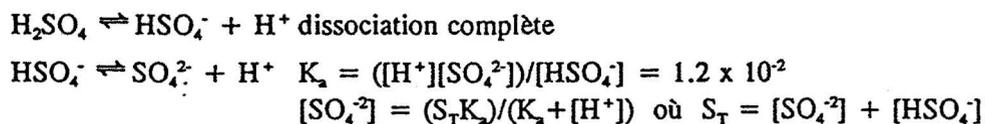
$$\text{Log}[\text{Pb}^{2+}] = 8.05 - 2\text{pH}$$

Les complexes solubles de carbonate de plomb seront définis par:

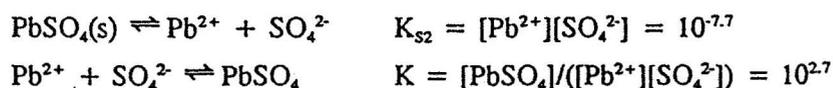
$$\begin{aligned} \text{Log}[\text{PbCO}_3] &= 7.4 + \text{Log}[\text{Pb}^{2+}] + \text{Log}[\text{CO}_3^{2-}] \\ \text{Log}[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2] &= 10.8 + \text{Log}[\text{Pb}^{2+}] + 2\text{Log}[\text{CO}_3^{2-}] \end{aligned}$$

#### 2) Plomb et sulfates:

##### a) Disponibilité des sulfates:



##### b) Solides et complexes:



$\text{Pb}^{2+}$  disponible en solution dans le domaine de pH où c'est la solubilité de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  qui prédomine:

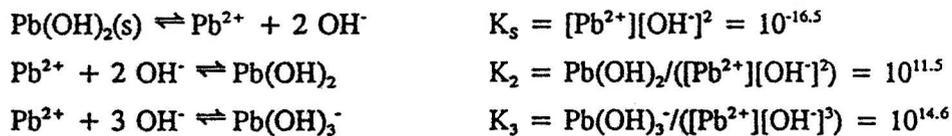
$$\text{Log}[\text{Pb}^{2+}] = -7.7 - \text{Log} [\text{SO}_4^{2-}]$$

Le complexe soluble de sulfate de plomb sera défini par:

$$\text{Log}[\text{PbSO}_4] = 2.7 + \text{Log}[\text{Pb}^{2+}] + \text{Log}[\text{SO}_4^{2-}]$$

soit  $\text{Log}[\text{PbSO}_4] = -5$  dans le domaine où  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  prédomine.

### 3) Hydroxydes du plomb, solides et complexes:



$\text{Pb}^{2+}$  disponible en solution dans le domaine de pH où c'est la solubilité de  $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$  qui prédomine:

$$\text{Log}[\text{Pb}^{2+}] = 7.3 - 2 \text{pH}$$

Les espèces en solution seront calculées suivant:

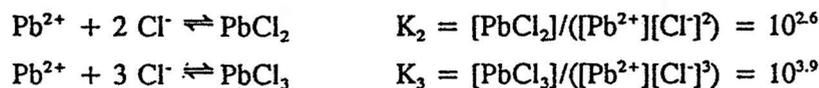
$$\begin{array}{l} \text{Log}[\text{Pb}(\text{OH})_2] = -16.5 + \text{Log}[\text{Pb}^{2+}] + 2\text{pH} \\ \text{Log}[\text{Pb}(\text{OH})_3^-] = -27.4 + \text{Log}[\text{Pb}^{2+}] + 3\text{pH} \end{array}$$

3) Calcul du pH de séparation des domaines de solubilité des deux espèces solides  $\text{PbSO}_4$  et  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ .  
Les espèces qui sont prédominantes pour la solubilité du Pb en solution sont  $\text{PbSO}_4$  en phase acide, et  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  en phase basique.

Le calcul du pH qui sépare les domaines de solubilité de ces deux espèces est donné par:

$$[\text{H}^+]^2 K_s S_T - 10^{-15}[\text{H}^+] - 10^{-15} K_a = 0$$

### 4) Chlorocomplexes du plomb:



Les espèces en solution seront calculées suivant:

$$\begin{array}{l} \text{Log}[\text{PbCl}_2] = 2.6 + \text{Log}[\text{Pb}^{2+}] + 2\text{Log}[\text{Cl}^-] \\ \text{Log}[\text{PbCl}_3^-] = 3.9 + \text{Log}[\text{Pb}^{2+}] + 3\text{Log}[\text{Cl}^-] \end{array}$$

Annexe 4a: Résultat de la mise en solution des cendres volantes (cendre), de la chaux usée (chaux), et de la cendre mélange (mélange), pour des concentrations de 5 et 10 % de solides.  
Concentrations de Pb, Zn et S total.

Temps	Solution à 10 % de solides Concentrations en mg/l			Solution à 5 % de solides Concentrations en mg/l		
	[Pb]	[Zn]	[S]	[Pb]	[Zn]	[S]
Cendre : 0 h	8.2	0.22	520	0.15	0.46	351
1 h	2.56	1.38	565	-	-	-
2 h	1.92	0.34	581	2.28	1.27	478
5.5 h	0.00	0.00	104	1.34	0.22	497
10 h	0.37	0.10	629	0.01	0.00	575
22 h	0.32	0.11	644	0.18	0.07	495
30 h	0.03	0.02	122	0.31	0.09	559
48 h	0.07	0.08	621	0.26	0.06	578
55 h	0.20	0.08	709	0.16	0.06	567
80 h	0.17	0.05	664	0.18	0.04	693
Chaux : 0 h	105	34.7	1869	87.8	25.8	1554
1 h	94.7	9.6	1732	-	-	-
2 h	68.8	9.1	590	38.1	5.3	598
5.5 h	69.4	9.9	451	39.4	4.8	530
10 h	79.5	11.1	665	38.9	5.0	437
22 h	72.6	10.6	538	36.6	5.2	607
30 h	74.8	10.7	565	37.3	5.2	382
48 h	73.2	9.3	481	24.6	4.6	415
55 h	74.2	9.9	536	26.5	5.1	442
80 h	69.4	8.7	432	22.6	3.9	435
Mélange: 0 h	43.3	13.7	1623	22.2	6.4	1551
1 h	32.8	5.7	696	-	-	-
2 h	26.4	8.2	463	8.6	1.97	797
5.5 h	24.8	4.7	443	7.2	1.18	581
10 h	25.7	3.7	726	5.3	0.22	750
22 h	16.4	1.95	472	4.0	0.49	510
30 h	13.9	1.59	579	3.9	0.51	621
48 h	7.9	0.99	504	2.6	0.35	467
55 h	3.6	0.82	440	2.6	0.32	449
80 h	1.91	0.31	595	0.23	0.04	721
Mélange théorique	40.5	11.7	970	29.4	8.9	752
1 h	33.3	4.1	954	-	-	-
2 h	24.2	3.3	584	14.2	2.6	518
5.5 h	23.1	3.3	220	14.0	1.74	508
10 h	26.8	3.8	641	13.0	1.65	529
22 h	24.4	3.6	609	12.3	1.79	532
30 h	25.0	3.6	270	12.6	1.81	500
48 h	24.4	3.2	574	8.4	1.58	524
55 h	24.9	3.4	652	8.9	1.72	525
80 h	23.2	2.9	587	7.6	1.32	607

Annexe 4b: matrice de résultats pour les calculs de régression et de corrélation entre le Pb, les carbonates, les sulfates, le pourcentage de solides totaux et le temps de contact.

% solides totaux	temps de contact	Pb mol/l	Carbonate mol/l	Sulfate mol/l
1	1/2	7.67E-06	4.50E-04	0.00E+00
	1 1/2	3.09E-06	4.83E-04	1.81E-02
	3 1/2	2.12E-06	7.03E-04	1.90E-02
	6 1/2	3.38E-07	2.33E-04	1.18E-02
2	1/2	1.49E-05	8.27E-04	4.21E-02
	1 1/2	2.16E-05	5.50E-04	1.80E-02
	3 1/2	1.59E-05	6.69E-04	1.78E-02
	6 1/2	9.03E-06	3.48E-04	1.44E-02
5	1/2	4.23E-05	1.04E-03	3.25E-02
	1 1/2	4.02E-05	7.55E-04	1.97E-02
	3 1/2	3.05E-05	8.25E-04	1.94E-02
	6 1/2	2.15E-05	6.77E-04	1.73E-02
10	1/2	2.09E-04	1.48E-03	5.74E-02
	1 1/2	1.58E-04	9.46E-04	2.17E-02
	3 1/2	1.30E-04	1.26E-03	2.14E-02
	6 1/2	1.04E-04	1.21E-03	1.93E-02
10	1/2	1.33E-04	2.03E-03	4.92E-02
	1/2	1.29E-04	1.76E-03	4.38E-02
	1/2	1.40E-04	1.96E-03	4.97E-02
15	1/2	2.49E-04	2.28E-03	4.19E-02
	1/2	2.33E-04	2.32E-03	4.18E-02
	1/2	2.27E-04	1.89E-03	4.99E-02
20	1/2	3.74E-04	2.04E-03	5.21E-02
	1/2	4.18E-04	2.21E-03	5.27E-02
	1/2	4.29E-04	2.19E-03	4.24E-02

 : variables exclues lors de la première étude de corrélation.

 : variables exclues lors de la seconde étude de corrélation.

Les valeurs effectivement utilisées pour les calculs sont les Log des valeurs du tableau.

Toutes les valeurs sont utilisées dans la corrélation entre le Pb et les carbonates.

Toutes les valeurs sont utilisées dans la corrélation entre le Pb et les solides totaux.

Annexe 4b : suite; explication des calculs de régression et de corrélation.

Une analyse de corrélation multivariée des Log des quantités analysées en solution à l'aide du logiciel Statgraphics, avec le Log des pourcentages de solides totaux pour normaliser les résultats. Les résultats sont fournis dans le tableau 1. En premier lieu, la corrélation a été effectuée entre le Pb, le pourcentage de solides totaux, les carbonates et les sulfates. Les quantités de Pb solubilisées sont fortement corrélées au pourcentage de solides totaux ( $r^2 = 0.9881$ ). Ce pourcentage influence directement la quantités de carbonates en solution ( $r^2 = 0.9295$ ); la corrélation entre les carbonates et le plomb en solution ( $r^2 = 0.9061$ ) pourrait alors être considérée comme fictive. Cette hypothèse est appuyée par le traitement en analyse de régression pas à pas. Le tableau 2 donne les différentes étapes de la régression.

L'étape 0 produit les mêmes coefficients de corrélation que l'analyse multivariée. L'étape permet d'intégrer les solides totaux pour recalculer les corrélations, afin d'étudier les corrélations indépendantes des solides totaux. Les carbonates ne sont plus corrélés au Pb que par un facteur  $r^2 = 0.2171$ , alors que les sulfates sont corrélés au Pb par  $r^2 = 0.6350$ . L'étape 2 donne la dernière variable significative, à pouvoir être intégré à la corrélation. Après cette étape, la valeur de F, qui teste la validité globale de la régression, ne dépasse plus la valeur seuil de la signification. Le plomb en solution, au moment de la mise en eau à pH basique serait plus corrélé à la quantité de sulfates en solution qu'à la quantité de carbonates.

En second lieu, la variable temps est introduite dans les calculs de corrélation. Le plomb est corrélé de façon significative au pourcentage de solides totaux et aux carbonates (corrélation multivariée). La corrélation apparente du Pb avec les carbonates passe de  $r^2 = 0.864$  à  $r^2 = 0.562$  de l'étape 0 à l'étape 1 pendant l'analyse de régression multivariée. Une partie de la relation entre Pb et carbonate est expliquée par la variation des solides totaux auxquels les carbonates sont corrélés. Dans le même temps, la corrélation du Pb au temps est mise en évidence,  $r^2$  passant de 0.343 à 0.545. A l'étape 2, c'est la

Tableau 1: coefficients de corrélation multivariée. Les solides totaux (S.T.) sont en pourcentages, les concentrations en moles par litre, et le temps en heures.

Première corrélation					Seconde corrélation					
	Log(S.T.)	Log([Pb])	Log([CO3])	Log([SO4])		Log(S.T.)	Log(temps)	Log([Pb])	Log([CO3])	Log([SO4])
Log(S.T.)	1	0.9881	0.9295	0.4165	Log(S.T.)	1	-0.1464	0.9229	0.7932	0.42
Log([Pb])	0.9881	1	0.9061	0.5003	Log(temps)	-0.1464	1	-0.3428	-0.446	-0.8376
Log([CO3])	0.9295	0.9061	1	0.3926	Log([Pb])	0.9229	-0.3428	1	0.8638	0.5557
Log([SO4])	0.4165	0.5003	0.3926	1	Log([CO3])	0.7932	-0.446	0.8638	1	0.7154
					Log([SO4])	0.42	-0.8376	0.5557	0.7154	1

Tableau 2: résultats de la régression multiple pas à pas. Les solides totaux (S.T.) sont en pourcentages, les concentrations en moles par litre et le temps en heures.

Première corrélation						Seconde corrélation					
Variables Intégrées.	Coefficient de la régression	F	Variables	Coefficient de corrélation	F	Variables Intégrées.	Coefficient de la régression	F	Variables	Coefficient de corrélation	F
Etape 0						Etape 0					
			Log(S.T.)	0.9881	412.39				Log(S.T.)	0.9229	74.68
			Log([CO3])	0.9061	45.85				Log(temps)	0.328	1.73
			Log([SO4])	0.5006	3.34				Log([CO3])	0.8638	38.21
									Log([SO4])	0.5557	5.8
Etape 1						Etape 1					
Log(S.T.)	1.45	412.39	Log([CO3])	0.2171	0.4451	Log(S.T.)	1.8394	74.68	Log(temps)	0.5451	5.07
			Log([SO4])	0.635	6.0799				Log([CO3])	0.5621	5.54
									Log([SO4])	0.4808	3.6
Etape 2						Etape 2					
Log(S.T.)	1.387	468.52	Log([CO3])	0.2945	0.7596	Log(S.T.)	1.2776	18.03	Log(temps)	0.2945	0.7596
Log([SO4])	0.694	6.08				Log([carb])	1.2686	5.54	Log([SO4])	0.1541	0.27

variable carbonate qui est intégrée dans la corrélation, car elle est plus mathématiquement significative que le temps pour expliquer la variation du Pb en solution; la variation des carbonates en solution est liée au temps de contact, c'est pourquoi la corrélation du temps au Pb en solution diminue lors de la seconde étape de l'analyse pas à pas. Dans les conditions du calcul, ni le temps ni les sulfates ne sont considérés comme significatifs dans l'évolution des concentrations de Pb en solution.

Théoriquement, les carbonates en solution présentent une corrélation virtuelle avec le Pb. Cependant, comme cette variable est également corrélée au pourcentage de solides totaux et au temps de contact, il est possible de la choisir comme variable descriptive du comportement du Pb en solution puisqu'elle est indicative du niveau d'insaturation de la solution. Une corrélation simple entre le Log du Pb et le Log du carbonate en solution est fournie par la figure, issue de l'annexe 4b.

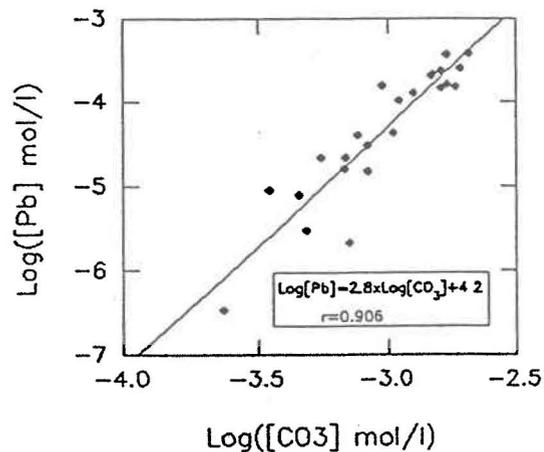


Figure: corrélation entre le Pb et les carbonates en solution.

Annexe 5a: RESULTATS DU PLAN 2<sup>4</sup>(ANALYSE PAR ICP DE 11 ELEMENTS)

Expérience	Ca (mg/l)		Cd (mg/l)		Cr (mg/l)		Cu (mg/l)		Fe (mg/l)		Mg (mg/l)	
	Etape a	Etape b										
1	814		10.2		1.66		7.5		3.3		697	
2	695		8.25		1.85		9.9		4.6		594	
3	629		8.79		3.51		7.2		31		729	
4	623		9.29		3.72		15.7		62		694	
5	1392		7.65		1.53		3.58		3.7		502	
6	1483		7.81		1.08		7.7		0.77		422	
7	1106		7.88		2.74		6.2		27		547	
8	1122		8.17		2.83		14.4		20		543	
9	679	727	9.11	6.26	2.00	0.97	9.1	5.0	8.2	2.77	571	473
10	618	722	8.73	6.57	1.68	0.97	10.0	8.9	4.3	2.79	598	467
11	641	647	10.1	7.26	3.46	2.71	11.4	6.0	37	28	709	581
12	581	559	10.0	6.31	3.12	2.54	16.3	9.9	60	31	672	559
13	715	1391	10.2	5.26	1.42	0.65	7.2	2.37	3.2	2.19	564	349
14	611	1335	7.56	4.76	1.37	0.67	10.5	7.1	2.84	1.25	672	332
15	523	764	8.11	3.08	4.06	1.62	13.5	2.33	54	25	758	351
16	390	530	6.07	2.69	2.41	0.78	11.9	4.8	34	7.4	474	205
Expérience	Mn (mg/l)		P (mg/l)		Pb (mg/l)		S (mg/l)		Zn (mg/l)			
	Etape a	Etape b										
1	51.3		12.7		6.8		7610		654			
2	51.2		16.6		7.0		6427		543			
3	70.0		142		5.2		8783		680			
4	76.0		214		7.2		8736		695			
5	46.7		24.7		30.4		8094		473			
6	37.8		4.8		62		6516		419			
7	57.0		115		35		8808		509			
8	54.8		114		63		8793		545			
9	51.8	41.6	49.9	12.7	8.5	7.8	7488	5996	582	434		
10	65.2	41.2	30.8	16.3	6.9	6.8	7101	6108	558	438		
11	68.2	57.3	176	123	7.4	7.5	8743	8808	729	584		
12	65.6	52.8	194	118	8.0	7.1	8796	8821	683	510		
13	50.4	33.2	14.3	7.6	13.0	52	6435	6681	675	373		
14	61.0	34.5	7.0	4.0	7.2	77	7002	7066	543	279		
15	80.1	37.3	201	73.2	5.5	26.7	11750	9554	563	257		
16	60.1	25.5	118	23.6	6.0	37	11750	6333	471	192		

Annexe 5b: RESULTAT DU PLAN2<sup>3</sup>(ANALYSE PAR L'ICP DE 11 ELEMENTS)

Expérience	Ca (mg/l)				Cd (mg/l)			
	1ère déc	Lavage a	Lavage b	Lavage c	1ère déc	Lavage a	Lavage b	Lavage c
1	1204	778	733	711	3.8	1.00	0.29	0.13
2	846	755	830	773	8.9	4.62	2.66	1.33
3	1143	808	757	761	4.3	1.33	0.41	0.14
4	804	746	751	888	7.9	3.93	2.50	1.70
5	1045	1277	932	657	3.4	0.76	0.19	0.04
6	600	1292	1151	1020	7.0	3.06	1.62	0.88
7	1184	1566	931	698	3.8	0.86	0.11	0.03
8	688	1088	988	912	7.3	2.23	0.87	0.40
Expérience	Cr (mg/l)				Cu (mg/l)			
	1ère déc	Lavage a	Lavage b	Lavage c	1ère déc	Lavage a	Lavage b	Lavage c
1	1.12	0.06	0.02	0.01	7.4	0.89	0.20	0.14
2	2.12	0.19	0.05	1.06	8.8	2.39	0.63	0.38
3	1.55	0.13	0.00	0.00	8.5	2.06	0.55	0.19
4	1.72	0.20	0.04	0.00	11.8	3.21	1.19	0.49
5	0.92	0.03	0.02	0.01	5.7	0.13	0.02	0.02
6	1.89	0.19	0.01	0.01	9.8	2.32	0.58	0.09
7	1.51	0.03	0.00	0.00	7.4	0.73	0.03	0.00
8	1.74	0.17	0.01	0.00	11.4	1.48	0.39	0.07
Expérience	Fe (mg/l)				Mg (mg/l)			
	1ère déc	Lavage a	Lavage b	Lavage c	1ère déc	Lavage a	Lavage b	Lavage c
1	6.0	0.02	0.01	0.00	209	115	38.2	20.0
2	4.1	0.68	0.09	0.97	503	357	246	152
3	14.3	0.80	0.42	0.13	271	134	54.7	21.8
4	19.4	1.90	0.87	0.14	486	313	251	159
5	4.4	0.01	0.04	0.00	178	75	28.2	12.0
6	4.6	0.36	0.09	0.00	449	233	122	82
7	15.8	0.67	0.43	0.03	299	85	26.3	14.6
8	14.8	1.45	0.28	0.00	389	193	99.5	51.4
Expérience	Mn (mg/l)				P (mg/l)			
	1ère déc	Lavage a	Lavage b	Lavage c	1ère déc	Lavage a	Lavage b	Lavage c
1	15.6	6.63	1.88	0.89	55.8	0.17	0.06	0.04
2	39.3	27.2	19.4	11.7	33.8	0.77	0.03	2.00
3	24.5	9.66	2.86	1.02	3.0	0.26	0.16	0.17
4	39.9	26.2	19.0	13.2	4.1	0.72	0.30	0.00
5	11.9	3.70	0.91	0.25	41.9	0.15	0.09	0.05
6	38.6	18.2	8.14	5.52	49.5	3.93	0.13	0.02
7	22.5	5.18	1.08	0.26	0.87	1.20	0.03	0.05
8	36.9	16.0	7.14	3.31	7.35	0.83	0.08	0.00
Expérience	Pb (mg/l)				S (mg/l)			
	1ère déc	Lavage a	Lavage b	Lavage c	1ère déc	Lavage a	Lavage b	Lavage c
1	4.0	2.13	1.18	0.95	5421	2269	1896	1859
2	12.6	5.2	3.8	0.98	5496	3149	2443	2469
3	4.3	3.5	2.35	1.00	5734	2950	2091	1887
4	5.3	4.7	4.4	2.17	5462	2799	2442	2524
5	3.3	5.8	0.28	0.12	4539	3787	2905	1846
6	5.8	34	6.6	0.62	5261	5295	3923	3188
7	3.9	6.2	0.02	0.01	4355	4666	2774	2141
8	3.6	28.8	4.4	0.45	5884	4279	3368	2487
Expérience	Zn (mg/l)							
	1ère déc	Lavage a	Lavage b	Lavage c				
1	218	58.6	16.4	5.26				
2	596	327	186	96				
3	265	92.1	27.5	7.87				
4	477	291	186	132				
5	198	30.6	5.50	2.25				
6	394	197	88.4	42.3				
7	226	43.3	4.24	1.18				
8	433	157	67.7	23.7				

Annexe 5c: explications et justifications du traitement mathématique appliqué aux résultats des plans d'expérience.

Expérience	Variables			Réponse	Traitement			Effets	Identification
	V1	V2	V3		TA	TB	TC		
1	-	-	-	R1	$R2+R1=T1$	$T2+T1=U1$	$U2+U1=V1$	V1/8	Moyenne
2	+	-	-	R2	$R4+R3=T2$	$T4+T3=U2$	$U4+U3=V2$	V2/4	Effet 1
3	-	+	-	R3	$R6+R5=T3$	$T6+T5=U3$	$U6+U5=V3$	V3/4	Effet 2
4	+	+	-	R4	$R8+R7=T4$	$T8+T7=U4$	$U8+U7=V4$	V4/4	Effet 12
5	-	-	+	R5	$R2-R1=T5$	$T2-T1=U5$	$U2-U1=V5$	V5/4	Effet 3
6	+	-	+	R6	$R4-R3=T6$	$T4-T3=U6$	$U4-U3=V6$	V6/4	Effet 13
7	-	+	+	R7	$R6-R5=T7$	$T6-T5=U7$	$U6-U5=V7$	V7/4	Effet 23
8	+	+	+	R8	$R8-R7=T8$	$T8-T7=U8$	$U8-U7=V8$	V8/4	Effet 123

La théorie est tirée du cours de chimiométrie de M. Schneider, de l'université des Sciences de Metz, France.

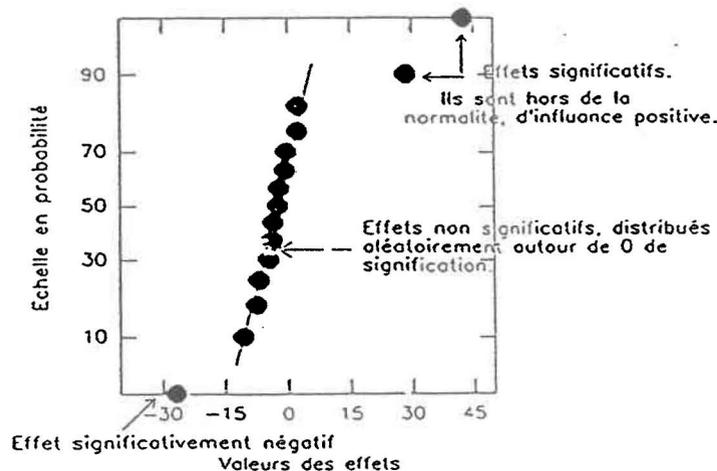
Le plan est écrit selon l'ordre standard de Yates (pour l'organisation des variables), et les réponses sont traitées selon la méthode de Yates. Les effets obtenus peuvent être décrits comme l'amélioration, apportée par le passage d'une valeur de variable à l'autre (ex: pH 3.5 à pH 2.5), sur le résultat observé (ex: la solubilisation des métaux). Le calcul mathématique décrit différentes sortes d'effets, comme les effets principaux (1, 2, 3), et les effets d'interaction (interaction double: 12, 13, 23; interactions triples: 123). Les effets principaux quantifient l'influence sur le résultat, des variables seules. Les effets d'interaction quantifient les effets des variables combinées entre elles.

Le principe du traitement pour un plan 2<sup>4</sup> est le même, avec 4 effets principaux et des interactions doubles, triples et quadruples.

Pour justifier l'influence d'un effet sur les résultats, il est possible de le comparer à l'erreur standard obtenue avec une répétition des expériences. S'il n'y a pas eu de répétition, une justification statistique est fournie par la méthode de Daniel qui est une méthode graphique.

Méthode de Daniel:

- les valeurs des effets sont classés par ordre croissant (ordre  $i$ ), sans la moyenne, afin de déterminer l'abscisse du graphe;
- l'ordonnée est calculée suivant  $P_i = 100 * (i - 0.5) / N$ , où  $N$  est le nombre d'effets et  $i$  le numéro d'ordre de l'effet calculé;
- l'échelle de l'ordonnée sera comprise entre les deux valeurs extrêmes  $P_{\min}$  et  $P_{\max}$ , avec graduation en probabilité;
- les effets remarquables seront ceux qui ne seront pas alignés sur la droite du comportement normal.



Annexe 6a: RESULTAT DE LA PREMIERE SERIE (H2SO4 pH 4; NaCl 1M)  
ANALYSE PAR ICP

Série 1 H2SO4 pH 4 NaCl	Ca		Cd		Cr		Cu		Fe		Mg	
	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés
LB 1	10330	5320	0.04	0.0	0.10	0.0	0.25	0.1	0.00	0	0.00	0
LB 2	6170	3208	0.00	0.0	0.00	0.0	0.05	0.0	0.00	0	0.00	0
LB 3	3180	1662	0.00	0.0	0.00	0.0	0.02	0.0	0.00	0	0.00	0
Aci 60 min.	1190		4.56		1.68		0.05		90		488	
Aci 90 min.	1115		4.45		1.32		0.06		98		526	
Aci 120 min.	1200	1117	4.71	4.4	1.11	1.0	0.42	0.4	104	96	559	520
Cl 0 min.	1830		2.09		0.22		0.14		52		253	
Cl 15 min.	2023		2.36		0.24		0.06		53		258	
Cl 30 min.	1970		2.16		0.20		0.06		59		272	
Cl 60 min.	1990		2.00		0.19		0.02		58		267	
Cl 2 h.	2105		1.88		0.33		0.12		80		264	
Cl 4 h.	1725		1.45		0.45		0.03		82		281	
Cl 10 h.	1983		1.15		0.15		0.03		116		311	
Cl 17 h.	1700		0.85		0.05		0.00		139		279	
Après 2 h. déc	1265	1502	0.62	0.7	0.33	0.4	0.32	0.4	149	177	317	376
Lavage 1	1485	1825	1.07	1.3	0.04	0.0	0.27	0.3	71	87	138	170
Lavage 2	1180	2056	0.97	1.7	0.18	0.3	0.30	0.5	16	27	51	90
Lavage 3	975	2065	0.52	1.1	0.14	0.3	0.29	0.6	3.0	6	24.0	51
Total		18756		9.2		2.1		2.4		394		1207
% enlevé		62		58		2.4		2.1		10		51

LB = lavage basique

Aci = étape de l'acidification

Cl = étape de l'ajout de sel

## Annexe 6a: suite

Série 1 H2SO4 pH 4 NaCl	Mn		P		Pb		S		Zn		Al	
	mg/l	mg enlevés										
LB 1	0.00	0	0.3	0	111	57	1362	701	28.5	15	0.13	0
LB 2	0.00	0	0.2	0	43	22	1127	586	5.2	3	0.06	0
LB 3	0.00	0	0.1	0	26.8	14	1176	615	2.95	2	0.17	0
Aci 60 min.	48		17.5		1.19		6276		541		235	
Aci 90 min.	50		5.5		0.68		5880		600		197	
Aci 120 min.	56	52	3.0	3	0.56	1	6004	5587	600	558	166	155
Cl 0 min.	28		0.8		3.6		6145		283		56	
Cl 15 min.	29		0.7		1.85		6461		279		56	
Cl 30 min.	30		0.5		1.73		6670		289		50	
Cl 60 min.	27		0.4		1.33		6304		270		51	
Cl 2 h.	33		2.5		3.8		6824		295		83	
Cl 4 h.	31		0.5		2.09		5851		275		58	
Cl 10 h.	40		1.2		3.04		6642		297		79	
Cl 17 h.	41		0.8		5.0		6380		315		100	
Après 2 h. déc	43	51	1.9	2	8.6	10	5106	6063	242	287	91	108
Lavage 1	20	25	1.8	2	4.4	5	4392	5399	127	156	35	43
Lavage 2	6.6	11	0.3	0	3.3	6	3262	5684	51	88	9.3	16
Lavage 3	2.6	5	0.3	1	3.6	8	2551	5406	20.5	44	4.5	10
Total		145		9		123		30041		1152		332
% enlevé		55		0.8		25				73		2.7

LB = lavage basique

Aci = étape de l'acidification

Cl = étape de l'ajout de sel

Annexe 6b: RESULTATS DE LA DEUXIEME SERIE (HCl pH 3; NaCl 1M)  
ANALYSES PAR ICP

Série 2 HCl pH3 NaCl	Ca		Cd		Cr		Cu		Fe		Mg	
	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés
LB 1	10300	5665	0.04	0.0	0.07	0.0	0.16	0.1	0	0	0	0
LB 2	6523	3262	0.00	0.0	0.05	0.0	0.03	0.0	0	0	0	0
LB 3	3506	1948	0.00	0.0	0.07	0.0	0.01	0.0	0	0	0	0
Aci 60 min.	9146		2.66		3.2		0.20		189		474	
Aci 90 min.	5367		1.15		2.7		0.11		204		345	
Aci 120 min.	7043		1.16		2.8		0.07		176		421	
Cl 0 min.	5688		1.06		2.3		0.19		194		364	
Cl 15 min.	3584		0.63		1.88		0.22		53		275	
Cl 30 min.	8799		0.73		3.4		0.14		330		567	
Cl 60 min.	9180		0.64		3.2		0.09		317		590	
Cl 2 h.	9207		0.57		3.2		0.04		346		597	
Cl 4 h.	9211		0.58		2.8		0.03		350		563	
Cl 10 h.	8729		0.63		2.9		0.12		340		585	
Cl 19 h.	8874	7824	0.75	0.7	2.9	2.6	0.35	0.3	427	376	662	584
Lavage 1	4703	5664	0.68	0.8	1.01	1.2	0.21	0.3	172	207	286	345
Lavage 2	2515	4336	0.57	1.0	0.34	0.6	0.18	0.3	66	113	109	188
Lavage 3	1370	2167	0.67	1.1	0.35	0.5	0.21	0.3	24	38	46	73
Total		30865		3.6		5.0		1.3		733		1189
% enlevé		103		22		5.7		1.1		19		51

LB = lavage basique

Aci = étape de l'acidification

Cl = étape de l'ajout de sel

Annexe 6b: suite

Série 2 HCl pH3 NaCl	Mn		P		Pb		S		Zn		Al	
	mg/l	mg enlevés										
LB 1	0.00	0	0.3	0.18	123	67.5	1362	749	36.3	20	0.2	0.1
LB 2	0.00	0	0.2	0.09	37	18.7	1090	545	6.5	3	0.1	0.0
LB 3	0.00	0	0.1	0.05	19.2	10.7	1019	566	3.2	2	0.3	0.2
Aci 60 min.	58		294		5.5		3192		447		293	
Aci 90 min.	48		260		2.5		3058		409		293	
Aci 120 min.	48		231		1.55		2737		369		294	
Cl 0 min.	44		173		3.4		2073		338		296	
Cl 15 min.	19		168		1.23		2362		125		297	
Cl 30 min.	82		228		1.63		3156		456		294	
Cl 60 min.	80		208		1.61		3115		473		294	
Cl 2 h.	83		182		0.50		3228		473		294	
Cl 4 h.	80		159		0.42		3072		464		296	
Cl 10 h.	79		148		0.57		2992		474		298	
Cl 19 h.	93	82	138	121	4.3	3.8	4427	3903	475	419	292	257
Lavage 1	37	45	39.5	48	4.6	5.6	2732	3290	243	292	298	359
Lavage 2	14.0	24	7.0	12	7.9	13.6	2437	4201	99	170	301	518
Lavage 3	5.0	8	1.4	2	5.8	9.2	1963	3105	37	59	127	200
Total		159		183		129		16360		965		1335
% enlevé		60		16		27				61		11

LB = lavage basique

Aci = étape de l'acidification

Cl = étape de l'ajout de sel

Annexe 6c: RESULTATS DE LA TROISIEME SERIE (H2SO4 pH 3.5; H2O2 500 mV; NaCl 1M)  
ANALYSES PAR ICP

Série 3 H2SO4/H2O2 NaCl	Ca		Cd		Cr		Cu		Fe		Mg	
	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés
LB 1	10310	6083	0.04	0.0	0.13	0.1	0.15	0.1	2.3	1.4	0.09	0
LB 2	5149	3218	0.01	0.0	0.28	0.2	0.03	0.0	0.17	0.1	0.00	0
LB 3	3301	2063	0.01	0.0	0.22	0.1	0.01	0.0	0.72	0.5	0.00	0
LB 4 filtré	1928		0.00		0.39		0.00		0.42		0.00	
LB 4 déc	2422	1559	0.00	0.0	0.10	0.1	0.00	0.0	0.24	0.2	0.42	0
Aci 30 min.	723		7.5		1.42		2.35		4.4		581	
Aci 60 min.	642		6.9		0.95		1.27		3.1		571	
Aci 120 min.	701		7.4		0.65		0.81		2.2		552	
Après 2 h. déc	628	496	7.0	5.5	0.53	0.4	0.67	0.5	1.49	1.2	532	420
Cl 30 min.	1369		3.28		0.00		0.49		0.81		241	
Cl 60 min.	1459		3.33		0.09		0.43		1.83		254	
Cl 2 h.	1231		2.83		0.11		0.31		5.4		240	
Cl 6 h.	1207		3.31		0.11		0.33		1.37		280	
Cl 14 h.	1534		4.22		0.02		0.18		4.2		291	
Décantation	1446	1184	3.82	3.1	0.05	0.0	0.16	0.1	3.4	2.8	286	234
Lavage 1	1102	987	0.99	0.9	0.00	0.0	0.27	0.2	1.01	0.9	83	74
Lavage 2	913	800	0.27	0.2	0.31	0.3	0.08	0.1	1.62	1.4	22.1	19
Lavage 3	755	1352	0.07	0.1	0.25	0.5	0.07	0.1	1.06	1.9	9.60	17
Total		17743		9.9		1.6		1.2		10.3		766
% enlevé		59		62		1.9		1.1		0.3		33

LB = lavage basique

Aci = étape de l'acidification

Cl = étape de l'ajout de sel

## Annexe 6c: suite

Série 3 H2SO4/H2O2 NaCl	Mn		P		Pb		S		Zn		Al	
	mg/l	mg enlevés										
LB 1	0.54	0	1.0	1	113	67	2645	1561	25.6	15	2.5	1
LB 2	0.00	0	0.2	0	30	19	2027	1267	5.1	3	0.13	0
LB 3	0.03	0	0.2	0	18.4	11	1554	971	2.91	2	0.73	0
LB 4 filtré	0.01		0.1		8.0		1597		1.21		0.74	
LB 4 déc	0.00	0	0.1	0	7.0	5	567	365	1.09	1	1.46	1
Aci 30 min.	59		14.5		11.6		6935		579		299	
Aci 60 min.	60		8.2		8.5		6138		565		299	
Aci 120 min.	60		5.9		8.1		6524		605		299	
Après 2 h. déc	57	45	3.8	3	7.8	6	5766	4560	568	449	300	238
Cl 30 min.	27		1.5		21		5433		268		160	
Cl 60 min.	27		1.7		19		5726		262		157	
Cl 2 h.	27		1.9		18		5499		266		131	
Cl 6 h.	26		0.2		12.9		5047		260		43	
Cl 14 h.	35		0.0		21		5890		295		9.5	
Décantation	31	25	0.0	0	20	17	5238	4290	278	228	7.0	6
Lavage 1	9.3	8	2.2	2	2.08	2	3568	3194	79	71	3.0	3
Lavage 2	2.2	2	0.1	0	0.72	1	2251	1972	26	23	6.8	6
Lavage 3	0.53	1	0.0	0	0.45	1	1868	3345	8.7	16	2.5	5
Total		82		6		128		21525		806		259
% enlevé		31		0.5		26				51		2.1

LB = lavage basique

Aci = étape de l'acidification

Cl = étape de l'ajout de sel

Annexe 6d: RESULTATS DE LA SERIE 4 (H2SO4 pH 3.5; H2O2 450 mV; FeCl3 )  
ANALYSE PAR ICP

Série 4 H2SO4/H2O2 FeCl3	Ca		Cd		Cr		Cu		Fe		Mg	
	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés	mg/l	mg enlevés
LB 1	10350	6469	0.04	0.0	0.34	0.2	0.14	0.1	0.00	0.0	0.00	0.0
LB 2	5350	3344	0.01	0.0	0.25	0.2	0.02	0.0	0.6	0.4	0.00	0.0
LB 3	2806	1754	0.01	0.0	0.14	0.1	0.01	0.0	0.3	0.2	0.96	0.6
LB 4 filtré	2387		0.15		0.36		0.12		5.3		5.5	
LB 4 décanté	2405	1507	0.03	0.0	0.12	0.1	0.04	0.0	0.2	0.1	0.80	0.5
Aci 30 min.	802		4.77		2.17		0.93		5.6		549	
Aci 60 min.	597		4.89		1.72		0.65		6.3		543	
Aci 120 min.	577		5.0		1.42		0.47		8.5		551	
Après 2 h. déc	577	465	4.14	3.3	1.27	1.0	0.57	0.5	8.7	7	529	426
Cl 30 min.	741		3.47		0.53		1.33		159		314	
Cl 60 min.	721		3.30		0.41		0.89		169		309	
Cl 120 min.	727		3.32		0.33		0.60		167		328	
Cl 6 h.	707		2.97		0.24		0.29		172		348	
Cl 14 h.	750		3.09		0.12		0.15		181		337	
Décantation	732	1071	2.56	3.7	0.16	0.2	0.26	0.4	204	299	359	526
Lavage 1	739	1098	1.71	2.5	0.40	0.6	0.46	0.7	104	154	206	305
Lavage 2	749	1198	1.01	1.6	0.34	0.5	0.44	0.7	61	97	118	188
Lavage 3	796	1471	0.89	0.9	0.32	0.3	0.40	0.4	35	34	77	75
Total		18376		12.2		3.2		2.8		592		1522
% enlevé		61		76		3.7		2.4		15		65

LB = lavage basique  
Aci = étape de l'acidification  
Cl = étape de l'ajout de sel

## Annexe 6d: suite

Série 4 H2SO4/H2O2 FeCl3	Mn		P		Pb		S		Zn		Al	
	mg/l	mg enlevés										
LB 1	0.00	0	0.2	0.1	100	62	1572	983	18.1	11	0.12	0
LB 2	0.01	0	0.1	0.1	31	19	1103	689	4.8	3	0.05	0
LB 3	0.00	0	0.0	0.0	16.2	10	1154	721	2.71	2	0.12	0
LB 4 filtré	1.05		5.2		4.5		702		3.5		1.37	
LB 4 décanté	0.05	0	0.8	0.5	3.7	2	730	457	1.07	1	0.68	0
Aci 30 min.	54		21.6		8.8		6934		454		156	
Aci 60 min.	52		14.8		6.2		7148		469		157	
Aci 120 min.	54		8.8		5.9		6786		502		157	
Après 2 h. déc	57	46	7.6	6.1	6.2	5	6094	4912	478	386	157	126
Cl 30 min.	34		1.3		4.2		4738		311		158	
Cl 60 min.	34		0.6		3.9		3952		278		158	
Cl 120 min.	35		1.1		3.8		4251		308		158	
Cl 6 h.	39		0.6		3.12		3724		299		158	
Cl 14 h.	36		0.2		2.65		3608		317		116	
Décantation	40	59	0.1	0.2	2.76	4	3354	4908	326	476	99	146
Lavage 1	20	30	0.0	0.0	3.7	6	2436	3619	193	286	83	123
Lavage 2	12.9	21	0.3	0.5	2.91	5	2591	4146	102	163	35	56
Lavage 3	7.9	8	0.0	0.0	3.28	3	2396	2324	69.2	67	26	25
Total		162		7.6		116		22760		1395		477
% enlevé		62		0.7		24				89		4

LB = lavage basique

Aci = étape de l'acidification

Cl = étape de l'ajout de sel

Annexe 6e: RESULTATS DE LA SERIE 5 (H2SO4 pH 3.5; H2O2 500 mV; FeCl3 +1.5 ml; NaCl 1M)  
ANALYSE PAR ICP

Série 5 H2SO4/H2O2 NaCl/FeCl3	Ca		Cd		Cr		Cu		Fe		Mg	
	mg/l	mg enlevés										
LB 1	9013	5318	0.15	0.1	0.30	0.2	0.24	0.1	1.22	0.7	0.87	1
LB 2	4660	2889	0.00	0.0	0.29	0.2	0.03	0.0	1.06	0.7	1.36	1
LB 3	2249	1327	0.00	0.0	0.16	0.1	0.02	0.0	0.65	0.4	0.42	0
LB 4	1298	779	0.00	0.0	0.20	0.1	0.00	0.0	0.48	0.3	0.99	1
Aci	624	499	5.6	4.4	1.63	1.3	7.6	6.1	4.7	3.8	386	309
NaCl	1213	1310	3.37	3.6	0.22	0.2	3.4	3.7	2.1	2.3	211	228
Lavage 1	1184	1302	1.91	2.1	0.08	0.1	2.01	2.2	0.32	0.3	108	118
Lavage 2	903	1048	0.78	0.9	0.18	0.2	0.79	0.9	0.78	0.9	50	58
Lavage 3	835	902	0.33	0.4	0.22	0.2	0.32	0.3	0.76	0.8	27.0	29
Lavage 4 filtré	846	1608	0.17	0.3	0.00	0.0	0.16	0.3	0.00	0.0	16.4	31
Total		16981		11.8		2.7		13.7		10.2		776
% enlevé		56		74		3.0		12		0.3		33

LB = lavage basique

Aci = étape de l'acidification

Cl = étape de l'ajout de sel

Annexe 6e: suite

Série 5 H2SO4/H2O2 NaCl/FeCl3	Mn		P		Pb		S		Zn		Al	
	mg/l	mg enlevés										
LB 1	0.20	0	0.3	0	73	43	1333	786	23.0	14	2.5	1
LB 2	0.01	0	0.1	0	21.1	13	972	602	10.9	7	0.1	0
LB 3	0.01	0	0.1	0	10.0	6	767	452	4.2	2	0.1	0
LB 4	0.01	0	0.0	0	6.3	4	1790	1074	1.89	1	0.1	0
Aci	41	32	20.7	17	13.6	11	5912	4730	412	329	156	125
NaCl	23	25	2.9	3	49	53	5679	6133	220	237	153	165
Lavage 1	12.2	13	0.2	0	19.5	21	3929	4322	110	121	50	55
Lavage 2	5.0	6	0.0	0	5.2	6	2742	3181	48.0	56	14.3	17
Lavage 3	2.09	2	0.0	0	1.15	1	2235	2414	20.7	22	2.9	3
Lavage 4 filtré	1.13	2	0.0	0	0.57	1	22	41	8.9	17	0.4	1
Total		81		20		159		23736		807		367
% enlevé		31		1.8		33				51		3.0

LB = lavage basique

Aci = étape de l'acidification

Cl = étape de l'ajout de sel

Annexe 7:

RESULTAT DU TEST DE LIXIVIATION : ANALYSE PAR  
SPECTROPHOTOMETRE A ABSORPTION DE FLAMME.

	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Hg mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
Cendres 04/91 100g / 1000ml	0.04	2.28	ND	0.01	0.44	3.68	301
Cendres 10/91 100g / 1000ml	0.06	2.48	ND	0.01	0.46	3.21	287
A= Série 1: H2SO4 pH4 B= Série 2: HCl pH3							
A: Lb	9.61	1.94		0.01	0.83	17.1	602
B: Lb	6.70	1.93		0.01	0.85	16.7	472
A: Aci	4.68	1.11	4.60	0.03	0.52	169	102
B: Aci	9.40	1.41	32.3	0.01	1.74	194	146
A: Sel	4.71	1.08	7.04	0.00	0.56	164	94
B: Sel	10.2	1.15	27.6	0.01	1.62	196	129
A: Après procédé	5.07	0.74	9.74	0.76	0.28	183	72.9
B: Après procédé	9.40	0.76	33.8	0.01	0.70	182	59.7
A= Série 3: H2SO4/H2O2/NaCl B= Série 4: H2SO4/H2O2/FeCl3							
A: Lb	6.95	1.84		0.53	0.80	15.6	453
B: Lb	6.35	1.73		0.73	0.85	17.0	444
A: Aci	1.16	0.83	6.36	0.02	0.65	69.4	64.9
B: Aci	2.59	0.65	5.90	0.01	0.73	63.1	73.2
A: Sel	0.89	0.81	10.9	0.03	0.34	59.9	55.0
B: Sel	2.06	0.60	7.21	0.05	0.42	61.6	43.2
A: Après procédé	1.83	0.66	11.3	0.00	0.32	80.4	31.8
B: Après procédé	0.53	0.48	10.1	0.01	0.35	58.4	27.0
Série 5: H2SO4/H2O2/NaCl/FeCl3							
Après procédé	1.10	0.61	4.66	0.23	0.24	50.0	48.0

Lb = après lavages basiques.

Aci = après acidification et ajout d'oxydant.

Sel : après ajout de sel (NaCl et/ou FeCl3).